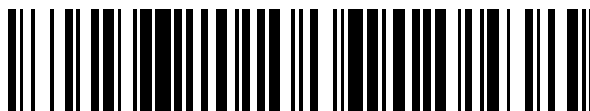


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 721**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2009** **E 09791845 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015** **EP 2321364**

54 Título: **Métodos para la síntesis de polímeros**

30 Prioridad:

11.09.2008 US 96313 P

19.09.2008 US 98739 P

22.08.2008 US 91013 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.12.2015

73 Titular/es:

NOVOMER, INC. (100.0%)
950 Danby Road Suite 198
Ithaca, NY 14850, US

72 Inventor/es:

ALLEN, SCOTT D.;
CHERIAN, ANNA E.;
SIMONEAU, CHRIS A.;
FARMER, JAY J.;
COATES, GEOFFREY W.;
GRIDNEV, ALEXEI y
LAPOINTE, ROBERT E.

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 552 721 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos para la síntesis de polímeros

5 **Antecedentes**

Los catalizadores capaces de efectuar la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono para formar policarbonatos alifáticos (PCA) se han conocido en la técnica desde la década de 1960. Los primeros catalizadores se basaban en compuestos de zinc heterogéneos y padecían baja reactividad, una falta de selectividad para la
10 formación de polímeros frente a la formación de carbonato cíclico, y una tendencia a producir policarbonatos contaminados con enlaces éter.

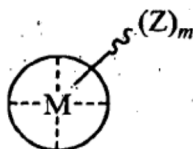
Se han descubierto catalizadores mejorados basados en metales de transición durante la última década o así. Estos catalizadores más nuevos han aumentado la reactividad y mejorado la selectividad. No obstante, incluso usando
15 catalizadores muy activos tales como los divulgados en la patente en EE UU 7.304.172, los tiempos de reacción requeridos para hacer un polímero de alto peso molecular son típicamente bastante largos. Además, los catalizadores con mejor rendimiento divulgados en la patente '172 requieren la adición de un cocatalizador separado para alcanzar actividad óptima.

Se han hecho intentos para abordar estos defectos. Los catalizadores descritos por Nozaki y colaboradores (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7274 -7277) anclan un cocatalizador amina a un ligando del catalizador. Estos sistemas catalíticos de siguiente generación padecen síntesis largas y complicadas y tiempos de inducción indeseables antes
20 del inicio de la polimerización. Permanece una necesidad para catalizadores que tengan actividad aumentada que reduzca además el tiempo de polimerización requerido para producir PCA de alto peso molecular.

25 **Compendio**

La presente invención se refiere a métodos que usan sistemas catalizadores unimoleculares que tienen actividad en la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos. Los complejos metálicos tienen una especie activadora con
30 actividad cocatalítica anclada a un ligando multidentado que está coordinado a un centro metálico activo de un complejo metálico.

La presente invención proporciona métodos para usar complejos metálicos unimoleculares en la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos. Según la reivindicación 1, los complejos metálicos proporcionados tienen la siguiente
35 estructura:



en donde:

40 M es un átomo de metal;

 comprende un ligando multidentado;

45  (Z)_m representa una o más fracciones activadoras unidas al ligando multidentado, donde  es una fracción enlazadora covalentemente acoplada al ligando, cada Z es un grupo funcional activador; y m es un número entero de 1 a 4 que representa el número de grupos Z presentes en una fracción enlazadora individual, con características adicionales aparentes de la reivindicación 1.

50 En algunas formas de realización, la presente divulgación abarca métodos para la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono, tales métodos comprenden poner en contacto uno o más epóxidos con un catalizador descrito en el presente documento en presencia de dióxido de carbono.

55 En algunas formas de realización, la presente divulgación abarca métodos para la formación de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono, tales métodos comprenden poner en contacto uno o más epóxidos con un catalizador descrito en el presente documento en presencia de dióxido de carbono.

En algunas formas de realización, la presente divulgación abarca métodos para la formación de poliéteres, tales métodos comprenden poner en contacto uno o más epóxidos con un catalizador descrito en el presente documento.

60

Definiciones

Las definiciones de los grupos funcionales específicos y términos químicos se describen en más detalle posteriormente. Para los fines de esta invención, los elementos químicos se identifican según la Tabla Periódica de los Elementos, versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 75ª Ed., cubierta interna, y los grupos funcionales específicos se definen en general como se describen en el mismo. Además, los principios generales de química orgánica, así como las fracciones funcionales y reactividad específicas se describen en *Organic Chemistry*, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith y March *March's Advanced Organic Chemistry*, 5ª Edición, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., Nueva York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3ª Edición, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.

Ciertos compuestos descritos en el presente documento pueden comprender uno o más centros asimétricos, y por tanto pueden existir en varias formas estereoisoméricas, por ejemplo, enantiómeros y/o diastereómeros. Por tanto, los compuestos y composiciones de los mismos pueden estar en forma de un enantiómero, diastereómero o isómero geométrico individual, o pueden estar en forma de una mezcla de estereoisómeros. En ciertas formas de realización, los compuestos descritos son compuestos enantiopuros. En ciertas formas de realización, se proporcionan mezclas de enantiómeros o diastereómeros.

Además, ciertos compuestos, como se describe en el presente documento pueden tener uno o más dobles enlaces y pueden existir como un isómero Z o E, a menos que se indique de otra manera. La divulgación abarca además los compuestos como isómeros individuales sustancialmente libres de otros isómeros y alternativamente, como mezclas de varios isómeros, por ejemplo, mezclas racémicas de enantiómeros. Además de los compuestos anteriormente mencionados por sí, esta divulgación también abarca composiciones que comprenden uno o más compuestos.

Como se usa en el presente documento, el término "isómeros" incluye cualquiera y todos los isómeros geométricos y estereoisómeros. Por ejemplo, "isómeros" incluye isómeros *cis* y *trans*, isómeros *E* y *Z*, enantiómeros *R* y *S*, diastereómeros, isómeros (D), isómeros (L), mezclas racémicas de los mismos, y otras mezclas de los mismos, que están dentro del ámbito de la invención. Por ejemplo, un compuesto se puede, en algunas formas de realización, proporcionar sustancialmente libre de uno o más correspondientes estereoisómeros, y se puede denominar "estereoquímicamente enriquecido".

Donde se prefiere un enantiómero particular, se puede, en algunas formas de realización, proporcionar sustancialmente libre del enantiómero opuesto, y también se puede denominar "ópticamente enriquecido". "Ópticamente enriquecido", como se usa en el presente documento, significa que el compuesto está hecho de un proporción significativamente mayor de un enantiómero. En ciertas formas de realización el compuesto está hecho de al menos aproximadamente el 90% en peso de un enantiómero. En algunas formas de realización el compuesto está hecho de al menos aproximadamente el 95%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,7%, 99,8% o 99,9% en peso de un enantiómero. En algunas formas de realización el exceso enantiomérico de compuestos proporcionados es al menos aproximadamente el 90%, 95%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,7%, 99,8% o 99,9%. En algunas formas de realización, los enantiómeros se pueden aislar de mezclas racémicas por cualquier métodos que conocen los expertos en la materia, incluyendo cromatografía líquida de alta presión (HPLC) quiral y la formación y cristalización de sales quirales o preparadas por síntesis asimétrica. Véase, por ejemplo, Jacques, et al., *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, Nueva York, 1981); Wilen, S.H., et al., *Tetrahedron* 33:2725 (1977); Eliel, E.L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* p. 268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972).

Los términos "halo" y "halógeno" como se usan en el presente documento se refieren a un átomo seleccionado de flúor (fluoro, -F), cloro (cloro, -Cl), bromo (bromo, -Br), y yodo (yodo, -I).

El término "alifático" o "grupo alifático", como se usa en el presente documento, indica una fracción hidrocarbonada que puede ser de cadena lineal (es decir, sin ramificar), ramificada o cíclica (incluyendo fusionada, en puente y policíclica espiro-fusionada) y puede estar completamente saturada o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromática. A menos que se especifique de otra manera, los grupos alifáticos contienen 1-30 átomos de carbono. En ciertas formas de realización, los grupos alifáticos contienen 1-12 átomos de carbono. En ciertas formas de realización, los grupos alifáticos contienen 1-8 átomos de carbono. En algunas formas de realización, los grupos alifáticos contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas formas de realización, los grupos alifáticos contienen 1-4 átomos de carbono, en aún otras formas de realización, los grupos alifáticos contienen 1-3 átomos de carbono, y en aún otras formas de realización, los grupos alifáticos contienen 1-2 átomos de carbono. Los grupos alifáticos adecuados incluyen, pero no están limitados a, grupos alquilo, alqueno y alquino lineales o ramificados, e híbridos de los mismos tal como (cicloalquil)alquilo, (cicloalqueno)alquilo o (cicloalquino)alquilo. En ciertas formas de realización, el término grupo alifático abarca grupos alifáticos en donde uno o más átomos de hidrógeno se sustituyen con un átomo de halógeno. En ciertas formas de realización, el término grupo alifático abarca grupos alifáticos clorados o fluorados incluyendo compuestos perfluorados.

El término “epóxido”, como se usa en el presente documento, se refiere a un oxirano sustituido o sin sustituir. Tales oxiranos sustituidos incluyen oxiranos monosustituidos, oxiranos disustituidos, oxiranos trisustituidos y oxiranos tetrasustituidos. Tales epóxidos pueden estar opcionalmente además sustituidos como se define en el presente documento. En ciertas formas de realización, los epóxidos comprenden una única fracción oxirano. En ciertas formas de realización, los epóxidos comprenden dos o más fracciones oxirano.

El término “polímero”, como se usa en el presente documento, se refiere a una molécula de masa molecular relativa alta, cuya estructura comprende la repetición múltiple de unidades derivadas, real o conceptualmente, de moléculas de masa molecular relativa baja. En ciertas formas de realización, un polímero está compuesto de solo una especie de monómero (por ejemplo, óxido de polietileno). En ciertas formas de realización, un polímero puede ser un copolímero, terpolímero, heteropolímero, copolímero en bloque o heteropolímero ahusado de uno o más epóxidos.

El término “insaturado”, como se usa en el presente documento, significa que una fracción tiene uno o más dobles o triples enlaces.

Los términos “cicloalifático”, “carbociclo” o “carbocíclico”, usados solos o como parte de una fracción mayor, se refiere a sistemas de anillos cíclicos alifáticos monocíclicos, bicíclicos o policíclicos saturados o parcialmente insaturados, como se describen en el presente documento, que tienen de 3 a 12 miembros, en donde el sistema de anillos alifáticos está opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente y se describe en el presente documento. Los grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, ciclooctilo, ciclooctenilo y ciclooctadienilo. En algunas formas de realización, el cicloalquilo tiene 3-6 carbonos. Los términos “cicloalifático”, “carbociclo” o “carbocíclico” también incluyen anillos alifáticos que está fusionados a uno o más anillos aromáticos o no aromáticos, tal como decahidronaftilo, o tetrahidronaftilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo alifático. En algunas formas de realización, un grupo carbocíclico es bicíclico. En algunas formas de realización, un grupo carbocíclico es tricíclico. En algunas formas de realización, un grupo carbocíclico es policíclico.

El término “alquilo”, como se usa en el presente documento, se refiere a radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificada, saturados derivados por la eliminación de un único átomo de hidrógeno de una fracción alifática. A menos que se especifique de otra manera, los grupos alquilo contienen 1-12 átomos de carbono. En ciertas formas de realización, los grupos alquilo contienen 1-8 átomos de carbono. En ciertas formas de realización, los grupos alquilo contienen 1-6 átomos de carbono. En algunas formas de realización, los grupos alquilo contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas formas de realización, los grupos alquilo contienen 1-4 átomos de carbono, en aún otras de realización, los grupos alquilo contienen 1-3 átomos de carbono, y en aún otras de realización, los grupos alquilo contienen 1-2 átomos de carbono. Los ejemplos de radicales alquilo incluyen, pero no están limitados a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-pentilo, iso-pentilo, tert-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo, dodecilo, y similares.

El término “alquenilo”, como se usa en el presente documento, indica un grupo monovalente derivado por la eliminación de un único átomo de hidrógeno de una fracción alifática de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono. A menos que se especifique de otra manera, los grupos alquenilo tienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas formas de realización, los grupos alquenilo contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas formas de realización, los grupos alquenilo contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas formas de realización, los grupos alquenilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas formas de realización, los grupos alquenilo contienen 2-4 átomos de carbono, en aún otras formas de realización, los grupos alquenilo contienen 2-3 átomos de carbono, y en aún otras formas de realización, los grupos alquenilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquenilo incluyen, por ejemplo, etenilo, propenilo, alilo, 1,3-butadienilo, butenilo, 1-metil-2-buten-1-ilo, alilo, 1,3-butadienilo, alenilo, y similares.

El término “alquinilo”, como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo monovalente derivado por la eliminación de un único átomo de hidrógeno de una fracción alifática de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono. A menos que se especifique de otra manera, los grupos alquinilo tienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas formas de realización, los grupos alquinilo contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas formas de realización, los grupos alquinilo contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas formas de realización, los grupos alquinilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas formas de realización, los grupos alquinilo contienen 2-4 átomos de carbono, en aún otras formas de realización, los grupos alquinilo contienen 2-3 átomos de carbono, y en aún otras formas de realización, los grupos alquinilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquinilo representativos incluyen, pero no están limitados a, etinilo, 2-propinilo (propargilo), 1-propinilo, y similares.

El término “carbociclo” y “anillo carbocíclico” como se usa en el presente documento, se refiere a fracciones monocíclicas y policíclicas en donde los anillos contienen solo átomos de carbono. A menos que se especifique de otra manera, los carbociclos pueden ser saturados, parcialmente insaturados o aromáticos, y contienen de 3 a 20 átomos de carbono. Los carbociclos representativos incluyen ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, biciclo[2,2,1]heptano, norborneno, fenilo, ciclohexeno, naftaleno, y espiro[4.5]decano, por nombrar unos pocos.

El término “arilo” usado solo o como parte de una fracción mayor como en “aralquilo”, “aralcoxi”, o “ariloxialquilo”, se refiere a sistemas de anillos monocíclicos y policíclicos que tienen un total de seis a 20 miembros de anillo, en donde al menos un anillo en el sistema es aromático y en donde cada anillo en el sistema contiene de tres a doce miembros del anillo. El término “arilo” se puede usar de forma intercambiable con el término “anillo arilo”. En ciertas formas de realización de la presente invención, “arilo” se refiere a un sistema de anillos aromático que incluye, pero no está limitado a, fenilo, bifenilo, naftilo, antracilo y similares, que puede tener uno o más sustituyentes. También se incluye en el ámbito del término “arilo”, como se usa en el presente documento, un grupo en el que un anillo aromático se fusiona a uno o más anillos adicionales, tal como benzofuranilo, indanilo, ftalimidilo, naftimidilo, fenantriidinilo, o tetrahidronaftilo, y similares.

El término “heteroalifático”, como se usa en el presente documento, se refiere a grupos alifáticos en donde uno o más átomos de carbono están independientemente sustituidos por uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, o boro. En ciertas formas de realización, de uno a seis átomos de carbono están independientemente sustituidos por uno o más de oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. Los grupos heteroalifáticos pueden estar sustituidos o sin sustituidos, ramificados o sin ramificar, cíclicos o acíclicos, e incluyen grupos saturados, insaturados o parcialmente insaturados.

Los términos “heteroarilo” y “heteroar-”, usados solos o como parte de una fracción mayor, por ejemplo, “heteroaralquilo”, o “heteroaralcoxi”, se refieren a grupos que tienen de 5 a 14 átomos de anillo, preferiblemente 5, 6 o 9 átomos de anillo; que tienen 6, 10 o 14 electrones π compartidos en una agrupación circular; y que tiene, además de átomos de carbono, de uno a cinco heteroátomos. El término “heteroátomo” se refiere a nitrógeno, oxígeno o azufre e incluye cualquier forma oxidada de nitrógeno o azufre, y cualquier forma cuaternizada de un nitrógeno básico. Los grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, tienilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridacinilo, pirimidinilo, piracinilo, indolicinilo, purinilo, naftiridinilo, benzofuranilo y pteridinilo. Los términos “heteroarilo” y “heteroar-”, como se usan en el presente documento, también incluyen grupos en los que un anillo heteroaromático se fusiona a uno o más anillos arilo, cicloalifáticos o heterocíclicos, donde el radical o punto de unión está en el anillo heteroaromático. Los ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinolinilo, ftalacinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4H-quinolicinilo, carbazolilo, acridinilo, feriacinilo, fenotiacinilo, fenoxacinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo, y pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser mono- o policíclico. El término “heteroarilo” se puede usar de forma intercambiable con los términos “anillo heteroarilo”, “grupo heteroarilo” o “heteroaromático”, cualquiera de los términos incluye anillos que están opcionalmente sustituidos. El término “heteroaralquilo” se refiere a un grupo alquilo sustituido por un heteroarilo, en donde las partes alquilo y heteroarilo independientemente están opcionalmente sustituidas.

Como se usa en el presente documento, los términos “heterociclo”, “heterociclilo”, “radical heterocíclico”, y “anillo heterocíclico” se usan de forma intercambiable y se refieren a una fracción heterocíclica estable monocíclica de 5 a 7 miembros o bicíclica de 7-14 miembros que está saturada, parcialmente insaturada, o aromática y que tiene, además de átomos de carbono, uno o más, preferiblemente de uno a cuatro, heteroátomos, como se han definido anteriormente. Cuando se usa en referencia a un átomo del anillo de un heterociclo, el término “nitrógeno” incluye un nitrógeno sustituido. Como un ejemplo, en un anillo saturado o parcialmente saturado que tiene 0-3 heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre o nitrógeno, el nitrógeno puede ser N (como en 3,4-dihidro-2H-pirrolilo), NH (como en pirrolidinilo), o ^+NR (como en pirrolidinilo sustituido en N).

Un anillo heterocíclico puede estar unido a su grupo colgante en cualquier heteroátomo o átomo de carbono que produzca una estructura estable y cualquiera de los átomos del anillo puede estar opcionalmente sustituido. Los ejemplos de tales radicales heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados incluyen, sin limitación, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotienilo, pirrolidinilo, pirrolidonilo, piperidinilo, pirrolinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo, decahidroquinolinilo, oxazolidinilo, piperacinilo, dioxanilo, dioxolanilo, diacepinilo, oxacepinilo, tiacepinilo, morfolinilo, y quinuclidinilo. Los términos heterociclo”, “heterociclilo”, “anillo heterocíclico”, “grupo heterocíclico”, “fracción heterocíclica”, y “radical heterocíclico”, se usan en el presente documento de forma intercambiable, y también incluyen grupos en los que el anillo heterocíclico está fusionado a uno o más anillos arilo, heteroarilo, o cicloalifático, tal como indolilo, 3H-indolilo, cromanilo, fenantridinilo, o tetrahidroquinolinilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo heterociclilo. Un grupo heterociclilo puede ser mono- o bicíclico. El término “heterocicilalquilo” se refiere a un grupo alquilo sustituido por un heterociclilo, en donde las partes alquilo y heterociclilo independientemente están opcionalmente sustituidas.

El término “acilo” como se usa en el presente documento se refiere a un grupo que tiene una fórmula $-C(O)R$ donde R es hidrógeno o un grupo alifático, arilo o heterocíclico opcionalmente sustituido.

Como se usa en el presente documento, el término “parcialmente insaturado” se refiere a una fracción de anillo que incluye al menos un doble o triple enlace. El término “parcialmente insaturado” se pretende que abarque anillos que tienen múltiples sitios de insaturación, pero no se pretende que incluya fracciones arilo o heteroarilo, como se han definido en el presente documento.

El experto en la materia apreciará que los métodos sintéticos, como se describen en el presente documento, utilizan una variedad de grupos protectores. Mediante el término "grupo protector", como se usa en el presente documento, se quiere decir que una fracción funcional particular, por ejemplo, O, S, o N, está enmascarada o bloqueada, permitiendo, si se desea, que una reacción se lleve a cabo selectivamente en otro sitio reactivo en un compuesto multifuncional. En particular, un grupo protector reacciona selectivamente en buen rendimiento para dar un sustrato protegido que es estable a las reacciones proyectadas; el grupo protector preferiblemente es selectivamente eliminable por reactivos fácilmente disponibles, preferiblemente no tóxicos que no atacan los otros grupos funcionales; el grupo protector forma un derivado separable (más preferiblemente sin la generación de nuevos centros estereogénicos); y el grupo protector preferiblemente tendrá un mínimo de funcionalidad adicional para evitar sitios adicionales de reacción. Como se detalla en el presente documento, se pueden utilizar grupos protectores de oxígeno, azufre, nitrógeno y carbono. A modo de ejemplo no limitante, los grupos protectores de hidroxilo incluyen metilo, metoximetilo (MOM), metiltiommetilo (MTM), t-butiltiommetilo, (fenildimetilsililo)metoximetilo (SMOM), benciloximetilo (BOM), p-metoxibenciloximetilo (PMBM), (4-metoxifenoxi)metilo (p-AOM), guayacolmetilo (GUM), t-butoximetilo, 4-penteniloximetilo (POM), siloximetilo, 2-metoxietoximetilo (MEM), 2,2,2-tricloroetoximetilo, bis(2-cloroetoxi)metilo, 2-(trimetilsilil)etoximetilo (SEMOR), tetrahidropirano (THP), 3-bromotetrahidropirano, tetrahidrotiopirano, 1-metoxiciclohexilo, 4-metoxitetrahidropirano (MTHP), 4-metoxitetrahidrotiopirano, S,S-dióxido de 4-metoxitetrahidrotiopirano, 1-[(2-cloro-4-metil)fenil]-4-metoxipiperidin-4-ilo (CTMP), 1,4-dioxan-2-ilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofuranilo, 2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahidro-7,8,8-trimetil-4,7-metanobenzofuran-2-ilo, 1-etoxietilo, 1-(2-cloroetoxi)etilo, 1-metil-1-metoxietilo, 1-metil-1-benciloxietilo, 1-metil-1-benciloxi-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-trimetilsililetilo, 2-(fenilselenil)etilo, t-butilo, alilo, p-clorofenilo, p-metoxifenilo, 2,4-dinitrofenilo, bencilo, p-metoxibencilo, 3,4-dimetoxibencilo, o-nitrobencilo, p-nitrobencilo, p-halobencilo, 2,6-diclorobencilo, p-cianobencilo, p-fenilbencilo, 2-picolilo, 4-picolilo, N-óxido de 3-metil-2-picolilo, difenilmetilo, p,p'-dinitrobenzidrido, 5-dibenaosuberilo, trifenilmetilo, α-naftildifenilmetilo, p-metoxifenildifenilmetilo, di(p-metoxifenil)fenilmetilo, tri(p-metoxifenil)metilo, 4-(4'-bromofenaciloxifenil)difenilmetilo, 4,4',4"-tris(4,5-dicloroftalimidofenil)metilo, 4,4',4"-tris(levuliniloxifenil)metilo, 4,4',4"-tris(benzoiloxifenil)metilo; 3-(imidazol-1-il)bis(4',4"-dimetoxifenil)metilo, 1,1-bis(4-metoxifenil)-1'-pirenilmetilo, 9-antrilo, 9-(9-fenil)xantenilo, 9-(9-fenil-10-oxo)antrilo, 1,3-benzoditolan-2-ilo, S,S-dióxido de bencisotiazolilo, trimetilsililo (TMS), trietilsililo (TES), triisopropilsililo (TIPS), dimetilisopropilsililo (IPDMS), dietilisopropilsililo (DEIPS), dimetilhexilsililo, i-butildimetilsililo (TBDMS); t-butildifenilsililo (TBDPS), tribencilsililo, tri-p-xililsililo, trifenilsililo, difenilmetilsililo (DPMS), t-butilmtoxifenilsililo (TBMPS), formiato, benzoilformiato, acetato, cloroacetato, dicloroacetato, tricloroacetato, trifluoroacetato, metoxiacetato, trifenilmetoxiacetato, fenoxiacetato, p-clorofenoxiacetato, 3-fenilpropionato, 4-oxopentanoato (levulinato), 4,4-(etileneditio)pentanoato (levuliniliditioacetato), pivaloato, adamantato, crotonato, 4-metoxicrotonato, benzoato, p-fenilbenzoato, 2,4,6-trimetilbenzoato (mesitoato), carbonato de alquil metilo, carbonato de 9-fluorenilmetilo (Fmoc), carbonato de alquil etilo, carbonato de alquil 2,2,2-tricloroetilo (Troc), carbonato de 2-(trimetilsilil)etilo (TMSEC), carbonato de 2-(fenilsulfonil) etilo (Psec), carbonato de 2-(trifenilfosfonio) etilo (Peoc), carbonato de alquil isobutilo, carbonato de alquil vinilo, carbonato de alquil alilo, carbonato de alquil p-nitrofenilo, carbonato de alquil bencilo, carbonato de alquil p-metoxibencilo, carbonato de alquil 3,4-dimetoxibencilo, carbonato de alquil o-nitrobencilo, carbonato de alquil p-nitrobencilo, tiocarbonato de alquil S-bencilo, carbonato de 4-etoxi-1-naftilo, ditiocarbonato de metilo, 2-yodobenzoato, 4-azidobutirato, 4-nitro-4-metilpentanoato, o-(dibromometil)benzoato, 2-formilbencenosulfonato, 2-(metiltiommetoxi)etilo, 4-(metiltiommetoxi)butirato, 2-(metiltiommetoximetil)benzoato, 2,6-dicloro-4-metilfenoxiacetato, 2,6-dicloro-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxiacetato, 2,4-bis(1,1-dimetilpropil)fenoxiacetato, clorodifenilacetato, isobutirato, monosuccinato, (E)-2-metil-2-butenato, o-(metoxicarbonil)benzoato, α-naftoato, nitrato, N,N,N',N'-tetrametilfosforodiamidato de alquilo, N-fenilcarbamato de alquilo, borato, dimetilfosfinotioilo, 2,4-dinitrofenilsulfonato de alquilo, sulfato, metanosulfonato (mesilato), bencilsulfonato, y tosillato (Ts). Para proteger 1,2- o 1,3-dioles, los grupos protectores incluyen metileno acetal, etilideno acetal, 1-t-butiletidilideno cetal, 1-feniletidilideno cetal, (4-metoxifenil)etilideno acetal, 2,2,2-tricloroetilideno acetal, acetonido, ciclopentilideno cetal, ciclohexilideno cetal, cicloheptilideno cetal, bencilideno acetal, p-metoxibencilideno acetal, 2,4-dimetoxibencilideno cetal, 3,4-dimetoxibencilideno acetal, 2-nitrobencilideno acetal, metoximetileno acetal, etoximetileno acetal, dimetoximetileno orto éster, 1-metoxietilideno orto éster, 1-etoxietilidino orto éster, 1,2-dimetoxietilideno orto éster, α-metoxibencilideno orto éster, derivado de 1-(N,N-dimetilamino)etilideno, derivado de α-(N,N'-dimetilamino)bencilideno, 2-oxaciclopentilideno orto éster, grupo di-t-butilsilileno (DTBS), derivado de 1,3-(1,1,3,3-tetraisopropildisiloxanilideno) (TIPDS), derivado de tetra-t-butoxidisiloxano-1,3-diilideno (TBDS), carbonatos cíclicos, boronatos cíclicos, boronato de etilo, y boronato de fenilo. Los grupos protectores de amino incluyen carbamato de metilo, carbamato de etilo, carbamato de 9-fluorenilmetilo (Fmoc), carbamato de 9-(2-sulfo)fluorenilmetilo, carbamato de 9-(2,7-dibromo)fluorenilmetilo, carbamato de 2,7-di-t-butil-[9-(10,10-dioxo-10,10,10-tetrahidrotioxantil)]metilo (DBD-Tmoc), carbamato de 4-metoxifenacilo (Phenoc), carbamato de 2,2,2-tricloroetilo (Troc), carbamato de 2-trimetilsililetilo (Teoc), carbamato de 2-feniletilo (hZ), carbamato de 1-(1-adamantil)-1-metiletilo (Adpoc), carbamato de 1,1-dimetil-2-haloetilo, carbamato de 1,1-dimetil-2,2-dibromoetilo (DB-t-BOC), carbamato de 1,1-dimetil-2,2,2-tricloroetilo (TCBOC), carbamato de 1-metil-1-(4-bifenilil)etilo (Bpoc), carbamato de 1-(3,5-di-t-butilfenil)-1-metiletilo (t-Bumeoc), carbamato de 2-(2'- y 4'-piridil)etilo (Pyoc), carbamato de 2-(N,N-diciclohexilcarboxamido)etilo, carbamato de t-butilo (BOC), carbamato de 1-adamantilo (Adoc), carbamato de vinilo (Voc), carbamato de alilo (Alloc), carbamato de 1-isopropilalilo (Ipaoc), carbamato de cinamilo (Coc), carbamato de 4-nitrocinaamilo (Noc), carbamato de 8-quinolilo, carbamato de N-hidroxipiperidinilo, carbamato de alquilditio, carbamato de bencilo (Cbz), carbamato de p-metoxibencilo (Moz), carbamato de p-nitrobencilo, carbamato de p-bromobencilo, carbamato de p-clorobencilo, carbamato de 2,4-diclorobencilo, carbamato de 4-metilsulfonilbencilo (MsZ), carbamato de 9-antrilmetilo, carbamato de difenilmetilo, carbamato de 2-metiltioetilo, carbamato de 2-metilsulfoniletilo, carbamato de 2-(p-toluenosulfonil)etilo, carbamato de [2-(1,3-ditianil)]metilo

(Dmoc), carbamato de 4-metiltiofenilo (Mtpc), carbamato de 2,4-dimetiltiofenilo (Bmpc), carbamato de 2-fosfonioetilo (Peoc), carbamato de 2-trifenilfosfonioisopropilo (Ppoc), carbamato de 1,1-dimetil-2-cianoetilo, carbamato de m-cloro-p-aciloxibencilo, carbamato de p-(dihidroxiboril)bencilo, carbamato de 5-bencisoxazolimetilo, carbamato de 2-(trifluorometil)-6-cromonimetilo (Tcroc), carbamato de m-nitrofenilo, carbamato de 3,5-dimetoxibencilo, carbamato de o-nitrobencilo, carbamato de 3,4-dimetoxi-6-nitrobencilo, carbamato de fenil(o-nitrofenil)metilo, derivado de fenotiacinil-(10)-carbonilo, derivado de N'-p-toluenosulfonilaminocarbonilo, derivado de N'-fenilaminotiocarbonilo, carbamato de t-amilo, tiocarbamato de S-bencilo, carbamato de p-cianobencilo, carbamato de ciclobutilo, carbamato de ciclohexilo, carbamato de ciclopentilo, carbamato de ciclopropilmetilo, carbamato de p-deciloxibencilo, carbamato de 2,2-dimetoxycarbonilvinilo, carbamato de o-(N,N-dimetilcarboxamido)bencilo, carbamato de 1,1-dimetil-3-(N,N-dimetilcarboxamido)propilo, carbamato de 1,1-dimetilpropinilo, carbamato de di(2-piridil)metilo, carbamato de 2-furanilmetilo, carbamato de 2-yodoetilo, carbamato de isobornilo, carbamato de isobutilo, carbamato de isonicotinilo, carbamato de p-(p'-metoxifenilazo)bencilo, carbamato de 1-metilciclobutilo, carbamato de 1-metilciclohexilo, carbamato de 1-metil-1-ciclopropilmetilo, carbamato de 1-metil-1-(3,5-dimetoxifenil)etilo, carbamato de 1-metil-1-(p-fenilazofenil)etilo, carbamato de 1-metil-1-feniletilo, carbamato de 1-metil-1-(4-piridil)etilo, carbamato de fenilo, carbamato de p-(fenilazo)bencilo, carbamato de 2,4,6-tri-t-butilfenilo, carbamato de 4-(trimetilamonio)bencilo, carbamato de 2,4,6-trimetilbencilo, formamida, acetamida, cloroacetamida, tricloroacetamida, trifluoroacetamida, fenilacetamida, 3-fenilpropanamida, picolinamida, 3-piridilcarboxamida, derivado de N-benzoilfenilalanilo; benzamida, p-fenilbenzamida, o-nitrofenilacetamida, o-nitrofenoxiacetamida, acetoacetamida, (N'-ditiobenciloxycarbonilamino)acetamida, 3-(p-hidroxifenil)propanamida, 3-(o-nitrofenil)propanamida, 2-metil-2-(o-nitrofenoxi)propanamida, 2-metil-2-(o-fenilazofenoxi)propanamida, 4-clorobutanamida, 3-metil-3-nitrobutanamida, o-nitrocinamida, derivado de N-acetilmetionina, o-nitrobenzamida, o-(benzoiloximetil)benzamida, 4,5-difenil-3-oxazolin-2-ona, N-ftalimida, N-ditasuccinimida (Dts), N-2,3-difenilmaleimida, N-2,5-dimetilpirrol, aducto de N-1,1,4,4-tetrametildisililazaciclopentano (STABASE), 1,3-dimetil-1,3,5-triazaciclohexan-2-ona 5-sustituida, 1,3-dibencil-1,3,5-triazaciclohexan-2-ona 5-sustituida, 3,5-dinitro-4-piridona 1-sustituida, N-metilamina, N-alilamina, N-[2-(trimetilsilil)etoxi]metilamina (SEM), N-3-acetoxipropilamina, N-(1-isopropil-4-nitro-2-oxo-3-pirrolin-3-il)amina, sales de amonio cuaternario, N-bencilamina, N-di(4-metoxifenil)metilamina, N-5-dibenzosuberilamina, N-trifenilmetilamina (Tr), N-[(4-metoxifenil)difenilmetil]amine (MMTr), N-9-fenilfluorenilamina (PhF), N-2,7-dicloro-9-fluorenilmetilenamina, N-ferrocenilmetilamino (Fcm), N'-óxido de N-2-picolilamino, N-1,1-dimetiltiometilenamina, N-bencilidenamina, N-p-metoxibencilidenamina, N-difenilmetilenamina, N-[(2-piridil)mesitil]metilenamina, N-(N',N'-dimetilaminometil)amina, N,N'-isopropilidendiamina, N-p-nitrobencilidenamina, N-salicilidenamina, N-5-clorosalicilidenamina, N-(5-cloro-2-hidroxifenil)fenilmetilenamina, N-ciclohexilidenamina; N-(5,5-dimetil-3-oxo-1-ciclohexenil)amina, derivado de N-borano, derivado de ácido N-difenilborínico, N-[fenil(pentacarbonilcromo- o tungsteno)carbonil]amina, quelato de N-cobre, quelato de N-zinc, N-nitroamina, N-nitrosoamina, N-óxido de amina, difenilfosfinamida (Dpp), dimetiltiofosfinamida (Mpt), difeniltiofosfinamida (Ppt), fosforamidatos de dialquilo, fosforamidato de dibencilo, fosforamidato de difenilo, bencenosulfenamida, o-nitrobencenosulfenamida (Nps), 2,4-dinitrobencenosulfenamida, pentaclorobencenosulfenamida, 2-nitro-4-metoxibencenosulfenamida, trifenilmetilsulfenamida, 3-nitropiridinsulfenamida (Npys), p-toluenosulfonamida (Ts), bencenosulfonamida, 2,3,6-trimetil-4-metoxibencenosulfonamida (Mtr), 2,4,6-trimetoxibencenosulfonamida (Mtb), 2,6-dimetil-4-metoxibencenosulfonamida (Pme), 2,3,5,6-tetrametil-4-metoxibencenosulfonamida (Mte), 4-metoxibencenosulfonamida (Mbs), 2,4,6-trimetilbencenosulfonamida (Mts), 2,6-dimetoxi-4-metilbencenosulfonamida (iMds), 2,2,5,7,8-pentametilcroman-6-sulfonamida (Pmc), metanosulfonamida (Ms), β -trimetilsililetanosulfonamida (SES), 9-antracenosulfonamida, 4-(4',8'-dimetoxinaftilmetil)bencenosulfonamida (DNMBS), bencilsulfonamida, trifluorometilsulfonamida, y fenacilsulfonamida. Los grupos protectores ejemplares se detallan en el presente documento, sin embargo, se apreciará que la presente divulgación no pretende limitarse a estos grupos protectores; más bien, se pueden identificar fácilmente una variedad de grupos protectores equivalentes adicionales usando los criterios anteriores y utilizados en los métodos descritos. Además, se describen una variedad de grupos protectores en *Protecting Groups in Organic Synthesis*, T. W. Greene y P. G. M. Wuts, 3ª edición, John Wiley & Sons, 1999.

Cuando se describen sustituyentes en el presente documento, el término "radical" o "radical opcionalmente sustituido" se usa algunas veces. En este contexto, "radical" significa una fracción o grupo funcional que tiene una posición disponible para la unión a la estructura en la que el sustituyente se une. En general el punto de unión llevaría un átomo de hidrógeno si el sustituyente fuera una molécula neutra independiente más que un sustituyente. Los términos "radical" o "radical opcionalmente sustituido" en este contexto son, por tanto intercambiables con "grupo" o "grupo opcionalmente sustituido".

Como se describe en el presente documento, los compuestos pueden contener fracciones "opcionalmente sustituidas". En general, el término "sustituido", esté precedido por el término "opcionalmente" o no, significa que uno o más hidrógenos de la fracción designada están sustituidos con un sustituyente adecuado. A menos que se indique de otra manera, un "grupo opcionalmente sustituido" o "radical opcionalmente sustituido" puede tener un sustituyente adecuado en cada posición sustituible del grupo, y cuando más de una posición en cualquier estructura determinada puede estar sustituida con más de un sustituyente seleccionado de un grupo especificado, el sustituyente puede ser bien el mismo o diferente en cada posición. Las combinaciones de sustituyentes previstas por esta invención son preferiblemente las que producen la formación de compuestos estables o químicamente posibles. El término "estable", como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos que no están sustancialmente alterados cuando se someten a condiciones que permitan su producción, detección, y, en ciertas formas de realización, su recuperación, purificación, y uso para uno o más de los fines divulgados en el presente documento.

En las algunas estructuras químicas en el presente documento, se muestran sustituyentes unidos a un enlace que cruza un enlace en un anillo de la molécula representada. Esta convención indica que uno o más de los sustituyentes pueden estar unidos al anillo en cualquier posición disponible (habitualmente en lugar de un átomo de hidrógeno de la estructura parental). En casos donde un átomo de un anillo así sustituido tiene dos posiciones sustituibles, dos grupos pueden estar presentes en el mismo átomo de anillo. A menos que se indique otra cosa, cuando más de un sustituyente está presente, cada uno se define independientemente de los otros, y cada uno puede tener una estructura diferente. En casos donde el sustituyente mostrado que cruza un enlace de un anillo es -R, este tiene el mismo significado que si se dijera que el anillo está "opcionalmente sustituido" como se describe en el párrafo precedente.

Los sustituyentes monovalentes adecuados en un átomo de carbono sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" son independientemente halógeno; $-(CH_2)_{0-4}R^0$; $-(CH_2)_{0-4}OR^0$; $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^0$; $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^0)_2$; $-(CH_2)_{0-4}SR^0$; $-(CH_2)_{0-4}Ph$, que puede estar sustituido con R^0 ; $-(CH_2)_{0-4}O-(CH_2)_{0-1}Ph$, que puede estar sustituido con R^0 ; $-CH=CHPh$, que puede estar sustituido con R^0 ; $-NO_2$; $-CN$; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^0)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^0)C(O)R^0$; $-N(R^0)C(S)R^0$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^0)C(O)NR^0_2$; $-N(R^0)C(S)NR^0_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^0)C(O)OR^0$; $-N(R^0)N(R^0)C(O)R^0$; $-N(R^0)N(R^0)C(O)NR^0_2$; $-N(R^0)N(R^0)C(O)OR^0$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^0$; $-C(S)R^0$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^0$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^0)_2$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^0$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^0_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^0$; $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^0$; $-SC(S)SR^0$; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^0$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^0_2$; $-C(S)NR^0_2$; $-C(S)SR^0$; $-SC(S)SR^0$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^0_2$; $-C(O)N(OR^0)R^0$; $-C(O)C(O)R^0$; $-C(O)CH_2C(O)R^0$; $-C(NOR^0)R^0$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^0$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^0$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^0$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^0$; $-S(O)_2NR^0_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^0$; $-N(R^0)S(O)_2NR^0_2$; $-N(R^0)S(O)_2R^0$; $-N(OR^0)R^0$; $-C(NH)NR^0_2$; $-P(O)_2R^0$; $-P(O)R^0_2$; $-OP(O)R^0_2$; $-OP(O)(OR^0)_2$; SiR^0_3 ; $-(alquileo lineal o ramificado de C_{1-4})O-N(R^0)_2$; o $-(alquileo lineal o ramificado de C_{1-4})C(O)O-N(R^0)_2$, en donde cada R^0 puede estar sustituido como se define posteriormente y es independientemente hidrógeno, alifático de C_{1-8} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o ariolo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre, o, a pesar de la definición anterior, dos apariciones independientes de R^0 , tomadas juntas con el/los átomo(s) intermedio(s), forman un anillo de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o ariolo mono- o policíclico que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre, que pueden estar sustituidos como se define posteriormente.

Los sustituyentes monovalentes adecuados en R^0 (o en el anillo formado tomando dos apariciones independientes de R^0 junto con sus átomos intermedios), son independientemente halógeno, $-(CH_2)_{0-2}R^*$, $-(haloR^*)$, $-(CH_2)_{0-2}OH$, $-(CH_2)_{0-2}OR^*$, $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^*)_2$, $-O(haloR^*)$, $-CN$; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^*$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^*$, $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^0)_2$; $-(CH_2)_{0-2}SR^*$, $-(CH_2)_{0-2}SH$, $-(CH_2)_{0-2}NH_2$, $-(CH_2)_{0-2}NHR^*$, $-(CH_2)_{0-2}NR^*_2$, $-NO_2$; $-SiR^*_3$, $-OSiR^*_3$, $-C(O)SR^*$, $-(alquileo lineal o ramificado de C_{1-4})C(O)OR^*$, o $-SSR^*$, en donde cada R^* está sin sustituir o donde precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y se selecciona independientemente de alifático de C_{1-4} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o ariolo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de R^0 incluyen $=O$ y $=S$.

Los sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen los siguientes: $=O$, $=S$, $=NR^*_2$, $=NNHC(O)R^*$, $=NNHC(O)OR^*$, $=NNHS(O)_2R^*$, $=NR^*$, $=NOR^*$, $-O(C(R^*_2))_{2-3}O-$, o $-S(C(R^*_2))_{2-3}S-$, en donde cada aparición independientemente de R^* se selecciona de hidrógeno, alifático de C_{1-6} , que puede estar sustituido como se define posteriormente, o un anillo sin sustituir de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o ariolo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados que están unidos a carbonos sustituibles vecinos de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen: $-O(C(R^*_2))_{2-3}O-$, en donde cada aparición independientemente de R^* se selecciona de hidrógeno, alifático de C_{1-6} , que puede estar sustituido como se define posteriormente, o un anillo sin sustituir de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o ariolo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Los sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R^* incluyen halógeno, $-R^*$, $-(haloR^*)$, $-OH$, $-OR^*$, $-O(haloR^*)$, $-CN$, $-C(O)OH$, $C(O)OR^*$, $-NH_2$, $-NHR^*$, $-NR^*_2$, o $-NO_2$, en donde cada R^* está sin sustituir o donde precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente alifático de C_{1-4} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o ariolo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Los sustituyentes adecuados en un nitrógeno sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen $-R^+$, $-NR^+_2$, $-C(O)R^+$, $-C(O)OR^+$, $-C(O)C(O)R^+$, $-C(O)OCH_2C(O)R^+$, $-S(O)_2R^+$, $-S(O)_2NR^+_2$, $-C(S)NR^+_2$, $-C(NH)NR^+_2$, o $-N(R^+)S(O)_2R^+$; en donde cada R^+ es independientemente hidrógeno, alifático de C_{1-6} , que puede estar sustituido como se define posteriormente, $-OPh$, o un anillo sin sustituir de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o ariolo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre, o, a pesar de la definición anterior, dos apariciones independientes de R^+ , tomadas junto con el/los átomo(s) intermedio(s) forman un anillo sin sustituir de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o ariolo mono- o policíclico que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. Un nitrógeno sustituible puede

estar sustituido con tres sustituyentes R^+ para proporcionar una fracción amonio cargada $-N^+(R^+)_3$, en donde la fracción amonio está además en complejo con un contraión adecuado.

Los sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R^+ son independientemente halógeno, $-R^+$, $-(haloR^+)$, $-OH$, $-OR^+$, $-O(haloR^+)$, $-CN$, $-C(O)OH$, $C(O)OR^+$, $-NH_2$, $-NHR^+$, $-NR^+_2$, o $-NO_2$, en donde cada R^+ está sin sustituir o donde precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente alifático de C_{1-4} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia cuya presencia aumenta la velocidad y/o nivel de una reacción química, mientras que no se consume o experimenta un cambio químico permanente ella misma.

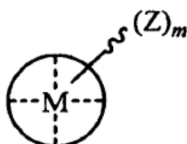
Como se usa en el presente documento el término "multidentado" se refiere a ligandos que tienen múltiples sitios capaces de coordinarse a un único centro metálico.

Como se usa en el presente documento, el término "fracción activadora" se refiere a una fracción que comprende uno o más grupos funcionales activadores. En ciertas formas de realización, una fracción activadora mejora la actividad catalítica de un complejo metálico. En algunas formas de realización, tal actividad catalítica mejorada se caracteriza por mayor conversión de materiales de partida comparada con un complejo metálico que carece de una fracción activadora. En algunas formas de realización, tal actividad catalítica mejorada se caracteriza por una mayor velocidad de conversión de materiales de partida comparada con un complejo metálico que carece de una fracción activadora. En algunas formas de realización, tal actividad catalítica mejorada se caracteriza por mayor rendimiento de producto comparada con un complejo metálico que carece de una fracción activadora.

Descripción detallada de ciertas formas de realización

La presente invención proporciona métodos de usar complejos metálicos unimoleculares para la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos. Los complejos metálicos proporcionados contienen una fracción de ligando de metal anclada a una o más fracciones activadoras. En algunas formas de realización, una fracción activadora comprende un enlazador y uno o más grupos funcionales activadores. En algunas formas de realización, los complejos metálicos proporcionados actúan como catalizadores de polimerización. En ciertas formas de realización, al menos un grupo funcional activador presente en la fracción anclada puede actuar como un cocatalizador de polimerización y por tanto aumentar la velocidad de la copolimerización.

En ciertas formas de realización, los complejos metálicos proporcionados incluyen un átomo de metal coordinado a un ligando multidentado y al menos una fracción activadora anclada al ligando multidentado. Los complejos metálicos proporcionados tienen la estructura:



en donde:

M es un átomo de metal; en donde dicho átomo de metal es Co;



comprende un ligando multidentado;

$-(Z)_m$ representa una o más fracciones activadoras unidas al ligando multidentado, donde $---$ es una fracción enlazadora covalentemente acoplada al ligando, cada Z es un grupo funcional activador; y características adicionales aparentes de la reivindicación 1.

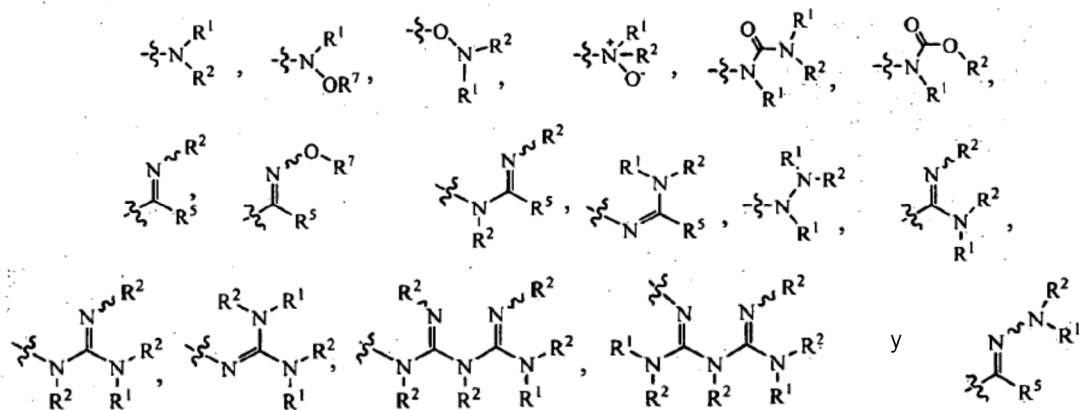
I. Grupos funcionales activadores

En algunas formas de realización, se selecciona un grupo funcional activador del grupo que consiste en grupos funcionales neutros que contienen nitrógeno, fracciones catiónicas, y combinaciones de dos o más de estos.

I.a. Grupos activadores neutros que contienen nitrógeno

En general, uno o más grupos funcionales activadores anclados en los complejos metálicos pueden ser fracciones neutras que contienen nitrógeno. Tales fracciones pueden incluir una o más de las 17 estructuras en la tabla Z-1:

Algunos de los grupos funcionales divulgados son ilustrativos (primeras estructuras 1-8, estructura 11, última estructura) y no están en el ámbito de la presente invención. Los grupos según la presente invención se definen en las reivindicaciones 1-8.



o una combinación de dos o más de estos,

TABLA Z-1

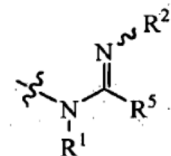
en donde:

cada aparición de R^1 , y R^2 es independientemente hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-20} ; heteroalifático de C_{1-20} ; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7-14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo de 6 a 12 miembros policíclico saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; en donde dos o más grupos R^1 y R^2 se pueden tomar junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que contienen uno o más heteroátomos adicionales;

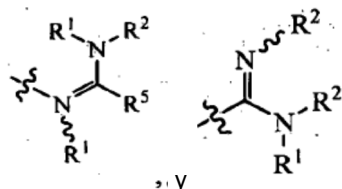
cada aparición de R^5 es independientemente hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-20} ; heteroalifático de C_{1-20} ; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7-14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo de 6 a 12 miembros policíclico saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; en donde un grupo R^5 se puede tomar junto con un grupo R^1 o R^2 para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos;

cada aparición de R^7 es independientemente hidrógeno, un grupo protector de hidroxilo, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en acilo de C_{1-20} ; alifático de C_{1-20} ; heteroalifático de C_{1-20} ; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7-14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo de 6 a 12 miembros policíclico saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre.

En algunas formas de realización, un grupo funcional activador en un complejo metálico proporcionado es una



amidina. En ciertas formas de realización, tales grupos funcionales amidina se seleccionan de:



donde cada aparición de R^1 , R^2 y R^5 son como se ha definido anteriormente.

En ciertas formas de realización, cada R^1 y R^2 es hidrógeno. En algunas formas de realización, solo uno de R^1 y R^2 es hidrógeno. En ciertas formas de realización, cada R^1 y R^2 es independientemente un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-20} ; heteroalifático de C_{1-20} ; heteroarilo de 5 a 14 miembros, fenilo, arilo de 8 a 10 miembros y heterociclo de 3 a 7 miembros. En ciertas formas de realización, cada R^1 y R^2 es independientemente un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7-14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo de 6 a 12 miembros policíclico saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre.

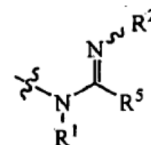
En ciertas formas de realización, cada R^1 y R^2 es independientemente un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-12} y heteroalifático de C_{1-12} . En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 y R^2 es independientemente un alifático de C_{1-20} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, R^1 y R^2 son cada uno independientemente alifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, R^1 y R^2 son cada uno independientemente alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 y R^2 es independientemente un heteroalifático de C_{1-20} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 y R^2 es independientemente un heteroalifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 y R^2 es independientemente un arilo de 8 a 10 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 y R^2 es independientemente un grupo fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 y R^2 es independientemente un grupo heteroarilo de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 y R^2 es independientemente un heterocíclico de 3 a 7 miembros opcionalmente sustituido.

En ciertas formas de realización, R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo opcionalmente sustituido, o bencilo opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, R^1 y R^2 son ambos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo o bencilo. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 son cada uno butilo. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 son cada uno isopropilo. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 son perfluoro. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 son $-CF_2-CF_3$. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 son cada uno fenilo. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 son cada uno bencilo.

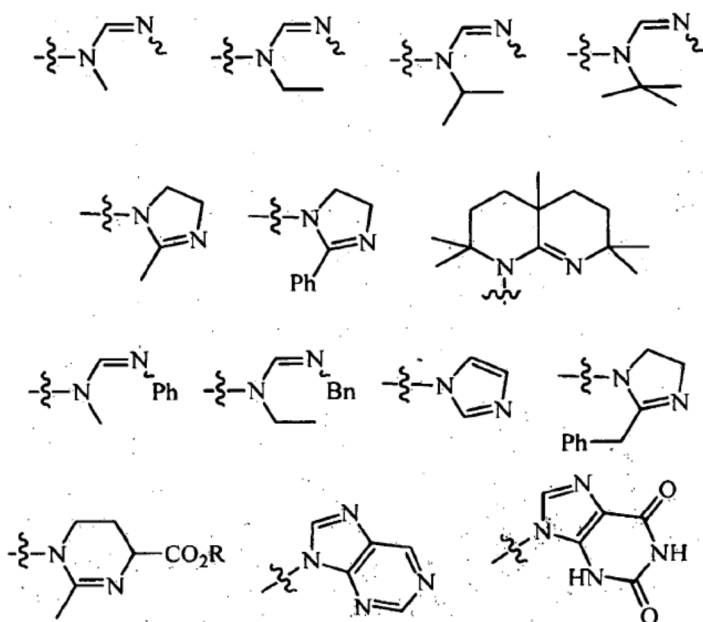
En algunas formas de realización, R^1 y R^2 se toman junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos. En ciertas formas de realización, R^1 y R^2 se toman juntos para formar un fragmento de anillo seleccionado del grupo que consiste en: $-C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2OC(R^Y)_2-$ y $-C(R^Y)_2NR^YC(R^Y)_2-$. En ciertas formas de realización, R^1 y R^2 se toman juntos para formar un fragmento de anillo seleccionado del grupo que consiste en: $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$, y $-CH_2NR^YCH_2-$. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 se toman juntos para formar una fracción enlazadora insaturada que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos adicionales. En algunas formas de realización, el anillo que contiene nitrógeno resultante está parcialmente insaturado. En algunas formas de realización, el anillo que contiene nitrógeno resultante comprende un heterociclo policíclico saturado.

En ciertas formas de realización, R^5 es H. En ciertas formas de realización, R^5 es alifático de C_{1-20} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^5 es arilo de 6 a 14 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, R^5 es alifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, R^5 es alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, R^5 es fenilo opcionalmente sustituido.

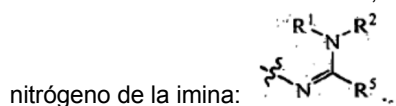
- 5 En algunas formas de realización, uno o más grupos R^1 o R^2 se toman junto con R^5 y los átomos intermedios para formar un anillo opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^1 y R^5 se toman juntos para formar un anillo de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^2 y R^5 se toman juntos para formar un anillo de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos adicionales. En algunas formas de realización, R^1 , R^2 y R^5 se toman juntos para formar un sistema de anillos fusionado opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización tales anillo formados por combinaciones de cualquiera de R^1 , R^2 y R^5 son parcialmente insaturados o son aromáticos.



- 10 En ciertas formas de realización, un grupo funcional activador en un amidina N-unida: . En ciertas formas de realización los grupos amidina N-unidos se seleccionan del grupo que consiste en:

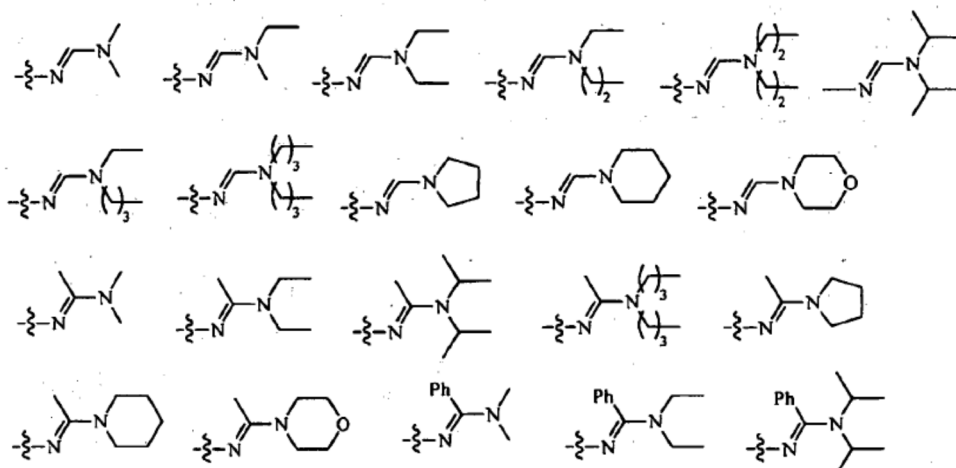


- 15 En ciertas formas de realización, los grupos funcionales activadores son fracciones amidina unidas a través del

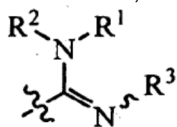


En ciertas formas de realización, los grupos funcionales activadores amidina unidos por imina se seleccionan del grupo que consiste en:

20



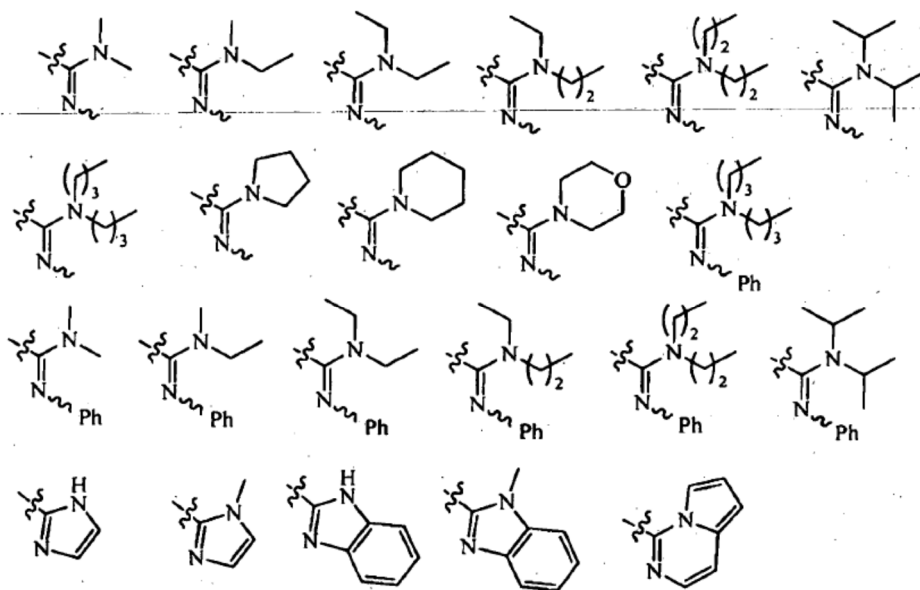
En ciertas formas de realización, los grupos funcionales activadores son fracciones amidina unidas a través de un



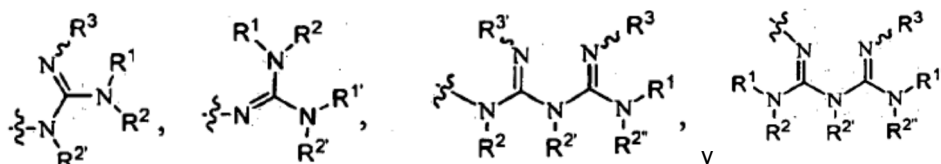
átomo de carbono:

. En ciertas formas de realización, los grupos activadores amidina unidos por

5 carbono se seleccionan del grupo que consiste en:



En algunas formas de realización, un grupo funcional activador es un grupo guanidina o bis-guanidina:



donde cada aparición de R^1 , R^1 , R^2 , R^2 , $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es independientemente hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-20} ; heteroalifático de C_{1-20} ; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7-14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo de 6 a 12 miembros policíclico saturado o parcialmente insaturado que

tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; en donde cualesquiera dos o más grupos R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ se pueden tomar junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que contienen uno o más heteroátomos adicionales;

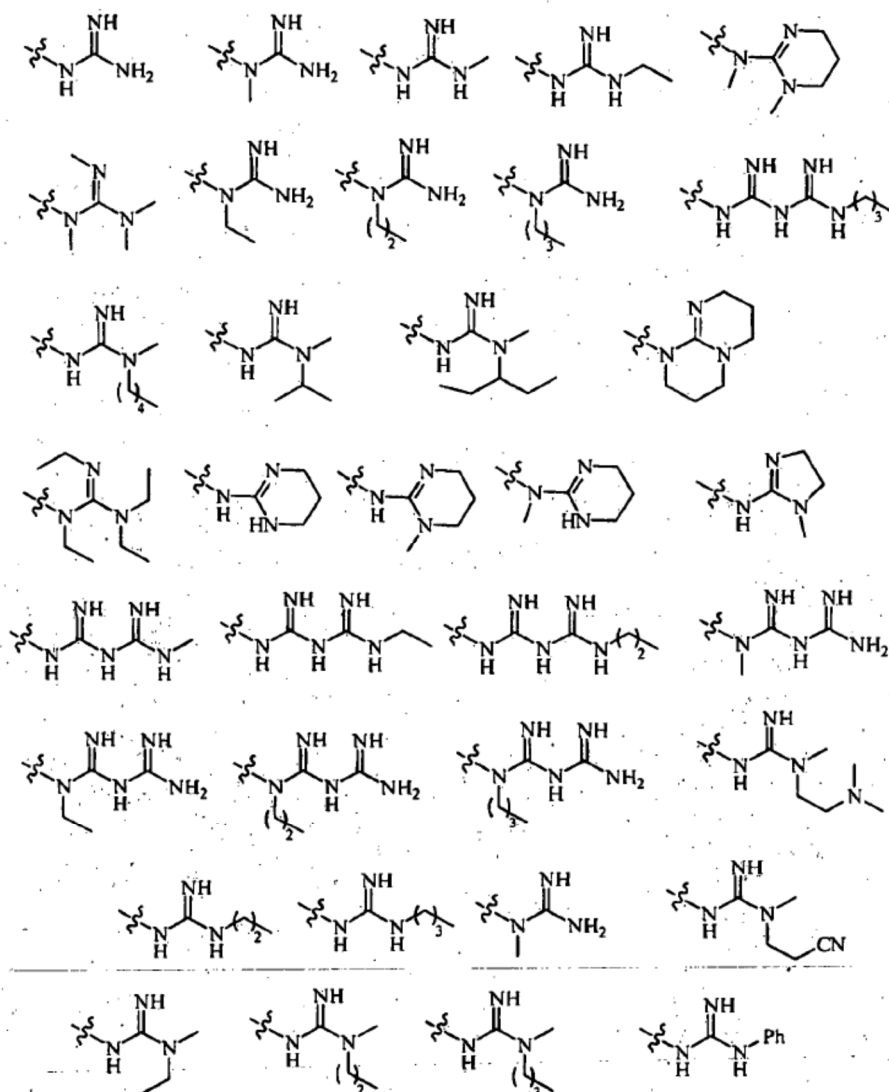
En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es hidrógeno. En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-20} ; heteroalifático de C_{1-20} ; heterociclo de 3 a 7 miembros, fenilo, y arilo de 8 a 10 miembros. En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7-14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo de 6 a 12 miembros policíclico saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre. En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es independientemente hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-20} ; fenilo, y arilo de 8 a 10 miembros. En ciertas formas de realización, cada aparición de R^1 y R^2 es independientemente un hidrógeno opcionalmente y un alifático de C_{1-8} opcionalmente sustituido, fenilo, o grupo arilo de 8 a 10 miembros. En algunas formas de realización, cada aparición de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es independientemente hidrógeno o un grupo alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, cada aparición de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es independientemente hidrógeno o un grupo alifático de C_{1-4} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, cada aparición de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es independientemente un alifático de C_{1-20} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ son cada uno independientemente un alifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ son cada uno independientemente un alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, una o más apariciones de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es independientemente un heteroalifático de C_{1-20} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, una o más apariciones de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es independientemente hidrógeno o un fenilo opcionalmente sustituido o arilo de 8 a 10 miembros. En algunas formas de realización, una o más apariciones de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es independientemente hidrógeno o un heteroarilo de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido.

En algunas formas de realización, R^1 es alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, $R^{1'}$ es alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, R^2 es alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, $R^{2'}$ es alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, $R^{2''}$ es alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, R^3 es alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, $R^{3'}$ es alifático de C_{1-6} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, cada aparición de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es independientemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo o bencilo. En ciertas formas de realización, R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ son cada uno metilo o etilo. En algunas formas de realización, uno o más de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ es perfluoro.

En algunas formas de realización, cualesquiera dos o más grupos R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ se toman junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos.

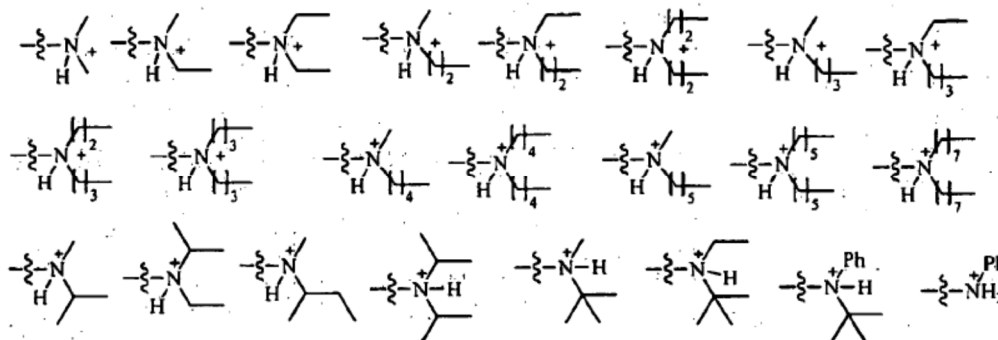
En ciertas formas de realización, R^1 y R^2 se toman junto con los átomos intermedios para formar un anillo opcionalmente sustituido que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos adicionales. En algunas formas de realización R^2 y $R^{2'}$ se toman junto con los átomos intermedios para formar un anillo opcionalmente sustituido que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos adicionales. En ciertas formas de realización, R^1 y R^3 se toman junto con los átomos intermedios para formar un anillo opcionalmente sustituido que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos adicionales. En algunas formas de realización, $[R^2$ y $R^{2'}]$ y $[R^1$ y $R^3]$ se toman junto con los átomos intermedios para formar un anillo opcionalmente sustituido que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos adicionales. En algunas formas de realización, tres o más grupos R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 y $R^{3'}$ se toman junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos. En ciertas formas de realización, los grupos R^1 y R^2 se toman juntos para formar un anillo de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, tres o más grupos R^1 y/o R^2 se toman juntos para formar un sistema de anillos fusionados opcionalmente sustituido.

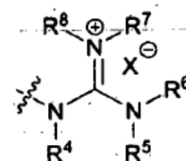
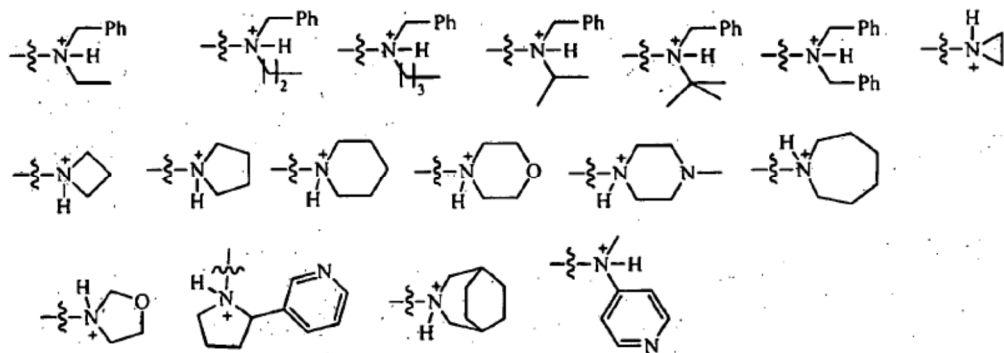
En ciertas formas de realización donde un grupo funcional activador es una fracción guanidina o bis-guanidina, se elige del grupo que consiste en:



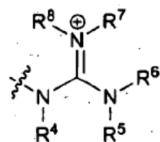
I.b. Grupos activadores catiónicos

- 5 En algunas formas de realización, uno o más grupos funcionales anclados en los complejos metálicos proporcionados son fracciones catiónicas incluyen fracciones catiónicas. En algunas formas de realización, tales fracciones incluyen una o más de las estructuras como se muestran en la reivindicación 1.

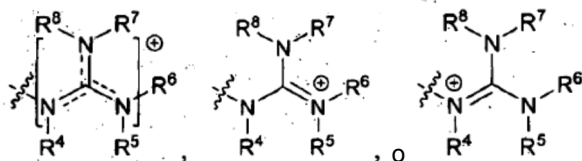




En ciertas formas de realización, un grupo funcional activador es un grupo guanidinio: . En algunas formas de realización, cada uno de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es hidrógeno. En algunas formas de realización, cada aparición de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente hidrógeno o alifático de C_{1-20} . En algunas formas de realización, cada aparición de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente hidrógeno o alifático de C_{1-12} . En algunas formas de realización, cada aparición de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente hidrógeno o heteroalifático de C_{1-20} . En algunas formas de realización, cada aparición de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente hidrógeno o fenilo. En algunas formas de realización, cada aparición de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente hidrógeno o arilo de 8 a 10 miembros. En algunas formas de realización, cada aparición de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente hidrógeno o heteroarilo de 5 a 10 miembros. En algunas formas de realización, cada aparición de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente hidrógeno o heterocíclico de 3 a 7 miembros. En algunas formas de realización, uno o más de R^4 , R^5 , R^6 y R^7 es alifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, cualquiera de (R^4 y R^5), (R^5 y R^6), (R^6 y R^7), (R^7 y R^8), y (R^4 y R^7) se pueden tomar junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización, (R^4 y R^5) y (R^6 y R^7) se toman juntos para formar anillos.

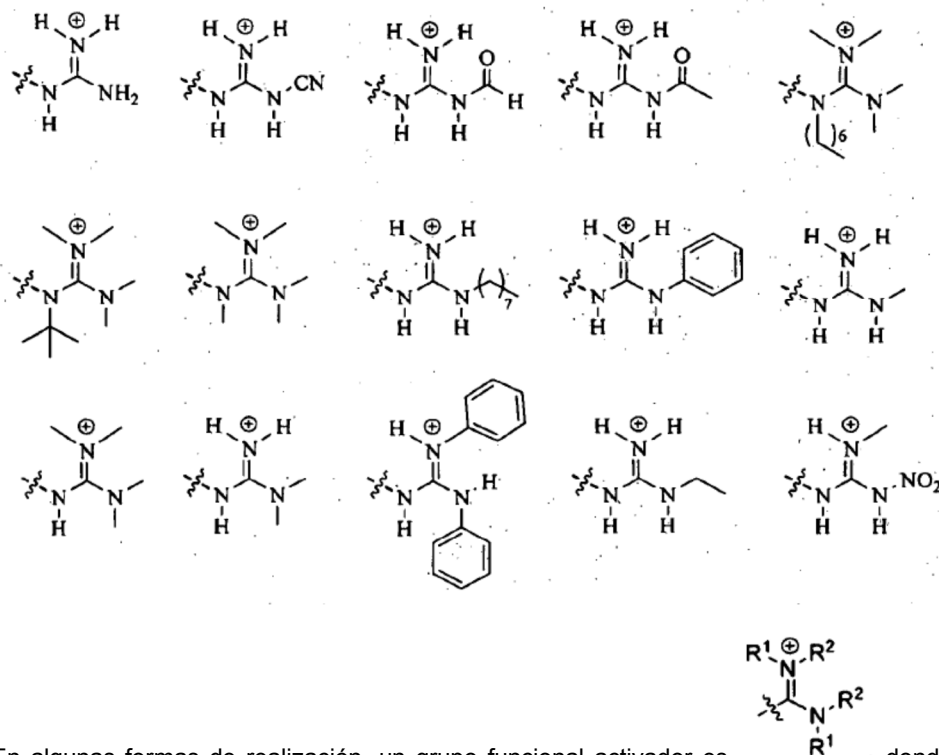


Se apreciará que cuando un catión guanidinio se representa como , se contemplan todas de tales formas y están abarcadas por la presente divulgación. Por ejemplo, tales grupos se pueden representar también



como , , o .

En formas de realización específicas, un grupo funcional activador guanidinio se selecciona del grupo que consiste en:



En algunas formas de realización, un grupo funcional activador es definido anteriormente.

5

En ciertas formas de realización, R^1 y R^2 son cada uno independientemente un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-20} ; heteroalifático de C_{1-20} ; fenilo; y arilo de 8-10 miembros. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 son cada uno independientemente un heterocíclico de 4-7 miembros opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 se pueden tomar junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos seleccionados del grupo que consiste en: carbociclo de C_8-C_{14} opcionalmente sustituido, heterociclo de C_3-C_{14} opcionalmente sustituido, arilo de C_6-C_{10} opcionalmente sustituido, y heteroarilo de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^1 y R^2 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, o bencilo. En algunas formas de realización cada aparición de R^1 y R^2 es independientemente perfluoro. En algunas formas de realización cada aparición de R^1 y R^2 es independientemente $-CF_2CF_3$.

10

15

En ciertas formas de realización, X es cualquier anión. En ciertas formas de realización, X es un nucleófilo. En algunas formas de realización, X es un nucleófilo capaz de abrir el anillo de un epóxido. En ciertas formas de realización, X está ausente. En ciertas formas de realización, X es un ligando nucleófilo. Los ligandos nucleófilos ejemplares incluyen, pero no están limitados a, $-OR^x$, $-SR^x$, $-O(C=O)R^x$, $-O(C=O)OR^x$, $-O(C=O)N(R^x)_2$, $-N(R^x)(C=O)R^x$, $-NC$, $-CN$, halo (por ejemplo, $-Br$, $-I$, $-Cl$), $-N_3$, $-O(SO_2)R^x$ y $-OPR^x_3$, en donde cada R^x se selecciona, independientemente, de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

20

En ciertas formas de realización, X es $-O(C=O)R^x$, en donde R^x se selecciona de alifático opcionalmente sustituido, alifático fluorado, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, arilo fluorado, y heteroarilo opcionalmente sustituido.

25

Por ejemplo, en ciertas formas de realización, X es $-O(C=O)R^x$, en donde R^x es alifático opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, X es $-O(C=O)R^x$, en donde R^x es alquilo opcionalmente sustituido y fluoroalquilo. En ciertas formas de realización X es $-O(C=O)CH_3$ o $-O(C=O)CF_3$.

30

Además, en ciertas formas de realización, X es $-O(C=O)R^x$, en donde R^x es arilo opcionalmente sustituido, fluoroarilo o heteroarilo. En ciertas formas de realización, X es $-O(C=O)R^x$, en donde R^x es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, X es $-O(C=O)R^x$, en donde R^x es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, X es $-O(C=O)C_6H_5$ o $-O(C=O)C_6F_5$.

35

En ciertas formas de realización, X es $-OR^x$, en donde R^x se selecciona de alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, y heteroarilo opcionalmente sustituido.

40

Por ejemplo, en ciertas formas de realización, X es $-OR^x$, en donde R^x es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, X es $-OR^x$, en donde R^x es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, X es $-OC_6H_5$ o $-OC_6H_2(2,4-NO_2)$.

- 5 En ciertas formas de realización, X es halo. En ciertas formas de realización, X es -Br. En ciertas formas de realización, X es -Cl. En ciertas formas de realización, X es -I.

En ciertas formas de realización, X es $-O(SO_2)R^x$. En ciertas formas de realización X es -OTs. En ciertas formas de realización X es $-OSO_2Me$. En ciertas formas de realización X es $-OSO_2CF_3$. En algunas formas de realización, X es un anión 2,4-dinitrofenolato.

II. Fracciones enlazadoras

15 Como se ha descrito anteriormente, cada fracción activadora $\text{---}(Z)_m$ comprende un enlazador " --- " acoplado a al menos un grupo funcional activador Z como se ha descrito anteriormente, indicando m el número de grupos funcionales activadores presentes en una única fracción enlazadora.

20 Como se ha indicado anteriormente puede haber una o más fracciones activadoras $\text{---}(Z)_m$ ancladas a un complejo metálico determinado, de forma similar, cada fracción activadora misma puede contener más de un grupo funcional activador Z. En ciertas formas de realización, cada fracción activadora contiene solo un grupo funcional activador (es decir, $m = 1$). En algunas formas de realización, cada fracción activadora contiene más de un grupo funcional activador (es decir, $m > 1$). En ciertas formas de realización, una fracción activadora contiene dos grupos funcionales activadores (es decir, $m = 2$). En ciertas formas de realización, una fracción activadora contiene tres grupos funcionales activadores (es decir, $m = 3$). En ciertas formas de realización, una fracción activadora contiene cuatro grupos funcionales activadores (es decir, $m = 4$). En ciertas formas de realización donde más de un grupo funcional activador está presente en una fracción activadora, son todos el mismo grupo funcional. En algunas formas de realización donde más de un grupo funcional activador está presente en una fracción activadora, dos o más de los grupos funcionales activadores son diferentes.

30 En ciertas formas de realización, cada fracción enlazadora --- contiene 1-30 átomos incluyendo al menos un átomo de carbono, y opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S, Si, B y P.

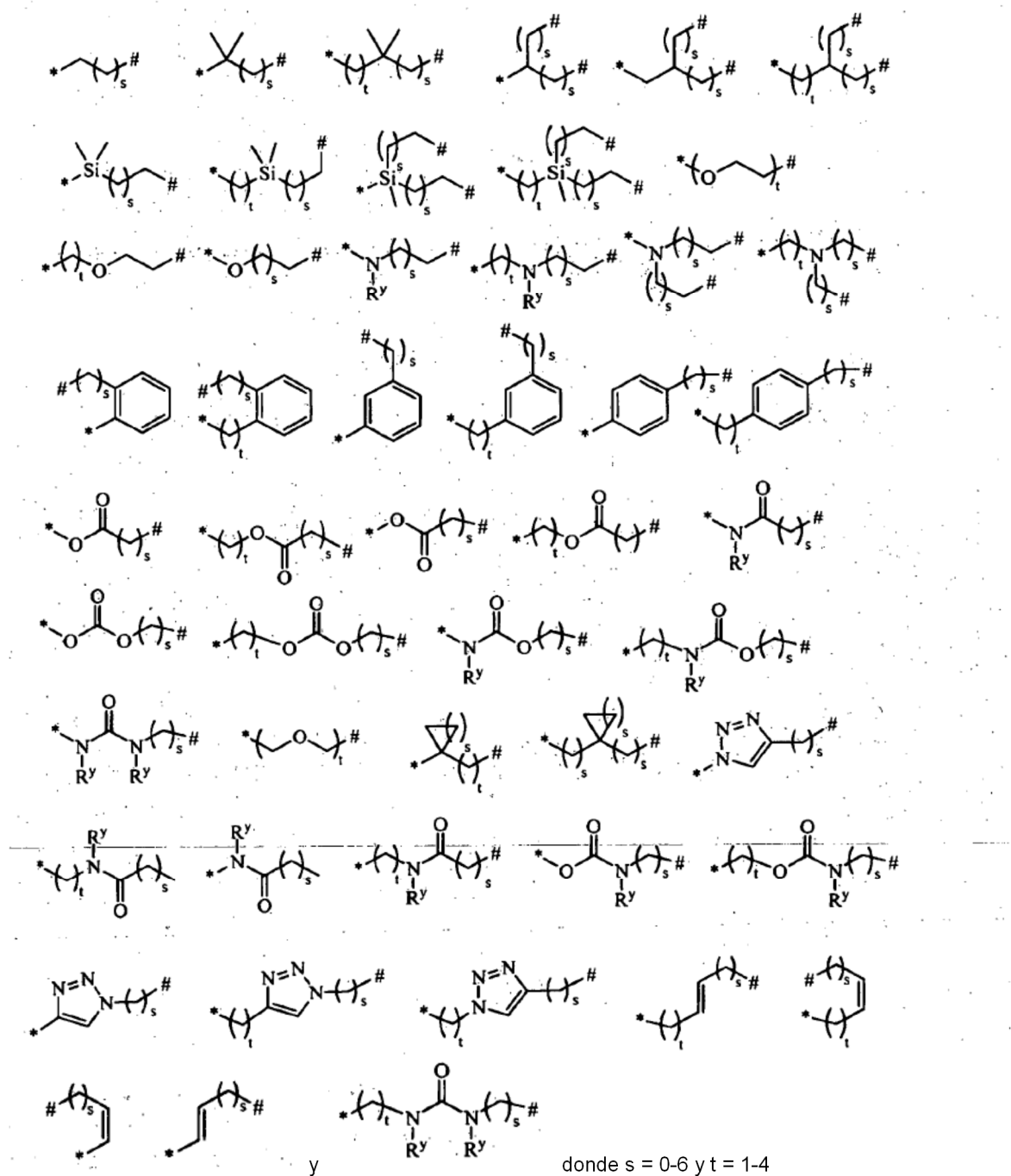
35 En ciertas formas de realización, el enlazador es un grupo alifático de C_{2-30} opcionalmente sustituido en donde una o más unidades metileno están opcional e independientemente sustituidas por $-NR^y$ -, $-N(R^y)C(O)$ -, $-C(O)N(R^y)$ -, $-O$ -, $-C(O)$ -, $-OC(O)$ -, $-C(O)O$ -, $-S$ -, $-SO$ -, $-SO_2$ -, $-C(=S)$ -, $-C(=NR^y)$ - o $-N=N$ -, donde cada aparición de R^y es independientemente $-H$ o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-6} , heterocíclico de 3 a 7 miembros, fenilo, y arilo de 8 a 10 miembros. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_4-C_{12} sustituida con una o más fracciones seleccionadas del grupo que consiste en halógeno, $-NO_2$ -, $-CN$ -, $-SR^y$ -, $-S(O)R^y$ -, $-S(O_2)R^y$ -, $-NR^yC(O)R^y$ -, $-OC(O)R^y$ -, $-CO_2R^y$ -, $-NCO$ -, $-N_3$ -, $-OR^y$ -, $-OC(O)N(R^y)_2$ -, $-N(R^y)_2$ -, $-NR^yC(O)R^y$ -, y $-NR^yC(O)OR^y$ -, donde R^y es $-H$ o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-6} , heterocíclico de 3 a 7 miembros, fenilo y arilo de 8 a 10 miembros.

45 En ciertas formas de realización, la fracción enlazadora es un grupo alifático de C_3-C_{30} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, un enlazador es un grupo alifático de C_{4-24} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_4-C_{20} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_4-C_{12} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, un enlazador es un grupo alifático de C_{4-10} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, un enlazador es un grupo alifático de C_{4-8} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_4-C_6 opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_6-C_{12} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_8 opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_7 opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_6 opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_5 opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_4 opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alifático de C_3 opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización, un grupo alifático en la fracción enlazadora es una cadena de alquilo lineal opcionalmente sustituida. En ciertas formas de realización, el grupo alifático es una cadena de alquilo ramificada opcionalmente sustituida. En algunas formas de realización, una fracción enlazadora es un grupo alquilo de C_4 a C_{20} que tiene un o más grupos metileno sustituidos por $-C(R^aR^b)$ - donde R^a y R^b son cada uno, independientemente, grupos alquilo de C_1-C_4 . En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora consiste en un grupo alifático que tiene de 4 a 30 carbonos incluyendo uno o más átomos de carbono sustituidos con gem-dimetilo.

En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora incluye uno o más elementos cíclicos opcionalmente sustituidos seleccionados del grupo que consiste en carbocíclico saturado o parcialmente saturado, arilo, heterocíclico o heteroarilo saturado o parcialmente saturado. En ciertas formas de realización, una fracción enlazadora consiste en el elemento cíclico sustituido, en algunas formas de realización el elemento cíclico es parte de un enlazador con uno o más heteroátomos no de anillo o grupos alifáticos opcionalmente sustituidos que comprenden otras partes de la fracción enlazadora.

En algunas formas de realización, una fracción enlazadora es de la suficiente longitud para permitir que uno o más grupos funcionales activadores se coloquen cerca de un átomo de metal de un complejo metálico. En ciertas formas de realización, se desarrollan restricciones estructurales en una fracción enlazadora para controlar la disposición y orientación de uno o más grupos funcionales activadores cerca de un centro metálico de un complejo metálico. En ciertas formas de realización tales restricciones estructurales se seleccionan del grupo que consiste en fracciones cíclicas, fracciones bicíclicas, fracciones cíclicas en puente y fracciones tricíclicas. En algunas formas de realización, tales restricciones estructurales son el resultado de interacciones estéricas acíclicas. En ciertas formas de realización tales restricciones estructurales se seleccionan del grupo que consiste en dobles enlaces *cis*, dobles enlaces *trans*, alenos *cis*, alenos *trans*, y triples enlaces. En algunas formas de realización, tales restricciones estructurales se seleccionan del grupo que consiste en carbonos sustituidos incluyendo grupos disustituidos geminalmente tal como anillos espirocíclicos, grupos gem dimetilo, grupos gem dietilo y grupos gem difenilo. En ciertas formas de realización tales restricciones estructurales se seleccionan del grupo que consiste en grupos funcionales que contienen heteroátomos tal como sulfóxidos, amidas y oximas.

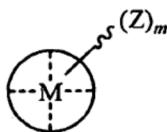
En ciertas formas de realización, las fracciones enlazadoras se seleccionan del grupo que consiste en:



5 activador.

10 En algunas formas de realización t es 1. En algunas formas de realización t es 2. En algunas formas de realización t es 3. En algunas formas de realización t es 4.

15 Como se ha indicado anteriormente, la presente invención abarca complejos metálicos que incluyen un átomo de metal, dicho átomo de metal es Co, coordinado con un ligando multidentado y al menos una fracción activadora anclada a un ligando multidentado. En ciertas formas de realización, dichos complejos metálicos tienen la estructura:



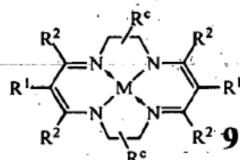
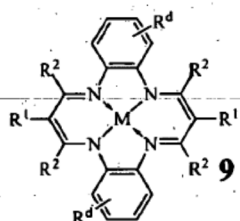
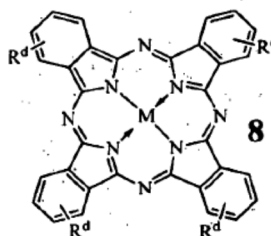
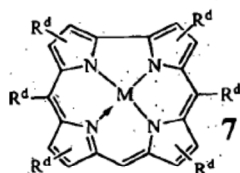
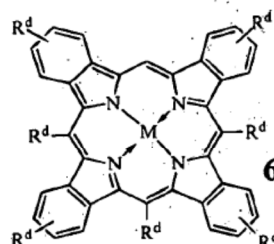
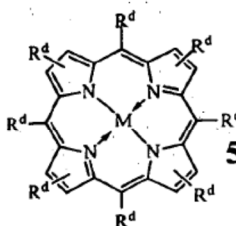
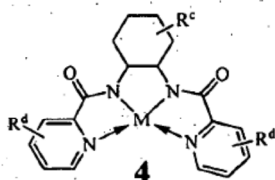
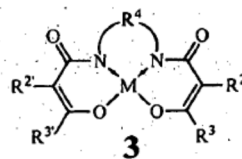
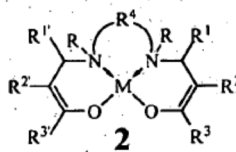
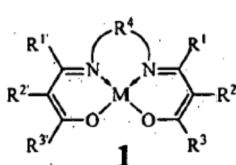
donde  representa un átomo de metal, que es Co, coordinado a un ligando multidentado.

En ciertas formas de realización, el metal cobalto tiene un estado de oxidación de 3+ (es decir, Co(III)). En algunas formas de realización, el metal cobalto tiene un estado de oxidación de 2+.

III.b. Ligandos

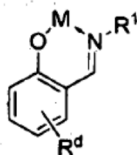
En algunas formas de realización, un complejo metálico  comprende un átomo de metal coordinado a un único ligando tetradentado y en algunas formas de realización, el complejo metálico comprende un quelato que contiene una pluralidad de ligandos individuales. En ciertas formas de realización, un complejo metálico contiene dos ligandos bidentados. En algunas formas de realización, un complejo metálico contiene un ligando tridentado.

En varias formas de realización, los ligandos tetradentados adecuados para los complejos metálicos de la presente invención pueden incluir, pero no están limitados a: derivados salen **1**, derivados de ligandos salen **2**, derivados bis-2-hidroxibenzamido **3**, derivados del ligando de Trost **4**, derivados de porfirina **5**, derivados de ligandos de tetrabenzoporfirina **6**, derivados de ligandos de corrol **7**, derivados de ftalocianinato **8**, y derivados de dibenzotetrametilтетрааза[14]анулено (tmaa) **9** y **9'**.



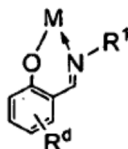
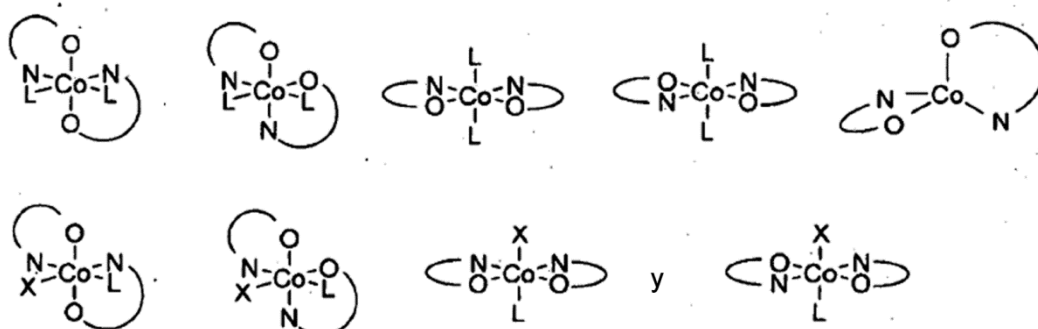
El ligando 1 es según la invención, los ligandos 2 a 9' son ilustrativos.

- 5 En algunas formas de realización, un ligando multidentado metálico coordinado con un complejo metálico puede comprender una pluralidad de ligandos distintos. En algunas formas de realización, los complejos metálicos incluyen dos ligandos bidentados. En ciertas formas de realización, tales ligandos bidentados pueden tener la estructura



- 10 donde R^d y R^1 son como se ha definido anteriormente. Los complejos metálicos que tienen dos de tales ligandos pueden adoptar una de varias geometrías, y la presente divulgación abarca tales variaciones.

- 15 En ciertas formas de realización, los complejos metálicos que incluyen dos ligandos bidentados pueden tener estructuras seleccionadas del grupo que consiste en:

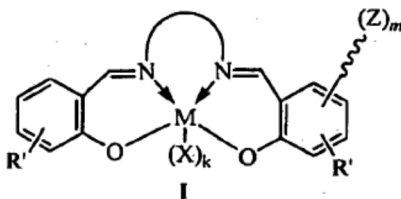


donde cada $\text{N} \quad \text{O}$ representa un ligando:

- 20 En formas de realización preferidas, un ligando tetradentado es un ligando cobalto salen.

- 25 En ciertas formas de realización, al menos una fracción activadora está anclada a un átomo de carbono de un anillo fenilo de las partes derivadas de salicilaldehído de un ligando salen. En ciertas formas de realización, al menos una fracción activadora está anclada a un átomo de carbono de un ligando de porfirina. En ciertas formas de realización, al menos una fracción activadora está anclada a un átomo de carbono de pirrol de un ligando de porfirina. En ciertas formas de realización, al menos una fracción activadora está anclada a un átomo de carbono que forma el puente entre los anillos de pirrol de un ligando de porfirina.

- 30 En ciertas formas de realización, al menos una fracción activadora está anclada a uno o más átomos de carbono de solo un anillo fenilo de las partes derivadas de salicilaldehído de un ligando salen, como se muestra en la fórmula I:



- 35 en donde:

M es un átomo de metal que es Co;

X es un nucleófilo capaz de abrir el anillo de un epóxido,

k es un número entero de 0-2 inclusive;

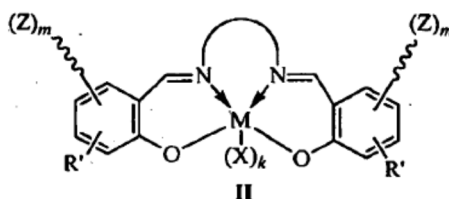
R' representa uno o más sustituyentes opcionalmente presentes en los anillos fenilo y cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en: halógeno, -NO₂, -CN, -SR^y, -S(O)R^y, -S(O₂)R^y, -NR^yC(O)R^y, -OC(O)R^y, -CO₂R^y, -NCO, -N₃, -OR^z, -OC(O)N(R^y)₂, -N(R^y)₂, -NR^yC(O)R^y, -NR^yC(O)OR^y; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C₁₋₂₀; heteroalifático de C₁₋₂₀; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre, donde dos o más grupos R' adyacentes se pueden tomar juntos para formar un anillo de 5 a 12 miembros opcionalmente sustituido saturado, parcialmente insaturado o aromático que contiene de 0 a 4 heteroátomos;

R^y es -H, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C₁₋₆, heterocíclico de 3 a 7 miembros, fenilo, y arilo de 8 a 10 miembros;

 representa una fracción opcionalmente sustituida que une los dos átomos de nitrógeno de la parte diamina del ligando salen, donde  se selecciona del grupo que consiste en fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre, o un grupo alifático de C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, en donde una o más de las unidades metileno están opcionalmente e independientemente sustituidas por -NR^y, -C(O)N(R^y)-, -OC(O)N(R^y)-, -N(R^y)C(O)O-, -OC(O)O-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -C(=S)-, -C(=NR^y)-, -C(=NOR^y)-, o N=N-;

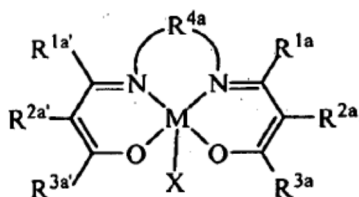
 (Z)_m representa una o más fracciones activadoras, donde “” es un enlazador covalente que contiene uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en C, O, N, S y Si; Z es un grupo funcional activador y m es un número entero de 1 a 4 que indica el número de grupos funcionales activadores individuales presentes en cada fracción activadora.

En ciertas formas de realización, ambas partes derivadas de salicilaldehído de un ligando salen tienen una o más fracciones activadoras:



en donde M, X, k, R',  y  (Z)_m son como se han definido anteriormente.

En algunas formas de realización, los complejos metálicos proporcionados comprenden una fracción  que tiene la estructura:



en donde:

M es un átomo de metal que es Co,

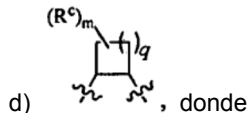
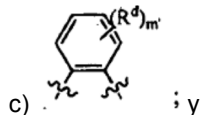
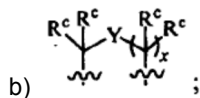
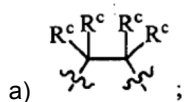
R^{1a} , $R^{1a'}$, R^{2a} , $R^{2a'}$, R^{3a} y $R^{3a'}$ son independientemente un grupo $\text{---}(Z)_m$, hidrógeno, halógeno, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂, -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C₁₋₂₀; heteroalifático de C₁₋₂₀; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre;

cada R es independientemente hidrógeno, un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en acilo; carbamoilo; arilalquilo; fenilo, arilo de 8 a 10 miembros; alifático de C₁₋₁₂; heteroalifático de C₁₋₁₂; heteroarilo de 5 a 10 miembros; heterocíclico de 4 a 7 miembros, un grupo protector de oxígeno, y un grupo protector de nitrógeno; o:

dos R en el mismo átomo de nitrógeno se toman junto con el nitrógeno para formar un anillo heterocídico de 3 a 7 miembros;

en donde cualquiera de [$R^{2a'}$ y $R^{3a'}$], [R^{2a} y R^{3a}], [R^{1a} y R^{2a}] y [$R^{1a'}$ y $R^{2a'}$] se pueden opcionalmente tomar junto con los átomos de carbono a los que están unidos para formar uno o más anillos que pueden a su vez estar sustituidos con uno o más grupos R^{20a} ; y

R^{4a} se selecciona del grupo que consiste en:



R^c en cada aparición es independientemente un grupo $\text{---}(Z)_m$, hidrógeno, halógeno, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂, -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C₁₋₂₀; heteroalifático de C₁₋₂₀; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5

heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre;

donde:

5 dos o más grupos R^c se pueden tomar junto con los átomos de carbono a que están unidos y cualquier átomo intermedio para formar uno o más anillo;

10 cuando dos grupos R^c están unidos al mismo átomo de carbono, se pueden tomar juntos con el átomo de carbono al que están unidos para formar una fracción seleccionada del grupo que consiste en: un anillo espirocíclico de 3 a 8 miembros; un carbonilo, una oxima, una hidrazona, una imina;

X es un nucleófilo capaz de abrir el anillo de un epóxido;

15 Y es un enlazador divalente seleccionado del grupo que consiste en $-NR-$, $-N(R)C(O)-$, $-C(O)NR-$, $-O-$, $-C(O)-$, $-OC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-C(=S)-$, $-C(=NR)-$ o $N=N-$; un poliéter; un carbociclo de C_3 a C_8 sustituido o sin sustituir; y un heterociclo de C_1 a C_8 sustituido o sin sustituir;

m' es 0 o un número entero de 1 a 4, inclusive;

20 q es 0 o un número entero de 1 a 4, inclusive; y

x es 0, 1 o 2.

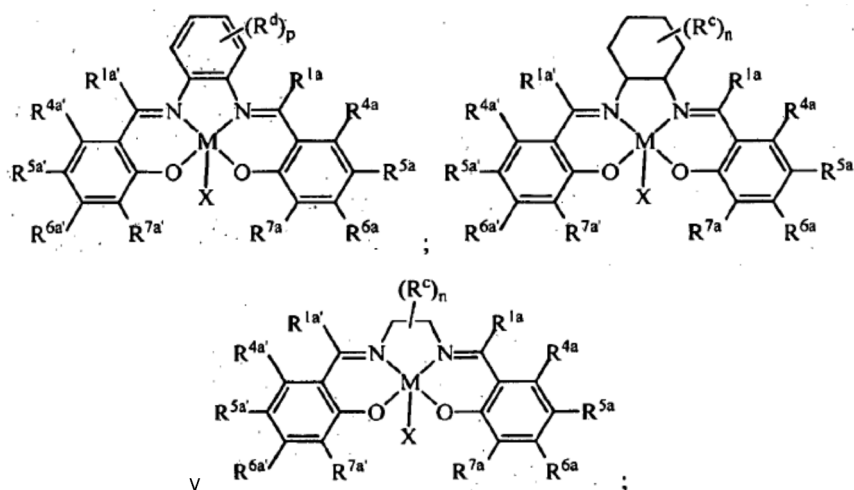
25 En algunas formas de realización, al menos uno de $[R^{2a}$ y $R^{3a}]$ y $[R^{2a'}$ y $R^{3a'}]$ se toman juntos para formar un anillo. En algunas formas de realización tanto $[R^{2a}$ y $R^{3a}]$ como $[R^{2a'}$ y $R^{3a'}]$ se toman juntos para formar anillos. En algunas formas de realización, los anillos formados por $[R^{2a}$ y $R^{3a}]$ y $[R^{2a'}$ y $R^{3a'}]$ son anillos de fenilo sustituidos.

30 En ciertas formas de realización, uno o más de R^{1a} , $R^{1a'}$, R^{2a} , $R^{2a'}$, R^{3a} y $R^{3a'}$ son independientemente un grupo $\text{---}(Z)_m$.

Según la presente invención, se proporcionan complejos metálicos, en donde una fracción



tiene una estructura seleccionada del grupo que consiste en:



en donde:

40 M es un átomo de metal que es Co,

R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} y $R^{7a'}$ son cada uno independientemente un grupo $\text{---}(Z)_m$, hidrógeno, halógeno, $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, $-CN$, $-NO_2$, $-SO_2R$, $-SOR$, $-SO_2NR_2$, $-CNO$, $-NRSO_2R$, $-NCO$, $-N_3$, $-SiR_3$; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C_{1-20} ; heteroalifático de C_{1-20} ; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de

3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre;

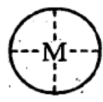
en donde $[R^{1a}$ y $R^{4a}]$, $[R^{1a'}$ y $R^{4a'}]$ y cualesquiera dos grupos R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} y $R^{7a'}$ adyacentes se pueden tomar junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos;

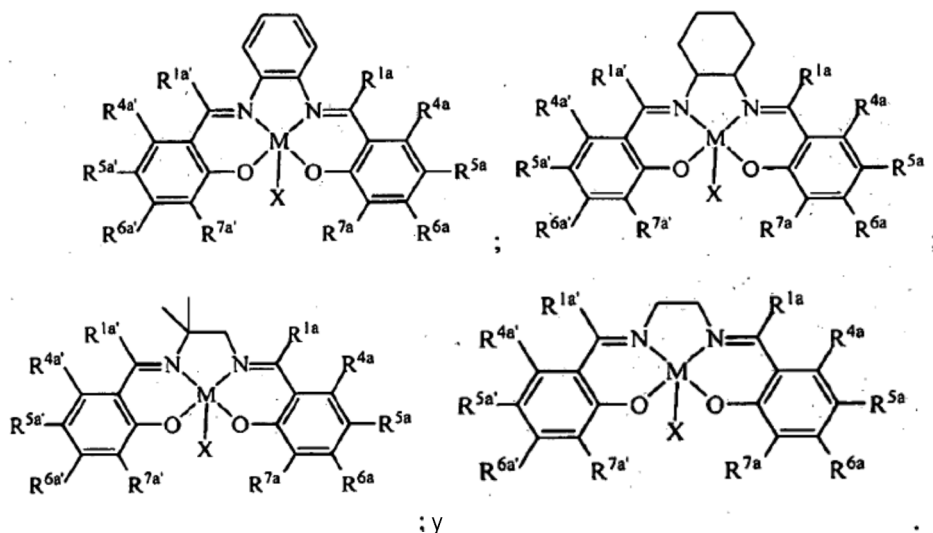
n es 0 o un número entero de 1 a 8, inclusive; y

p es 0 o un número entero de 1 a 4, inclusive.

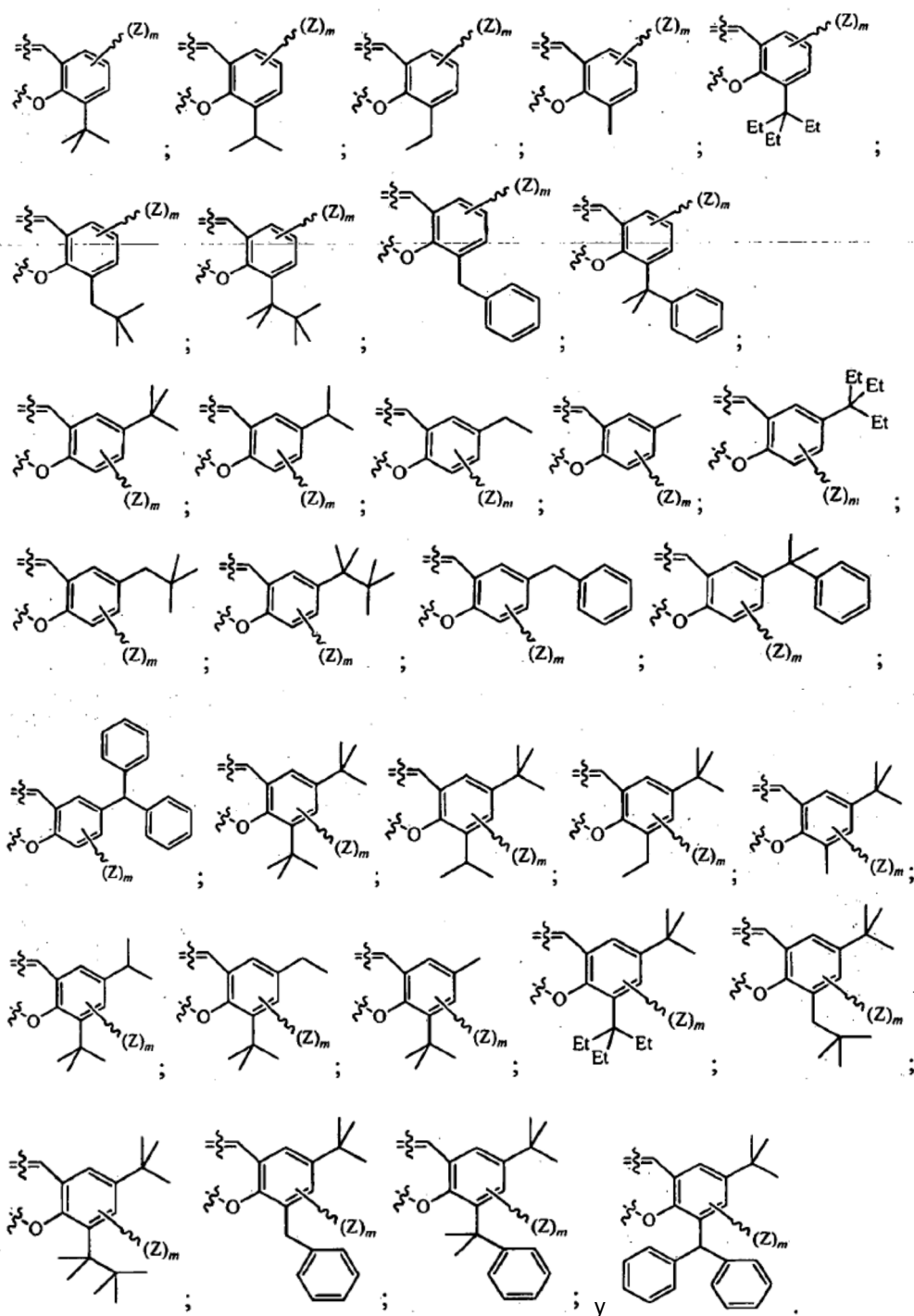
En algunas formas de realización M es Co.

En algunas formas de realización, R^{1a} , $R^{1a'}$, R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{6a} y $R^{6a'}$ son cada uno -H. En algunas formas de realización, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{7a} y $R^{7a'}$ son cada uno alifático de C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} y $R^{7a'}$ cada uno se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: -H, -SiR₃; metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, isoamilo, t-amilo, thexilo y tritilo. En algunas formas de realización, R^{1a} , $R^{1a'}$, R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{6a} y $R^{6a'}$ son cada uno -H. En algunas formas de realización, R^{7a} se selecciona del grupo que consiste en: -H; metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, isoamilo, t-amilo, thexilo y tritilo. En algunas formas de realización R^{5a} y $R^{5a'}$ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -H; metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, isoamilo, t-amilo, thexilo y tritilo. En ciertas formas de realización, uno o más de R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{7a} y $R^{7a'}$ es un grupo $\text{---} (Z)_m$. En algunas formas de realización R^{5a} y $R^{5a'}$ son un grupo $\text{---} (Z)_m$.

En ciertas formas de realización de complejos metálicos proporcionados, una fracción  tiene una estructura seleccionada del grupo que consiste en:

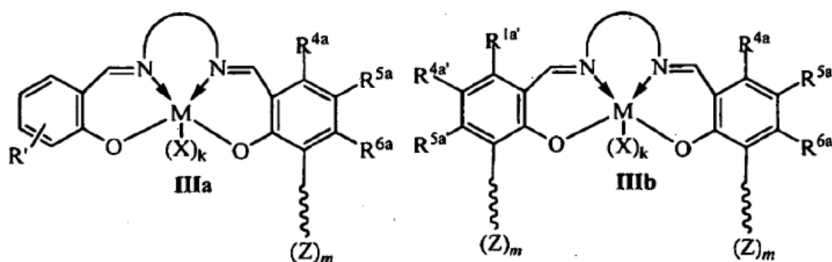


En ciertas formas de realización de complejos que tienen fórmulas descritas anteriormente, al menos uno de los anillos de fenilo que comprende una parte derivada de salicilaldehído de un catalizador se selecciona independientemente del grupo que consiste en:



5 donde $\sim (Z)_m$ representa una o más fracciones activadoras independientemente definidas que pueden estar unidas a una cualquiera o más posiciones sin sustituir de un anillo de fenilo derivado de salicilaldehído.

10 En ciertas formas de realización, hay una fracción activadora anclada a la posición orto a un sustituyente oxígeno unido a metal de uno o ambos de los anillos de fenilo derivados de salicilaldehído de un ligando salen como en las fórmulas IIIa y IIIb:



en donde:

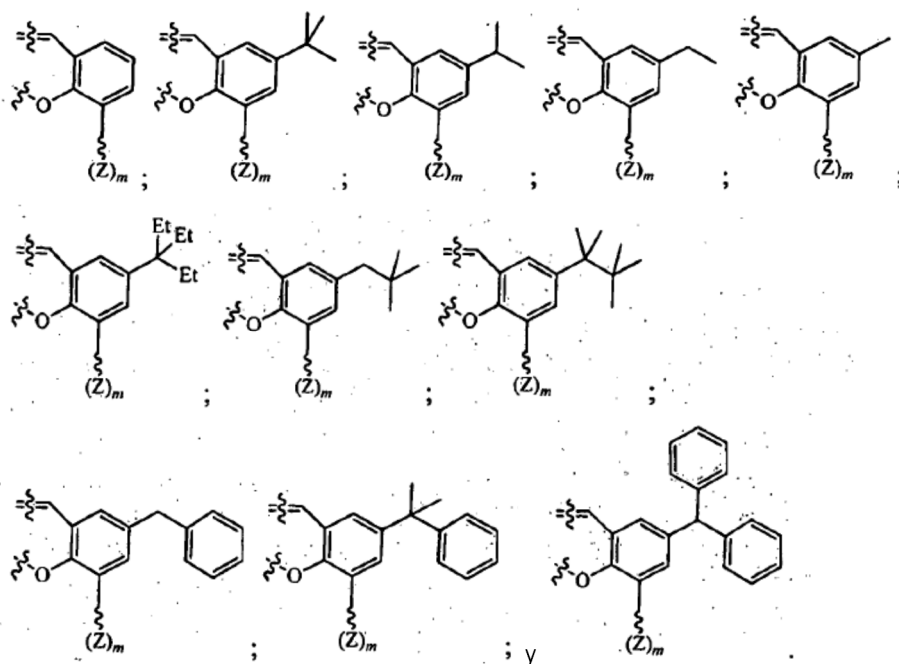
M, X, k, R', , y  (Z)_m son como se ha definido anteriormente, y

R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{6a} y R^{6a'} son cada uno independientemente un grupo  (Z)_m, hidrógeno, halógeno, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂, -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C₁₋₂₀; heteroalifático de C₁₋₂₀; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre;

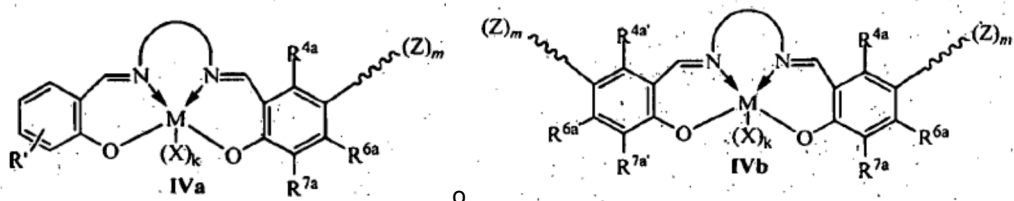
en donde cualesquiera dos grupos R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{6a} y R^{6a'} adyacentes se pueden tomar junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos.

En ciertas formas de realización de compuestos que tienen fórmulas IIIa o IIIb, R^{4a}, R^{4a'}, R^{6a} y R^{6a'} son cada uno hidrógeno, y R^{5a} y R^{5a'} son, independientemente, alifático de C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido.

En ciertas formas de realización de complejos IIIa y IIIb, al menos uno de los anillos fenilo que comprende una parte derivada de salicilaldehído de un catalizador se selecciona independientemente del grupo que consiste en:



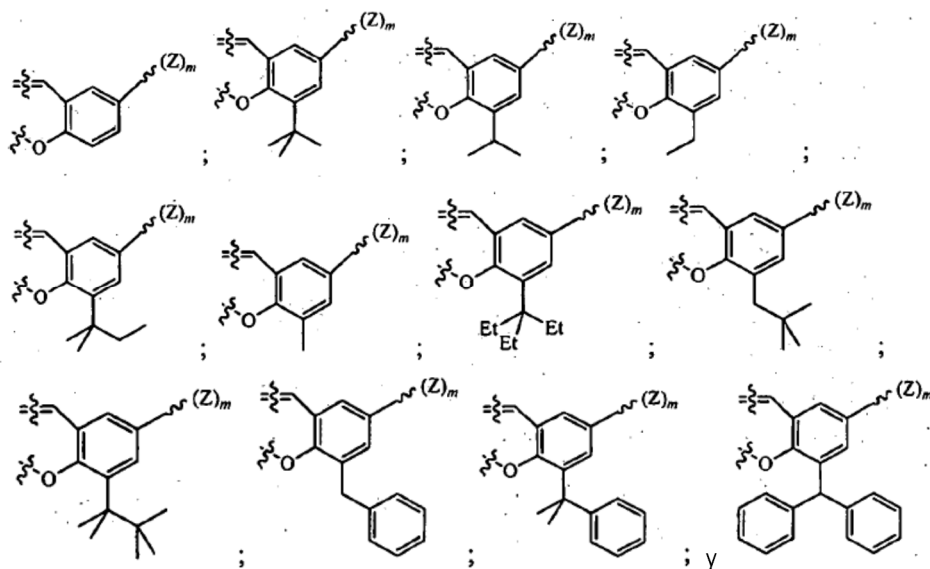
En ciertas formas de realización, hay una fracción activadora anclada a la posición para respecto al oxígeno fenólico de uno o ambos anillos de fenilo derivados de salicilaldehído del ligando salen como en las estructuras IVa y IVb:



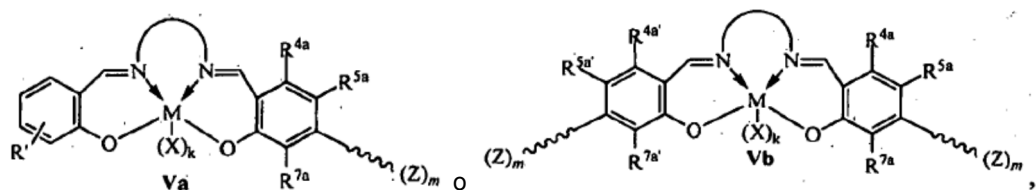
donde M, X, k, R', R^{4a}, R^{4a'}, R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a}, R^{7a'}, , y  (Z)_m son como se ha definido anteriormente.

- 5 En ciertas formas de realización de compuestos que tienen fórmulas **IVa** o **IVb**, R^{4a}, R^{4a'}, R^{6a}, y R^{6a'} son hidrógeno, y cada R^{7a}, R^{7a'} es, independientemente, alifático de C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido.

En ciertas formas de realización de catalizadores **IVa** y **IVb**, al menos uno de los anillos fenilo que comprende una parte derivada de salicilaldehído de un catalizador se selecciona independientemente del grupo que consiste en:



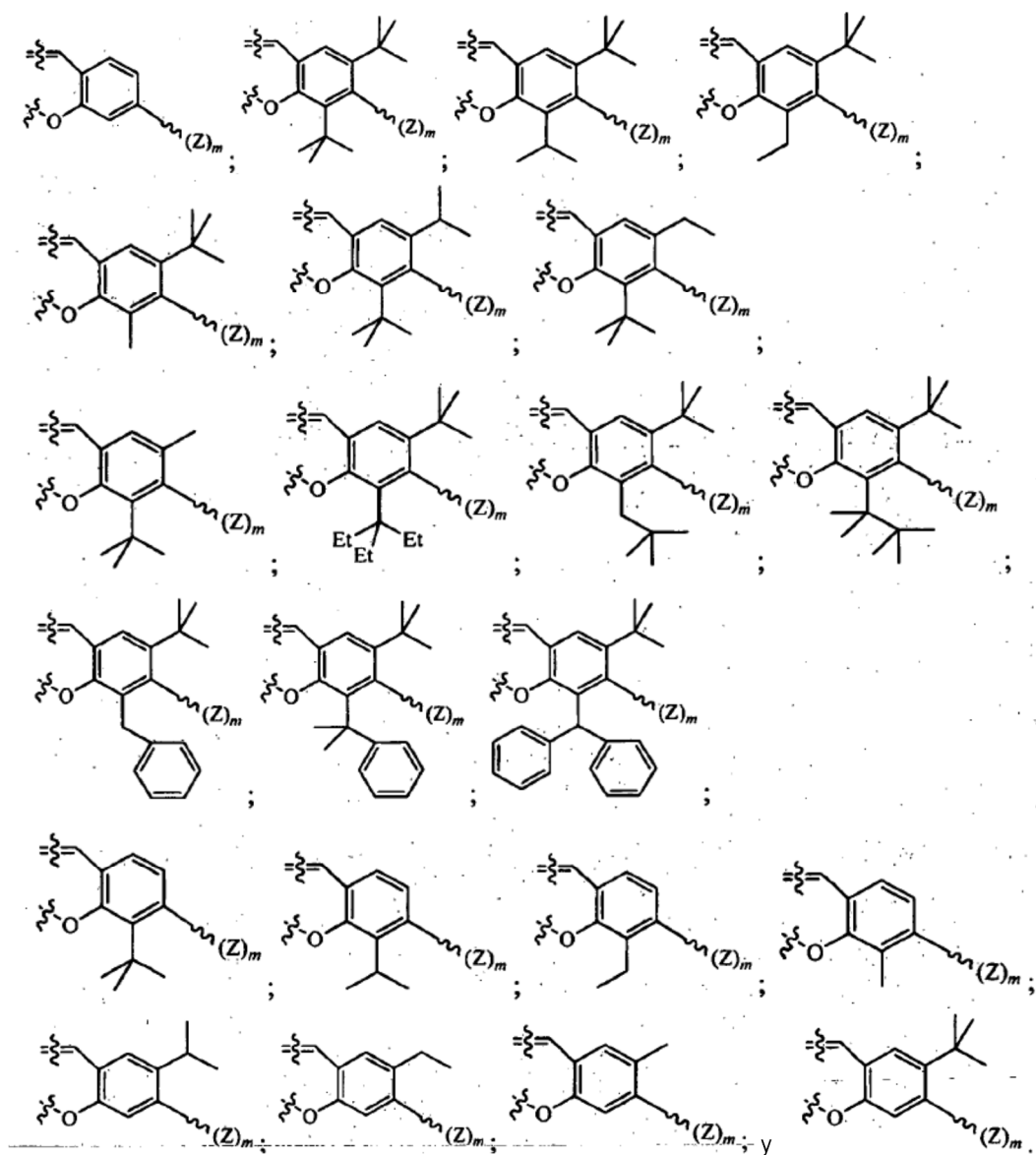
En algunas formas de realización, hay una fracción activadora anclada a la posición para respecto al sustituyente imina de uno o ambos anillos de fenilo derivados de salicilaldehído del ligando salen como en las fórmulas **Va** o **Vb**:



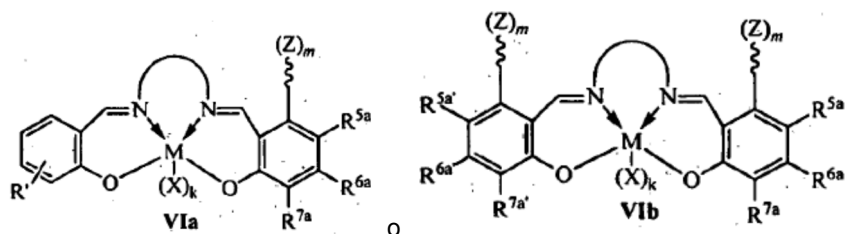
donde M, X, k, R', R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a}, R^{7a'}, , y  (Z)_m son como se ha definido anteriormente.

En ciertas formas de realización de compuestos que tienen fórmulas **Va** o **Vb**, cada R^{4a} y R^{4a'} es hidrógeno, y cada R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a}, R^{7a'} es, independientemente, hidrógeno o alifático de C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido.

En ciertas formas de realización de catalizadores **Va** y **Vb**, al menos uno de los anillos fenilo que comprende una parte derivada de salicilaldehído de un catalizador se selecciona independientemente del grupo que consiste en:



- 5 En algunas formas de realización, hay una fracción activadora anclada a la posición orto respecto al sustituyente imina de uno o ambos de los anillos de fenilo derivados de salicaldehído del ligando salen como en las fórmulas **Vla** y **Vlb**:

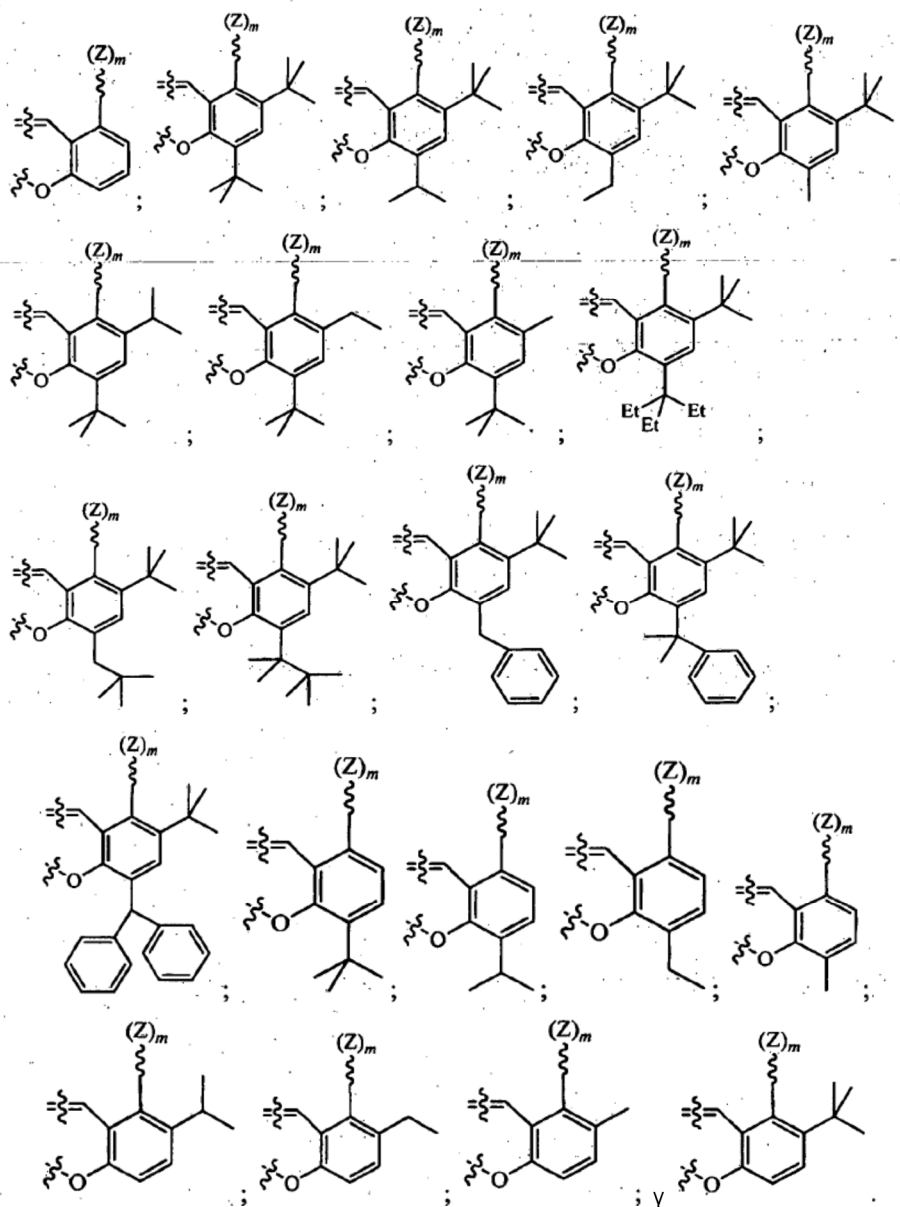


, donde X, k, M, R', R^{5a}, R^{5a'},

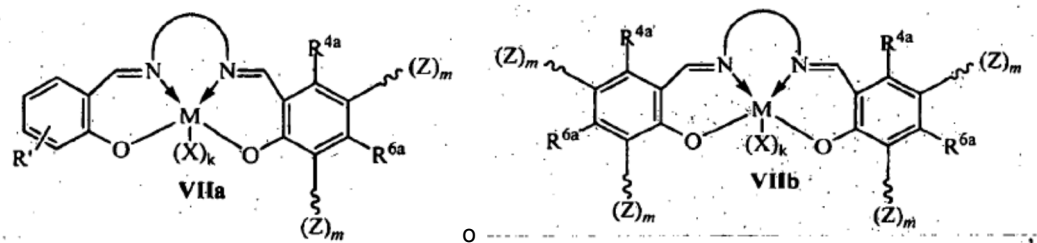
- 10 R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a}, R^{7a'}, , y  (Z)_m son como se ha definido anteriormente.

En ciertas formas de realización de compuestos que tienen fórmulas **Vla** o **Vlb**, cada R^{6a} y R^{6a'} es hidrógeno, y cada R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a}, y R^{7a'} es, independientemente, hidrógeno o alifático de C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido.

- 15 En ciertas formas de realización de catalizadores **Vla** y **Vlb**, al menos uno de los anillos fenilo que comprende una parte derivada de salicaldehído de un catalizador se selecciona independientemente del grupo que consiste en:



- 5 En algunas formas de realización, hay fracciones activadoras ancladas a las posiciones orto y para respecto al oxígeno fenólico de uno o ambos de los anillos de fenilo derivados de salicilaldehído del ligando salen como en las fórmulas **VIIa** y **VIIb**:

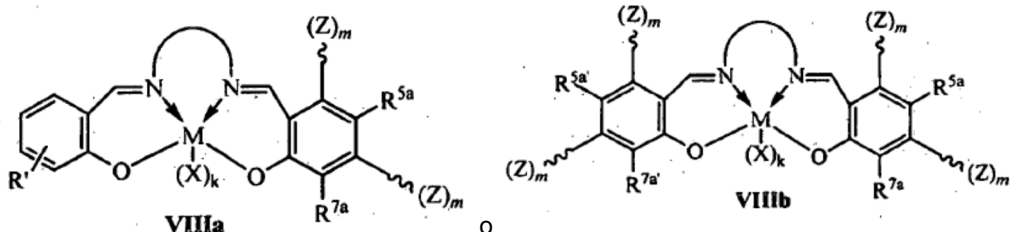


- 10 donde $M, X, k, R', R^{4a}, R^{4a'}, R^{6a}, R^{6a'}, \left(\begin{smallmatrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \end{smallmatrix} \right)$, y $\text{---} \text{---} \text{---} (Z)_m$ son como se ha definido anteriormente.

En ciertas formas de realización de compuestos que tienen fórmulas **VIIa** o **VIIb**, cada R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{4a} , y $R^{4a'}$, es, independientemente, hidrógeno o alifático de C_{1-20} opcionalmente sustituido.

- 15 En ciertas formas de realización de compuestos que tienen fórmulas **VIIa** o **VIIb**, cada R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{4a} , y $R^{4a'}$, es hidrógeno.

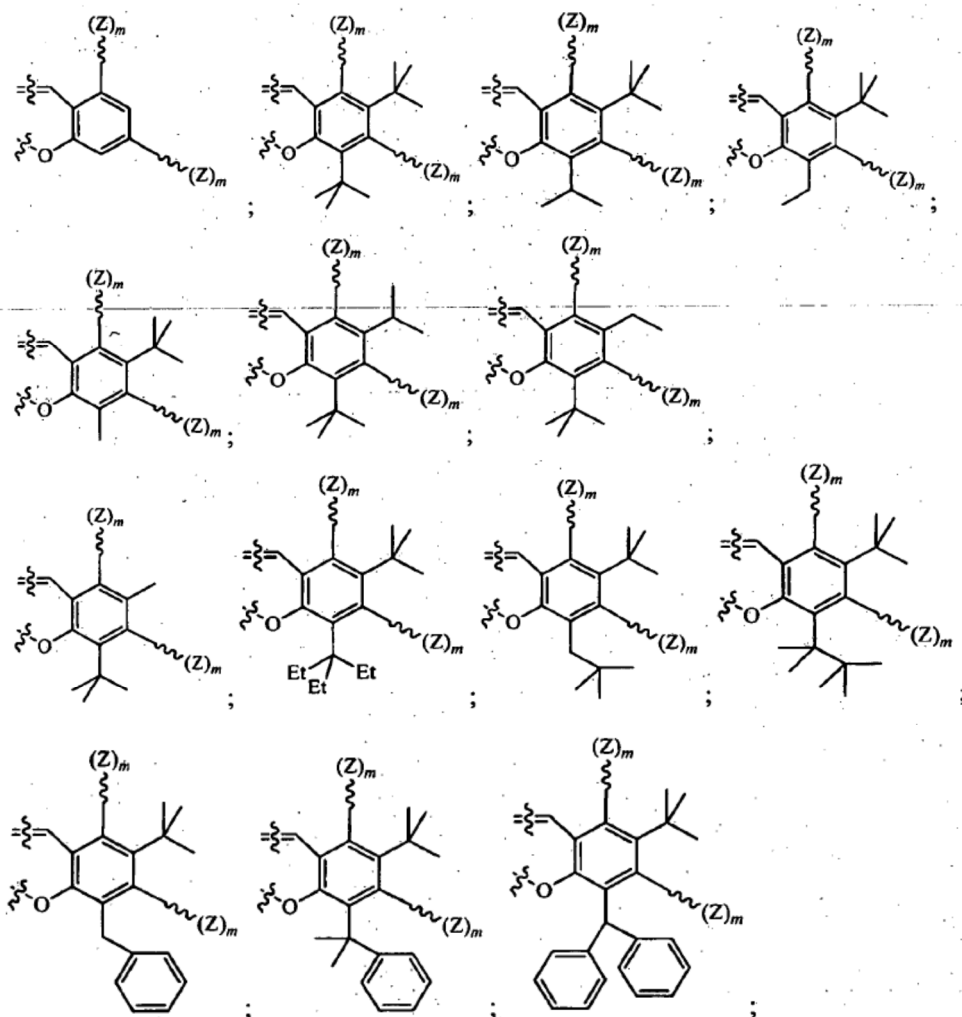
En algunas formas de realización, hay fracciones activadoras ancladas a las posiciones orto y para respecto al sustituyente imina de uno o ambos de los anillos de fenilo derivados de salicilaldehído del ligando salen como en las fórmulas **VIIIa** y **VIIIb**:

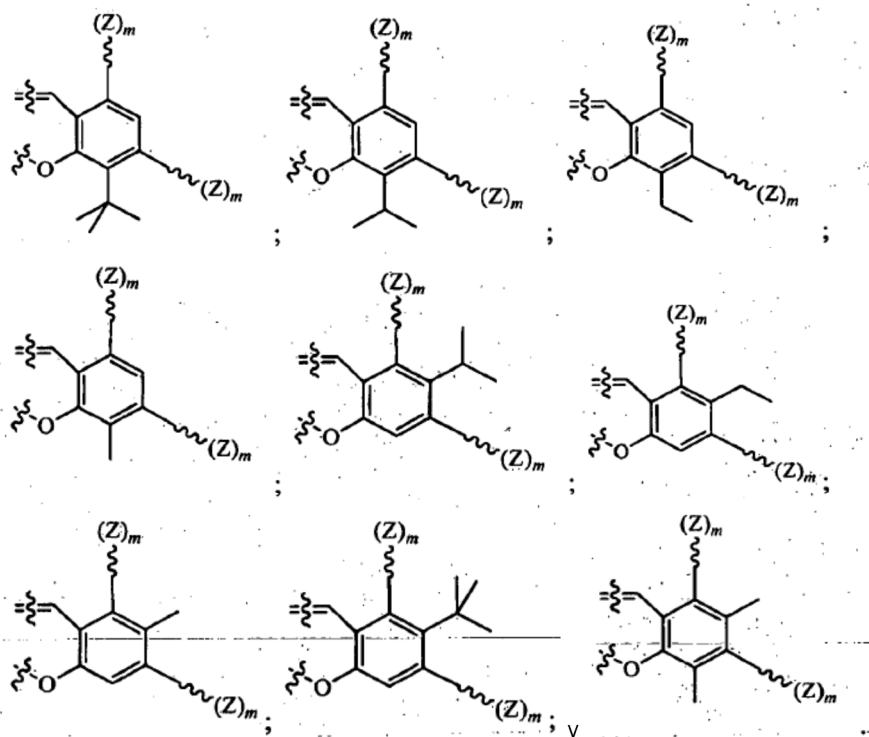


donde M, X, k, R', R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a}, R^{7a'}, , y (Z)_m son como se ha definido anteriormente.

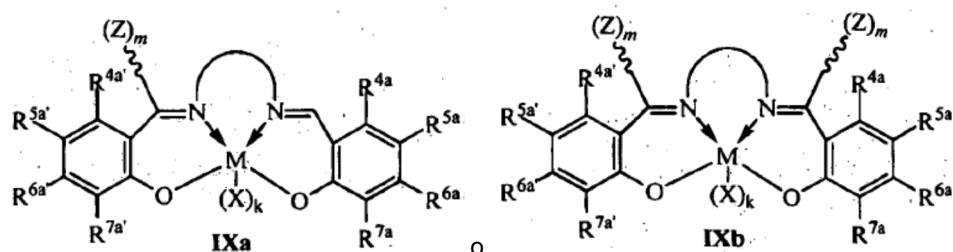
- 10 En ciertas formas de realización de compuestos que tienen fórmulas **VIIIa** o **VIIIb**, cada R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a}, y R^{7a'} es, independientemente, opcionalmente, hidrógeno o alifático de C₁₋₂₀ sustituido.

En ciertas formas de realización, los catalizadores de estructuras **VIIIa** o **VIIIb** anteriores, al menos uno de los anillos fenilo que comprende una parte derivada de salicilaldehído de un catalizador se selecciona independientemente del grupo que consiste en:



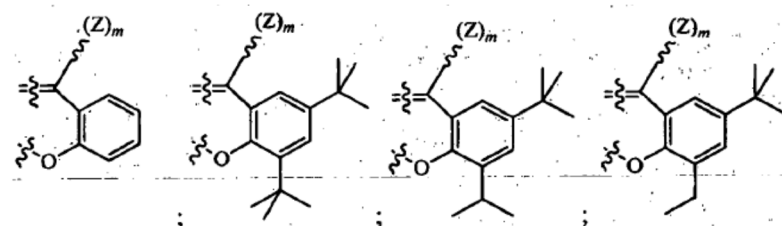


5 En algunas formas de realización, hay una fracción activadora anclada al carbono imina de un ligando salen como en las fórmulas **IXa** y **IXb**:

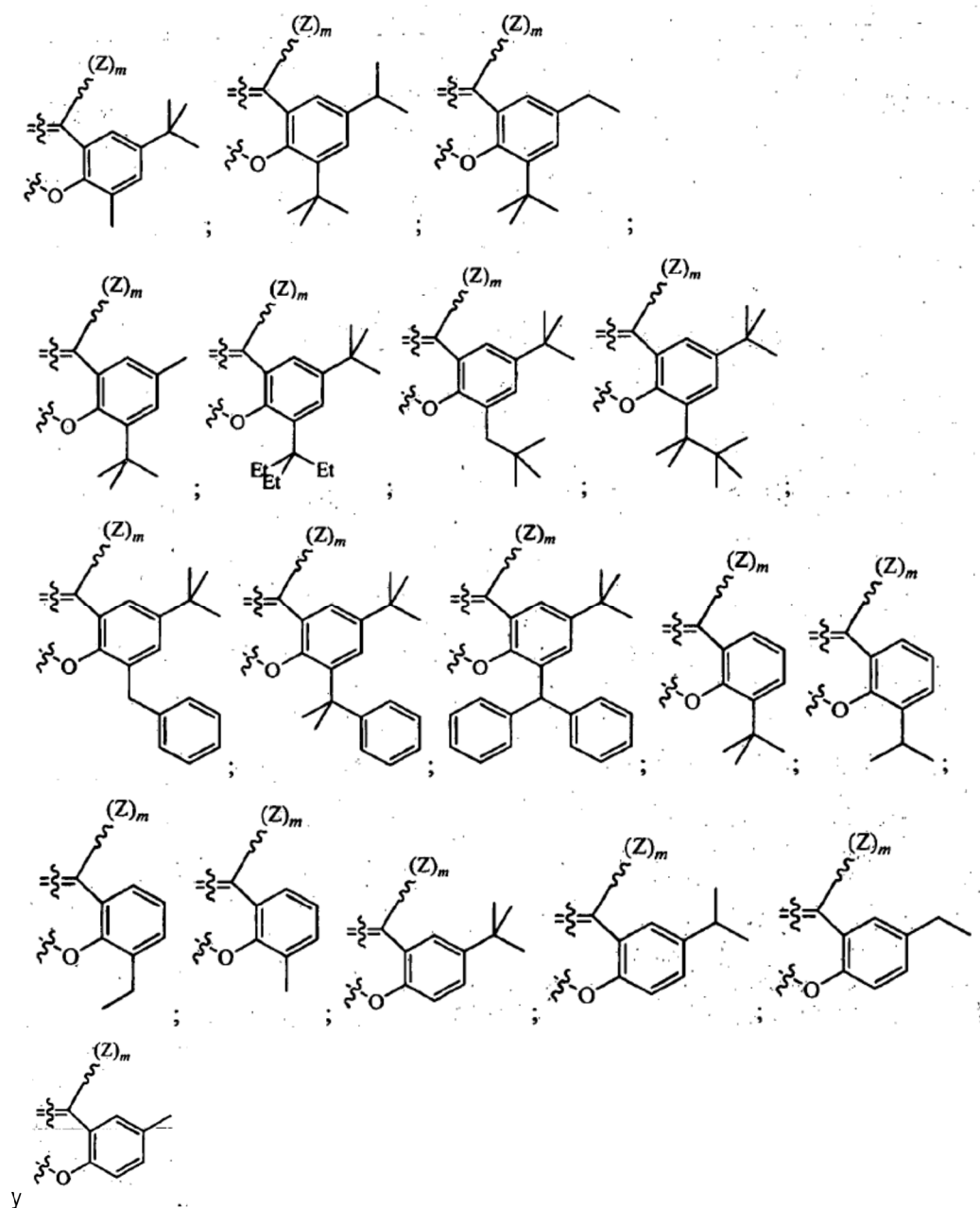


10 donde M, X, k, R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a}, R^{7a'}, (Z)_m son como se ha definido anteriormente siempre que el átomo de la fracción activadora unido al ligando salen sea un átomo de carbono.

15 En ciertas formas de realización de compuestos que tienen fórmulas **IXa** o **IXb**, cada R^{4a}, R^{4a'}, R^{6a}, y R^{6a'} es, hidrógeno, y cada R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a}, y R^{7a'} es, independientemente, hidrógeno o alifático de C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido.

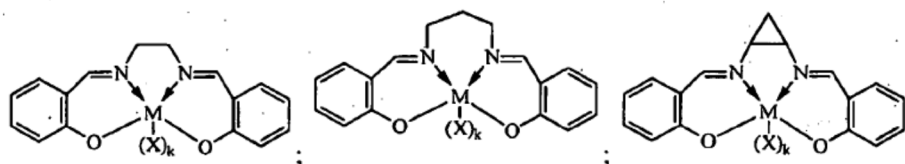


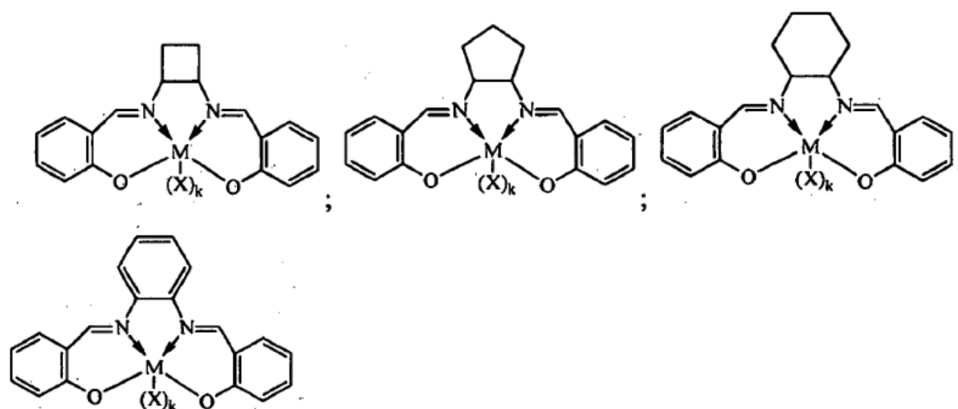
20



- 5 Como se ha mostrado anteriormente, los dos anillos fenilo derivados de salicilaldehído en las estructuras salen centrales no necesitan ser el mismo. Aunque no se muestra explícitamente en las fórmulas **la** a **IXb** anteriores, se debe entender que un catalizador puede tener una fracción activadora unida a diferentes posiciones en cada uno de los dos anillos, y tales compuestos están específicamente abarcados en el ámbito de la presente invención.
- 10 Además, las fracciones activadores pueden estar presentes en múltiples partes del ligando, por ejemplo, las fracciones activadoras pueden estar presentes en el puente diamina y en uno o ambos anillos fenilo en el mismo catalizador.

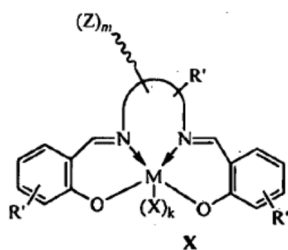
En ciertas formas de realización, los núcleos de ligandos salen de catalizadores **la** a **IXb** anteriores se seleccionan del grupo mostrado a continuación en donde cualquier posición disponible se puede sustituir independientemente con uno o más grupos R o una o más fracciones activadoras como se ha descrito anteriormente.





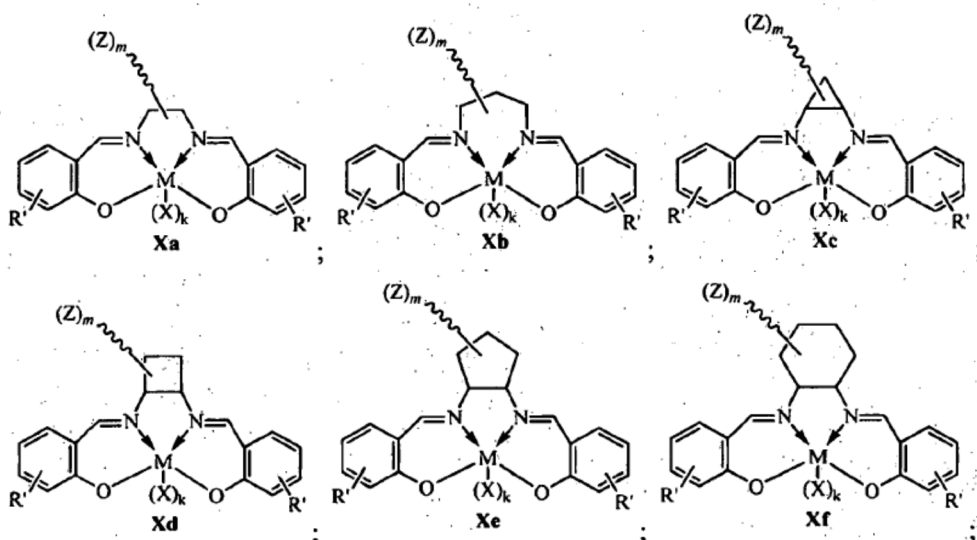
y
donde M, X y k son como se ha definido anteriormente.

- 5 En algunas formas de realización, al menos una fracción activadora está anclada a la parte derivada de diamina del ligando salen, como se muestra en la fórmula X:

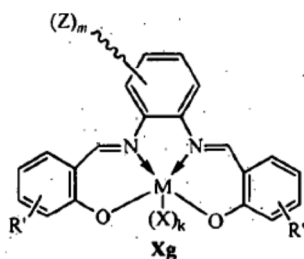


, donde M, X, k, R', , y  (Z)_m son como se ha definido anteriormente.

- 10 En ciertas formas de realización, los ligandos salen de fórmula X se seleccionan de una fracción opcionalmente sustituida que consiste en:

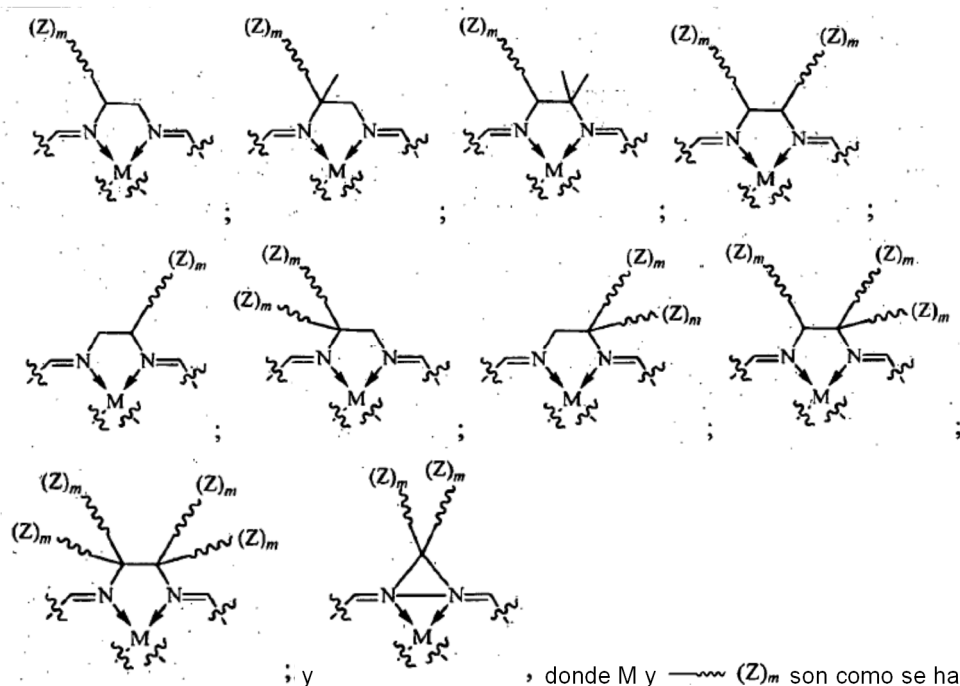


15



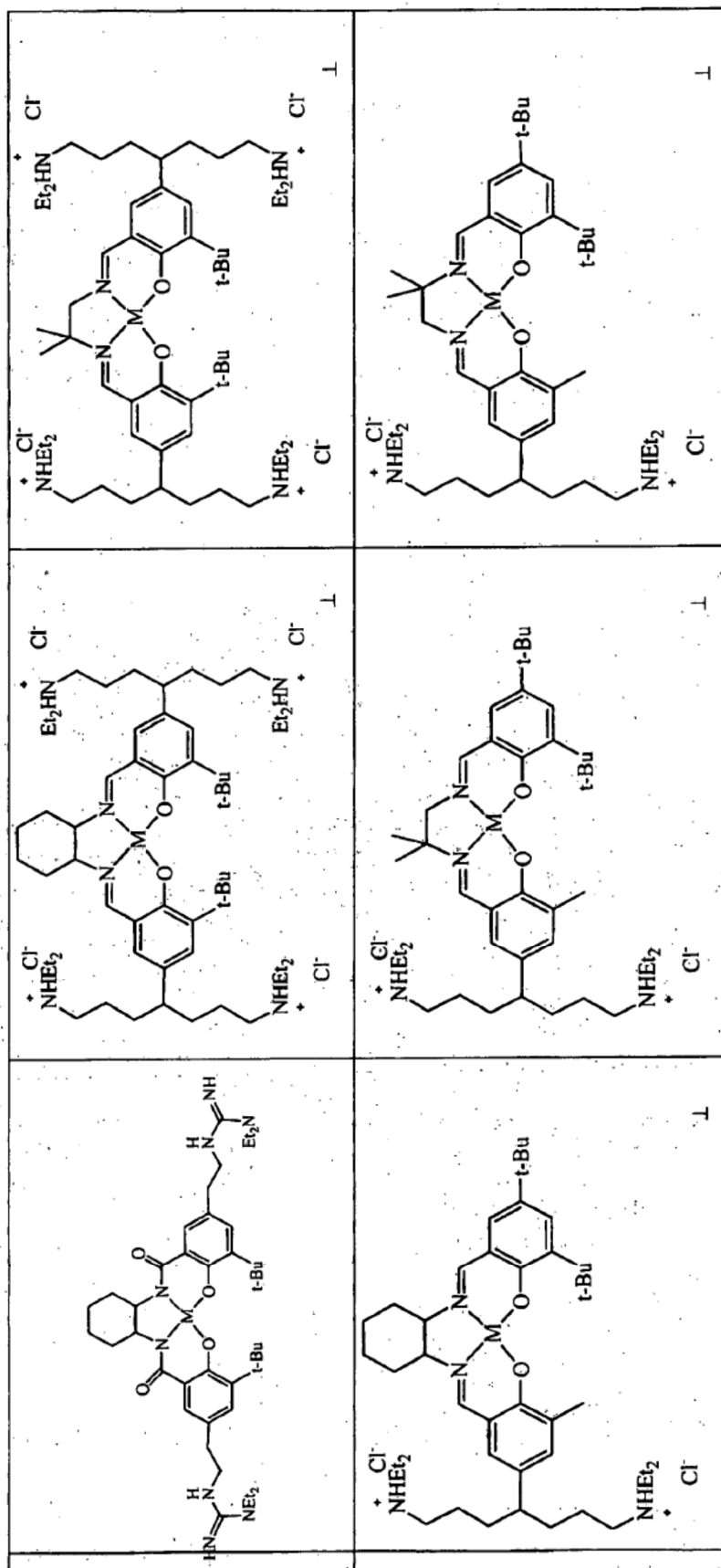
, donde M, X, k, R', y  (Z)_m son como se ha definido anteriormente.

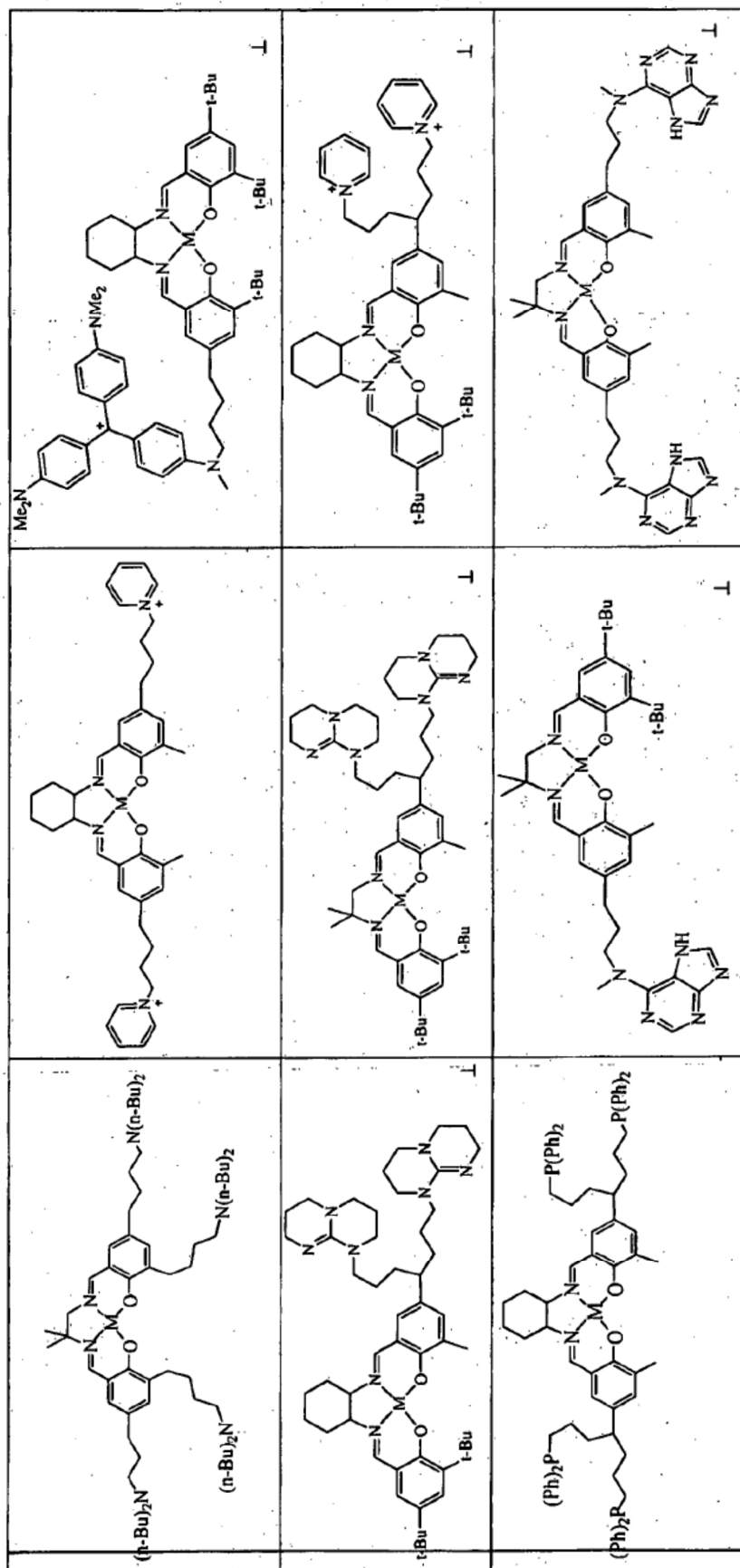
En ciertas formas de realización, el puente diamina de catalizadores de fórmula **Xa** una fracción opcionalmente sustituida seleccionada del grupo que consiste en:

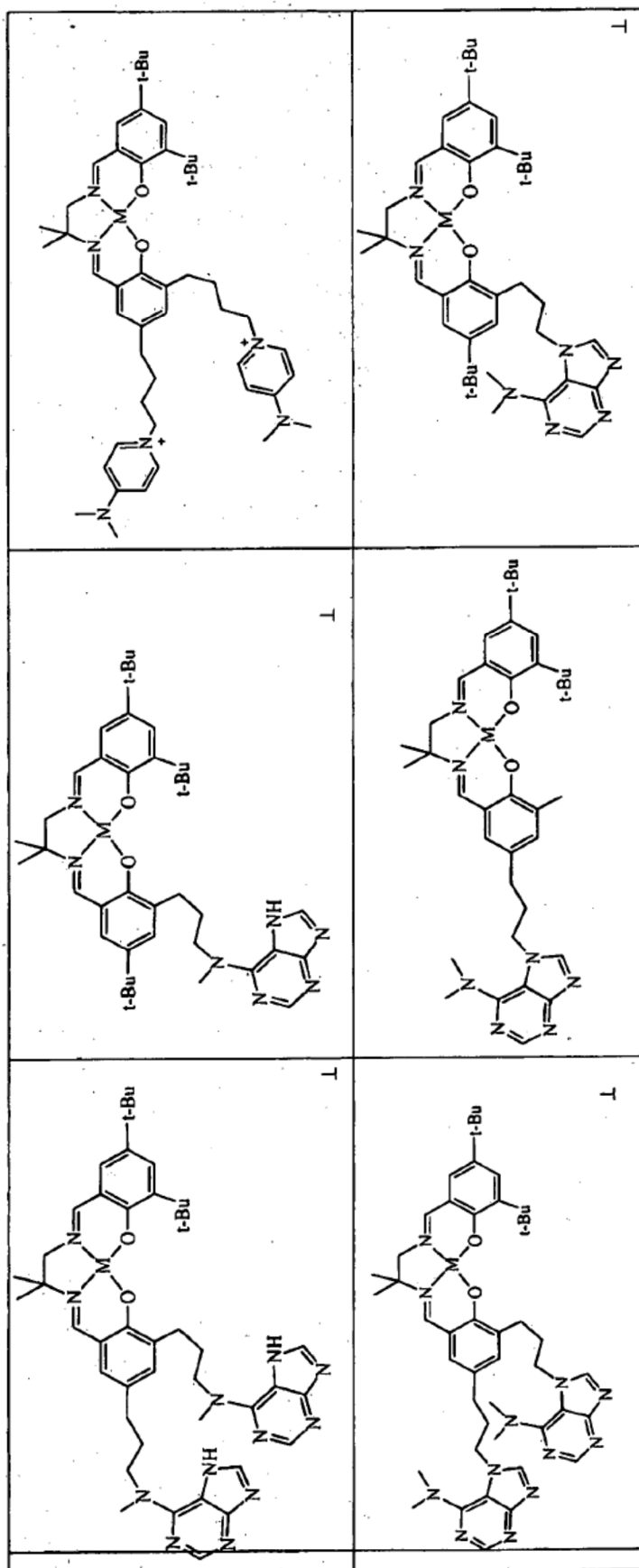


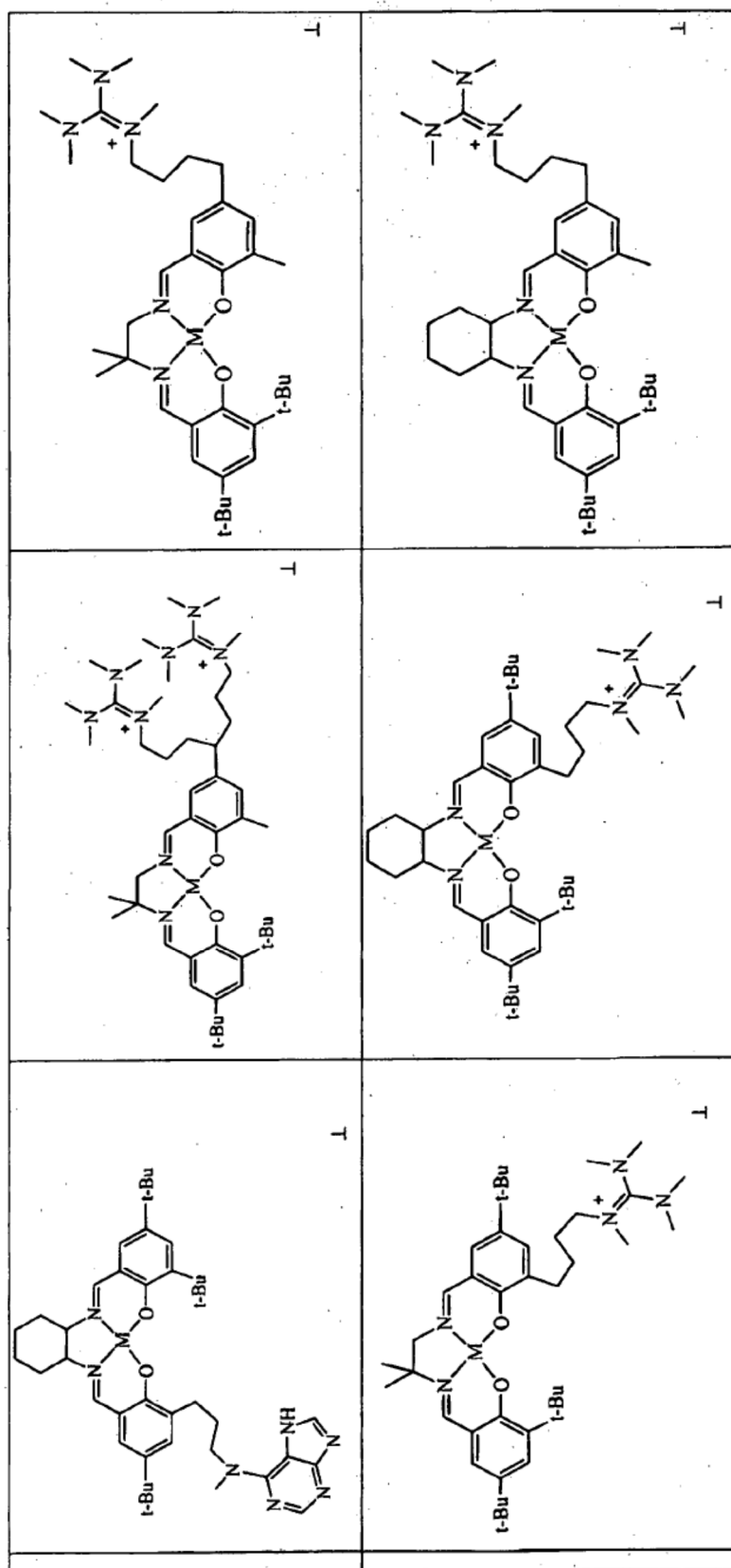
En ciertas formas de realización, los complejos metalosalenato incluyen, pero no están limitados a esos en la tabla 1 a continuación. Solo los compuestos con grupos Z como se define en la reivindicación 1 son según la invención:

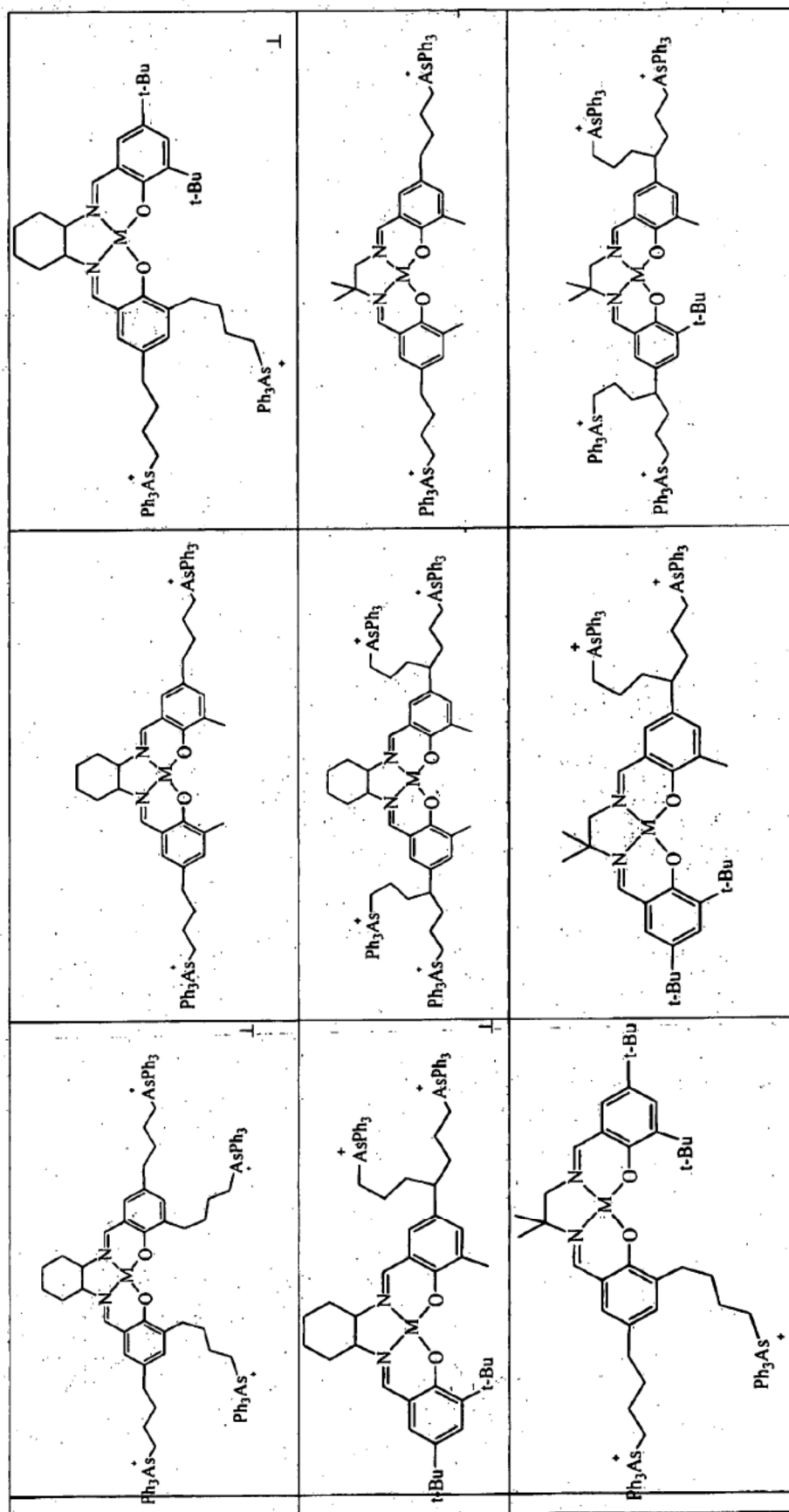
Tabla I L

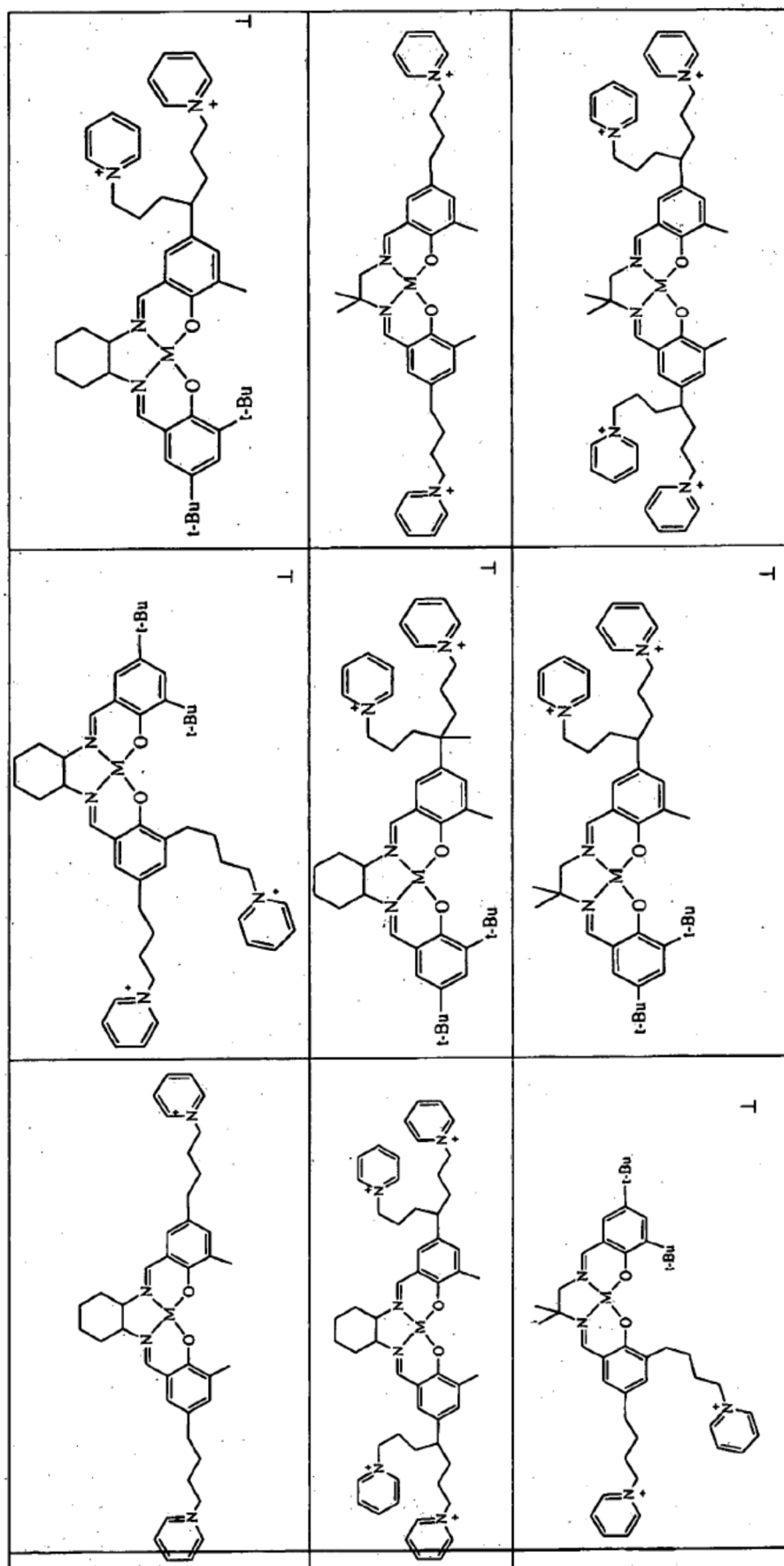


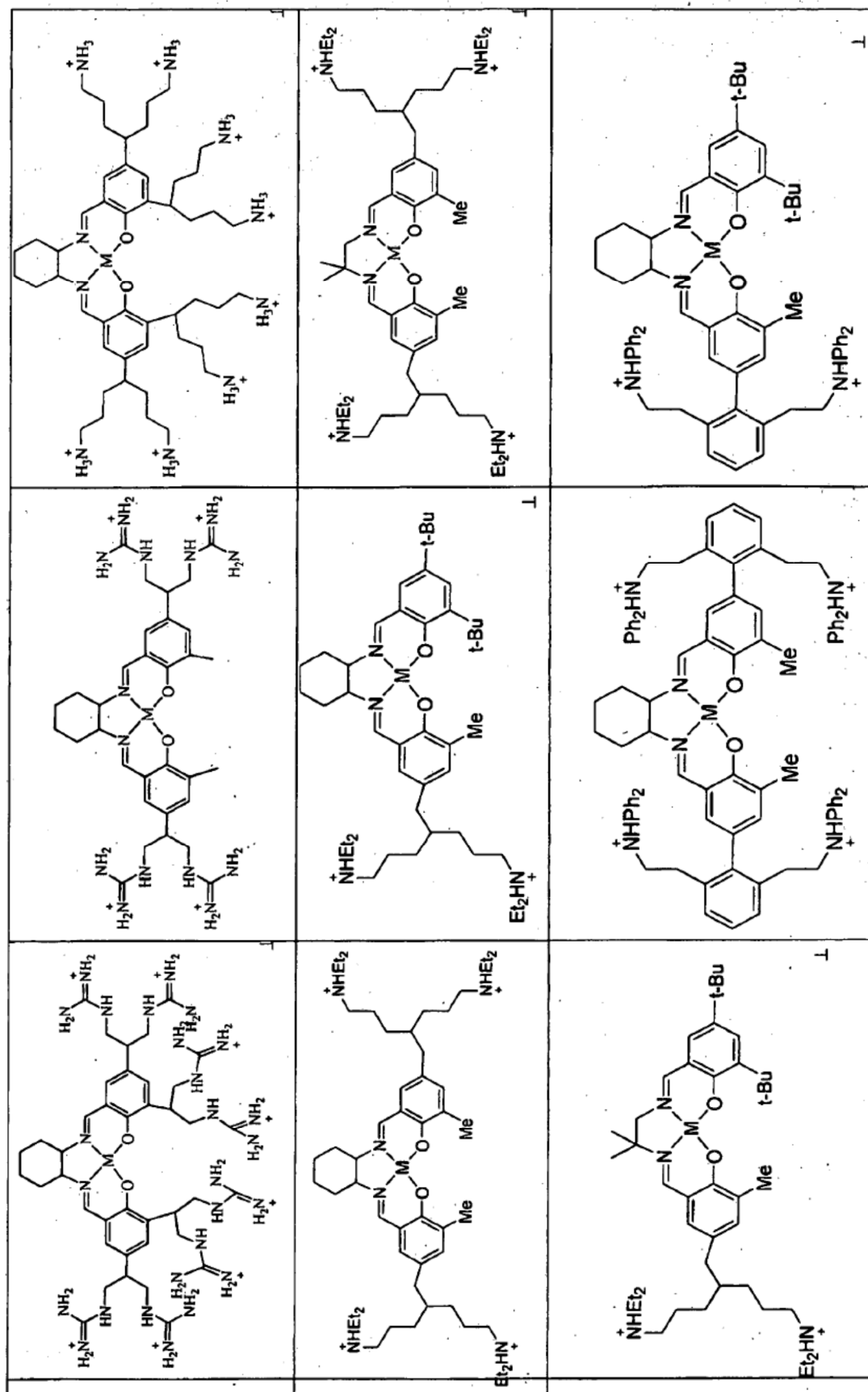


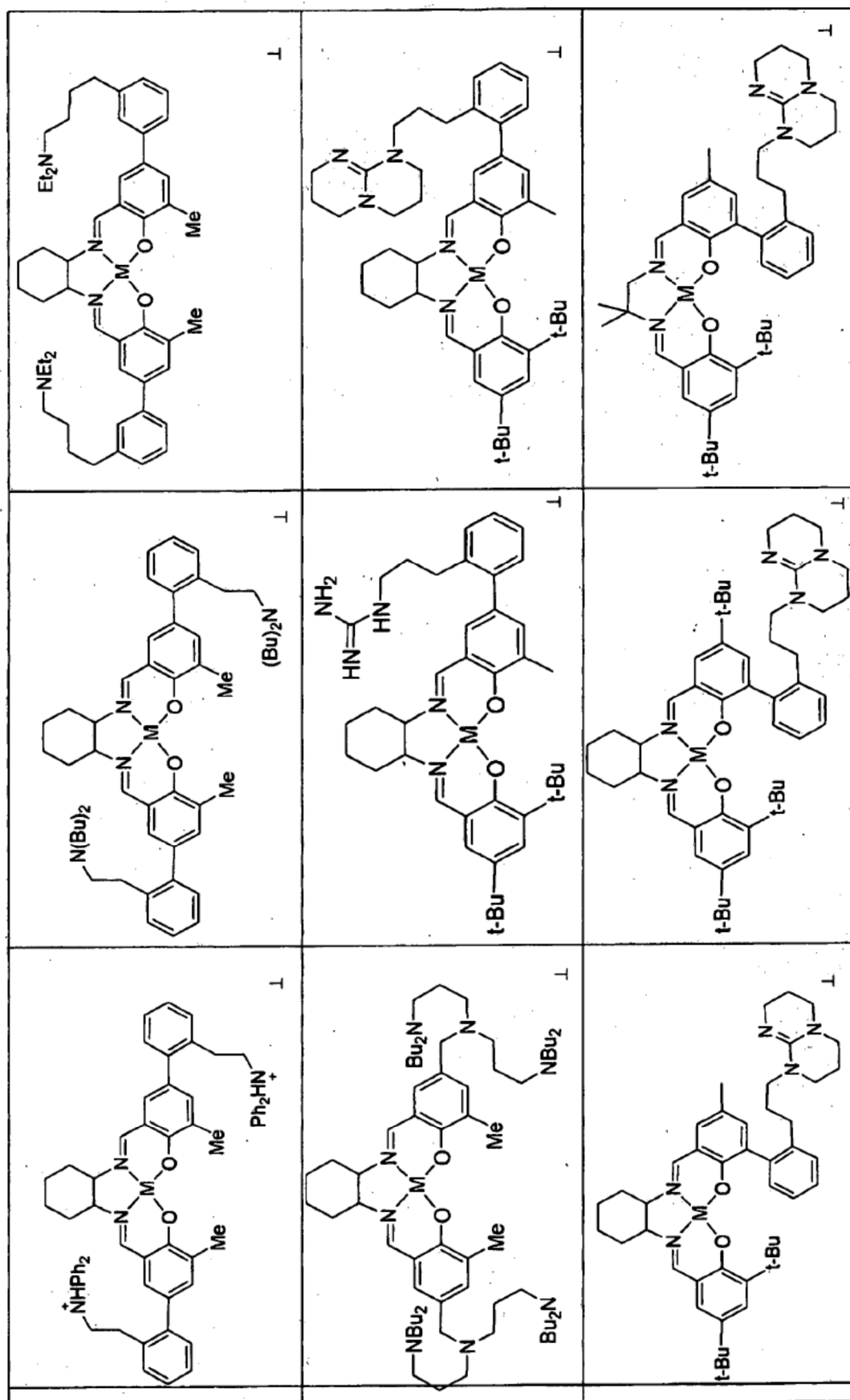


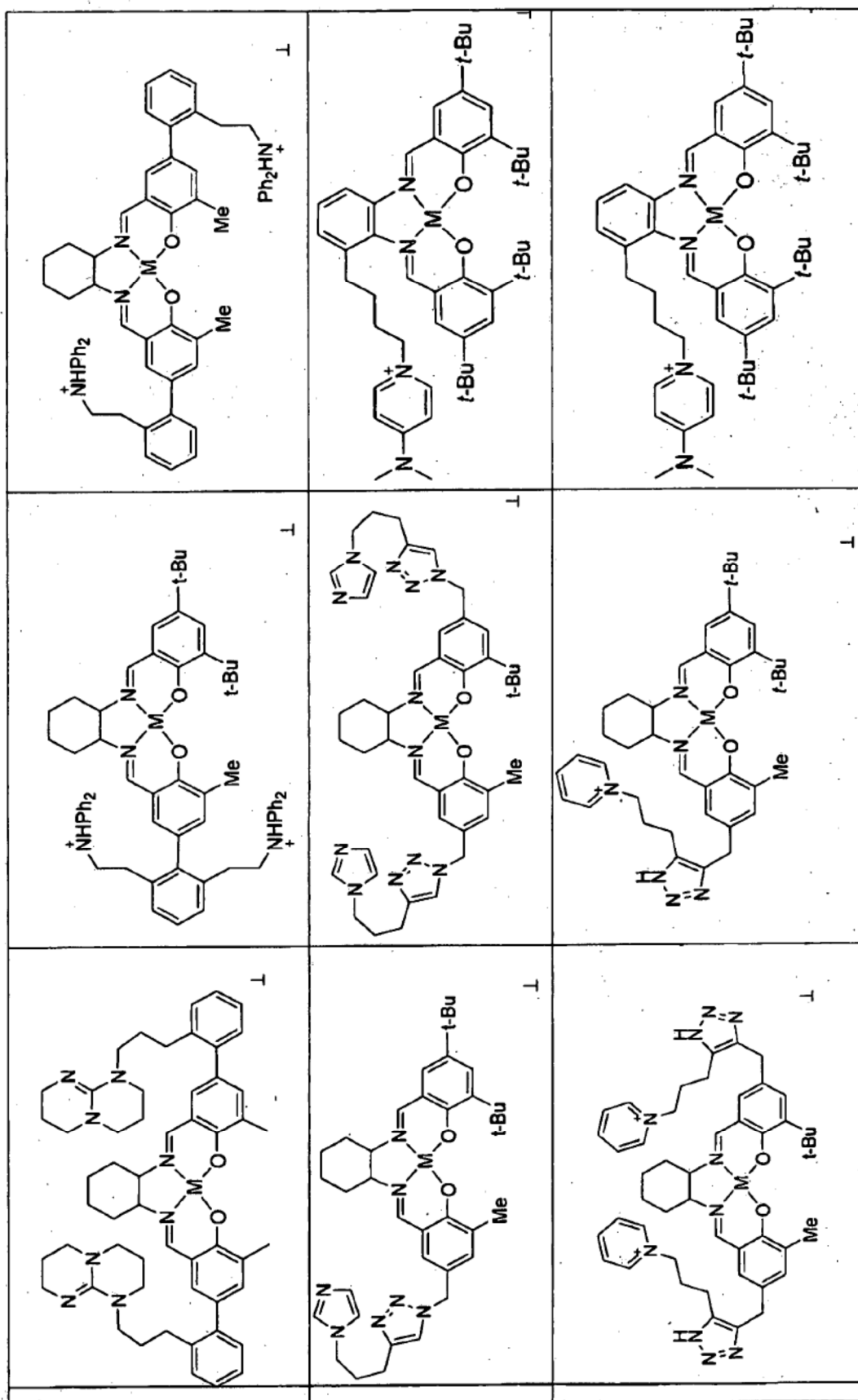


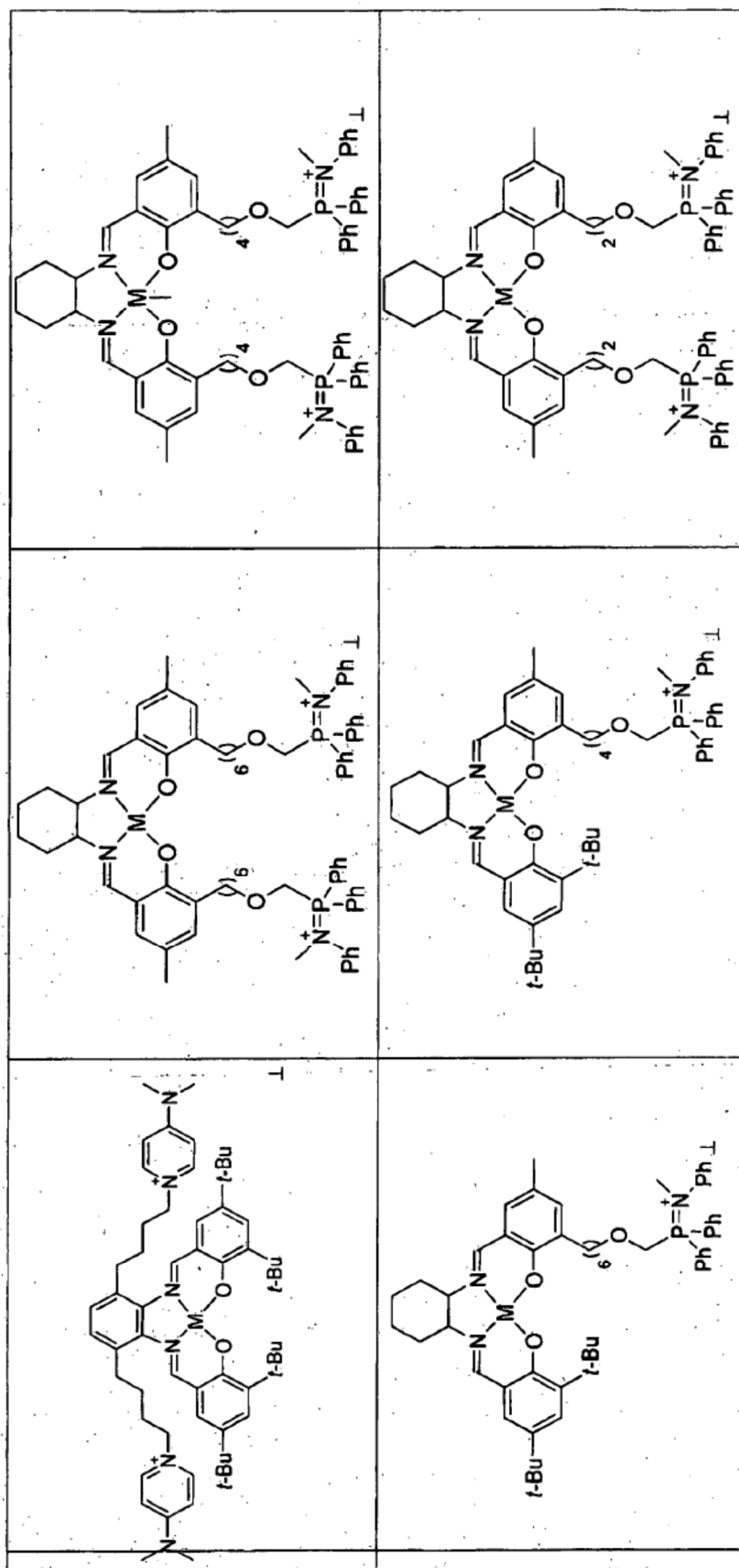


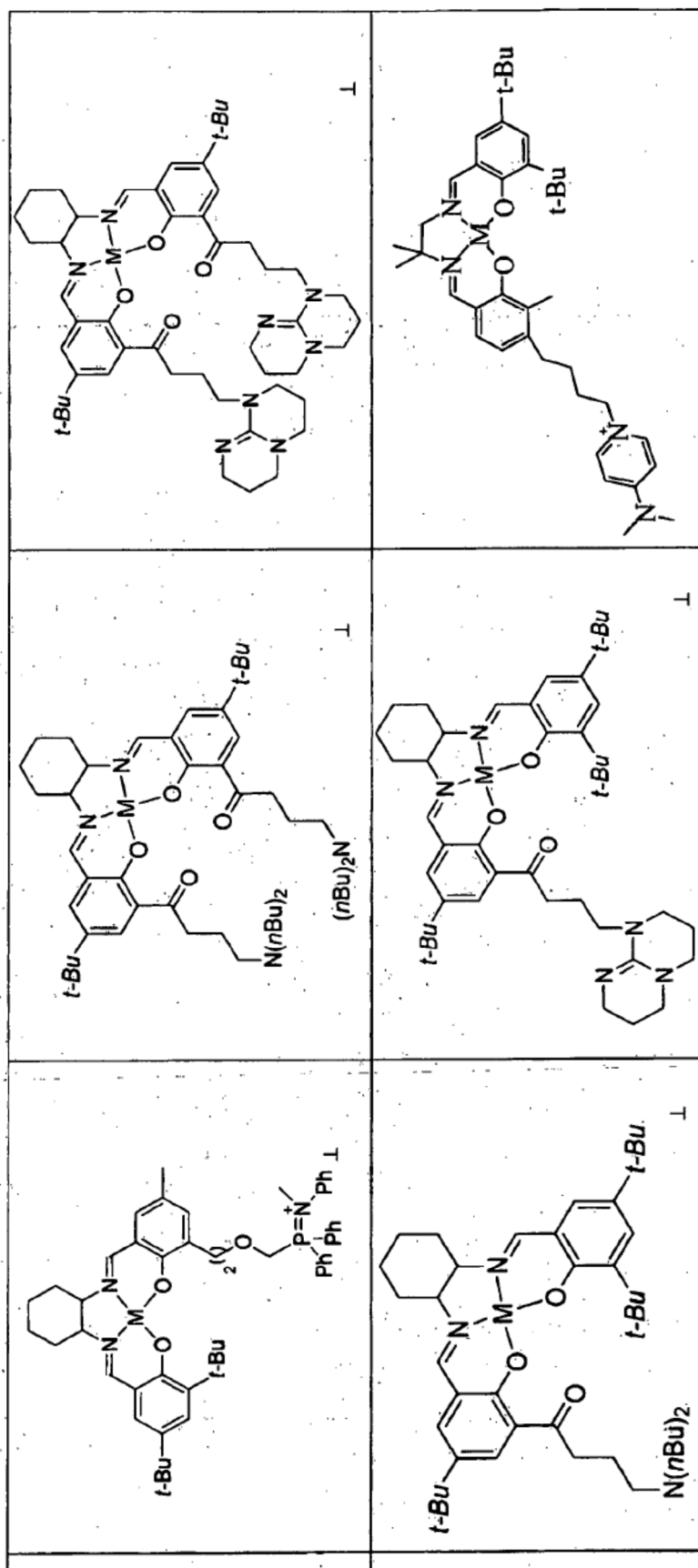


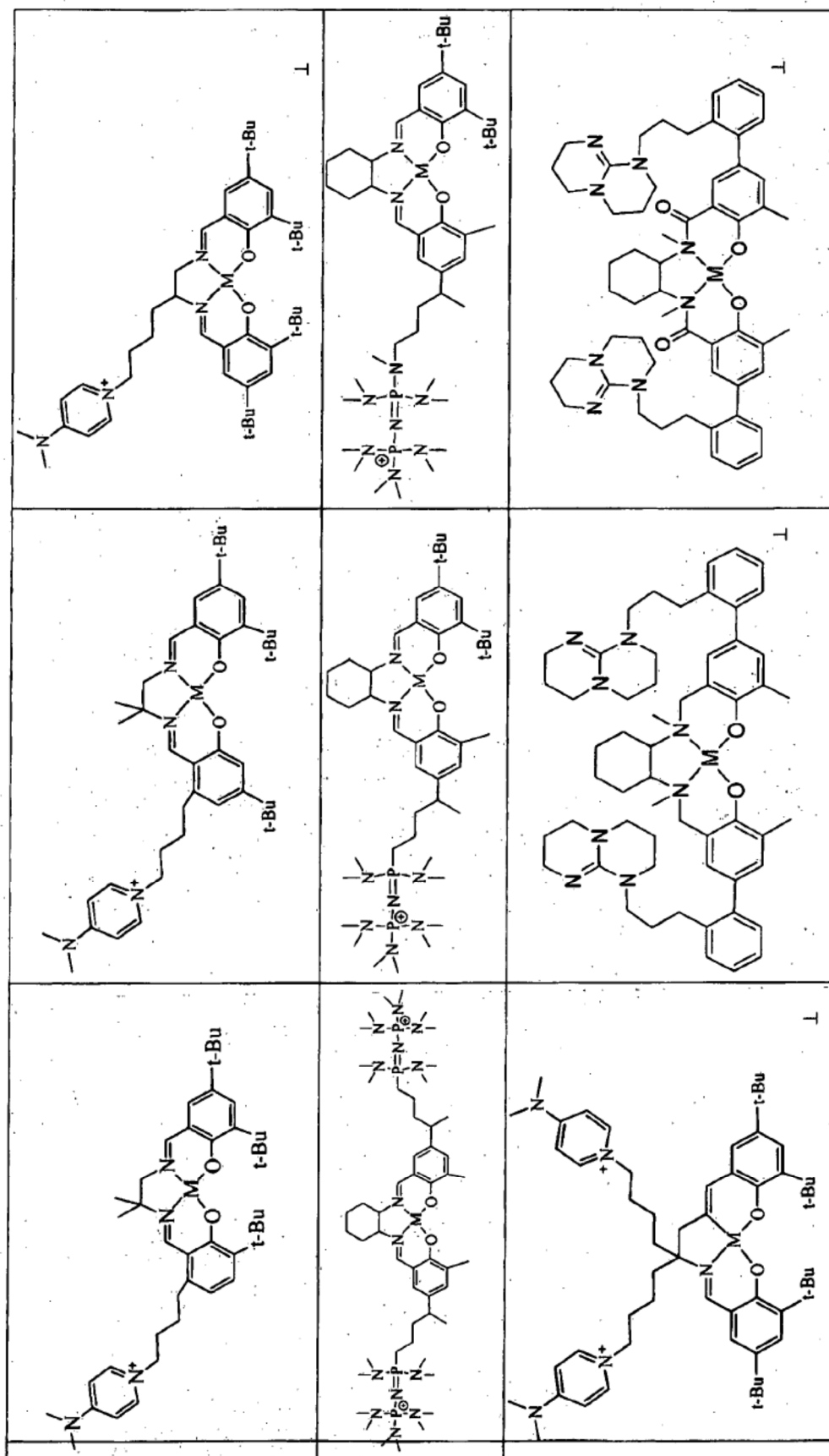








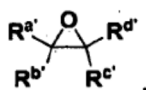




En ciertas formas de realización, para complejos de la tabla 1, M es Co-X, donde X es como se ha definido anteriormente. En ciertas formas de realización, para complejos de la tabla 1, M es Co-OC(O)CF₃. En ciertas formas de realización, para complejos de la tabla 1, M es Co-OAc. En ciertas formas de realización, para complejos de la tabla 1, M es Co-OC(O)C₆F₅. En ciertas formas de realización, para complejos de la tabla 1, M es Co-N₃. En ciertas formas de realización, para complejos de la tabla 1, M es Co-Cl. En ciertas formas de realización, para complejos de la tabla 1, M es Co-nitrofenoxi. En ciertas formas de realización, para complejos de la tabla 1, M es Co-dinitrofenoxi.

En algunas formas de realización, la presente divulgación proporciona métodos de pdimerización que comprenden poner en contacto un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo metálico proporcionado para formar un policarbonato. En algunas formas de realización, la presente divulgación proporciona un método de polimerización, el método comprende:

a) proporcionar un epóxido de fórmula:



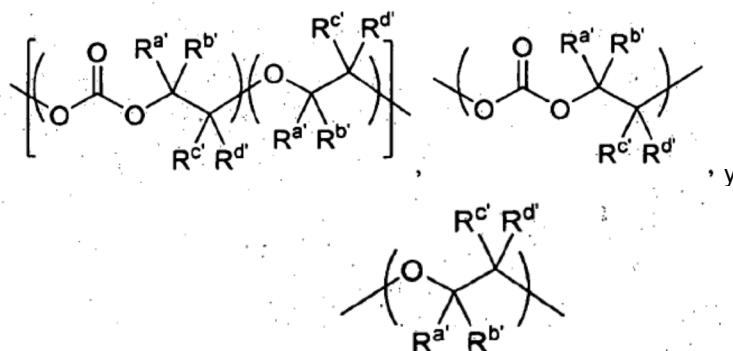
en donde:

R^a es hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C₁₋₃₀; heteroalifático de C₁₋₃₀; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; y

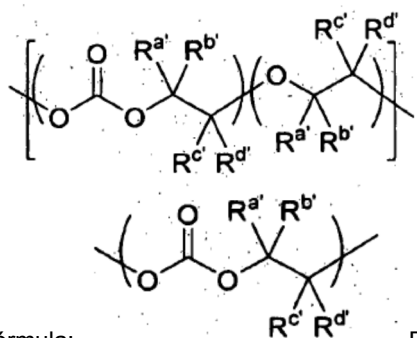
cada uno de R^b, R^c y R^d es independientemente hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C₁₋₁₂; heteroalifático de C₁₋₁₂; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre;

en donde cualquiera de (R^a y R^c), (R^c y R^d) y (R^a y R^b) se puede tomar junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos;

b) poner en contacto el epóxido y dióxido de carbono en presencia de un complejo metálico como se describe en el presente documento para proporcionar un polímero que tiene una fórmula seleccionada del grupo que consiste en:

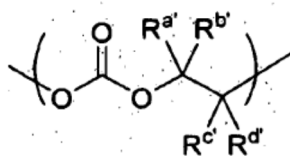


En algunas formas de realización, un polímero proporcionado tiene una fórmula:

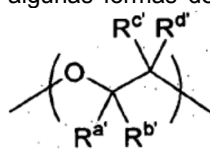


. En algunas formas de realización, un polímero proporcionado tiene una

fórmula:



. En algunas formas de realización, el dióxido de carbono es opcional y un



polímero proporcionado tiene una fórmula:

- 5 En ciertas formas de realización, R^b , R^c y R^d son cada uno hidrógeno. En algunas formas de realización, R^a es alifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^a es heteroalifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, el epóxido es óxido de etileno, óxido de propileno, u óxido de ciclohexeno.
- 10 En ciertas formas de realización uno de R^a , R^b , R^c y R^d es hidrógeno. En ciertas formas de realización dos de R^a , R^b , R^c y R^d son hidrógeno. En ciertas formas de realización tres de R^a , R^b , R^c y R^d son hidrógeno.

En ciertas formas de realización, R^a es hidrógeno. En ciertas formas de realización, R^b es hidrógeno. En ciertas formas de realización, R^c es hidrógeno. En ciertas formas de realización, R^d es hidrógeno.

- 15 En ciertas formas de realización R^a , R^b , R^c y R^d son cada uno independientemente un grupo alifático de C_{1-30} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización R^a , R^b , R^c y R^d son cada uno independientemente un grupo alifático de C_{1-20} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización R^a , R^b , R^c y R^d son cada uno independientemente un grupo alifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización R^a , R^b , R^c y R^d son cada uno independientemente un grupo alifático de C_{1-8} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización R^a , R^b , R^c y R^d son cada uno independientemente un grupo alifático de C_{3-8} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización R^a , R^b , R^c y R^d son cada uno independientemente un grupo alifático de C_{3-12} opcionalmente sustituido.

- 25 En ciertas formas de realización R^a es un grupo alifático de C_{1-30} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización R^b es un grupo alifático de C_{1-30} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización R^c es un grupo alifático de C_{1-30} opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización R^d es un grupo alifático de C_{1-30} opcionalmente sustituido.

- 30 En algunas formas de realización un R^a y un R^b unidos al mismo átomo de carbono se toman juntos para formar uno o más anillos carbocíclicos de 3-12 miembros opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización un R^a y un R^b unidos al mismo átomo de carbono se toman juntos para formar un carbociclo policíclico que comprende dos o más anillos carbocíclicos de 3-8 miembros opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización un R^a y un R^b unidos al mismo átomo de carbono se toman juntos para formar un carbociclo policíclico que comprende dos o más anillos carbocíclicos de 5-7 miembros opcionalmente sustituidos.

- 35 En algunas formas de realización un R^a y un R^b unidos al mismo átomo de carbono se toman juntos para formar un carbociclo bicíclico que comprende dos anillos carbocíclicos de 3-12 miembros opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización un R^a y un R^b unidos al mismo átomo de carbono se toman juntos para formar un carbociclo bicíclico que comprende dos anillos carbocíclicos de 3-8 miembros opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización un R^a y un R^b unidos al mismo átomo de carbono se toman juntos para formar un carbociclo bicíclico que comprende dos anillos carbocíclicos de 5-7 miembros opcionalmente sustituidos.

- 40 En ciertas formas de realización un R^a y un R^b unidos al mismo átomo de carbono se toman juntos para formar un anillo carbocíclico de 3-12 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización un R^a y un R^b unidos al mismo átomo de carbono se toman juntos para formar un anillo carbocíclico de 3-8 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización un R^a y un R^b unidos al mismo átomo de carbono se toman juntos para formar un anillo carbocíclico de 5-7 miembros opcionalmente sustituido.

En algunas formas de realización un R^b y un R^c unidos a carbonos adyacentes se toman juntos para formar uno o más anillos carbocíclicos de 3-12 miembros opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización un R^b y un R^c unidos a carbonos adyacentes se toman juntos para formar un carbociclo policíclico que comprende dos o más anillos carbocíclicos de 3-8 miembros opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización un R^b y un R^c unidos a carbonos adyacentes se toman juntos para formar un carbociclo policíclico que comprende dos o más anillos carbocíclicos de 5-7 miembros opcionalmente sustituidos.

En algunas formas de realización un R^b y un R^c unidos a carbonos adyacentes se toman juntos para formar un carbociclo bicíclico que comprende dos anillos carbocíclicos de 3-12 miembros opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización un R^b y un R^c unidos a carbonos adyacentes se toman juntos para formar un carbociclo bicíclico que comprende dos anillos carbocíclicos de 3-8 miembros opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización un R^b y un R^c unidos a carbonos adyacentes se toman juntos para formar un carbociclo bicíclico que comprende dos anillos carbocíclicos de 5-7 miembros opcionalmente sustituidos.

En ciertas formas de realización un R^b y un R^c unidos a carbonos adyacentes se toman juntos para formar un anillo carbocíclico de 3-12 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización un R^b y un R^c unidos a carbonos adyacentes se toman juntos para formar un anillo carbocíclico de 3-8 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas formas de realización un R^b y un R^c unidos a carbonos adyacentes se toman juntos para formar un anillo carbocíclico de 5-7 miembros opcionalmente sustituido.

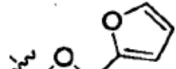
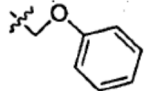
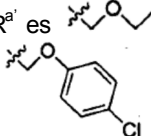
En ciertas formas de realización, el polímero comprende un copolímero de dos unidades de repetición diferentes donde R^a , R^b , y R^c de las dos unidades de repetición diferentes no son todos iguales. En algunas formas de realización, el polímero comprende un copolímero de tres o más unidades de repetición diferentes en donde R^a , R^b , y R^c de cada una de las unidades de repetición diferentes no son todos los mismos que R^a , R^b , y R^c de cualquiera de las otras unidades de repetición. En algunas formas de realización, un polímero es un copolímero aleatorio. En algunas formas de realización, un polímero es un copolímero ahusado.

En algunas formas de realización, un polímero contiene un complejo metálico como se describe en el presente documento. En algunas formas de realización, un polímero comprende un residuo de un complejo metálico como se describe en el presente documento. En algunas formas de realización, un polímero comprende una sal de un catión orgánico y X, en donde X es un nucleófilo o contraión. En algunas formas de realización X es el anión 2,4-dinitrofenolato.

En algunas formas de realización, R^a es alifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^a es heteroalifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^a es fenilo opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^a es arilo de 8 a 10 miembros opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^a es heteroarilo de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^a es heterocíclico de 3 a 7 miembros opcionalmente sustituido.

En ciertas formas de realización, R^a se selecciona de metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo, alilo, fenilo, trifluorometilo,

o dos o más cualquiera de los anteriores. En ciertas formas de realización, R^a es metilo. En ciertas formas de realización, R^a es etilo. En ciertas formas de realización, R^a es propilo. En ciertas formas de realización, R^a es butilo. En ciertas formas de realización, R^a es vinilo. En ciertas formas de realización, R^a es alilo. En ciertas formas de realización, R^a es fenilo. En ciertas formas de realización, R^a es trifluorometilo. En ciertas formas de realización, R^a es . En ciertas formas de realización, R^a es . En ciertas formas de realización, R^a es .

En ciertas formas de realización, R^a es . En ciertas formas de realización, R^a es . En ciertas formas de realización, R^a es . En ciertas formas de realización, R^a es .

En algunas formas de realización, R^b es hidrógeno. En algunas formas de realización, R^b es alifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^b es heteroalifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^b es fenilo opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^b es arilo de 8 a 10 miembros opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^b es heteroarilo de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^b es heterocíclico de 3 a 7 miembros opcionalmente sustituido.

En algunas formas de realización, R^c es hidrógeno. En algunas formas de realización, R^c es alifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^c es heteroalifático de C_{1-12} opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^c es fenilo opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^c es arilo de 8 a 10 miembros opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^c es heteroarilo de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido. En algunas formas de realización, R^c es heterocíclico de 3 a 7 miembros opcionalmente sustituido.

En algunas formas de realización R^a y R^c se toman junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos seleccionados del grupo que consiste en: carbociclo de C_3-C_{14} opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido, fenilo opcionalmente sustituido, arilo de C_6-C_{10} opcionalmente sustituido y heteroarilo de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido.

En algunas formas de realización R^b y R^c se toman junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos seleccionados del grupo que consiste en: carbociclo de C_3-C_{14} opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido, fenilo opcionalmente sustituido, arilo de C_6-C_{10} opcionalmente sustituido y heteroarilo de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido.

En algunas formas de realización R^a y R^b se toman junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos seleccionados del grupo que consiste en: carbociclo de C_3-C_{14} opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido, fenilo opcionalmente sustituido, arilo de C_6-C_{10} opcionalmente sustituido y heteroarilo de 5 a 10 miembros opcionalmente sustituido.

En algunas formas de realización, la invención incluye métodos para sintetizar poliéteres a partir de epóxidos. Los métodos adecuados para realizar estas reacciones se divulgan en la patente en EE UU No. 7.399.822.

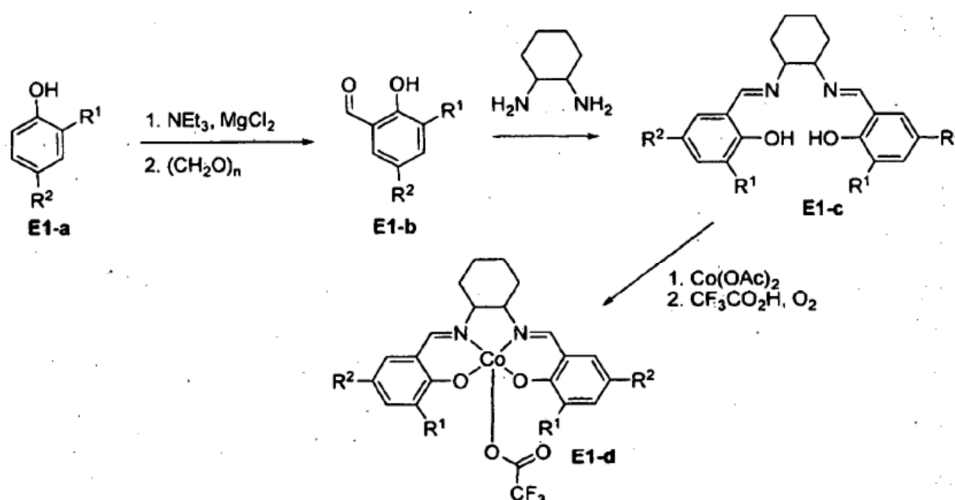
En algunas formas de realización la invención incluye métodos para sintetizar carbonatos cíclicos a partir de dióxido de carbono y epóxidos usando los catalizadores descritos anteriormente, los métodos adecuados para realizar esta reacción se divulgan en la patente en EE UU No. 6.870.004.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se muestra una ruta general a un ligando de cobalto (III) salen simétrico de la presente invención en los esquemas E1 y E2, a continuación:

Esquema E1



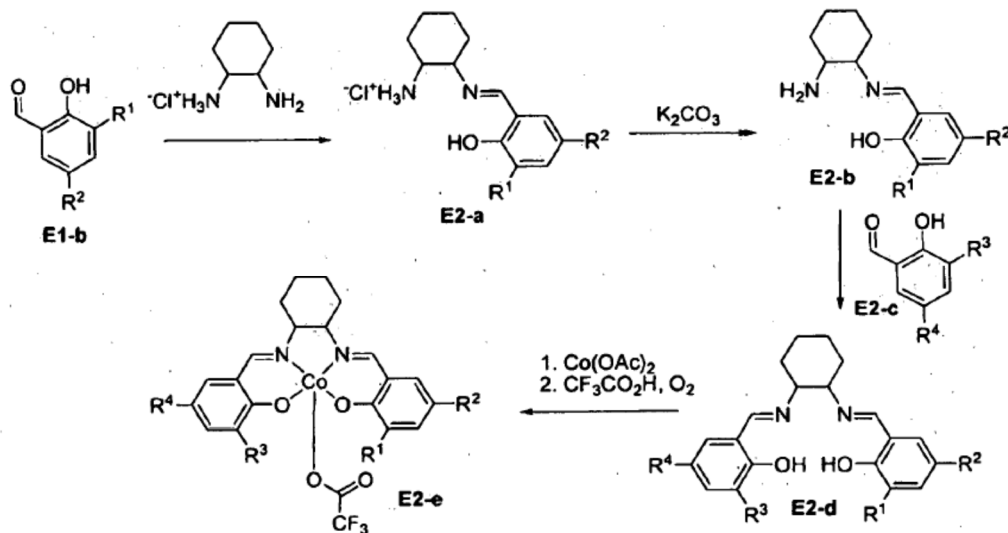
Como se muestra en el esquema E1, el fenol disustituido **E1-a** se formula para proporcionar el derivado de salicilaldehído **E1-b**. Dos equivalentes de este aldehído se hacen reaccionar después con una diamina (en este caso, 1,2-diaminociclohexano) para dar la base de Schiff **E1-c**. Este compuesto se hace reaccionar después con acetato de cobalto (II) para dar el complejo Co(II)-salen (no mostrado) que se oxida por aire en presencia de ácido trifluoroacético para dar el catalizador de cobalto (III) activo. Se pueden aplicar químicas similares a la síntesis de los catalizadores descritos en el presente documento anteriormente. El experto en la materia de síntesis orgánica puede

adaptar esta química según sea necesario para proporcionar los catalizadores específicos descritos en el presente documento.

Ejemplo 2

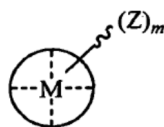
Se muestra una ruta típica a un ligando de cobalto (III) salen asimétrico en el esquema E2:

Esquema E2



Como se muestra en el esquema E2, el derivado de salicilaldehído disustituido **E1-b** se trata con un equivalente de una sal monoclóhidrato de 1,2-ciclohexanodiamina. La base de Schiff resultante **E2-a** se neutraliza después y se añade un segundo derivado de salicilaldehído diferente. Este compuesto se hace reaccionar después con acetato de cobalto (II) para dar el complejo Co(II)-salen que se oxida por aire en presencia de ácido trifluoroacético para dar el catalizador de cobalto (III) activo. Se pueden aplicar químicas similares a la síntesis de los catalizadores descritos en el presente documento anteriormente. El experto en la materia de síntesis orgánica puede adaptar esta química según sea necesario para proporcionar los catalizadores específicos descritos en el presente documento.

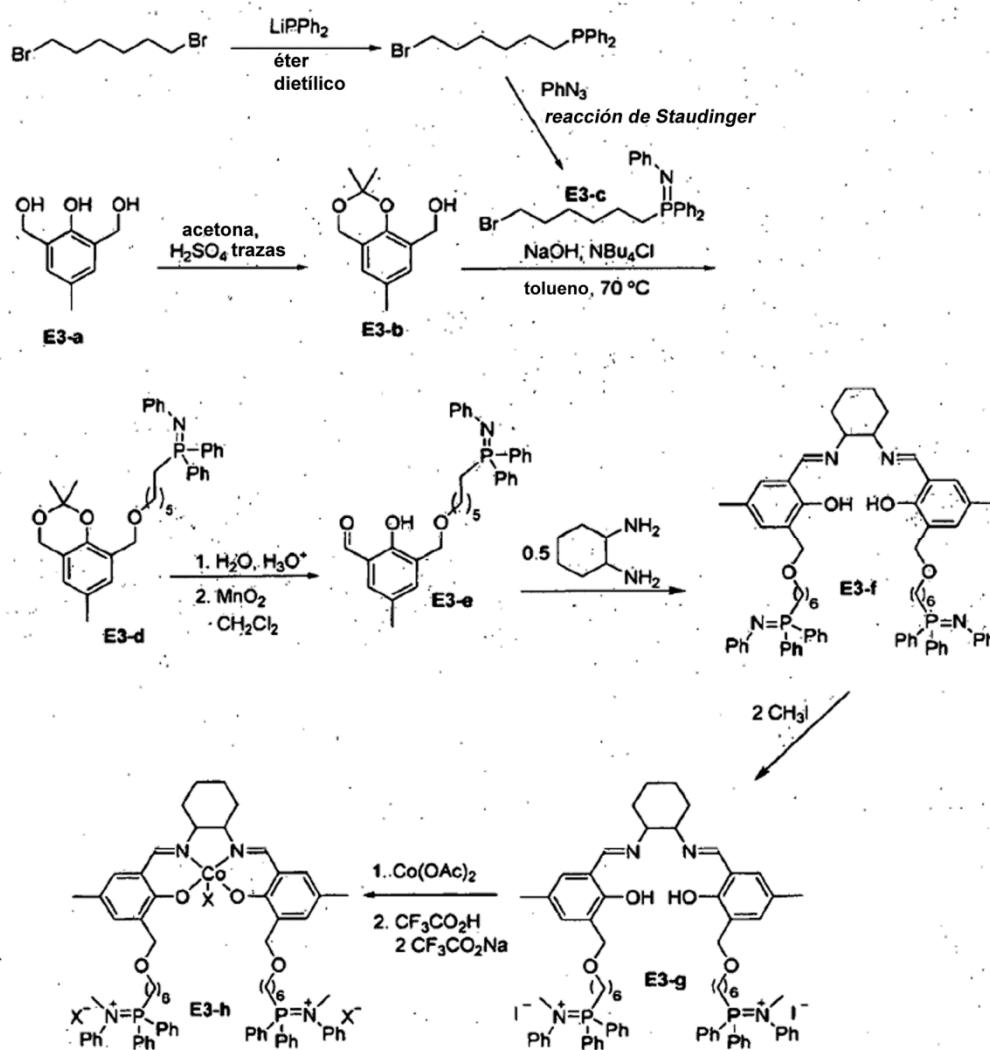
Ejemplo 3 (ilustrativo)



El ejemplo 3 describe la síntesis de un catalizador , donde M es Co(III), $\oplus$ es salci, $\sim$ es

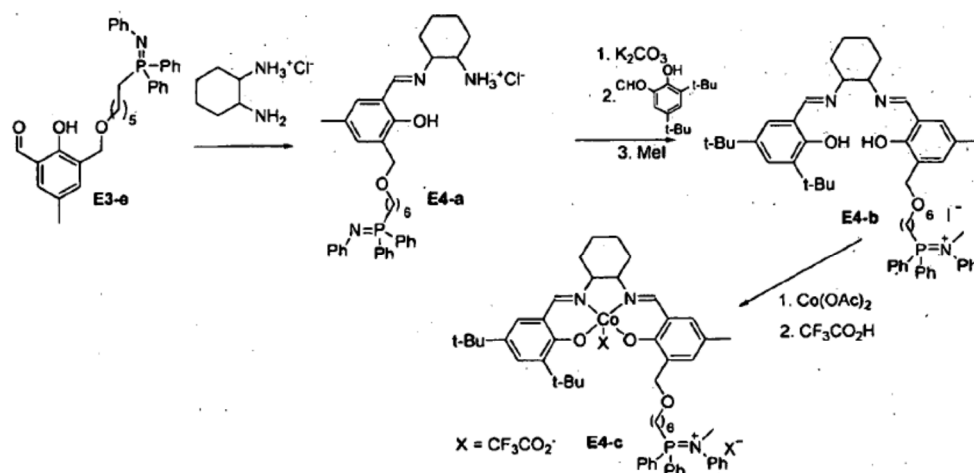
$\sim$ es una fracción fosforimina unida a P $\sim$ $\text{P}(\text{Ph})_2$ $\sim$, y m es 1, en donde hay uno o dos grupos $\sim$ $(Z)_m$ presentes (esquema E4 y E3, respectivamente).

Esquema 3



Como se muestra en el esquema E3, el triol E3-a está protegido como un cetel para dar el alcohol monohídrico E3-b, este compuesto se alquila después con bromuro E3-c para dar éter bencílico E3-d. La desprotección y oxidación del otro alcohol bencílico da el salicilaldehído E3-e que se condensa con ciclohexanodiamina como se ha descrito anteriormente para dar el ligando E3-f. El nitrógeno de fosforimina se cuaterniza después y el complejo metálico se forma como antes para proporcionar el catalizador E3-h. En una ruta alternativa no mostrada aquí el metal se inserta primero y después se realiza la cuaternización.

Esquema E3b

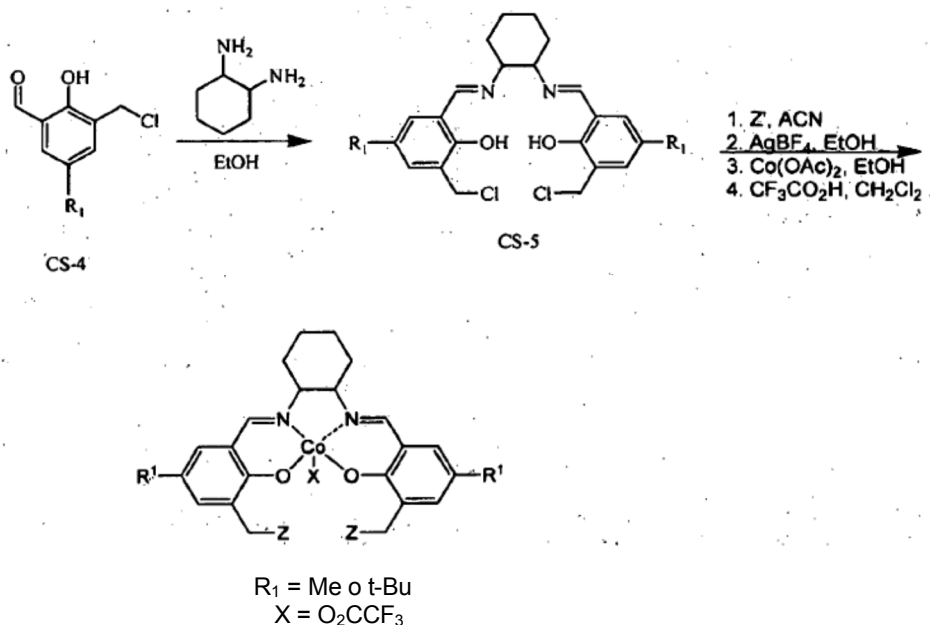


Como se muestra en el esquema E3b, el salicilaldehído E3-e (descrito anteriormente) se condensa con monoclóhidrato de ciclohexanodiamina para dar el clorhidrato de la base mono-Schiff E4a. Esta sal se neutraliza después, se condensa con di-*t*-butil salicilaldehído, y se metila para dar E4-b. El ligando resultante se metala y oxida como se ha descrito anteriormente para el esquema E3 para dar el catalizador E4c.

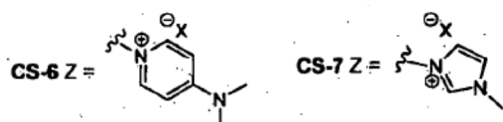
Ejemplo 4 (ilustrativo)

El ejemplo 4 describe la síntesis de catalizadores donde M es Co(III), $\oplus$ es salci, $\sim$ es $\sim$, Z es un 1-[4-dimetilamino-piridinio] o 1-[N-metilimidazolio], $\sim$ y m es 1, en donde hay uno o dos grupos $\sim$ (Z)_m presentes (esquema E5 y E6, respectivamente).

Esquema 4



Z' = N,N-dimetilaminopiridina
 o N-metilimidazol

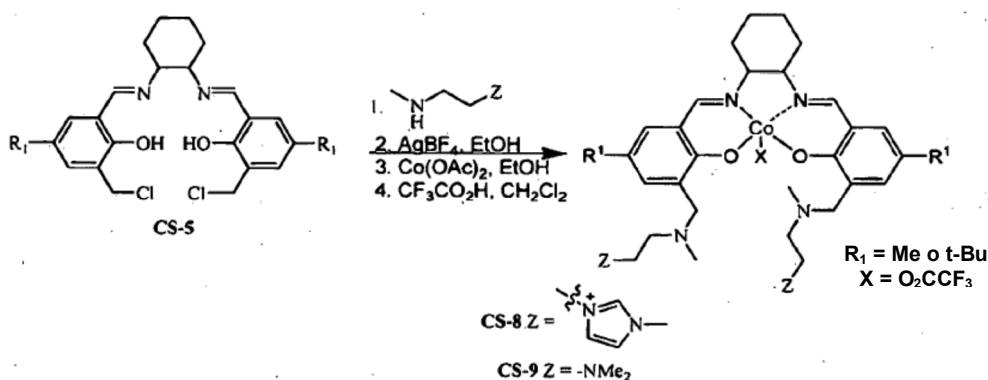


El esquema E4 muestra la síntesis de los compuestos CS-6 y CS-7. Para cada compuesto, trans-1,2-diaminociclohexano (2,0 mol) se añade lentamente a una solución en etanol anhidro de cloruro de bencilo **CS-4** (1,0 mol). La reacción se agita y calienta a reflujo durante 3 h, después se enfría a temperatura ambiente y se diluye con agua. Esta mezcla se enfría durante la noche en un congelador y los sólidos se recogen por filtración para dar el dicloruro **CS-5**. El dicloruro **CS-5** (1,0 mol) se hace reaccionar con N,N-dimetilaminopiridina (2,0 mol) o N-metilimidazol en acetonitrilo. Las reacciones se calientan a 80°C durante 18 horas y después el solvente se elimina al vacío para proporcionar las respectivas sales de amonio. Estas sales se metalan y oxidan como se ha descrito previamente para proporcionar los catalizadores CS-6 y CS-7.

Ejemplo 5

El ejemplo 5 describe la síntesis de catalizadores donde M es Co(III), $\oplus$ es salci, $\sim$ es un 1-[N-metilimidazolio] (CS-8), o dimetilamino (CS-9; ilustrativo) y m es 1, en donde hay dos grupos $\sim(Z)_m$ presentes (esquema E5 y E6, respectivamente).

Esquema 5

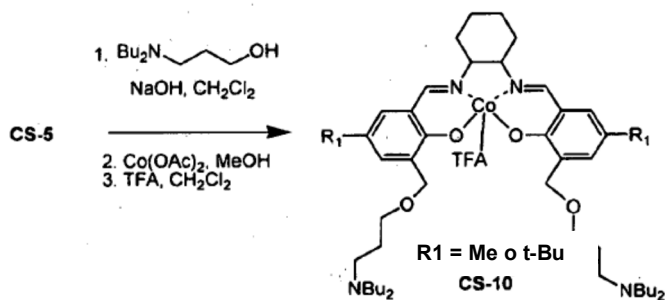


El esquema E5 muestra la síntesis de los compuestos CS-8 y CS-9 usando condiciones similares a las descritas anteriormente. **Síntesis de CS-8:** el compuesto conocido 1-(2-metilaminoetil)-3-metilimidazol (2,0 mol) se combina con **CS-5** (1,0 mol) en acetonitrilo. La reacción se calienta a 80°C durante 18 h y después el solvente se elimina al vacío, a continuación se realizan la metalación con $\text{Co}(\text{OAc})_2$ y la oxidación en TFA como se ha descrito anteriormente para dar el catalizador CS-8. **Síntesis de CS-9:** N,N,N'-trimetil-1,2-etanodiamina (4,0 mol) se combina con **CS-5** (1,0 mol) en acetonitrilo. La reacción se calienta a 80°C durante 18 h, se enfría y el solvente se elimina al vacío. El producto crudo se diluye con éter, se filtra para eliminar sales de amina, y se concentra al vacío. El residuo se disuelve en metanol desgasificado y se combina con $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (1,0 mol). Después de agitar durante 3 h el residuo se filtra y lava con metanol. Se añade ácido trifluoroacético (1,0 mol) lentamente a una solución en agitación del residuo sólido en diclorometano. Después de agitar abierto al aire durante 3 h, los sólidos se filtran y secan al vacío para producir **CS-9**.

Ejemplo 6 (ilustrativo)

El ejemplo 6 y el esquema 6 describen la síntesis de catalizadores donde M es Co(III), $\oplus$ es salci, $\sim$ es un 1-(2-metilaminoetil)-3-metilimidazolio, Z es dibutilamino y m es 1, en donde hay dos grupos $\sim(Z)_m$ presentes.

Esquema E6

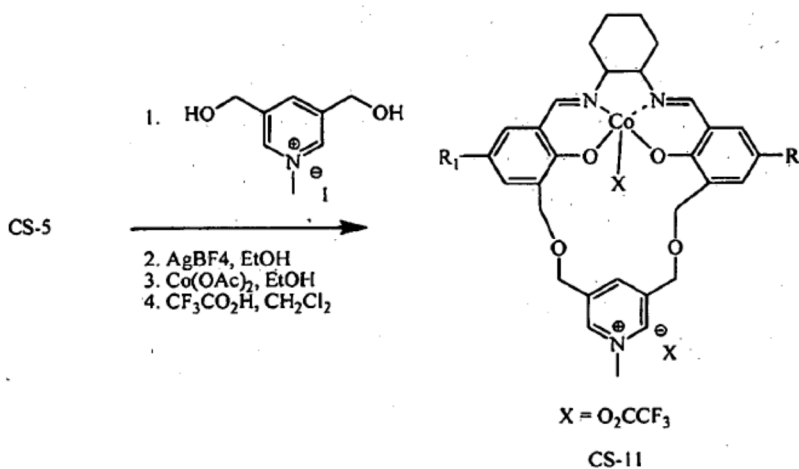


Síntesis de CS-10: Se combinan el ligando **CS-5** (1,0 mol), 3-(dibutilamino)-1-propanol (2,0 mol), una solución de NaOH al 50% (10 mol), bisulfato de tetrabutilamonio (4% molar) y diclorometano y se calienta a 65°C durante la noche. La mezcla de reacción se concentra al vacío para eliminar la masa del solvente y la fase acuosa se extrae con acetato de etilo. La fase orgánica se separa, se seca con sulfato de magnesio, se filtra y concentra al vacío. Después de la purificación usando gel de sílice el producto se disuelve en metanol desgasificado y se combina con $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (1,0 mol). Después de agitar durante 3 h el residuo se filtra y lava con metanol. Se añade ácido trifluoroacético (1,0 mol) lentamente a una solución en agitación del residuo sólido en diclorometano. Después de agitar abierto al aire durante 3 h, los sólidos se filtran y secan al vacío para producir **CS-10**.

Ejemplo 7 (ilustrativo)

El ejemplo 7 y el esquema 7 describen la síntesis de catalizadores donde M es Co(III), $\oplus$ es salci, $\sim$ incluye dos grupos $\sim$ tomados juntos para formar un anillo que incluye el grupo Z, Z es 3-[N-metilpiridinio] y m es 1, en donde hay un grupo $\sim$ (Z)_m presente.

Esquema 7

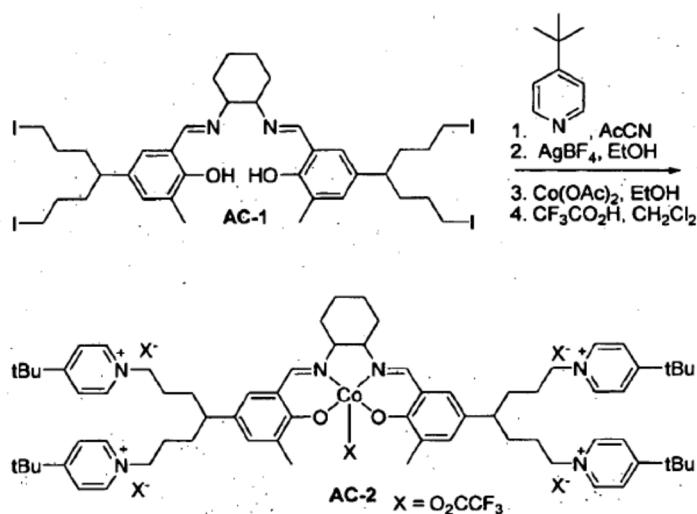


Síntesis de CS-11: Se combinan el ligando **CS-5** (1,0 mol), yoduro de 3,5-bis(hidroxiometil)-N-metilpiridinio (2,0 mol), una solución de NaOH al 50% (10 mol), bisulfato de tetrabutilamonio (4% molar) y diclorometano y se calienta a 65°C durante la noche. La mezcla de reacción se concentra al vacío para eliminar la masa del solvente y la fase acuosa se extrae con acetato de etilo. La fase orgánica se separa, se seca con sulfato de magnesio, se filtra y concentra al vacío. Se sigue el procedimiento detallado anteriormente para la metalación y oxidación para producir **CS-11**.

Ejemplo 8 (ilustrativo)

El ejemplo 8 y el esquema 8 describen la síntesis de catalizadores donde M es Co(III), $\oplus$ es salci, $\sim$ es $\sim$, Z es 1-[4-t-butilpiridinio], y m es 2, en donde hay dos grupos $\sim$ (Z)_m presentes.

Esquema E8



Síntesis de AC-2. El intermedio **AC-1** (0,37 g, 0,35 mmol), 4-*t*-butilpiridina (0,21 ml, 1,41 mmol), y AcCN (4 ml) se combinaron en un vial sellado y se calentó a 80°C con agitación durante 18 h. El solvente se eliminó al vacío, dejando un residuo amarillo (0,61 g, rendimiento del 110%, AcCN presente). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ): 9,53 (t, 8H), 8,21 (s, 2H); 7,94 (t, 8H), 7,08 (s, 2H), 6,83 (s, 2H), 4,81 (m, 8H), 3,29 (m, 2H), 2,78 (m, 2H), 2,15 (s, 6H), 1,5-2,0 (m, 24 H), 1,36 (s, 36H); IR (ATR, vaciado de película de AcCN): $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1637 \text{ cm}^{-1}$. Una solución del residuo (0,30 g, 0,19 mmol) en EtOH anhidro (5 ml) se añadió a AgBF_4 (0,19 g, 0,85 mmol) en un tubo Schlenk y se agitó durante la noche protegido de la luz. La solución se filtró a través de Celite y el solvente se eliminó al vacío, dando un residuo sólido. Este residuo se sometió a cromatografía rápida sobre un tapón de gel de sílice con CH_2Cl_2 :EtOH 5:1 como eluyente. El solvente se eliminó para dar un residuo sólido (0,18 g, rendimiento del 67%). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8,75 (t, 8H), 7,98 (d, 2H), 7,92 (t, 8H), 7,1-7,3 (m, 4H), 4,52 (m, 8H), 3,6 (m, 2H), 2,7 (m, 2H), 2,19 (s, 6H), 1,5-2,0 (m, 24 H), 1,38 (s, 36H); IR (ATR, vaciado de película de CH_2Cl_2): $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1641 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{BF}_4} = 1050 \text{ cm}^{-1}$. Una solución del residuo (0,18 g, 0,12 mmol) en EtOH anhidro (4 ml) se añadió a $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0,022 g, 0,12 mmol) en un tubo Schlenk en N_2 . La solución se agitó durante 3 h a temperatura ambiente, y el solvente se eliminó al vacío. El residuo se trituró con éter, se secó al vacío, y se redisolvió en CH_2Cl_2 . Una solución de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (9 μl , 0,12 mmol) en CH_2Cl_2 (80 μl) se añadió a la solución agitada durante 3 h abierta al aire. Se añadió NaO_2CCF_3 sólido (0,067 g, 0,49 mmol) y la solución se agitó en N_2 durante 2 días. La solución se filtró a través de Celite y el solvente se eliminó al vacío para dejar un residuo marrón (0,071 g, rendimiento del 37%). ^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8,86 (t, 8H), 8,08 (t, 8H), 8,07 (s, 2H), 7,30 (m, 4H), 4,44 (m, 8H), 3,54 (m, 2H), 2,9 (m, 2H), 2,47 (s, 6H), 1,5-2,0 (m, 24 H), 1,29 (s, 36H); IR (ATR): $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1682 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1641 \text{ cm}^{-1}$.

Se sintetizaron ligandos adicionales de AC-6 a AC-11 usando las condiciones descritas para el compuesto AC-2 y se resumen en el esquema E8b y la tabla E8 (AC-6 y AC-7 son ilustrativos):

Esquema E8b

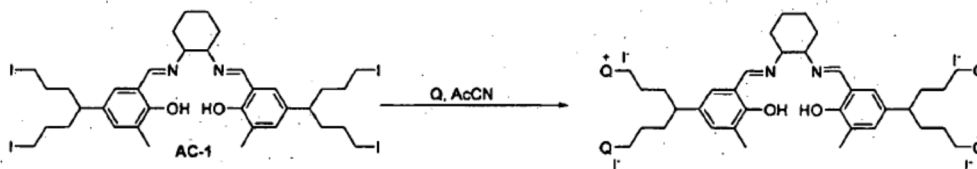
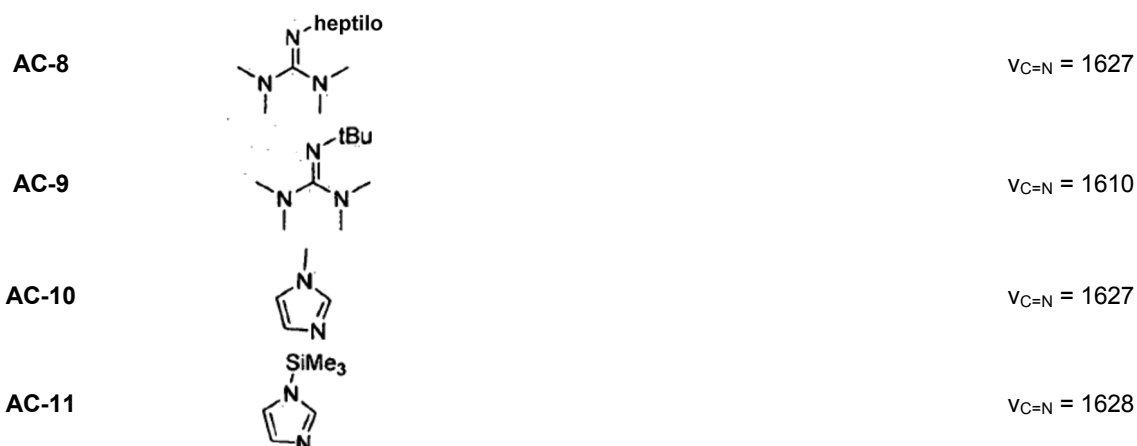


TABLA E8

Compuesto	Q (Esquema E8b)	Espectro de ^1H RMN ^a (δ , ppm)	IR ^b (cm^{-1})
AC-6^c		9,0 (d, 8H), 8,6 (t, 4H), 8,5 (s, 2H), 8,1 (t, 8H), 6,9 (s, 2H), 6,8 (s, 2H), 4,5 (t, 8H), 3,4 (m, 2H), 2,1 (s, 6H), 1,4-2,9 (m, 24H).	$\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1629$
AC-7		8,61 (d, 8H), 8,29 (s, 2H), 6,99 (s, 2H), 6,92 (d, 8H), 6,85 (s, 2H), 4,30 (t, 8H), 3,34 (m, 2H), 3,23 (s, 24H), 2,65 (m, 2H), 2,18 (s, 6H), 1,4-2,9 (m, 16H).	$\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1649$

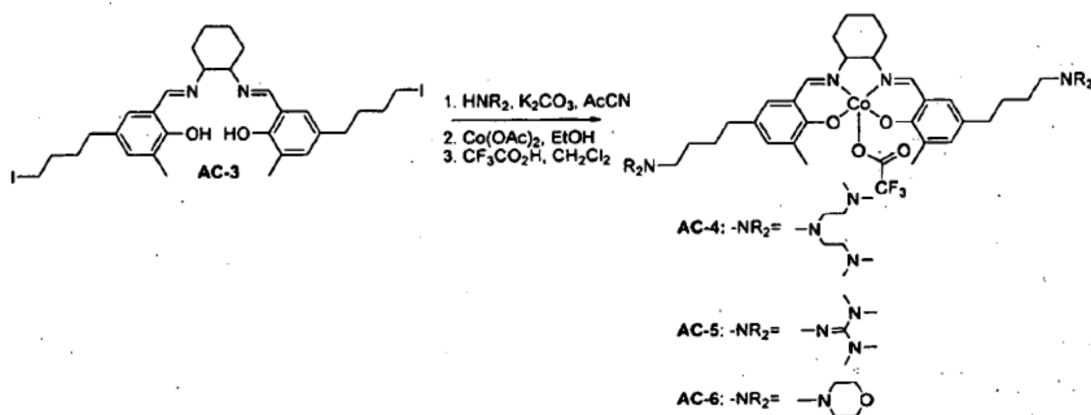


^a 400 MHz, CDCl₃. ^b Todos los compuestos mostraron la pérdida de un pico a 1213 cm⁻¹ atribuido al grupo CH₂I en **AC-1**. ^c El espectro de RMN es en DMSO-d₆.

Ejemplo 9

El ejemplo 9 y el esquema 9 describen la síntesis de catalizadores donde M es Co(III), es salci, es Z es N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)amino (AC-4), tetrametilguanidinio (AC-5), morfolino N-unido (AC-6), o piperidino N-unido (AC-14), y m es 2, en donde hay dos grupos (Z)_m presentes.

Esquema E9



Síntesis de AC-4 (ilustrativo). Se combinaron el intermedio **AC-3** (0,45 g, 0,63 mmol), 3,3'-iminobis(N,N'-dimetilpropilamina) (0,28 ml, 1,26 mmol), K₂CO₃ (0,35 g, 2,52 mmol) y AcCN (5 ml) en un vial sellado y se calentó a 80°C con agitación durante 18 h. La solución se filtró y el solvente se eliminó al vacío, se trituró con éter, y se secó al vacío para dar un residuo amarillo (0,48 g, rendimiento del 91%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ): 8,21 (m, 2H), 6,8-7,2 (m, 4H), 3,75 (m, 2H), 3,0-3,4 (m, 20H), 2,0-2,8 (m, 28H), 2,18 (s, 6H), 1,4-2,0 (m, 24 H); IR (ATR): $\nu_{C=N} = 1600$ cm⁻¹. Una solución del residuo (0,21 g, 0,25 mmol) en EtOH anhidro (10 ml) se añadió a Co(OAc)₂ (0,045 g, 0,25 mmol) en un tubo Schlenk en N₂. Se añadió CH₂Cl₂ (3 ml) para disolver por completo la solución. La solución se agitó durante 18 a temperatura ambiente, y el solvente se eliminó al vacío. El residuo se trituró con éter, se secó al vacío, y se redisolvió en CH₂Cl₂ (10 ml). Se añadió CF₃CO₂H (20 µl, 0,25 mmol) y la solución se agitó durante 3,5 h abierta al aire. El solvente se eliminó al vacío, se trituró con éter, y se secó al vacío para dejar un residuo marrón (0,28 g, rendimiento del 108%, CH₂Cl₂ residual). ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆, δ): 7,92 (m, 2H), 7,1-7,4 (m, 4H), 3,58 (m, 2H); 3,0-3,4 (m; 20H), 2,0-2,8 (m, 28H), 2,3 (s, 6H), 1,4-2,0 (m, 24 H); IR (ATR): $\nu_{C=O} = 1688$ cm⁻¹, $\nu_{C=N} = 1616$ cm⁻¹.

Síntesis de AC-5. Se combinaron el intermedio **AC-3** (0,20 g, 0,29 mmol), 1,1,3,3-tetrametilguanidinio (0,21 ml, 1,71 mmol), K₂CO₃ (0,39 g, 2,85 mmol) y AcCN (2 ml) en un vial sellado y se hicieron reaccionar como en **AC-4** excepto que el residuo también se lavó con hexanos. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ): 8,23 (d, 2H), 6,95 (s, 2H), 6,80 (s, 2H), 3,35 (m, 2H), 3,1 (m, 4H), 2,7-2,8 (m, 24H), 2,48 (m, 4H), 2,20 (s, 6H), 1,4-2,0 (m, 16 H); IR (ATR): $\nu_{C=N} = 1594$ cm⁻¹. El residuo se hizo reaccionar como en **AC-4**. IR (ATR): $\nu_{C=O} = 1690$ cm⁻¹, $\nu_{C=N} = 1610$ cm⁻¹.

Síntesis de AC-6 (ilustrativo). Se combinaron el intermedio **AC-3** (0,32 g, 0,44 mmol), morfolina (0,16 ml, 1,77 mmol), K_2CO_3 (0,61 g, 4,4 mmol) y AcCN (4 ml) en un vial sellado y se hicieron reaccionar como en **AC-4** excepto que el residuo también se lavó con una solución de tampón NaOAc (pH = 4) para eliminar la morfolina residual. 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8,22 (s, 2H), 6,92 (s, 2H), 6,79 (s, 2H), 3,69 (m, 8H), 3,28 (m, 2H), 2,2-2,5 (m, 16H), 2,19 (s, 6H), 1,4-2,0 (m, 16 H). El residuo se hizo reaccionar como en **AC-4**. 1H RMN (400 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 7,91 (s, 2H), 7,23 (s, 2H), 7,14 (s, 2H), 3,6 (m, 2H); 3,52 (m, 8H); 2,99 (m, 2H), 2,57 (s, 6H), 2,47 (m, 4H), 2,2-2,5 (m, 12H), 1,4-2,0 (m, 16 H); IR (ATR): $\nu_{C=O}$ = 1671 cm^{-1} , $\nu_{C=N}$ = 1630 cm^{-1} .

Se sintetizaron ligandos adicionales AC-13 (ilustrativo) y AC-14 (ilustrativo) usando las condiciones descritas para los compuestos AC-4 a AC-6 y se resumen en el esquema E9b y la tabla E9.

Esquema E9b

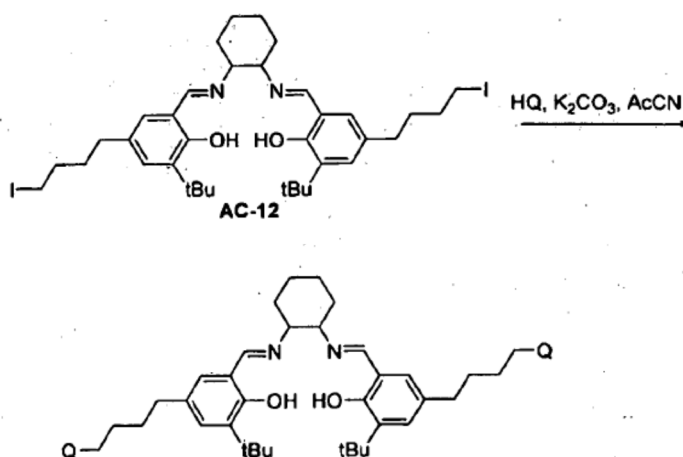


TABLA E9

Compuesto	Q (Esquema E9b)	Espectro de 1H RMN ^a (δ , ppm)	IR ^b (cm^{-1})
AC-13		8,25 (s, 2H), 7,02 (d, 2H), 6,77 (d, 2H), 3,7 (m, 8H), 3,3 (m, 2H), 2,2-2,6 (m, 12H), 1,3-2,0 (m, 20H), 1,37 (s, 18H)	$\nu_{C=N}$ = 1628
Ac-14			$\nu_{C=N}$ = 1629

^a 400 MHz, $CDCl_3$. ^b Todos los compuestos mostraron la pérdida de un pico a 1213 cm^{-1} atribuido al grupo CH_2I en **AC-1**.

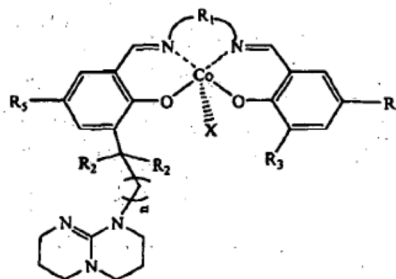
Ejemplo 10

La confirmación de los conceptos, procesos, métodos y composiciones inventivos en el presente documento se ha proporcionado, entre otras maneras, mediante la publicación por otros después de la fecha de prioridad del presente caso. Por ejemplo, los ejemplos 10-27 describen ejemplos de trabajo presentados en la solicitud de patente china No. 200810229276.1, publicada como CN 101412819A. Se describen datos experimentales y de caracterización adicionales por Lu y colaboradores, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11509-11518, e información de apoyo disponible en www.pubs.acs.org.

En ciertas formas de realización, los catalizadores y/o métodos proporcionados para la preparación de policarbonato se caracterizan por uno o más de los siguientes: retener alta actividad catalítica a baja concentración de catalizador; condiciones de reacción que son relativamente moderadas; alta actividad catalítica con alta selectividad para el producto polímero; estructura alternativa en el producto policarbonato mayor del 97% con distribución relativamente estrecha de peso molecular; retener alta actividad catalítica para la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos a temperaturas de reacción más altas (por ejemplo, por encima de 50°C, por encima de 75°C o por encima de 100°C); y catalizadores que se pueden usar para catalizar la polimerización de dióxido de carbono con dos o más óxidos de alqueno para la síntesis de polímero de policarbonato.

Se añadieron los siguientes materiales secuencialmente en un reactor de acero inoxidable de alta presión de volumen efectivo de 200 ml a temperatura ambiente: 0,1 mmoles de complejo de cobalto I-a (R_1 es ciclohexildiamina, X es anión NO_3^{-} ; R_2 = H; R_3 , R_4 y R_5 son butilo terciario; el grupo que contiene el grupo base orgánica está en la posición 3 del anillo de benceno en el ligando, n es 2) y un mol de óxido de propileno. El reactor se llenó después con dióxido de carbono y la presión se mantiene constante a 2,0 MPa. La temperatura se controló a 25°C. El

contenido se agitó con una barra agitadora magnética durante 6 horas y el dióxido de carbono restante se liberó lentamente. El óxido de alquileo restante se recogió en una trampa fría a -20°C y cierta cantidad de mezcla metanol/cloroformo se añadió para disolver el alto polímero. A continuación una gran cantidad de éter dietílico se añadió para precipitar el policarbonato. El precipitado se filtró y lavó varias veces con éter dietílico y se secó al vacío a peso constante para dar 27 gramos de policarbonato como un sólido blanco. El peso molecular medio del polímero se determinó por cromatografía de filtración en gel que era 101.000 g/mol con una distribución de peso molecular de 1,24. Se usó un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Varian INOVA-400 MHz para determinar su ^1H RMN y el resultado mostró que la estructura alternativa es más del 99%.



I-a

Ejemplo 11

Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que la proporción molar de catalizador respecto a óxido de propileno se cambió de 1:10000 a 1:50000 (se usaron 0,02 mmoles de catalizador y 1 mol de óxido de propileno). La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 24 horas para dar 21 gramos de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular de 223.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,29. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 12

Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que la proporción molar de catalizador respecto a óxido de propileno se cambió de 1:10000 a 1:200000 (se usaron 0,008 mmoles de catalizador y 1,6 mol de óxido de propileno). La reacción se llevó a cabo a 50°C durante 10 horas para dar 19 gramos de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular de 318.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,37. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 13

Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que la proporción molar de catalizador respecto a óxido de propileno se cambió de 1:10000 a 1:2000 (se usaron 0,5 mmoles de catalizador y 1 mol de óxido de propileno). La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 3 horas para dar 48 gramos de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular de 52.800 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,30. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 14

Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que la temperatura se cambió de 25°C a 100°C y la reacción se llevó a cabo durante 0,5 horas para dar 34 gramos de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular de 112.400 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,38. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 15

Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que la temperatura se cambió de 25°C a 10°C y la reacción se llevó durante 10 horas para dar 18 gramos de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular de 914.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,38. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 16

Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que el óxido de propileno se sustituyó por óxido de 1,2-butileno. La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 6 horas para dar 31 gramos de poli(carbonato de butileno) con un peso molecular de 127.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,21. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 17

Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que el óxido de propileno se sustituyó por óxido de 1,2-octileno. La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 10 horas para dar 34 gramos de poli(carbonato de octileno) con un peso molecular de 109.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,38. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 18

Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que el óxido de propileno se sustituyó por una mezcla de óxido de propileno y óxido de ciclohexileno (la proporción molar del catalizador respecto al óxido de propileno y óxido de ciclohexileno era 1:5000:5000). La reacción se llevó a cabo a 50°C durante 6 horas para dar 59 gramos de poli(carbonato de propileno-co-ciclohexileno) con un peso molecular de 187.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,29. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 19

Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que el anión axial en el complejo de cobalto **I-a** se cambió del radical nitrato a la fracción acetato. La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 6 horas para dar 34 gramos de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular de 95.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,28. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 20

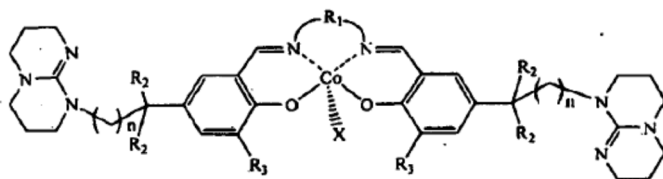
Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que el esqueleto diamina en el complejo de cobalto **I-a** se cambió de ciclohexanodiamina a etilendiamina. La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 6 horas para dar 29 gramos de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular de 112.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,20. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 21

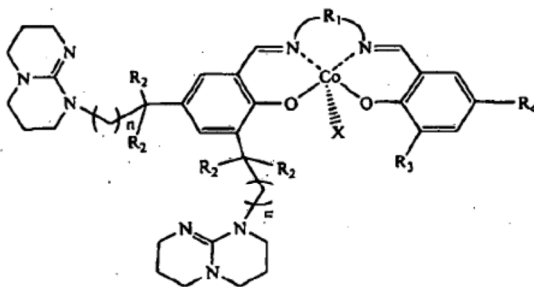
Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que el esqueleto diamina en el complejo de cobalto **I-a** se cambió de ciclohexanodiamina a o-fenilendiamina. La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 6 horas para dar 25 gramos de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular de 92.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,15. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 22

Se añadieron los siguientes materiales secuencialmente en un reactor de acero inoxidable de alta presión de volumen de 200 ml a temperatura ambiente: 0,1 mmoles de complejo de cobalto **I-b** (R_1 es 1,2-propilendiamina, X es anión dinitrofenilo; $R_2 = H$; R_4 es butilo terciario; hay grupos de base orgánica en la posición 5 de los dos anillos de benceno en el ligando, n es 0) y un mol de óxido de propileno. El reactor se llenó después con dióxido de carbono y la presión se mantuvo constante a 2,0 MPa. La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 6 horas para dar 23 gramos de policarbonato como un sólido blanco. El peso molecular medio del polímero se determinó por cromatografía de filtración en gel que era 81.000 g/mol con una distribución de peso molecular de 1,34. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

**I-b****Ejemplo 23**

- 5 Se añadieron los siguientes materiales secuencialmente en un reactor de acero inoxidable de alta presión de volumen de 200 ml a temperatura ambiente: 0,1 mmoles de complejo de cobalto **I-c** (R_1 es etilendiamina, X es anión dinitrofenilo; $R_2 = H$; R_3 es butilo terciario; hay grupos de base orgánica en la posición 3 y la posición 5 de uno de los anillos de benceno en el ligando, n es 0) y un mol de óxido de propileno. El reactor se llenó después con dióxido de carbono y la presión se mantuvo constante a 2,0 MPa. La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 6 horas para dar
- 10 23 gramos de policarbonato como un sólido blanco. El peso molecular medio del polímero se determinó por cromatografía de filtración en gel que era 81.000 g/mol con una distribución de peso molecular de 1,34. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

**I-c**

15

Ejemplo 24

- Se añadieron los siguientes materiales secuencialmente en un reactor de acero inoxidable de alta presión de volumen de 200 ml a temperatura ambiente: 0,1 mmoles de complejo de cobalto **I-b** (R_1 es etilendiamina, X es anión dinitrofenilo; $R_2 = H$; R_3 y R_4 son butilo terciario; hay grupos de base orgánica en la posición 5 de los dos anillos de benceno en el ligando, n es 0) y un mol de óxido de propileno. El reactor se llenó después con dióxido de carbono y la presión se mantuvo constante a 2,0 MPa. La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 6 horas para dar 26 gramos de policarbonato como un sólido blanco. El peso molecular medio del polímero se determinó por cromatografía de filtración en gel que era 83.000 g/mol con una distribución de peso molecular de 1,19. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.
- 25 El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 25

- Se añadieron los siguientes materiales secuencialmente en un reactor de acero inoxidable de alta presión de volumen de 200 ml a temperatura ambiente: 0,1 mmoles de complejo de cobalto **I-a** (R_1 es 2,3-butilendiamina, X es anión nitrato; $R_2 = H$; R_3 y R_4 son grupos metoxilo; R_1 es butilo terciario; hay grupos de base orgánica en la posición 3 de uno de los anillos de benceno en el ligando, n es 2) y un mol de óxido de propileno. El reactor se llenó después con dióxido de carbono y la presión se mantuvo constante a 2,0 MPa. La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 6 horas para dar 22 gramos de policarbonato como un sólido blanco. El peso molecular medio del polímero se determinó por cromatografía de filtración en gel que era 73.000 g/mol con una distribución de peso molecular de 1,14. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.
- 35

Ejemplo 26

- Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que la presión se cambió de 2,0 MPa a 0,1 MPa. La reacción se llevó a cabo a 25°C
- 40

durante 10 horas para dar 25 gramos de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular de 100.400 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,17. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

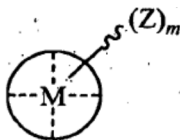
Ejemplo 27

5 Se emplearon el mismo equipo y condiciones de reacción que en el ejemplo 10 con el mismo catalizador y las mismas condiciones excepto que la presión se cambió de 2,0 MPa a 6,0 MPa. La reacción se llevó a cabo a 25°C durante 6 horas para dar 29 gramos de poli(carbonato de propileno) con un peso molecular de 125.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 1,25. El polímero formado contenía más del 99% de enlaces carbonato.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende el paso de poner en contacto un epóxido y dióxido de carbono con un catalizador de polimerización que tiene la estructura:



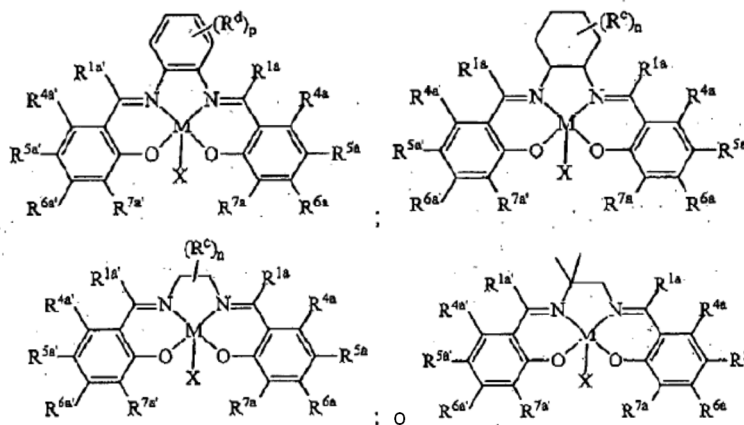
en donde:

M es un átomo de metal; en donde dicho átomo de metal es Co

comprende un ligando multidentado; y

$(Z)_m$ representa una o más fracciones activadoras ancladas al ligando multidentado, donde representa una fracción enlazadora; m representa el número de grupos Z presentes en una fracción enlazadora y es un número entero entre 1 y 4 inclusive; y cada (Z) es un grupo funcional activador,

en donde comprende:



en donde:

R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} y $R^{7a'}$ son cada uno independientemente un grupo $(Z)_m$, hidrógeno, halógeno, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂, -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C₁₋₂₀; heteroalifático de C₁₋₂₀; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre, donde [R^1 y R^{4a}], [$R^{1'}$ y $R^{4a'}$] y cualesquiera dos o más grupos R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} y $R^{7a'}$ adyacentes se pueden opcionalmente tomar junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos;

n es 0 o un número entero de 1 a 8, inclusive; y

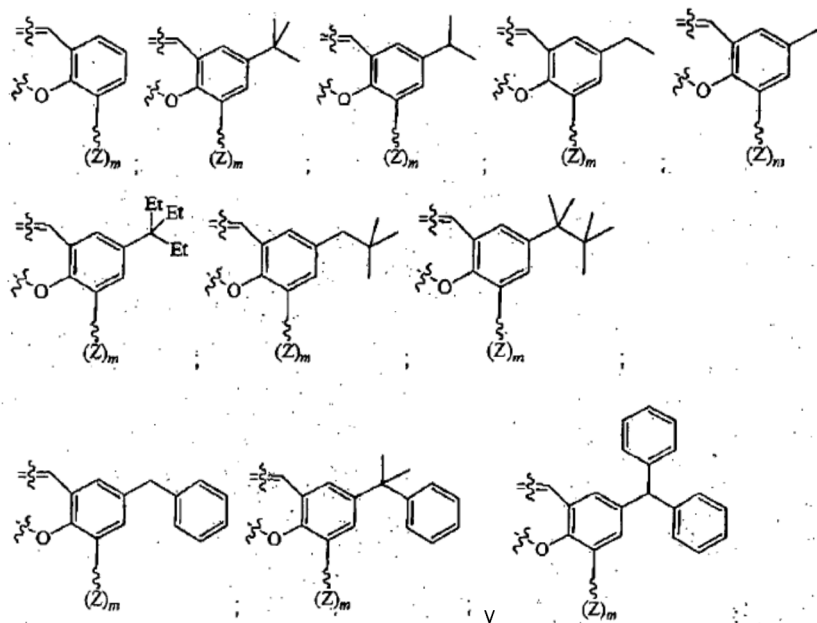
p es 0 o un número entero de 1 a 4, inclusive,

donde al menos un sustituyente es un grupo $(Z)_m$;

R^d en cada aparición es independientemente un grupo $\text{---}\text{Z}\text{---}$, hidrógeno, halógeno, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂, -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C₁₋₂₀; heteroalifático de C₁₋₂₀; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; donde dos o más grupos R^d se pueden tomar junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que contienen uno o más heteroátomos;

R^c en cada aparición es independientemente un grupo $\text{---}\text{Z}\text{---}$, hidrógeno, halógeno, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂, -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C₁₋₂₀; heteroalifático de C₁₋₂₀; fenilo; un carbociclo monocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un anillo heterocíclico de 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; donde dos o más grupos R^c se pueden tomar junto con los átomos de carbono a que están unidos y cualquier átomo intermedio para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos; cuando dos grupos R^c están unidos al mismo átomo de carbono, se pueden tomar juntos con el átomo de carbono al que están unidos para formar una fracción seleccionada del grupo que consiste en: un anillo espirocíclico de 3 a 8 miembros; un carbonilo, una oxima, una hidrazona, y una imina;

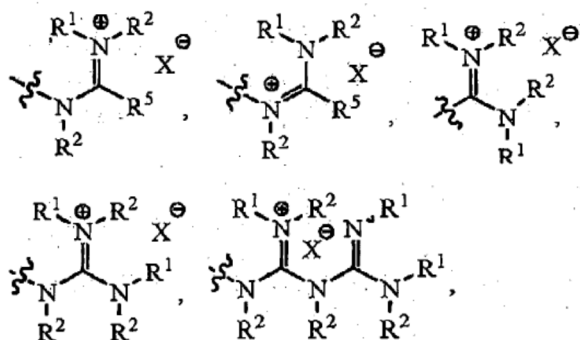
en donde al menos una parte derivada de salicilaldehído del catalizador de polimerización se selecciona del grupo que consiste en:



caracterizado en que

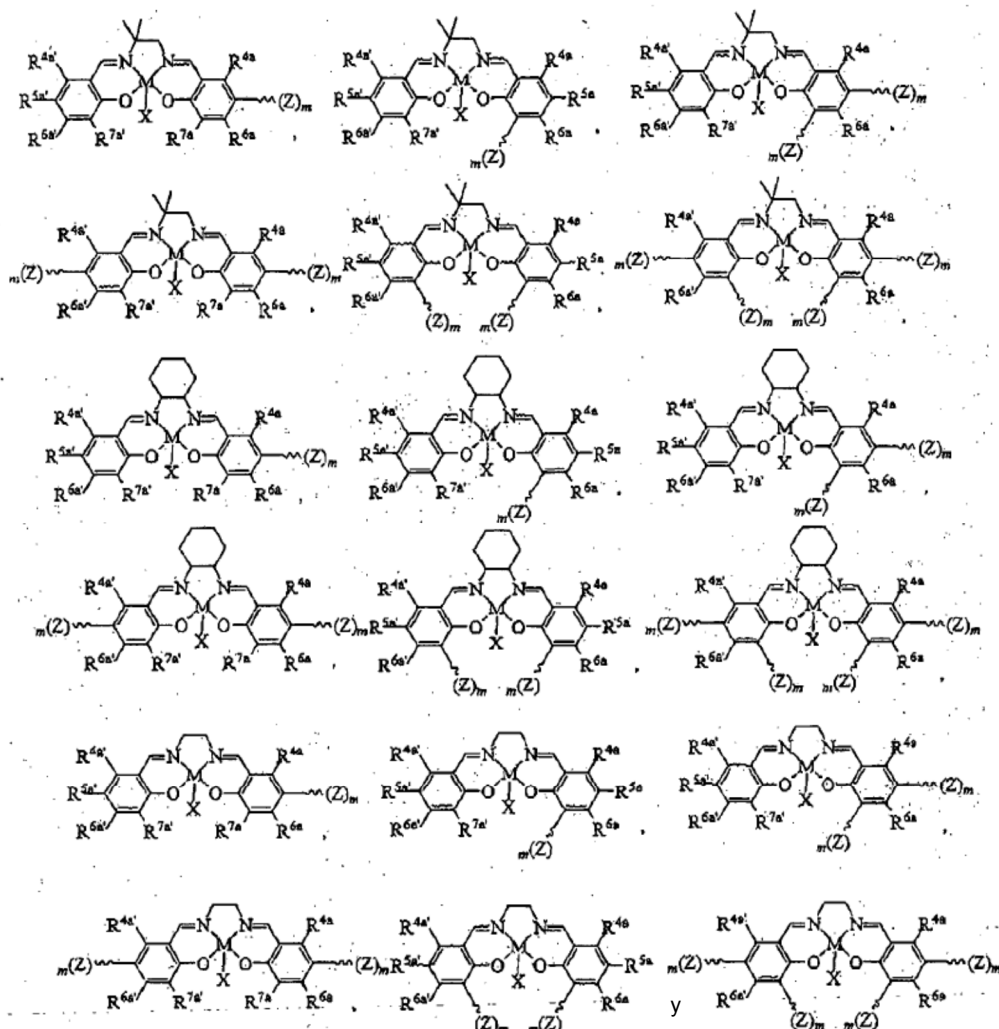
uno o más grupos Z es independientemente un grupo funcional neutro seleccionado del grupo que consiste en guanidinas, bis-guanidinas, y amidinas, o

uno o más grupos Z es una fracción catiónica independientemente seleccionada del grupo que consiste en:



2. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de polimerización se selecciona del grupo que consiste en:

5



preferiblemente

- 10 en donde (a) cada R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} y $R^{7a'}$ se selecciona independientemente del grupo que consiste en: -H, alifático de C_{1-20} opcionalmente sustituido, fenilo opcionalmente sustituido, y arilo de 8 a 10 miembros opcionalmente sustituido;

15 en donde (b) cada R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{6a} , y $R^{6a'}$ es -H, o

en donde (c) cada R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{6a} , y $R^{6a'}$ es -H y cada R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{7a} y $R^{7a'}$ es independientemente -H, o un alifático de C_{1-20} opcionalmente sustituido.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de polimerización contiene un total de 1 a 8 grupos Z, preferiblemente

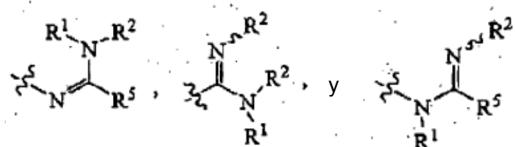
en donde el catalizador de polimerización contiene un total de 1 a 6 grupos Z.

preferiblemente además en donde el catalizador de polimerización contiene un total de 1 a 4 grupos Z,

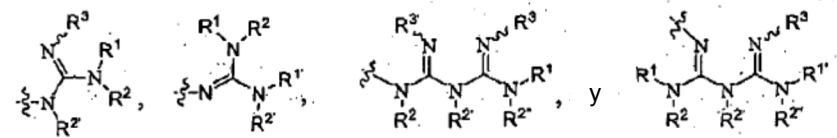
preferiblemente además en donde el catalizador de polimerización contiene un total de 2 grupos Z,

preferiblemente además en donde el catalizador de polimerización contiene un total de 4 grupos Z.

4. El método de la reivindicación 1, en donde al menos un grupo Z se selecciona del grupo que consiste en:



5. El método de la reivindicación 1, en donde al menos un grupo Z se selecciona del grupo que consiste en:



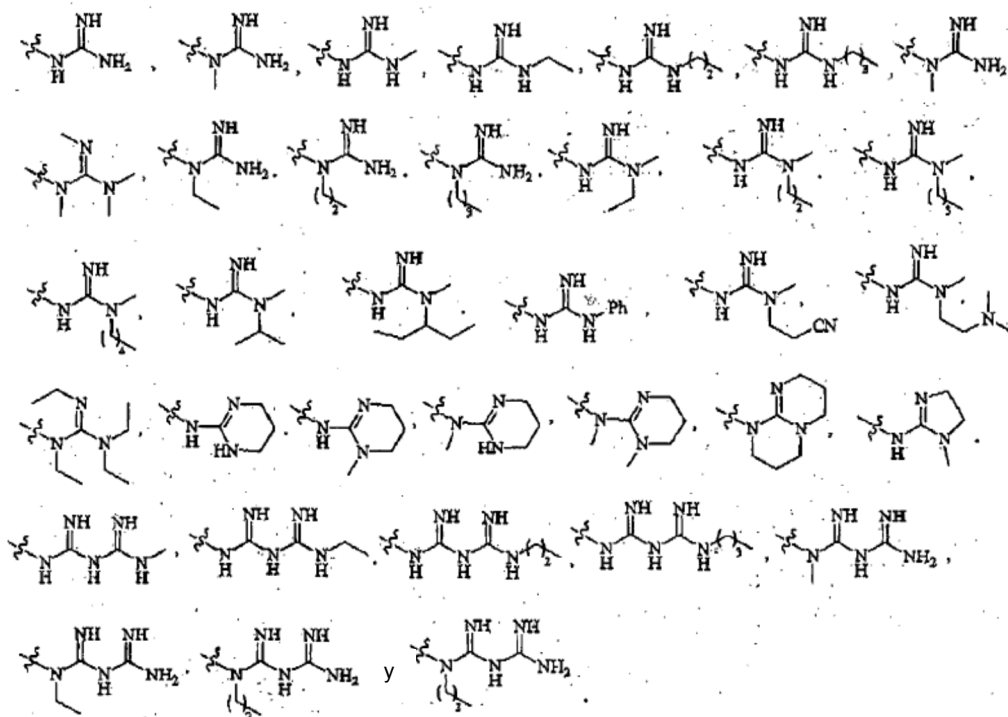
preferiblemente

en donde R^1 , $R^{1'}$, $R^{1''}$, R^2 , $R^{2'}$ y R^3 son independientemente -H o alifático de C_{1-20} opcionalmente sustituido, o

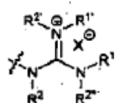
en donde R^1 , $R^{1'}$, $R^{1''}$, R^2 , $R^{2'}$ y R^3 son independientemente -H o alifático de C_{1-10} opcionalmente sustituido, o

en donde dos o más de R^1 , $R^{1'}$, $R^{1''}$, R^2 , $R^{2'}$ y R^3 se toman juntos para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que opcionalmente contienen heteroátomos adicionales.

6. El método de la reivindicación 1, en donde al menos un grupo Z se selecciona del grupo que consiste en:



o



- 5 en donde al menos un grupo Z es
7. El método de la reivindicación 1, en donde el epóxido se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de ciclohexeno, óxido de 1,2-octeno, óxido de 3-vinilciclohexeno, epiclorohidrina y mezclas de cualesquiera dos o más de estos.
- 10 8. El método de la reivindicación 1, en donde cada fracción enlazadora "—w—" se selecciona independientemente del grupo que consiste en:

