

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 322**

51 Int. Cl.:

C08G 64/02 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2009 PCT/US2009/042926**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2009 WO09137540**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2009 E 09743526 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2285864**

54 Título: **Polímeros de óxido de etileno y dióxido de carbono**

30 Prioridad:

09.05.2008 US 52061 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2017

73 Titular/es:

**CORNELL UNIVERSITY (100.0%)
Cornell Center For Technology Enterprise And
Commercialization 395 Pine Tree Road Suite 310
Ithaca, NY 14850, US**

72 Inventor/es:

**COATES, GEOFFREY;
ALLEN, SCOTT y
ANDO, TSUYOSHI**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 625 322 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

Polímeros de óxido de etileno y dióxido de carbono

5 Reivindicación de prioridad

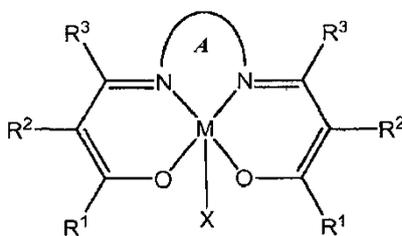
Antecedentes

10 El poli(carbonato de etileno) (PCE) es un material flexible, biocompatible y biodegradable con altas propiedades de barrera al gas, particularmente para O₂. Se prepara mediante la polimerización por apertura de anillo de carbonato de etileno (CE) o por la copolimerización de óxido de etileno (OE) y CO₂. La polimerización por apertura de anillo de CE iniciada por KOH o Sn(OAc)₂ a alta temperatura conduce a poli(óxido de etileno-co-carbonato de éter) en vez de a PCE. Las altas temperaturas de reacción requeridas para esta vía producen la eliminación de CO₂ durante la polimerización. La copolimerización alternante de epóxidos y CO₂ para formar policarbonatos fue originalmente descubierta por Inoue en 1969. Desde entonces, se han desarrollado numerosos sistemas de catalizador para la copolimerización de epóxido/CO₂ (véase, por ejemplo, Coates y Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6618-6639; Super y Beckman, *Trends Polym. Sci.* 1997, 5, 236-240; Darensbourg, y Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* 1996, 153, 155-174). Se ha informado de diversos sistemas para la copolimerización de OE/CO₂ basada en Zn, Al, o especies de cianuro metálico doble; sin embargo, requieren alta presión de CO₂ y padecen bajas actividades catalíticas.

20 Un artículo por C.T. Cohen et al., *J. Polymer Sc., Parte A, Vol. 44* (2006), páginas 5182-5191, desvela rutas de síntesis para una serie de complejos de (salen)CoX (salen = N,N'-bis(saliciliden)-1,2-diaminoalcano. Varios de los complejos desvelados son activos para la copolimerización de óxido de propileno (OP) y CO₂, dando poli(carbonato de prolileno) (PCP) regioregular sin la generación de subproductos de carbonato de propileno.

25 La presente divulgación proporciona, en parte, métodos de síntesis de polímeros de poli(carbonato de etileno) a partir de la reacción de óxido de etileno (OE) y dióxido de carbono (CO₂) en presencia de un complejo metálico. La presente divulgación también proporciona novedosos complejos metálicos. En particular, los inventores han encontrado que los complejos metálicos de N,N'-bis(saliciliden)-1,2-ciclohexildiamina (salcy) son eficaces en esta reacción de polimerización, y particularmente en proporcionar polímeros de poli(carbonato de etileno) con bajo contenido de éter.

En un aspecto, los complejos metálicos como se describen en el presente documento son de fórmula (I):



(I)

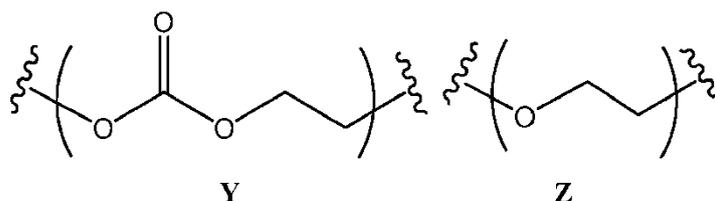
35

en la que:

40 M es un metal seleccionado de cinc, cobalto, cromo, aluminio, titanio, rutenio o manganeso;
 X está ausente o es un ligando nucleófilo;
 cada caso de R¹, R² y R³ está seleccionado independientemente de hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, o R¹ y R², o R² y R³, se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido o de heteroarilo opcionalmente sustituido; y
 45 el anillo A forma un anillo de 5 a 6 miembros opcionalmente sustituido.

Según la reivindicación 1, la presente divulgación proporciona un método de síntesis de un polímero de poli(carbonato de etileno), en el que el polímero está constituido de Y, y opcionalmente Z, y en el que el porcentaje de Y es superior al porcentaje de Z

50



comprendiendo el método hacer reaccionar óxido de etileno y dióxido de carbono en presencia de un complejo metálico, en el que están incluidas características adicionales, como se describe en la reivindicación 1.

5 En ciertas realizaciones, el método anterior comprende un complejo metálico de fórmula (I), como se ha descrito anteriormente y en el presente documento.

10 Los detalles de una o más realizaciones se exponen en el presente documento.

Definiciones

Definiciones de grupos funcionales específicos y términos químicos se describen más abajo en más detalle. Para los fines de la presente divulgación, los elementos químicos se identifican según la tabla periódica de los elementos, versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 75^a Ed., interior de la cubierta, y grupos funcionales específicos se definen generalmente como se describe en su interior. Adicionalmente, principios generales de química orgánica, además de restos funcionales específicos y reactividad, se describen en Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith y March March's Advanced Organic Chemistry, 5^a Edición, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 3^a Edición, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.

25 Ciertos compuestos de la presente divulgación pueden comprender uno o más centros asimétricos, y así pueden existir en diversas formas isoméricas, por ejemplo, estereoisómeros y/o diaestereómeros. Así, los compuestos inventivos y composiciones de los mismos pueden estar en forma de un enantiómero individual, diaestereómero o isómero geométrico, o pueden estar en forma de una mezcla de estereoisómeros. En ciertas realizaciones, los compuestos de la divulgación son compuestos enantiopuros. En ciertas otras realizaciones, se proporcionan mezclas de estereoisómeros o diaestereómeros.

30 Además, ciertos compuestos, como se describen en el presente documento, pueden tener uno o más dobles enlaces que pueden existir como tanto el isómero Z como E, a menos que se indique lo contrario.

35 La divulgación engloba además los compuestos como isómeros individuales sustancialmente libres de otros isómeros y alternativamente como mezclas de diversos isómeros, por ejemplo, mezclas racémicas de estereoisómeros. Además de los compuestos anteriormente mencionados por sí mismos, la presente divulgación también engloba derivados farmacéuticamente aceptables de estos compuestos y composiciones que comprenden uno o más compuestos.

40 Donde se prefiere un enantiómero particular, puede, en algunas realizaciones, proporcionarse sustancialmente libre del enantiómero opuesto, y también puede denominarse "ópticamente enriquecido". "Ópticamente enriquecido", como se usa en el presente documento, significa que el compuesto está constituido de una proporción significativamente mayor de un enantiómero. En ciertas realizaciones, el compuesto está constituido de al menos aproximadamente el 90 % en peso de un enantiómero preferido. En otras realizaciones, el compuesto está constituido de al menos aproximadamente el 95 %, 98 % o 99 % en peso de un enantiómero preferido.

45 Enantiómeros preferidos pueden aislarse de mezclas racémicas por cualquier método conocido para aquellos expertos en la materia, que incluyen cromatografía líquida de alta presión (HPLC) quiral y formación y cristalización de sales quirales o preparadas por síntesis asimétrica. Véanse, por ejemplo, Jacques, et al., Enantiomers, Racemates and Resolutions (Wiley Interscience, New 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).

55 El término "alifático" o "grupo alifático", como se usa en el presente documento, indica un resto de hidrocarburo que puede ser de cadena lineal (es decir, sin ramificar), ramificado o cíclico (incluyendo condensado, unido y policíclico espiro-condensado) y puede estar completamente saturado o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático. A menos que se especifique de otro modo, los grupos alifáticos contienen 1-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-5

átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-4 átomos de carbono, en todavía otras realizaciones los grupos alifáticos contienen 1-3 átomos de carbono, y en todavía otras realizaciones los grupos alifáticos contienen 1-2 átomos de carbono. Grupos alifáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilo, alquenilo y alquinilo lineales o ramificados, e híbridos de los mismos tales como (cicloalquil)alquilo, (cicloalquenil)alquilo o (cicloalquil)alquenilo.

El término "insaturado", como se usa en el presente documento, significa que un resto tiene uno o más dobles o triples enlaces.

Los términos "cicloalifático", "carbociclo", o "carbocíclico", usados solos o como parte de un resto más grande, se refieren a sistemas de anillos monocíclicos o bicíclicos alifáticos cíclicos saturados o parcialmente insaturados, como se describe en el presente documento, que tienen de 3 a 12 miembros, en los que el sistema de anillos alifático está opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente y se describe en el presente documento. Grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, ciclooctilo, ciclooctenilo y ciclooctadienilo. En algunas realizaciones, el cicloalquilo tiene 3-6 carbonos. Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico" también incluyen anillos alifáticos que están condensados a uno o más anillos aromáticos o no aromáticos, tales como decahidronaftilo o tetrahidronaftilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo alifático.

El término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a radicales de hidrocarburo saturado, de cadena lineal o ramificada derivados de un resto alifático que contiene entre uno y seis átomos de carbono por eliminación de un único átomo de hidrógeno. A menos que se especifique de otro modo, los grupos alquilo contienen 1-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-4 átomos de carbono, en todavía otras realizaciones los grupos alquilo contienen 1-3 átomos de carbono, y en todavía otras realizaciones los grupos alquilo contienen 1-2 átomos de carbono. Ejemplos de radicales alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, sec-pentilo, iso-pentilo, terc-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 de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono por la eliminación de un único átomo de hidrógeno. A menos que se especifique de otro modo, los grupos alquenilo contienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-4 átomos de carbono, en todavía otras realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-3 átomos de carbono, y en todavía otras realizaciones los grupos alquenilo contienen 2 átomos de carbono. Grupos alquenilo incluyen, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, 1-metil-2-buten-1-ilo, y similares.

El término "alquinilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo monovalente derivado de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono por la eliminación de un único átomo de hidrógeno. A menos que se especifique de otro modo, los grupos alquinilo contienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-4 átomos de carbono, en todavía otras realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-3 átomos de carbono, y en todavía otras realizaciones los grupos alquinilo contienen 2 átomos de carbono. Grupos alquinilo representativos incluyen, pero no se limitan a, etinilo, 2-propinilo (propargilo), 1-propinilo, y similares.

El término "arilo", usado solo o como parte de un resto más grande como en "aralquilo", "aralcoxi" o "ariloxialquilo", se refiere a sistemas de anillos monocíclicos y policíclicos que tienen un total de cinco a 20 miembros de anillo, en los que el al menos un anillo en el sistema es aromático y en los que cada anillo en el sistema contiene tres a doce miembros de anillo. El término "arilo" puede usarse indistintamente con el término "anillo de arilo". En ciertas realizaciones de la presente divulgación, "arilo" se refiere a un sistema de anillos aromáticos que incluye, pero no se limita a, fenilo, bifenilo, naftilo, antracilo y similares, que puede poseer uno o más sustituyentes. También están incluidos dentro del alcance del término "arilo", como se usa en el presente documento, un grupo en el que un anillo aromático está condensado con uno o más anillos adicionales, tales como benzofuranilo, indanilo, ftalimidilo, naftimidilo, fenantridinilo o tetrahidronaftilo, y similares.

Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", usados solos o como parte de un resto más grande, por ejemplo "heteroaralquilo", o "heteroaralcoxi", se refieren a grupos que tienen 5 a 14 átomos de anillo, preferentemente 5, 6 o 9 átomos de anillo; que tienen 6, 10 o 14 electrones π compartidos en una matriz cíclica; y que tienen, 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. Grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, tienilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo,

oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, indolizínilo, purínilo, 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 está condensado con uno o más anillos de arilo, cicloalifáticos o de heterociclilo, donde el radical o punto de unión está sobre el anillo heteroaromático. Ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4H-quinolizínilo, carbazolilo, acridínilo, fenazinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo y pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser mono- o bicíclico. El término "heteroarilo" puede usarse indistintamente con los términos "anillo de heteroarilo", "grupo heteroarilo" o "heteroaromático", cualquiera de los términos incluyen anillos que están opcionalmente sustituidos. El término "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heteroarilo, en el que las porciones de alquilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidas. Independientemente.

Como se usa en el presente documento, los términos "heterociclo", "heterociclilo", "radical heterocíclico" y "anillo heterocíclico" se usan indistintamente y se refieren a un resto heterocíclico monocíclico de 5 a 7 miembros o bicíclico de 7-14 miembros estable que está tanto saturado como parcialmente insaturado, y que tiene, además de átomos de carbono, uno o más, preferentemente uno a cuatro, heteroátomos, como se han definido anteriormente. Cuando se usa en referencia a un átomo de anillo de un heterociclo, el término "nitrógeno" incluye un nitrógeno sustituido. Como un ejemplo, en un anillo saturado o parcialmente insaturado 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 N-sustituido).

Un anillo heterocíclico puede unirse a su grupo lateral en cualquier heteroátomo o átomo de carbono que produzca una estructura estable y cualquiera de los átomos de anillo pueden estar opcionalmente sustituidos. Ejemplos de tales radicales heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados incluyen, sin limitación, tetrahidrofurano, tetrahidrotienilo, pirrolidinilo, pirrolidonilo, piperidinilo, pirrolinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo, decahidroquinolinilo, oxazolidinilo, piperazinilo, dioxanilo, dioxolanilo, diazepinilo, oxazepinilo, tiazepinilo, morfolinilo y quinuclidinilo. Los términos "heterociclo", "heterociclilo", "anillo de heterociclilo", "grupo heterocíclico", "resto heterocíclico" y "radical heterocíclico" se usan indistintamente en el presente documento, y también incluyen grupos en los que un anillo heterociclilo está condensado con uno o más anillos de arilo, heteroarilo o cicloalifáticos, tales como indolinilo, 3H-indolilo, cromanilo, fenantridinilo o tetrahidroquinolinilo, donde el radical o punto de unión está sobre el anillo de heterociclilo. Un grupo heterociclilo puede ser mono- o bicíclico. El término "heterociclilalquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heterociclilo, en el que las porciones de alquilo y heterociclilo están opcionalmente independientemente sustituidas.

Como se usa en el presente documento, el término "parcialmente insaturado" se refiere a un resto de anillo que incluye al menos un doble o triple enlace. El término "parcialmente insaturado" pretende englobar anillos que tienen múltiples sitios de insaturación, pero no pretende incluir restos de arilo o heteroarilo, como se define en el presente documento.

Como se describe en el presente documento, los compuestos de la divulgación pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", si va precedido por el término "opcionalmente" o no, significa que uno o más hidrógenos del resto diseñado están sustituidos con un sustituyente adecuado. A menos que se indique lo contrario, un grupo "opcionalmente sustituido" puede tener un sustituyente adecuado en cada posición sustituible del grupo, y cuando más de una posición en cualquier estructura dada puede estar sustituida con más de un sustituyente seleccionado de un grupo especificado, el sustituyente puede ser tanto el mismo como diferente en cualquier posición. Combinaciones de sustituyentes previstas por la presente divulgación son preferentemente aquellas que producen la formación de compuestos estables o químicamente factibles. El término "estable", como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos que no están sustancialmente alterados cuando se someten a condiciones para permitir su producción, detección y, en ciertas realizaciones, su recuperación, purificación y uso para uno o más de los fines desvelados en el presente documento.

Sustituyentes monovalentes adecuados en un átomo de carbono sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" son independientemente halógeno; $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$; $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}Ph$, que puede estar sustituido con R° ; $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ que puede estar sustituido con R° ; $-CH=CHPh$, que puede estar sustituido con R° ; $-NO_2$; $-CN$; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$; $-C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$; $-C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$; $-OC(O)(CN_2)_{0-4}SR^\circ$; $SC(S)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$; $-C(S)NR^\circ_2$; $-C(S)SR^\circ$; $-SC(S)SR^\circ$; $-(CN_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$; $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(O)C(O)R^\circ$; $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$; $-C(NOR^\circ)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^\circ$; $-S(O)_2NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$; $-N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(NH)NR^\circ_2$; $-P(O)_2R^\circ$; $-P(O)R^\circ_2$; $-OP(O)R^\circ_2$; $-OP(O)(OR^\circ)_2$; SiR°_3 ; $-(alquilen C_{1-4} lineal o ramificado)O-N(R^\circ)_2$; o $-(alquilen C_{1-4} lineal o ramificado)C(O)O-N(R^\circ)_2$, en las que cada R° puede estar sustituido como se define a continuación y es independientemente hidrógeno, C_{1-8} alifático, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o de arilo 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 conjuntamente con su(s) átomo(s) intermedio(s), forman un anillo mono- o policíclico de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, que puede estar sustituido como se define a continuación.

5 Sustituyentes monovalentes adecuados en R° (o el anillo formado tomando dos apariciones independientes de R° junto con sus átomos intermedios), son independientemente halógeno, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{R}^\bullet$, $-(\text{haloR}^\bullet)$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OR}^\bullet$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{CH}(\text{OR}^\bullet)_2$; $-\text{O}(\text{haloR}^\bullet)$, $-\text{CN}$, $-\text{N}_3$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{R}^\bullet$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$, $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^\bullet)_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SR}^\bullet$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SH}$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NHR}^\bullet$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NR}^\bullet_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SiR}^\bullet_3$, $-\text{OSiR}^\bullet_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^\bullet$, $-(\text{alquilen } \text{C}_{1-4} \text{ lineal o ramificado})\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$, o $-\text{SSR}^\bullet$ en las que cada R° está sin sustituir o donde va precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y está seleccionado independientemente de C₁₋₄ alifático, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$, o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre. Sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de R° incluyen =O y =S.

15 Sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen los siguientes: =O, =S, =NNR⁺₂, =NNHC(O)R⁺, =NNHC(O)OR⁺, =NNHS(O)₂R⁺, =NR⁺, =NOR⁺, $-\text{O}(\text{C}(\text{R}^\dagger_2))_{2-3}\text{O}$ o $-\text{S}(\text{C}(\text{R}^\dagger_2))_{2-3}\text{S}$, en las que cada aparición independiente de R⁺ está seleccionada de hidrógeno, C₁₋₆ alifático que puede estar sustituido como se define a continuación, o un anillo de 5-6 miembros sin sustituir saturado, parcialmente insaturado o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre. Sustituyentes divalentes adecuados que están unidos a carbonos sustituyentes vecinos de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen: $-\text{O}(\text{C}(\text{R}^\dagger_2))_{2-3}\text{O}$, en la que cada aparición independiente de R⁺ está seleccionada de hidrógeno, C₁₋₆ alifático que puede estar sustituido como se define a continuación, o un anillo de 5-6 miembros sin sustituir, saturado, parcialmente insaturado o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre.

25 Sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R⁺ incluyen halógeno, $-\text{R}^\bullet$, $-(\text{haloR}^\bullet)$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^\bullet$, $-\text{O}(\text{haloR}^\bullet)$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^\bullet$, $-\text{NR}^\bullet_2$ o $-\text{NO}_2$, en las que cada R° está sin sustituir o donde va precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente C₁₋₄ alifático, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre.

30 Sustituyentes adecuados en un nitrógeno sustituyente de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen $-\text{R}^\dagger$, $-\text{NR}^\dagger_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\dagger$, $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\dagger_2$, $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^\dagger_2$, $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^\dagger_2$ o $-\text{N}(\text{R}^\dagger)\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$; en las que cada R⁺ es independientemente hidrógeno, C₁₋₆ alifático que puede estar sustituido como se define a continuación, $-\text{OPh}$ sin sustituir, o un anillo de 5-6 miembros sin sustituir saturado, parcialmente insaturado o de arilo 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 conjuntamente con su(s) átomo(s) intermedio(s), forman un anillo mono- o bicíclico de 3-12-miembros sin sustituir saturado, parcialmente insaturado o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre. Un nitrógeno sustituyente puede estar sustituido con tres sustituyentes R⁺ para proporcionar un resto de amonio cargado $-\text{N}^+(\text{R}^\dagger)_3$, en el que el resto de amonio está además complejoado con un contraión adecuado.

45 Sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R⁺ son independientemente halógeno, $-\text{R}^\bullet$, $-(\text{haloR}^\bullet)$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^\bullet$, $-\text{O}(\text{haloR}^\bullet)$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^\bullet$, $-\text{NR}^\bullet_2$ o $-\text{NO}_2$, en las que cada R° está sin sustituir o donde está precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente C₁₋₄ alifático, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre.

50 Como se usa en el presente documento, el término "tautómero" incluye dos o más compuestos interconvertibles resultantes de al menos una migración formal de un átomo de hidrógeno y al menos un cambio en la valencia (por ejemplo, un enlace sencillo a un doble enlace, un enlace triple a un enlace sencillo, o viceversa). La relación exacta de los tautómeros depende de varios factores, que incluyen temperatura, disolvente y pH. Las tautomerizaciones (es decir, la reacción que proporciona un par tautómero) pueden catalizarse por ácido o base. Tautomerizaciones a modo de ejemplo incluyen tautomerizaciones ceto a enol; amida a imida; lactama a lactima; enamina a imina; y enamina a una enamina (diferente).

60 Como se usa en el presente documento, el término "isómeros" incluye todos y cada uno de los isómeros geométricos y estereoisómeros. Por ejemplo, "isómeros" incluyen isómeros *cis* y *trans*, isómeros *E* y *Z*, y enantiómeros *R* y *S*, diaestereómeros, (D)-isómeros, (L)-isómeros, mezclas racémicas de los mismos, y otras mezclas de los mismos, como entran dentro del alcance de la divulgación. Por ejemplo, un isómero/enantiómero puede proporcionarse, en algunas realizaciones, sustancialmente libre del enantiómero correspondiente, y también puede denominarse "ópticamente enriquecido". "Ópticamente enriquecido", como se usa en el presente documento, significa que el compuesto está constituido de una proporción significativamente mayor de un enantiómero. En ciertas realizaciones, el compuesto de la presente divulgación está constituido de al menos aproximadamente el 90 % en peso de un enantiómero preferido. En otras realizaciones, el compuesto está constituido de al menos aproximadamente el 95 %, el 98 % o el 99 % en peso de un enantiómero preferido. Enantiómeros preferidos pueden

aislarse de mezclas racémicas por cualquier método conocido para aquellos expertos en la materia, que incluyen cromatografía líquida de alta presión (HPLC) quiral y formación y cristalización de sales quirales o preparadas por síntesis asimétricas. Véase, por ejemplo, Jacques, et al., *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, New 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).

Como se usa en el presente documento, "polimorfo" se refiere a un compuesto inventivo cristalino que existe en más de una forma cristalina/estructura. Cuando existe polimorfismo como resultado de diferencia en el empaquetamiento cristalino se llama polimorfismo de empaquetamiento. El polimorfismo también puede resultar de la existencia de diferentes conformeros de la misma molécula en el polimorfismo conformacional. En el pseudopolimorfismo, los diferentes tipos de cristal son el resultado de hidratación o solvatación.

Breve descripción de las figuras

Figuras 1A-1B. Los espectros de RMN ^1H (300 MHz) de PCE obtenidos por el catalizador **1** (Figura 1A) y **4** (Figura 1B) conjuntamente con $[\text{PPN}]\text{Cl}$.

Figura 2. Los espectros de RMN ^1H de PCE y POE.

Figura 3. $(\text{Salcy})\text{CoOBzF}_5$ indujo la polimerización de óxido de etileno (OE) en presencia de PPNCl . La actividad catalítica es fuertemente dependiente de la relación PPNCl/Co .

Figuras 4A-4B. Análisis de TGA (Figura 4A) y DSC (Figura 4B) de $\text{POE-}b\text{-PCE}$.

Descripción detallada de ciertas realizaciones

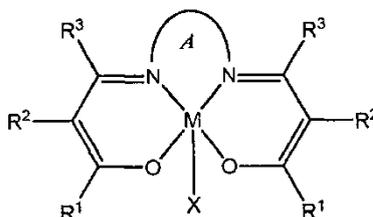
Como se ha descrito generalmente anteriormente, la presente divulgación proporciona métodos de síntesis de composiciones de poli(carbonato de etileno) a partir de óxido de etileno y dióxido de carbono en presencia de un complejo metálico. En ciertas realizaciones, el polímero de poli(carbonato de etileno) es un polímero alternante. En ciertas realizaciones, el polímero de poli(carbonato de etileno) es un co-polímero estrechado de poli(óxido de etileno) y poli(carbonato de etileno). En ciertas realizaciones, el polímero de poli(carbonato de etileno) es un co-polímero de bloque de poli(óxido de etileno) y poli(carbonato de etileno).

Como se ha entendido generalmente a partir de la descripción como se proporciona en el presente documento, los polímeros de poli(carbonato de etileno) de la presente divulgación engloban poli(carbonato de etileno) (PCE), además de polímeros que comprenden poli(carbonato de etileno), tales como, por ejemplo, poli(óxido de etileno)-co-poli(carbonato de etileno).

La presente divulgación también proporciona novedosos complejos metálicos de fórmula **(I)** como se describe en detalle a continuación.

I. Complejos metálicos

Según reivindicación 1, el complejo metálico como se usa en el método tiene la fórmula **(I)**:



(I)

en la que:

M es un metal seleccionado de cinc, cobalto, cromo, aluminio, titanio, rutenio y manganeso;

X está ausente o es un ligando nucleófilo;

cada caso de R¹, R² y R³ está seleccionado independientemente de hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, o R¹ y R², o R² y R³, se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido o de heteroarilo opcionalmente sustituido; y

el anillo A forma un anillo de 5 a 6 miembros opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, el metal es aluminio. En ciertas realizaciones, el metal es cromo. En ciertas realizaciones, el metal es cinc. En ciertas realizaciones, el metal es titanio. En ciertas realizaciones, el metal es rutenio. En ciertas

realizaciones, el metal es manganeso. En ciertas realizaciones, el metal es cobalto. En ciertas realizaciones, en las que el metal es cobalto, el cobalto tiene una valencia de +3 (es decir, Co (III)).

En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un catalizador metálico.

5 Según la reivindicación 1, X está ausente, o X es un ligando nucleófilo. Ligandos nucleófilos a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, $-OR^x$, $-SR^x$, $-O(C=O)R^x$, $-O(C=O)OR^x$, $-O(C=O)N(R^x)_2$, $-N(R^x)(C=O)R^x$, $-NC$, $-CN$, halógeno (por ejemplo, $-Br$, $-I$, $-Cl$), $-N_3$, $-O(SO_2)R^x$ y $-OPR^x_3$, en las que cada R^x está seleccionado independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, X es $-O(C=O)R^x$, en la que R^x está seleccionado de alifático opcionalmente sustituido, alifático fluorado, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, arilo fluorado y heteroarilo opcionalmente sustituido.

15 Por ejemplo, en ciertas realizaciones, X es $-O(C=O)R^x$, en la que R^x es alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X es $-O(C=O)R^x$, en la que R^x es alquilo y fluoroalquilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, X es $-O(C=O)CH_3$ o $-O(C=O)CF_3$.

20 Además, en ciertas realizaciones, X es $-O(C=O)R^x$, en la que R^x es arilo, fluoroarilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, X es $-O(C=O)R^x$, en la que R^x es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X es $-O(C=O)R^x$, en la que R^x es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X es $-O(C=O)C_6H_5$ o $-O(C=O)C_6F_5$.

25 En ciertas realizaciones, X es $-OR^x$, en la que R^x está seleccionado de alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

30 Por ejemplo, en ciertas realizaciones, X es $-OR^x$, en la que R^x es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X es $-OR^x$, en la que R^x es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X es $-OC_6H_5$ o $-OC_6H_2(2,4-NO_2)$.

En ciertas realizaciones, X es halógeno. En ciertas realizaciones, X es $-Br$. En ciertas realizaciones, X es $-Cl$. En ciertas realizaciones, X es $-I$.

35 En ciertas realizaciones, X es $-O(SO_2)R^x$. En ciertas realizaciones X es $-OTs$. En ciertas realizaciones X es $-OSO_2Me$. En ciertas realizaciones, X es $-OSO_2CF_3$.

En ciertas realizaciones, X es $-N_3$.

40 En ciertas realizaciones, X es $-NC$

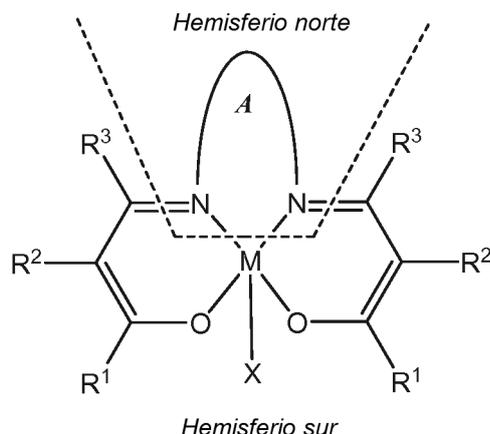
En ciertas realizaciones, X es $-CN$.

45 En ciertas realizaciones, el anillo **A** forma un anillo de 5 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el anillo **A** forma un anillo de ciclopentilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el anillo **A** forma un anillo de arilo de 5 miembros opcionalmente sustituido.

50 En ciertas realizaciones, el anillo **A** forma un anillo de 6 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el anillo **A** forma un anillo de ciclohexilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el anillo **A** forma un anillo de arilo de 6 miembros opcionalmente sustituido.

II. Hemisferio norte y sur del complejo metálico

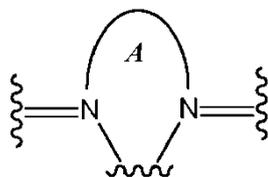
55 El complejo metálico de fórmula (I) puede considerarse en dos porciones: un hemisferio norte que comprende los átomos de nitrógeno de la imina y el anillo **A**, y el hemisferio sur, que comprende el resto del complejo metálico.



Hemisferio norte

Como es generalmente entendido de lo anterior, el hemisferio norte del complejo metálico tiene la fórmula **(i-a)**:

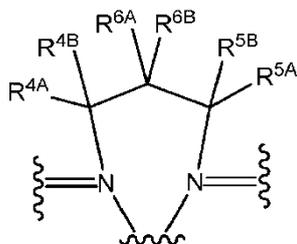
5



(i-a)

en la que el anillo **A** forma un anillo de 5 a 6 miembros opcionalmente sustituido.

10 En ciertas realizaciones, el anillo **A** forma un anillo de 6 miembros opcionalmente sustituido de fórmula **(i-b)**:



(i-b)

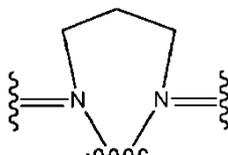
15 en la que R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} , y R^{6A} , R^{6B} están seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo
 20 opcionalmente sustituido, y/o R^{4A} y R^{4B} , y/o R^{5A} y R^{5B} , y/o y R^{6A} y R^{6B} , se unen opcionalmente para formar un grupo oxo (=O), un grupo oxima (=NOR^a), un grupo imina (=NN(R^a)₂), un grupo alqueno (=C(R^b)₂) y/o un anillo espirocíclico de 3 a 6 miembros, en la que cada caso de R^a y R^b es, independientemente, hidrógeno o alifático
 25 opcionalmente sustituido, en la que opcionalmente dos grupos R^a o dos grupos R^b se unen para formar un anillo de 3 a 6 miembros.

En ciertas realizaciones, R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} , R^{6A} y R^{6B} están seleccionados independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo
 25 independientemente de hidrógeno y alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} , R^{6A} y R^{6B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} , R^{6A} y R^{6B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y arilo
 30 opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} , R^{6A} y R^{6B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, dos o más de R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} , R^{6A} y R^{6B} se unen para formar uno o más anillos alifáticos, heteroalifáticos, aromáticos o

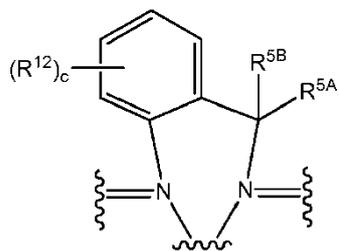
heteroaromáticos que tienen 3 a 8 átomos de anillo totales.

En ciertas realizaciones, cada uno de R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} , R^{6A} y R^{6B} son hidrógeno.

- 5 Por ejemplo, en ciertas realizaciones tiene la fórmula (i-b), en la que cada uno de R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} , R^{6A} y R^{6B} son hidrógeno, el anillo A forma un anillo de 6 miembros de fórmula:



- 10 En ciertas realizaciones, el anillo A forma un anillo de 6 miembros opcionalmente sustituido de fórmula (i-c):



(i-c)

- 15 en la que R^{5A} y R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido y/o R^{5A} y R^{5B} se unen opcionalmente para formar un grupo oxo (=O), un grupo oxima (=NOR^a), un grupo imina (=NN(R^a)₂), un grupo alqueno (=C(R^b)₂) y/o un anillo espirocíclico de 3 a 6 miembros, en la que cada caso de R^a y R^b es, independientemente, hidrógeno o alifático opcionalmente sustituido, en la que opcionalmente dos grupos R^a o dos grupos R^b se unen para formar un anillo de 5 a 6 miembros;

- 20 cada caso de R^{12} está seleccionado de hidrógeno, halógeno, -OR^c, -OC(=O)R^c, -OC(=O)OR^c, -OC(=O)N(R^d)₂, -OSO₂R^d, -C(=O)OR^c, -C(=O)N(R^d)₂, -CN, -CNO, -NCO, -N₃, -NO₂, -N(R^d)₂, -N(R^d)C(=O)R^c, -N(R^d)C(=O)OR^c, -N(R^d)SO₂R^d, -SO₂R^d, -SOR^d, -SO₂N(R^d)₂, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, en la que cada caso de R^c es, independientemente, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, y cada caso de R^d es, independientemente, hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido; y

- 30 c es 0 a 4.

- 35 En ciertas realizaciones, R^{5A} y R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^{5A} y R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^{5A} and R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^{5A} y R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y heteroarilo opcionalmente sustituido.

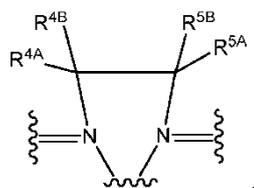
Sin embargo, en ciertas realizaciones, cada R^{5A} y R^{5B} es hidrógeno.

- 40 En ciertas realizaciones, c es 0 a 2. En ciertas realizaciones, c es 0 a 1. En ciertas realizaciones, c es 0. En ciertas realizaciones, c es 1.

- 45 En ciertas realizaciones, cada caso de R^{12} está seleccionado independientemente de hidrógeno y alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^{12} está seleccionado independientemente de hidrógeno y heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^{12} está seleccionado independientemente de hidrógeno y arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^{12} está seleccionado independientemente de hidrógeno y heteroarilo opcionalmente sustituido.

- 50 Sin embargo, en ciertas realizaciones, cada caso de R^{12} es hidrógeno.

En ciertas realizaciones, el anillo **A** forma un anillo de 5 miembros opcionalmente sustituido de fórmula **(i-d)**:



(i-d)

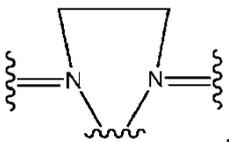
- 5 en la que R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido y/o R^{4A} y R^{4B} , y/o R^{5A} y R^{5B} , se unen opcionalmente para formar un grupo oxo (=O), un grupo oxima (=NOR^a), un grupo imina (=NN(R^a)₂), un grupo alqueno (=C(R^b)₂) y/o un anillo espirocíclico de 3 a 6 miembros, en la que cada caso de R^a y R^b es, independientemente, hidrógeno o alifático opcionalmente sustituido,
- 10 en la que opcionalmente dos grupos R^a o dos grupos R^b se unen para formar un anillo de 5 a 6 miembros.

- En ciertas realizaciones, en las que R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, o en las que uno de R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} y uno de R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} se unen
- 15 opcionalmente para formar un anillo de 3 a 7 miembros.

- En ciertas realizaciones, R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} están seleccionados independientemente de hidrógeno y heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, uno de R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} y uno de R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} se unen opcionalmente para formar un anillo de 3 a 6 miembros.
- 20

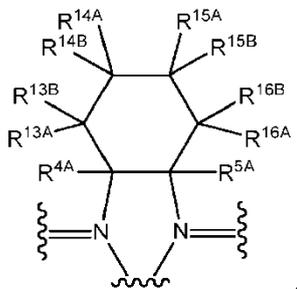
- 25 Sin embargo, en ciertas realizaciones, cada caso de R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} es hidrógeno.

Por ejemplo, en ciertas realizaciones tiene la fórmula **(i-d)**, en la que R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} y R^{5B} son cada uno hidrógeno, el anillo **A** forma un anillo de 5 miembros de fórmula:



(i-e)

- 30 En ciertas realizaciones tiene la fórmula **(i-d)**, en la que R^{4B} y R^{5B} se unen para formar un anillo de 6 miembros opcionalmente sustituido, el anillo **A** forma un anillo de 5 miembros opcionalmente sustituido de fórmula **(i-f)**:



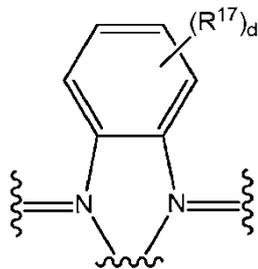
(i-f)

- 35 en la que R^{4A} , R^{5A} , R^{13A} , R^{13B} , R^{14A} , R^{14B} , R^{15A} , R^{15B} , R^{16A} , R^{16B} están seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno, -OR^c, -OC(=O)R^c, -OC(=O)OR^c, -OC(=O)N(R^d)₂, -OSO₂R^d, -C(=O)OR^c, -C(=O)N(R^d)₂, -CN, -CNO, -NCO, -N₃, -NO₂, -N(R_d)₂, -N(R^d)C(=O)OR^c, -N(R^d)C(=O)R^c, -N(R^d)SO₂R^d, -SO₂R^d, -SOR^d, -SO₂N(R^d)₂, alifático

o cualquier mezcla de las mismas.

En ciertas realizaciones tiene la fórmula **(i-d)**, en la que R^{4B} y R^{5B} se unen para formar un anillo de 6 miembros opcionalmente sustituido, el anillo **A** forma un anillo de 5 miembros opcionalmente sustituido de fórmula **(i-p)**:

5

**(i-p)**

en la que cada caso de R^{17} está seleccionado independientemente de hidrógeno, halógeno, $-OR^c$, $-OC(=O)R^c$, $-OC(=O)OR^c$, $-OC(=O)N(R^d)_2$, $-OSO_2R^d$, $-C(=O)OR^c$, $-C(=O)N(R^d)_2$, $-CN$, $-CNO$, $-NCO$, $-N_3$, $-NO_2$, $-N(R^d)_2$, $-N(R^d)C(=O)OR^c$, $-N(R^d)C(=O)R^c$, $-N(R^d)SO_2R^d$, $-SO_2R^d$, $-SOR^d$, $-SO_2N(R^d)_2$, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, en la que cada caso de R^c es, independientemente, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, y cada caso de R^d es, independientemente, hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido; y/o dos grupos R^{17} adyacentes el uno al otro se unen para formar un anillo de 5 a 6 miembros opcionalmente sustituido; y

10

15

d es 0 a 4.

En ciertas realizaciones, d es 0 a 2. En ciertas realizaciones, d es 0 a 1. En ciertas realizaciones, d es 0. En ciertas realizaciones, d es 1.

20

25

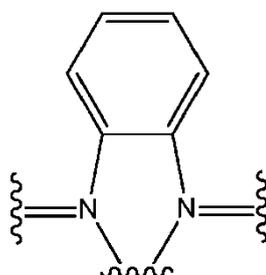
En ciertas realizaciones, cada caso de R^{17} está seleccionado independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^{17} está seleccionado independientemente de hidrógeno y alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^{17} está seleccionado independientemente de hidrógeno y heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^{17} está seleccionado independientemente de hidrógeno y arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^{17} está seleccionado independientemente de hidrógeno y heteroarilo opcionalmente sustituido.

30

Sin embargo, en ciertas realizaciones, cada caso de R^{17} es hidrógeno.

Por ejemplo, en ciertas realizaciones tiene la fórmula **(i-q)**, en la que R^{4B} y R^{5B} se unen para formar un anillo de 6 miembros opcionalmente sustituido, el anillo **A** forma un anillo de 5 miembros opcionalmente sustituido de fórmula **(i-q)**:

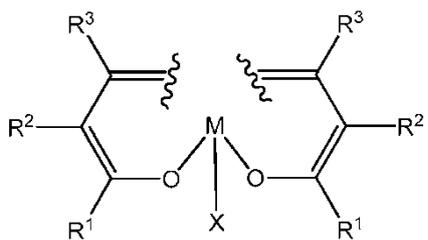
35

**(i-q)**

Hemisferio sur

40

Como es generalmente entendido de lo anterior, el hemisferio sur del complejo metálico tiene la fórmula **(ii-a)**:



(ii-a)

en la que M y X son como se han definido anteriormente y en el presente documento, y

5 cada caso de R^1 , R^2 y R^3 está seleccionado independientemente de hidrógeno, halógeno, $-OR^c$, $-OC(=O)R^c$, $-OC(=O)OR^c$, $-OC(=O)N(R^d)_2$, $-OSO_2R^d$, $-C(=O)OR^c$, $-C(=O)N(R^d)_2$, $-CN$, $-CNO$, $-NCO$, $-N_3$, $-NO_2$, $-N(R^d)_2$, $-N(R^d)C(=O)OR^c$, $-N(R^d)C(=O)R^c$, $-N(R^d)SO_2R^d$, $-SO_2R^d$, $-SOR^d$, $-SO_2N(R^d)_2$, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, y/o cualquiera de R^1 y R^2 , y/o cualquiera de R^2 y R^3 , se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido o de heteroarilo opcionalmente sustituido.

10 En ciertas realizaciones, R^1 es hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 es hidrógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 es halógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 es alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 es heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 es heteroarilo opcionalmente sustituido.

15 En ciertas realizaciones, cada caso de R^2 es hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^2 es hidrógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^2 es halógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^2 es alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^2 es heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^2 es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^2 es heteroarilo opcionalmente sustituido.

20 En ciertas realizaciones, cada caso de R^3 es hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^3 es hidrógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^3 es halógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^3 es alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^3 es heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^3 es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^3 es heteroarilo opcionalmente sustituido.

25 Sin embargo, en ciertas realizaciones, R^1 y R^2 se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido o de heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^1 y R^2 se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^1 y R^2 se unen para formar un anillo de heteroarilo opcionalmente sustituido.

30 En otras realizaciones, R^2 y R^3 se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido o de heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^2 y R^3 se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^2 y R^3 se unen para formar un anillo de heteroarilo opcionalmente sustituido.

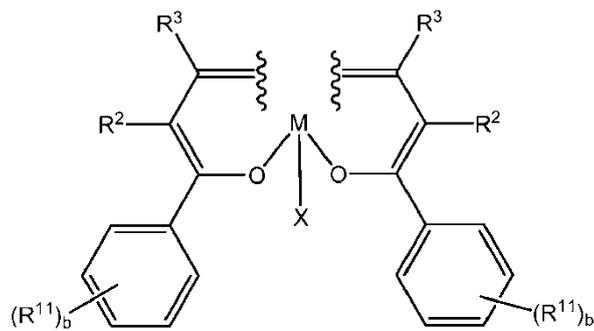
35 En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 , R^2 y R^3 está seleccionado independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, y/o cualquiera de R^1 y R^2 , y/o cualquiera de R^2 y R^3 , se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido o de heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 , R^2 y R^3 está seleccionado independientemente de hidrógeno, y/o cualquiera de R^1 y R^2 se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido o de heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 , R^2 y R^3 está seleccionado independientemente de hidrógeno, y/o cualquiera de R^2 y R^3 se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido o de heteroarilo opcionalmente sustituido.

40 En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 , R^2 y R^3 está seleccionado independientemente de hidrógeno y alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 , R^2 y R^3 está seleccionado independientemente de hidrógeno y heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 , R^2 y R^3 está seleccionado independientemente de hidrógeno y arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 , R^2 y R^3 está seleccionado independientemente de hidrógeno y heteroarilo opcionalmente sustituido.

55

Sin embargo, en ciertas realizaciones, cada caso de R^1 , R^2 y R^3 es hidrógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 y R^3 es hidrógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^2 y R^3 es hidrógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 y R^2 es hidrógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^1 es hidrógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^2 es hidrógeno. En ciertas realizaciones, cada caso de R^3 es hidrógeno.

5 En ciertas realizaciones, en las que R^1 es un resto arilo opcionalmente sustituido, el hemisferio sur del complejo metálico tiene la fórmula **(ii-b)**:



(ii-b)

10 en la que M, X, R^2 y R^3 son como se han definido anteriormente y en el presente documento;

15 cada caso de R^{11} está seleccionado independientemente de hidrógeno, halógeno, $-OR^c$, $-OC(=O)R^c$, $-OC(=O)OR^c$, $-OC(=O)N(R^d)_2$, $-OSO_2R^d$, $-C(=O)OR^c$, $-C(=O)N(R^d)_2$, $-CN$, $-CNO$, $-NCO$, $-N_3$, $-NO_2$, $-N(R^d)_2$, $-N(R^d)C(=O)OR^c$, $-N(R^d)C(=O)R^c$, $-N(R^d)SO_2R^d$, $-SO_2R^d$, $-SOR^d$, $-SO_2N(R^d)_2$, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, en la que cada caso de R^c es, independientemente, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, y cada caso de R^d es, independientemente, hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido; y/o dos grupos R^{11} adyacentes el uno al otro se unen para formar un anillo de 5 a 6 miembros opcionalmente sustituido; y

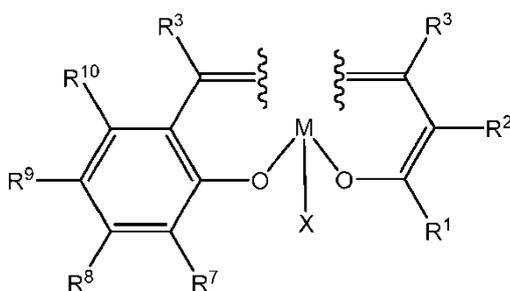
b es 0 a 5.

25 En ciertas realizaciones, b es 0 a 2. En ciertas realizaciones, b es 0 a 1. En ciertas realizaciones, b es 0. En ciertas realizaciones, b es 1.

30 En ciertas realizaciones, cada caso de R^{11} está seleccionado independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, y/o dos grupos R^{11} adyacentes el uno al otro se unen para formar un anillo de 5 a 6 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^{11} está seleccionado independientemente de hidrógeno y alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^{11} está seleccionado independientemente de hidrógeno, heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada caso de R^{11} está seleccionado independientemente de hidrógeno, arilo opcionalmente sustituido.

35 Sin embargo, en ciertas realizaciones, cada caso de R^{11} es hidrógeno.

40 En ciertas realizaciones, en las que uno de R^1 y R^2 se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido, el hemisferio sur del complejo metálico tiene la fórmula **(ii-c)**:

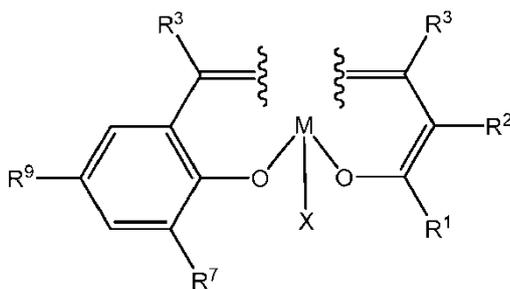


(ii-c)

en la que M, X, R¹, R² y R³ son como se han definido anteriormente y en el presente documento; y

- 5 R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰, están seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno, -OR^c, -OC(=O)R^c, -OC(=O)OR^c, -OC(=O)N(R^d)₂, -OSO₂R^d, -C(=O)OR^c, -C(=O)N(R^d)₂, -CN, -CNO, -NCO, -N₃, -NO₂, -N(R^d)₂, -N(R^d)C(=O)OR^c, -N(R^d)C(=O)R^c, -N(R^d)SO₂R^d, -SO₂R^d, -SOR^d, -SO₂N(R^d)₂, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, en la que cada caso de R^c es, independientemente, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo
- 10 opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, y cada caso de R^d es, independientemente, hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido; y/o dos grupos seleccionados de R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ adyacentes el uno al otro se unen para formar un anillo de 5 a 6 miembros opcionalmente sustituido.
- 15 En ciertas realizaciones, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, y/o dos grupos seleccionados de R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ adyacentes el uno al otro se unen para formar un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente de hidrógeno y alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R⁷,
- 20 R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente de hidrógeno y heteroalifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente de hidrógeno y arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente de hidrógeno y heteroarilo opcionalmente sustituido.
- 25 En ciertas realizaciones, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente de hidrógeno y arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente de hidrógeno y fenilo opcionalmente sustituido.
- 30 En ciertas realizaciones, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente de hidrógeno y alifático C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados independientemente de hidrógeno y metilo, triclorometilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, isopropilo, t-butilo, sec-butilo, iso-butilo, n-pentilo, neopentilo, amilo, tritilo, adamantilo, texilo, bencilo y cumilo.
- 35 Sin embargo, en ciertas realizaciones, cada uno de R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son hidrógeno. En ciertas realizaciones, cada uno de R⁸ y R¹⁰ son hidrógeno. En ciertas realizaciones, R⁸ es hidrógeno. En ciertas realizaciones, R¹⁰ es hidrógeno.

Por ejemplo, en ciertas realizaciones tiene la fórmula (ii-d), en la que R⁸ y R¹⁰ son hidrógeno, el hemisferio sur del complejo metálico tiene la fórmula (ii-d):

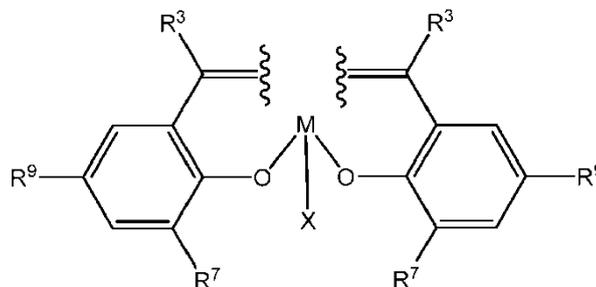


(ii-d)

en la que M, X, R¹, R², R³, R⁷ y R⁹ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

En ciertas realizaciones de la fórmula (ii-d), en la que tanto los grupos R¹ como R² se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido, el hemisferio sur del complejo metálico tiene la fórmula (ii-dd):

5



(ii-dd)

en la que M, X, R³, R⁷ y R⁹ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

10 En ciertas realizaciones, cada aparición de R³ está seleccionada independientemente de hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada aparición de R³ es hidrógeno.

15 En ciertas realizaciones, cada aparición de R⁷ y R⁹ está seleccionada independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, cada aparición de R⁷ y R⁹ está seleccionada independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido y arilo opcionalmente sustituido.

20

En ciertas realizaciones, cada aparición de R⁷ es la misma. En ciertas realizaciones, cada aparición de R⁹ es la misma. En ciertas realizaciones, cada aparición de R⁷ es la misma y cada aparición de R⁹ es la misma. En ciertas realizaciones, R⁷ y R⁹ son diferentes.

25 En ciertas realizaciones, cada aparición de R⁷ y R⁹ está seleccionada independientemente de hidrógeno y alifático C₁₋₁₂ opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada aparición de R⁷ y R⁹ está seleccionada independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₁₂ opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada aparición de R⁷ y R⁹ está seleccionada independientemente de hidrógeno, metilo, triclorometilo, trifluorometilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *t*-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo, *n*-pentilo, neopentilo, amilo, tritilo, adamantilo, texilo, bencilo y cumilo.

30

En algunas realizaciones, R⁷ es hidrógeno. En algunas realizaciones, R⁷ es metilo. En algunas realizaciones, R⁷ es triclorometilo. En algunas realizaciones, R⁷ es trifluorometilo. En algunas realizaciones, R⁷ es etilo. En algunas realizaciones, R⁷ es *n*-propilo. En algunas realizaciones, R⁷ es isopropilo. En algunas realizaciones, R⁷ es *t*-butilo. En algunas realizaciones, R⁷ es *sec*-butilo. En algunas realizaciones, R⁷ es *iso*-butilo. En algunas realizaciones, R⁷ es *n*-pentilo. En algunas realizaciones, R⁷ es neopentilo. En algunas realizaciones, R⁷ es amilo. En algunas realizaciones, R⁷ es tritilo. En algunas realizaciones, R⁷ es adamantilo. En algunas realizaciones, R⁷ es texilo. En algunas realizaciones, R⁷ es bencilo. En algunas realizaciones, R⁷ es cumilo.

35

En algunas realizaciones, R⁹ es hidrógeno. En algunas realizaciones, R⁹ es metilo. En algunas realizaciones, R⁹ es triclorometilo. En algunas realizaciones, R⁹ es trifluorometilo. En algunas realizaciones, R⁹ es etilo. En algunas realizaciones, R⁹ es *n*-propilo. En algunas realizaciones, R⁹ es isopropilo. En algunas realizaciones, R⁹ es *t*-butilo. En algunas realizaciones, R⁹ es *sec*-butilo. En algunas realizaciones, R⁹ es *iso*-butilo. En algunas realizaciones, R⁹ es *n*-pentilo. En algunas realizaciones, R⁹ es neopentilo. En algunas realizaciones, R⁹ es amilo. En algunas realizaciones, R⁹ es tritilo. En algunas realizaciones, R⁹ es adamantilo. En algunas realizaciones, R⁹ es texilo. En algunas realizaciones, R⁹ es bencilo. En algunas realizaciones, R⁹ es cumilo.

40

En ciertas realizaciones, cada aparición de R⁷ y R⁹ está seleccionada independientemente de hidrógeno y arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, cada aparición de R⁷ y R⁹ está seleccionada independientemente de hidrógeno y fenilo opcionalmente sustituido.

45

50 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que los tamaños relativos de los grupos R⁷ y R⁹ influyen en la velocidad y selectividad de las reacciones de polimerización catalizadas por los complejos metálicos. En ciertas realizaciones es ventajoso que haya una diferencia en los tamaños de R⁷ y R⁹. En ciertas realizaciones, el grupo R⁷ es más grande que el grupo R⁹. Sin embargo, en ciertas realizaciones, el grupo R⁹ es más grande que el grupo R⁷.

El tamaño relativo de un grupo (por ejemplo, en este caso, R^7 a R^9) puede determinarse a partir de la superficie de van der Waals y/o volumen molecular como se calcula para ese grupo. Para una única molécula (es decir, una molécula para la que hay una trayectoria entre dos átomos cualquiera a lo largo de enlaces covalentes), la superficie de van der Waals es una superficie cerrada, y, por lo tanto, contiene volumen. Este volumen se llama el volumen molecular, o el volumen de van der Waals, y normalmente se da en Å^3 . La forma directa de calcular el volumen molecular en el ordenador es por integración numérica, es decir, rodeando la envoltura de van der Waals con una rejilla de pequeños ladrillos y sumando los ladrillos cuyos centros están dentro de la envoltura de van der Waals de la molécula (es decir, están dentro de un radio de van der Waals del núcleo del átomo) (véase, por ejemplo, Whitley, "Van der Waals surface graphs and molecular shape", Journal of Mathematical Chemistry (1998) 23:377-397).

El tamaño relativo de un grupo también puede medirse a partir del "valor A" para un grupo dado. El valor A es una medida del tamaño eficaz de un grupo dado. El "valor A" se refiere a las energías conformacionales (valores $-G^\circ$) como se determinan para un ciclohexano sustituido y la disposición axial-ecuatorial relativa del sustituyente (véase la Tabla 1, proporcionada a continuación, y páginas 695-697 de Eliel y Wilen, Capítulo 11 titulado "Configuration and Confirmation of Cyclic Molecules" of Stereochemistry of Organic Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York: 1994). Tabulaciones más detalladas han sido compiladas por Hirsch, "Tabla of Conformational Energies", Top. Stereochem. (1967) 1:199; Jensen y Bushweller, "Conformational Preferences in Cyclohexanes and Cyclohexenes", Adv. Alicycl. Chem. (1971) 3:139; y Schnieder y Hoppen "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Substituent-induced Shieldings and Conformational Equilibria in Cyclohexanes", J. Org. Chem. (1978) 43:3866.

Tabla 1. Valores A a modo de ejemplo

Grupo	Valor $-G^\circ$	
	kcal/mol	kJ/mol
-H	~0	~0
-D	0,0006	0,025
-T	0,011	0,046
-F	0,25-0,42	1,05-1,75
-Cl	0,53-0,64	2,22-2,68
-Br	0,48-0,67	2,01-2,80
-I	0,47-0,61	1,97-2,55
-OtBu	0,75	3,14
-OPh	0,65	2,72
-OC(=O)CH ₃	0,68-0,87	2,85-3,64
-OSi(CH ₃) ₃	0,74	3,10
-NO ₂	1,1	4,8
-P(CH ₃) ₂	1,5-1,6	6,3-6,7
-P(Ph) ₂	1,8	7,5
-C(=O)CH ₃	1,02-1,52	4,27-6,36
-C(=O)OCH ₃	1,2-1,3	5,0-5,4
-C(=O)OCH ₂ CH ₃	1,1-1,2	4,6-5,0
-CN	0,2	0,84
-CCH	0,41-0,52	1,71-2,18
-CHCH ₂	1,49-1,68	6,23-7,0
-CH ₃ (-Me)	1,74	7,28
-CH ₂ CH ₃ (-Et)	1,79	7,49
-CH(CH ₃) ₂ (-iPr)	2,21	9,25
-C(CH ₃) ₃ (-tBu)	4,7-4,9	19,7-20,5
-CH ₂ Ph	1,68	7,03
-Ph	2,8	11,71
-Si(CH ₃) ₃	2,5	10,5
-C ₆ H ₁₁	2,2	9,2
-CF ₃	2,4-2,5	10,0-10,5

Así, en ciertas realizaciones, el volumen molecular del grupo R^7 es superior al volumen molecular de grupo R^9 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^7 es al menos 1,2 veces superior al volumen molecular de R^9 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^7 es al menos 1,5 veces superior al volumen molecular de R^9 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^7 es al menos 1,8 veces superior al volumen molecular de R^9 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^7 es al menos 2 veces superior al volumen molecular de R^9 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^7 es al menos 2,5 veces superior al volumen molecular de R^9 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^7 es al menos 3 veces superior al volumen molecular de R^9 .

Sin embargo, en ciertas realizaciones, el volumen molecular del grupo R^9 es superior al volumen molecular del grupo R^7 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^9 es al menos 1,2 veces superior al volumen molecular de R^7 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^9 es al menos 1,5 veces superior al volumen molecular de R^7 . En

ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^9 es al menos 1,8 veces superior al volumen molecular de R^7 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^9 es al menos 2 veces superior al volumen molecular de R^7 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^9 es al menos 2,5 veces superior al volumen molecular de R^7 . En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^9 es al menos 3 veces superior al volumen molecular de R^7 .

5 En ciertas realizaciones, el volumen molecular de R^7 es superior al volumen molecular de R^9 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 es al menos 1,2 veces superior al valor A de R^9 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 es al menos 1,5 veces superior al valor A de R^9 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 es al menos 1,8 veces superior al valor A de R^9 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 es al menos 2 veces superior al valor A de R^9 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 es al menos 2,5 veces superior al valor A de R^9 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 es al menos 3 veces superior al valor A de R^9 .

15 Sin embargo, en ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es superior al valor A de R^7 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es al menos 1,2 veces superior al valor A de R^7 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es al menos 1,5 veces superior al valor A de R^7 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es al menos 1,8 veces superior al valor A de R^7 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es al menos 2 veces superior al valor A de R^7 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es al menos 2,5 veces superior al valor A de R^7 . En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es al menos 3 veces superior al valor A de R^7 .

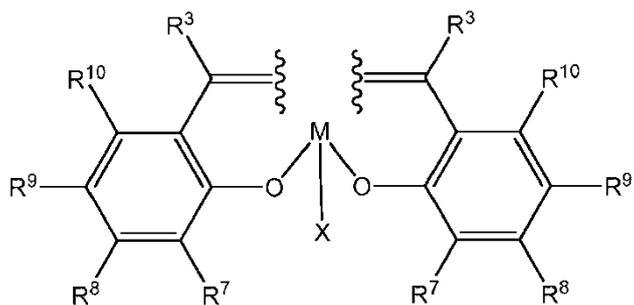
20 En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 es superior a aproximadamente 2,5 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 es superior a aproximadamente 3 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 es superior a aproximadamente 3,5 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 es superior a aproximadamente 4 kcal/mol.

25 En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es superior a aproximadamente 2,5 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es superior a aproximadamente 3 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es superior a aproximadamente 3,5 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 es superior a aproximadamente 4 kcal/mol.

30 En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 2,5 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 3 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 3,5 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^9 está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 4 kcal/mol.

35 En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 2,5 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 3 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 3,5 kcal/mol. En ciertas realizaciones, el valor A de R^7 está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 4 kcal/mol.

En ciertas realizaciones, el hemisferio sur del complejo metálico tiene la fórmula **(ii-e)**:

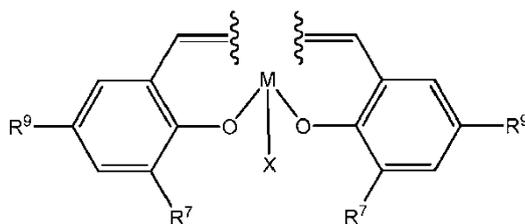


40

(ii-e)

en la que M, X, R^1 , R^2 , R^3 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

45 En ciertas realizaciones tiene la fórmula **(ii-f)**, en la que R^3 , R^8 y R^{10} son hidrógeno, el hemisferio sur del complejo metálico tiene la fórmula **(ii-f)**:



(ii-f)

en la que M, X, R⁷ y R⁹ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

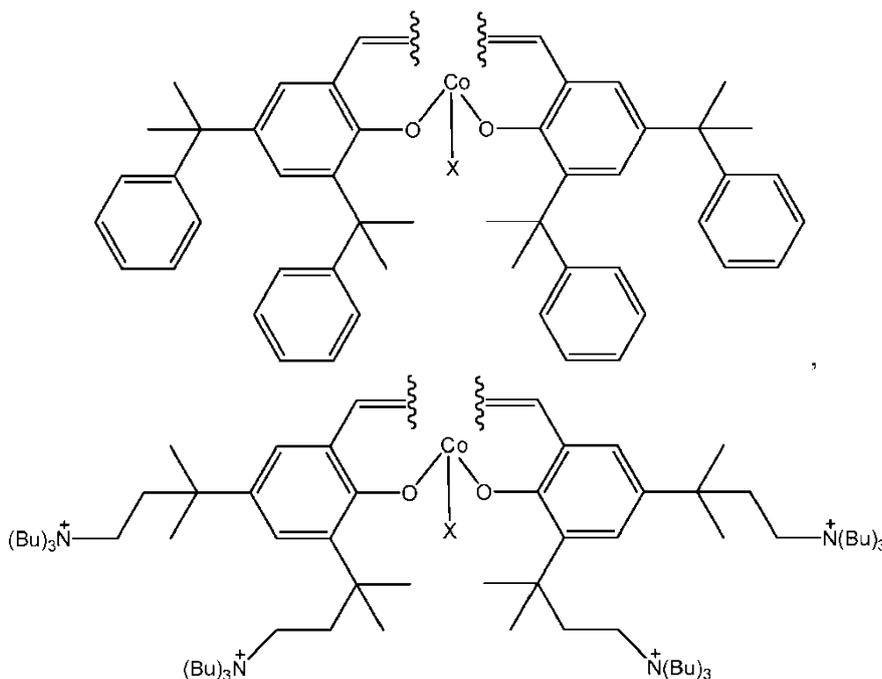
5 En ciertas realizaciones, M es un metal seleccionado de cobalto y cromo. En ciertas realizaciones, M es cobalto. En ciertas realizaciones, M es cobalto (III).

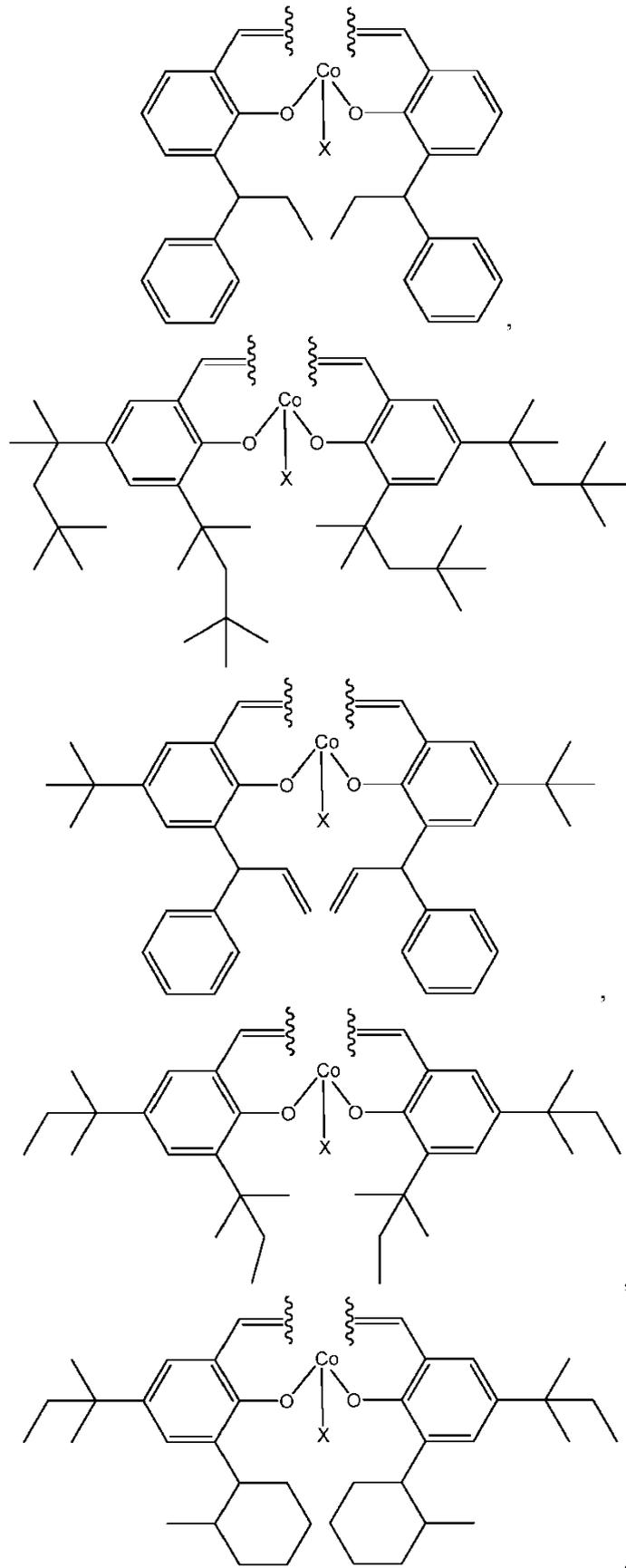
10 En ciertas realizaciones, R⁷ no es -C(CH₃)₂Ph. En ciertas realizaciones, R⁷ no es -[C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺. En ciertas realizaciones, R⁷ no es -CH(CH₂CH₃)C₆H₅. En ciertas realizaciones, R⁷ no es -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃. En ciertas realizaciones, R⁷ no es -CH(C₆H₅)CHCH₂. En ciertas realizaciones, R⁷ no es -C(CH₃)₂CH₂CH₃. En ciertas realizaciones, R⁷ no es 1-metil-ciclohexilo. En ciertas realizaciones, R⁷ no es ciclohexilo.

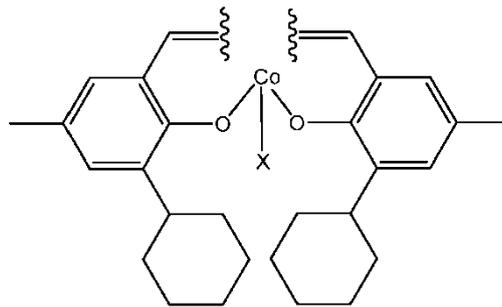
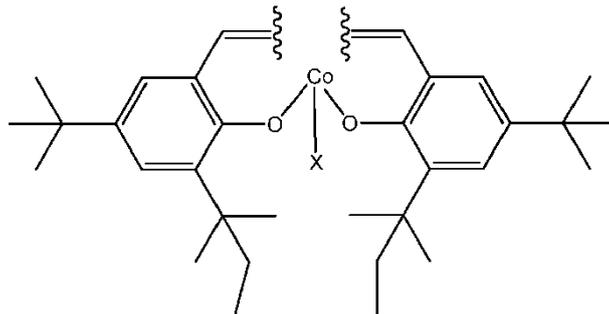
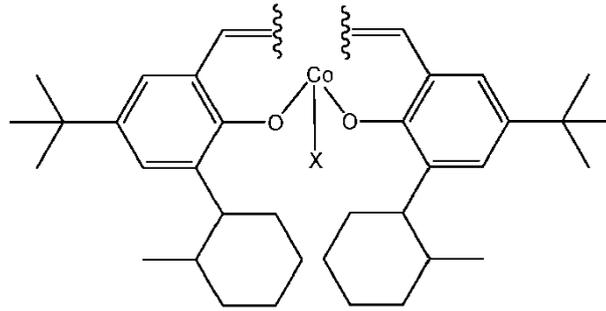
15 En ciertas realizaciones, R⁹ no es -C(CH₃)₂C₆H₅. En ciertas realizaciones, R⁹ no es -[C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺. En ciertas realizaciones, R⁹ no es -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃. En ciertas realizaciones, R⁹ no es -C(CH₃)₃. En ciertas realizaciones, R⁹ no es -C(CH₃)₂CH₂CH₃. En ciertas realizaciones, R⁹ no es -CH₃. En ciertas realizaciones, R⁹ no es hidrógeno.

20 En algunas realizaciones, cuando R⁷ es -C(CH₃)₂Ph, R⁹ es distinto de -C(CH₃)₂Ph. En algunas realizaciones, cuando R⁷ es -[C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺, R⁹ es distinto de -[C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺. En algunas realizaciones, cuando R⁷ es -CH(CH₂CH₃)C₆H₅, R⁹ es distinto de hidrógeno. En algunas realizaciones, cuando R⁷ es -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃, R⁹ es distinto de -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃. En algunas realizaciones, cuando R⁷ es -CH(C₆H₅)CHCH₂, R⁹ es distinto de -C(CH₃)₃. En algunas realizaciones, cuando R⁷ es -C(CH₃)₂CH₂CH₃, R⁹ es distinto de -C(CH₃)₃. En algunas realizaciones, cuando R⁷ es -C(CH₃)₂CH₂CH₃, R⁹ es distinto de -C(CH₃)₂CH₂CH₃. En algunas realizaciones, cuando R⁷ es 1-metil-ciclohexilo, R⁹ es distinto de -C(CH₃)₃. En algunas realizaciones, cuando R⁷ es 1-metil-ciclohexilo, R⁹ es distinto de -C(CH₃)₂CH₂CH₃. En algunas realizaciones, cuando R⁷ es ciclohexilo, R⁹ es distinto de -CH₃.

En ciertas realizaciones, el hemisferio sur no está seleccionado de:



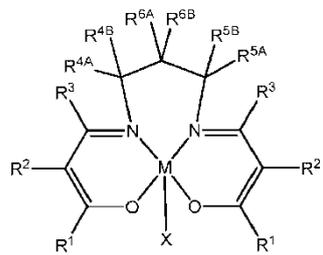




5 en las que X es como se ha definido anteriormente y en el presente documento.

Cualquiera de las fórmulas anteriores (i-a) a (i-q) puede combinarse con cualquiera de las fórmulas anteriores (ii-a) a (ii-f) para proporcionar complejos metálicos novedosos.

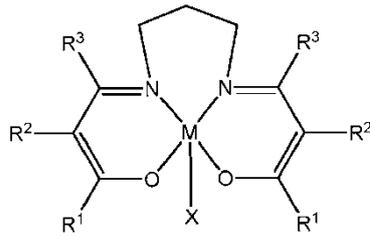
10 Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-a):



(I-a)

15 en la que M, X, R¹, R², R³, R^{4A}, R^{4B}, R^{5A}, R^{5B}, R^{6A} y R^{6B} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

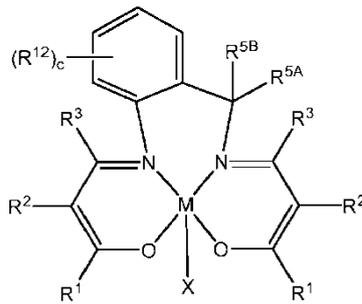
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-b):



(I-b)

en la que M, X, R¹, R² y R³ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

5 En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-c):

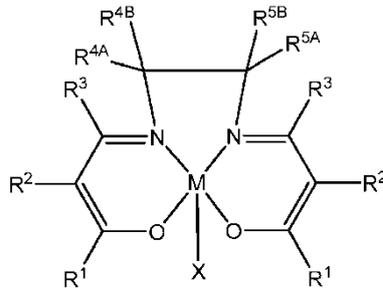


(I-c)

en la que M, X, R¹, R², R³, R^{5A}, R^{5B}, R¹² y c son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

10

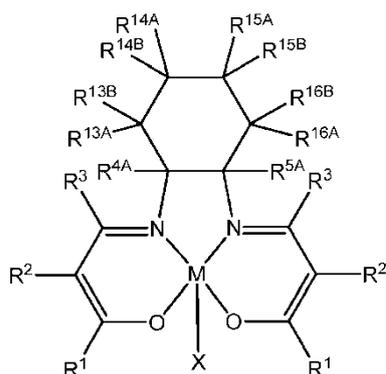
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-d):



(I-d)

15 en la que M, X, R¹, R², R³, R^{4A}, R^{4B}, R^{5A} y R^{5B} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

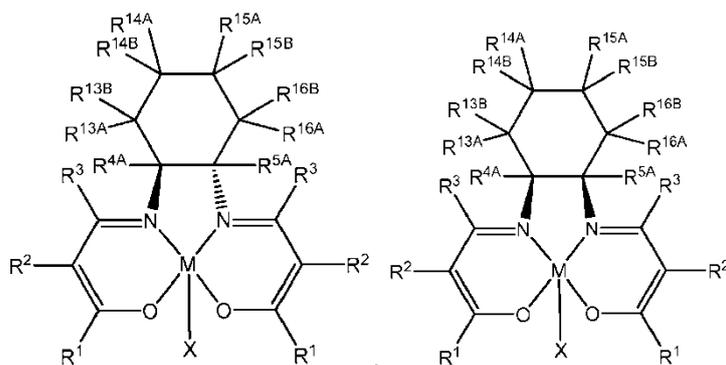
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-e):



(I-e)

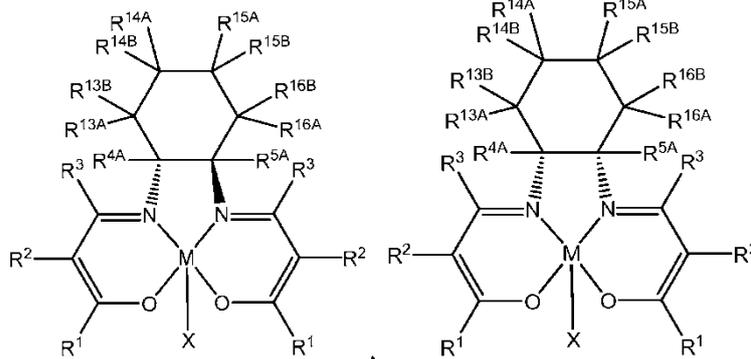
en la que M, X, R¹, R², R³, R^{4A}, R^{5A}, R^{13A}, R^{13B}, R^{14A}, R^{14B}, R^{15A}, R^{15B}, R^{16A}, R^{16B} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

5 En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de una cualquiera de las fórmulas (I-f) a (I-i):



(I-f)

(I-g)



(I-h)

(I-i)

10 o cualquier mezcla de las mismas;

15 en las que M, X, R¹, R², R³, R^{4A}, R^{5A}, R^{13A}, R^{13B}, R^{14A}, R^{14B}, R^{15A}, R^{15B}, R^{16A}, R^{16B} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

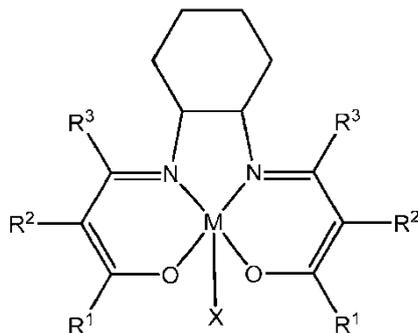
20 Donde se prefiere un enantiómero particular, puede, en algunas realizaciones, proporcionarse sustancialmente libre del enantiómero correspondiente, y también puede denominarse "ópticamente enriquecido". "Ópticamente enriquecido", como se usa en el presente documento, significa que el compuesto está constituido de una proporción significativamente mayor de un enantiómero. En ciertas realizaciones, el compuesto está constituido de al menos

aproximadamente el 90 % en peso de un enantiómero preferido. En otras realizaciones, el compuesto está constituido de al menos aproximadamente el 95 %, el 98 % o el 99 % en peso de un enantiómero preferido.

5 Así, en ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de una cualquiera de las fórmulas (I-f) a (I-i). En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula (I-f). En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula (I-g). En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula (I-h). En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula (I-i).

10

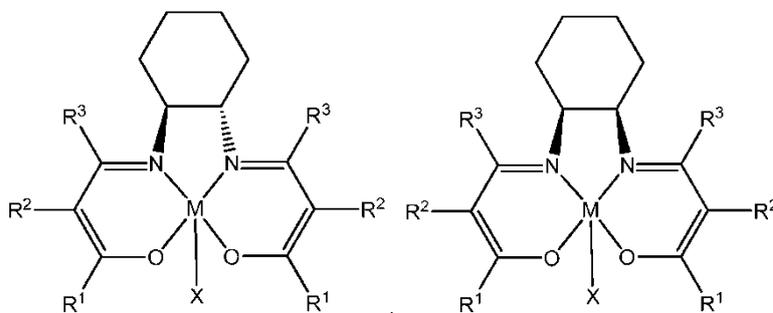
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-j):



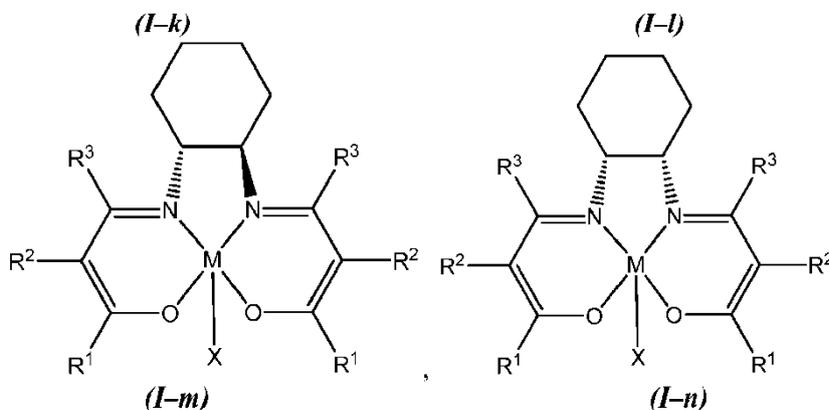
(I-j)

15 en la que M, X, R¹, R² y R³ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de una cualquiera de las fórmulas (I-k) a (I-n):



20



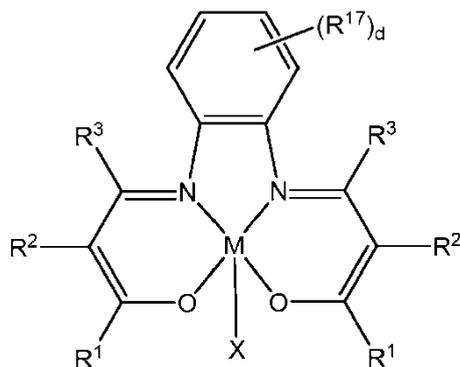
25

o cualquier mezcla de las mismas;

en las que M, X, R¹, R² y R³ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de una cualquiera de las fórmulas **(I-k)** a **(I-n)**. En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula **(I-k)**. En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula **(I-l)**. En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula **(I-m)**. En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula **(I-n)**.

En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-o)**:



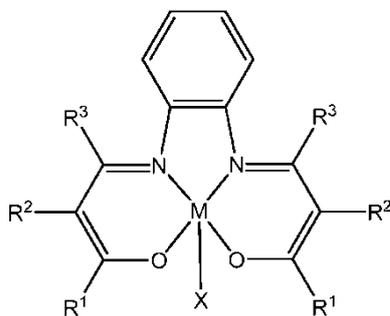
10

(I-o)

en la que d, M, X, R^1 , R^2 , R^3 y R^{17} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

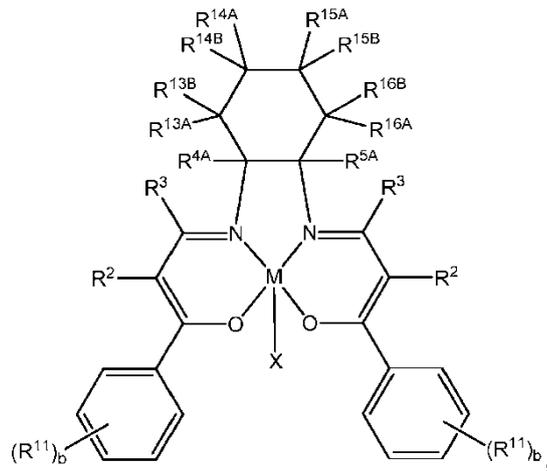
15

En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-p)**:

**(I-p)**

en la que d, M, X, R^1 , R^2 y R^3 son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-q)**:

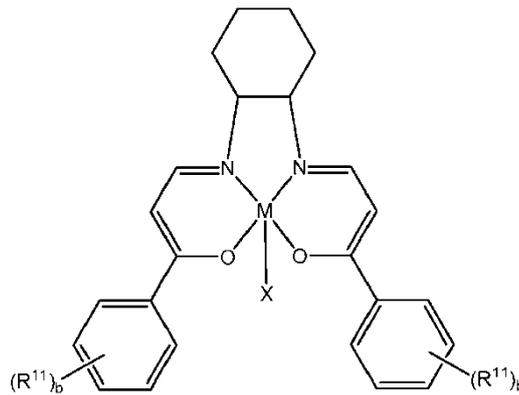


(I-q)

en la que b, M, X, R¹, R², R³, R¹¹, R^{4A}, R^{5A}, R^{13A}, R^{13B}, R^{14A}, R^{14B}, R^{15A}, R^{15B}, R^{16A}, R^{16B} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

5

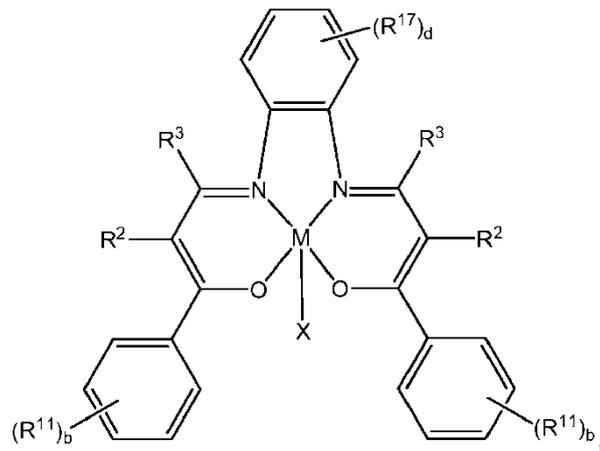
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-r):



(I-r)

10 en la que b, R¹¹, M y X son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

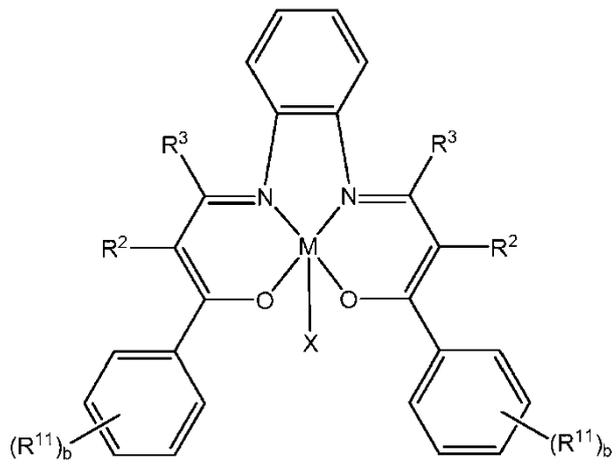
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-s):



(I-s)

en la que b, d, M, X, R¹, R², R³, R¹¹ y R¹⁷ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

- 5 En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-t):

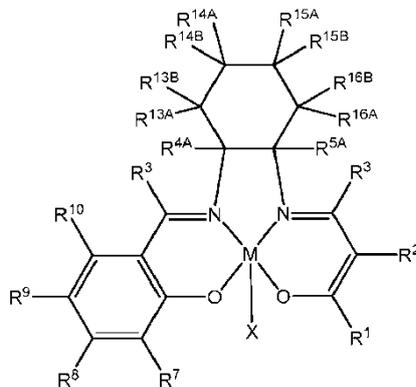


(I-t)

en la que b, M, X, R¹, R², R³ y R¹¹ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

10

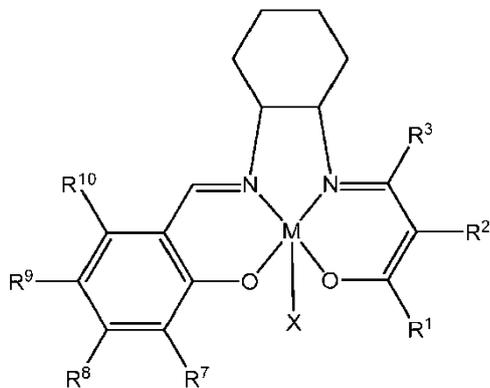
- En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-u):



(I-u)

en la que M, X, R¹, R², R³, R^{4A}, R^{5A}, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R^{13A}, R^{13B}, R^{14A}, R^{14B}, R^{15A}, R^{15B}, R^{16A}, R^{16B} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

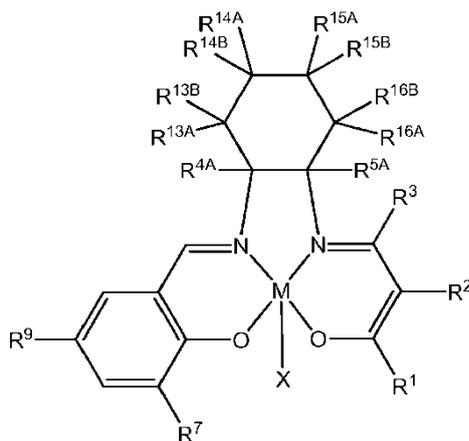
5 En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-v)**:



(I-v)

en la que M, X, R¹, R², R³, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

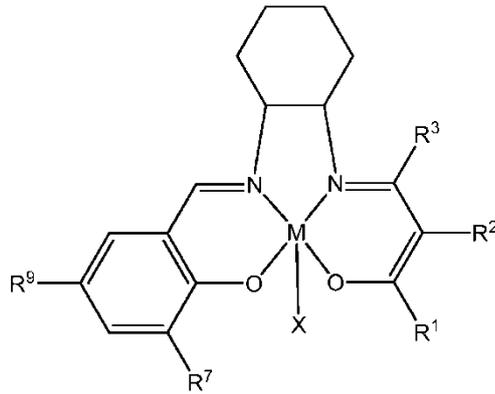
10 En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-w)**:



(I-w)

15 en la que M, X, R¹, R², R³, R^{4A}, R^{5A}, R⁷, R⁹, R^{13A}, R^{13B}, R^{14A}, R^{14B}, R^{15A}, R^{15B}, R^{16A}, R^{16B} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

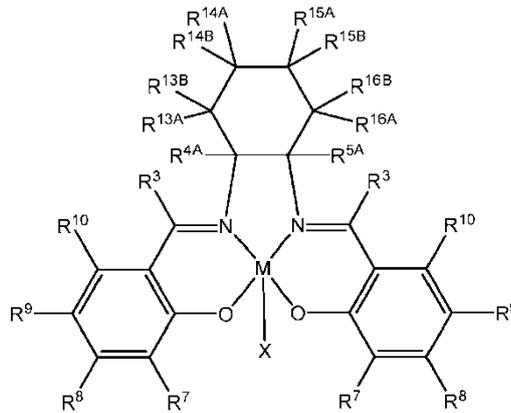
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-x)**:



(I-x)

en la que M, X, R¹, R², R³, R⁷ y R⁹ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

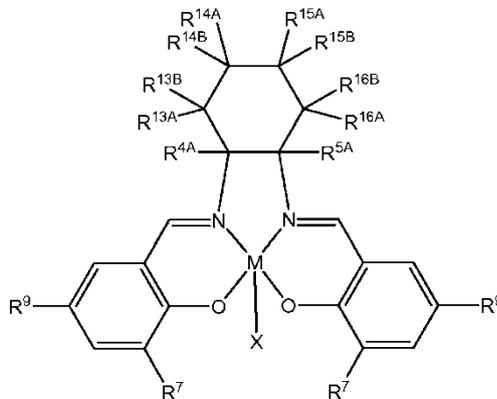
5 En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-y):



(I-y)

10 en la que M, X, R^{4A}, R^{5A}, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R^{13A}, R^{13B}, R^{14A}, R^{14B}, R^{15A}, R^{15B}, R^{16A}, R^{16B} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

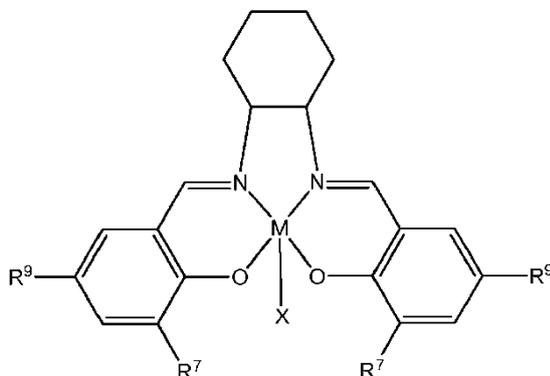
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-z):



(I-z)

15 en la que M, X, R^{4A}, R^{5A}, R⁷, R⁹, R^{13A}, R^{13B}, R^{14A}, R^{14B}, R^{15A}, R^{15B}, R^{16A}, R^{16B} son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-aa)**:

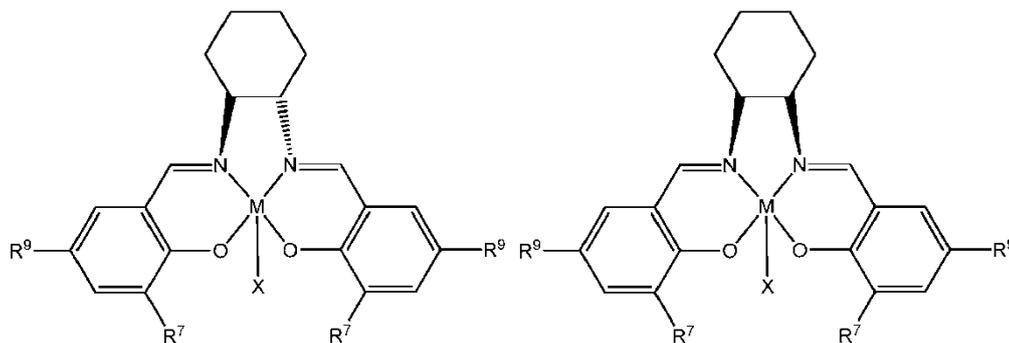


(I-aa)

5

en la que M, X, R⁷ y R⁹ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

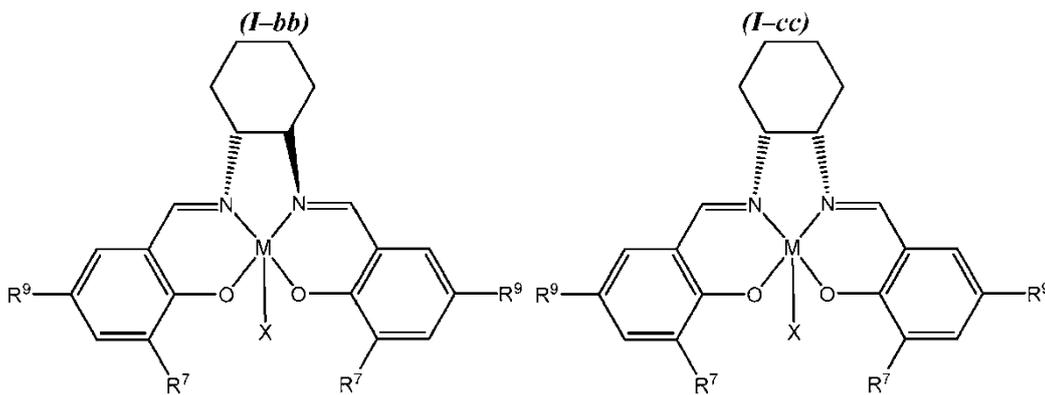
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmulas **(I-bb)** a **(I-ee)**:



(I-bb)

(I-cc)

10



(I-dd)

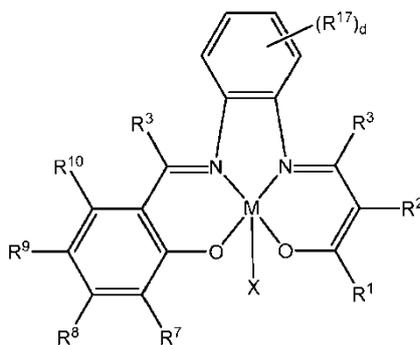
(I-ee)

o cualquier mezcla de las mismas.

15 En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de una cualquiera de las fórmulas **(I-bb)** a **(I-ee)**. En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula **(I-bb)**. En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula **(I-cc)**. En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula **(I-dd)**. En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico ópticamente enriquecido de fórmula **(I-ee)**.

20

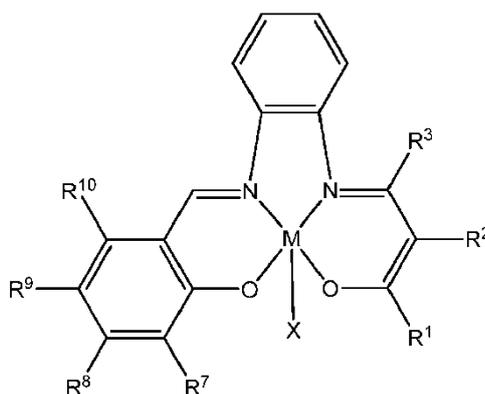
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-ff)**:



(I-ff)

5 en la que d, M, X, R¹, R², R³, R^{4A}, R^{5A}, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹⁷ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-gg)**:



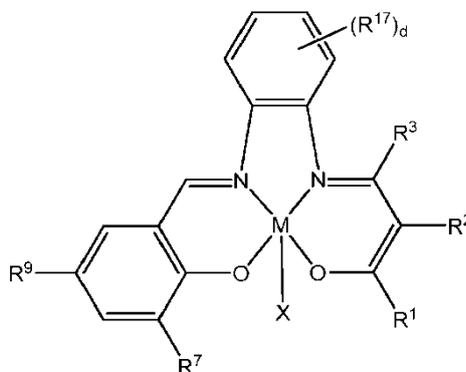
(I-gg)

10

en la que M, X, R¹, R², R³, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

15

En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-hh)**:

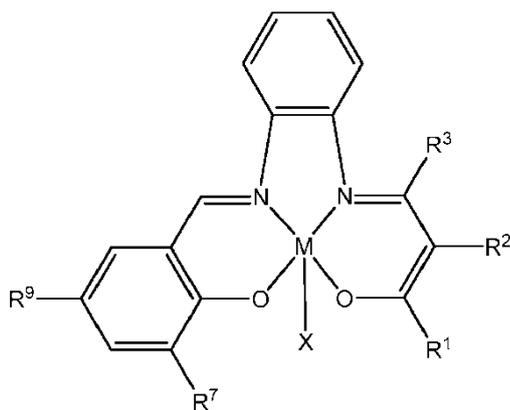


(I-hh)

en la que d, M, X, R¹, R², R³, R⁷, R⁹ y R¹⁷ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

20

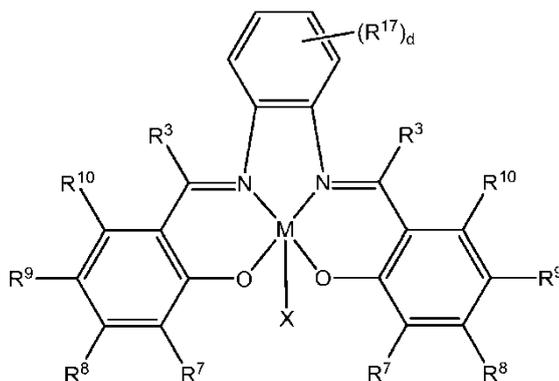
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-ii)**:



(I-ii)

en la que M, X, R¹, R², R³, R⁷ y R⁹ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

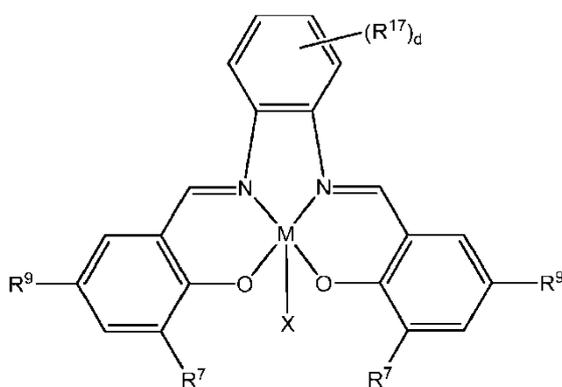
5 En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-ij):



(I-ij)

10 en la que d, M, X, R^{4A}, R^{5A}, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹⁷ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

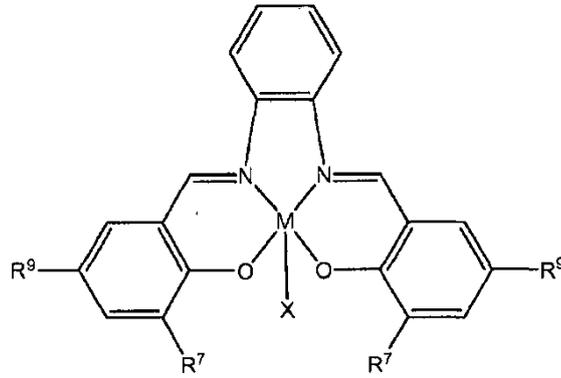
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula (I-kk).



(I-kk)

15 en la que d, M, X, R⁷, R⁹ y R¹⁷ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

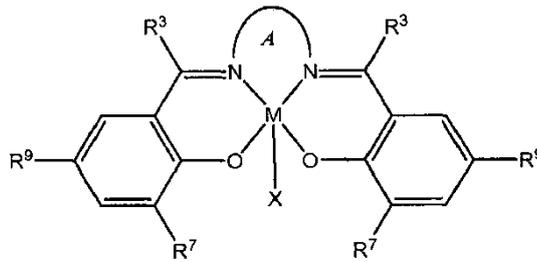
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-II)**:



(I-II)

5 en la que M, X, R⁷ y R⁹ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

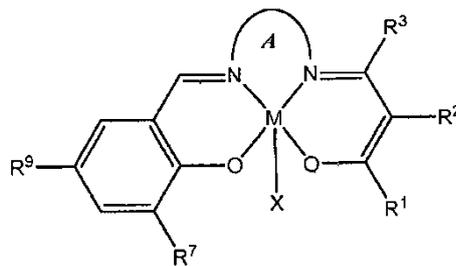
En ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-mm)**:



(I-mm)

10 en la que M, X, el anillo A, R³, R⁷ y R⁹ son como se han definido anteriormente y en el presente documento.

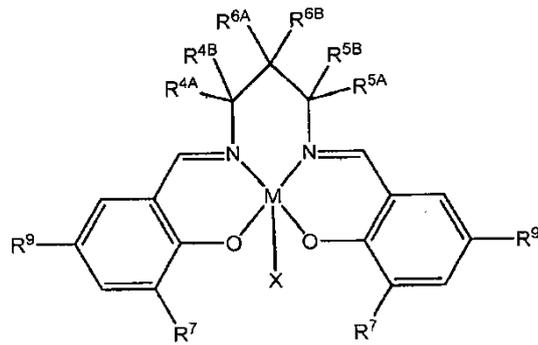
Según reivindicación 14, la presente invención proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-nn)**:



(I-nn)

15 en la que M, X, el anillo A, R¹, R², R³, R⁷ y R⁹ son como se han definido anteriormente y en la reivindicación 14.

20 Según reivindicación 13, la presente invención proporciona un complejo metálico de fórmula **(I-oo)**:



(I-00)

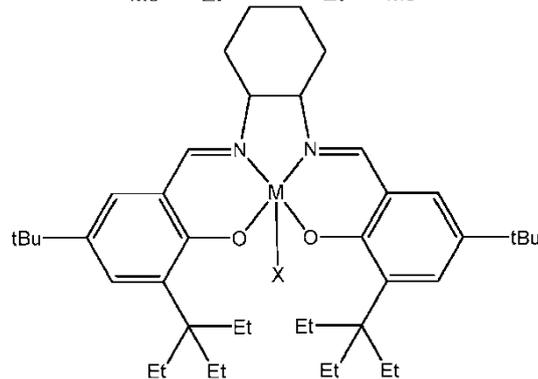
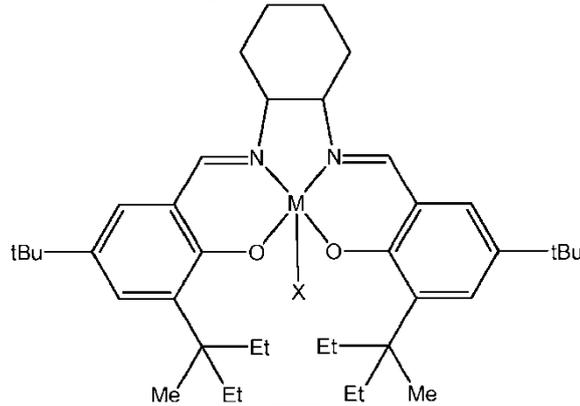
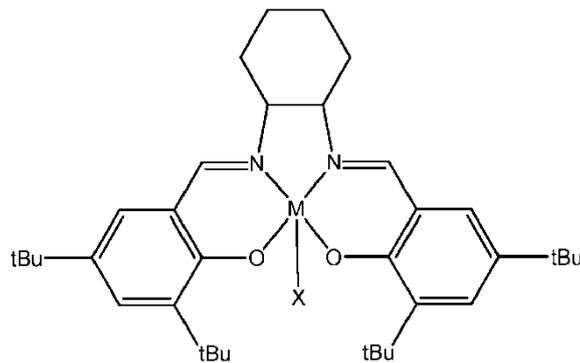
en la que M, X, R⁷, R⁹, R^{4A}, R^{4B}, R^{5A}, R^{5B}, y R^{6A}, R^{6B} son como se han definido anteriormente y en la reivindicación 13.

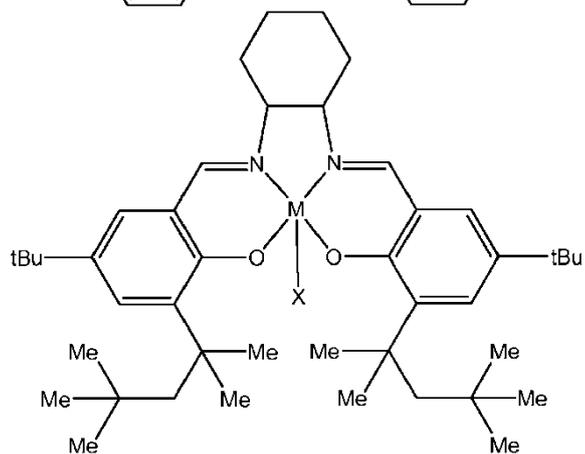
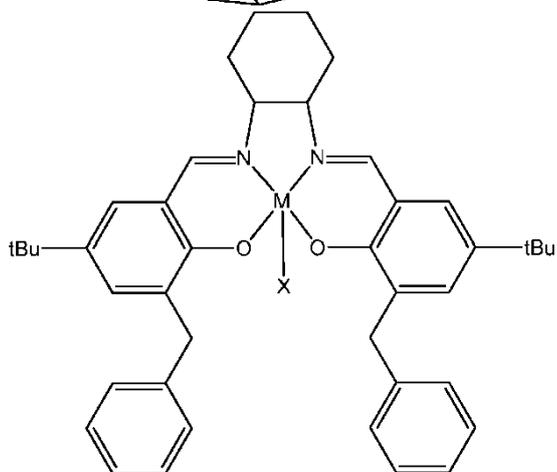
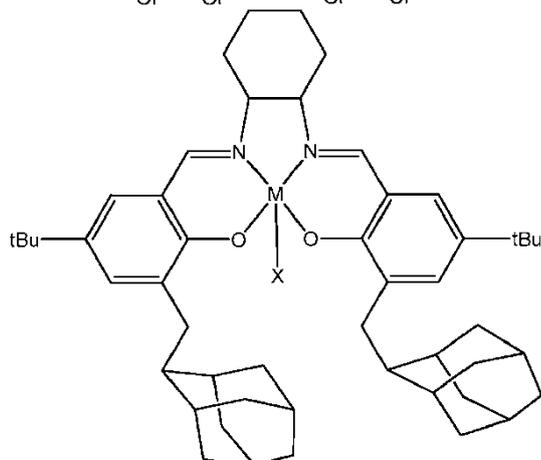
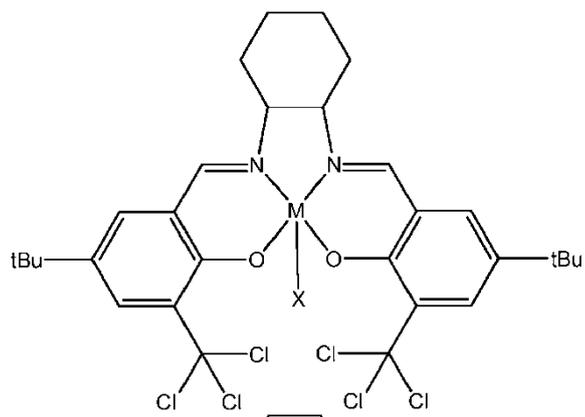
5

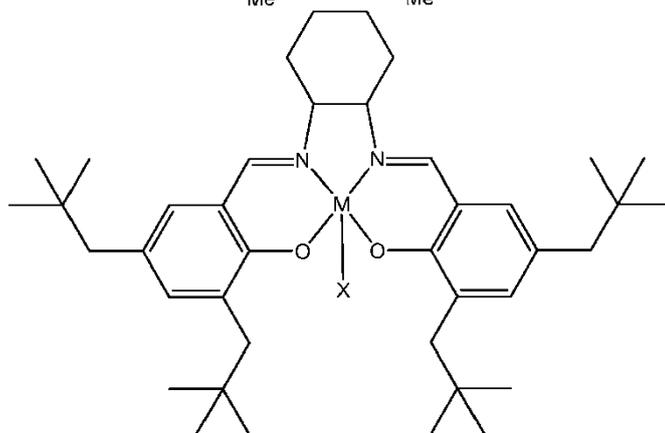
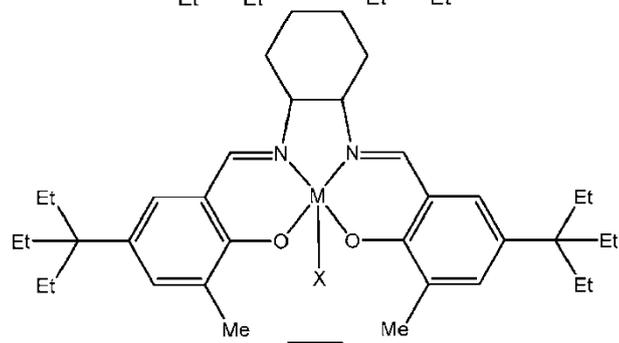
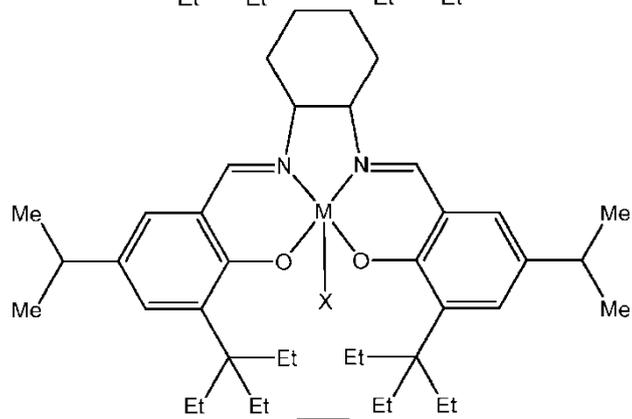
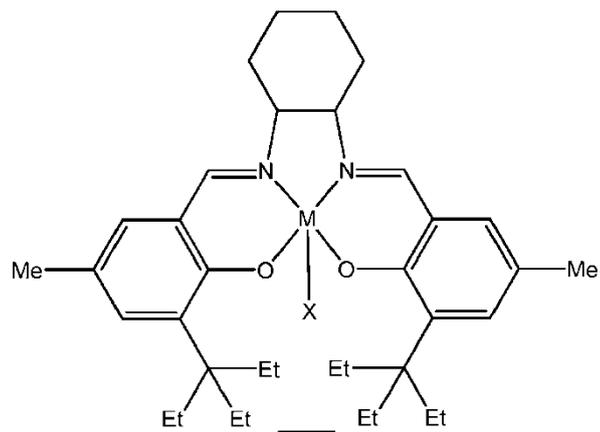
III. Complejos metálicos a modo de ejemplo

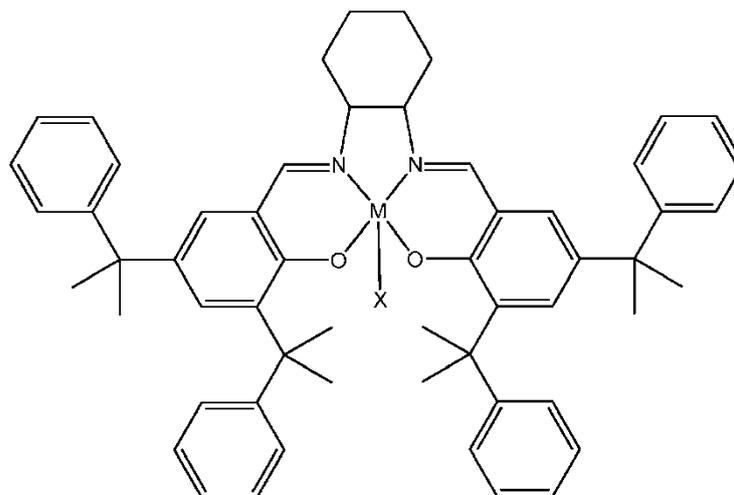
En ciertas realizaciones, el complejo metálico está seleccionado de una cualquiera de los siguientes, en los que X está ausente o es un ligando nucleófilo:

10



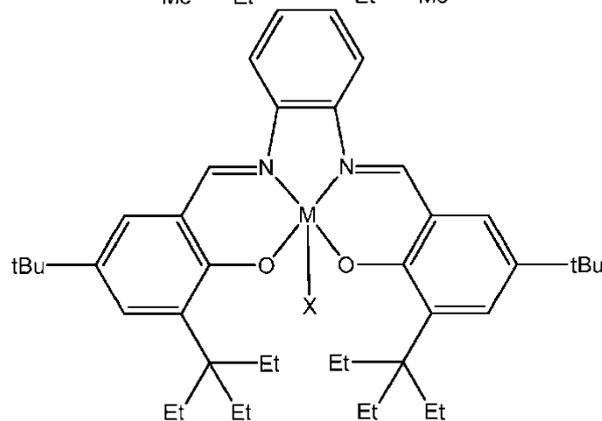
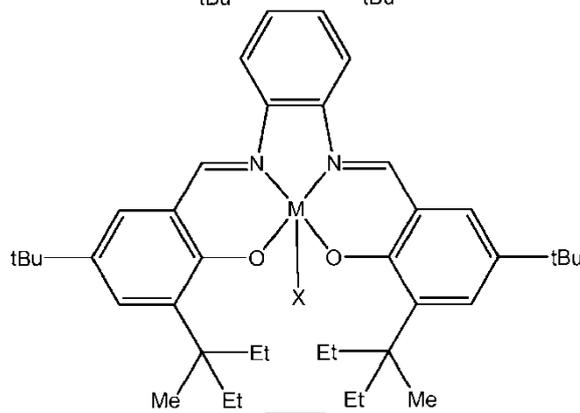
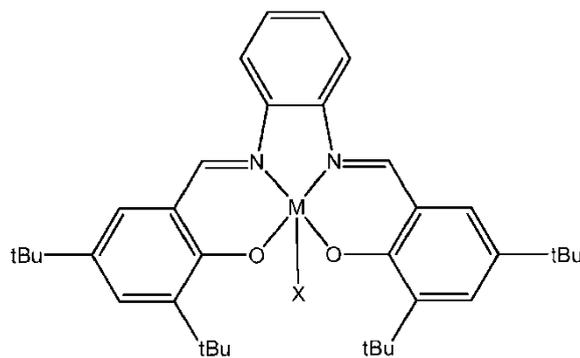


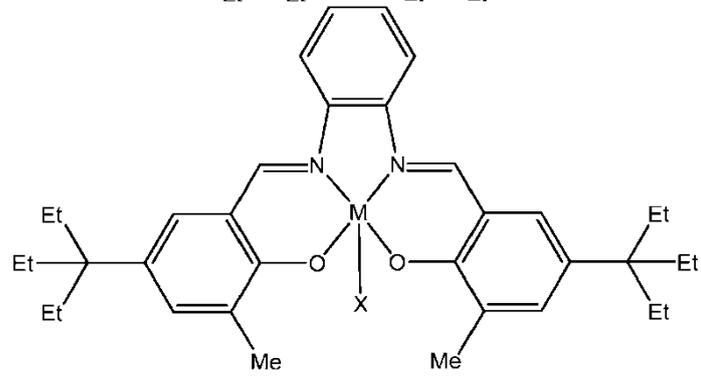
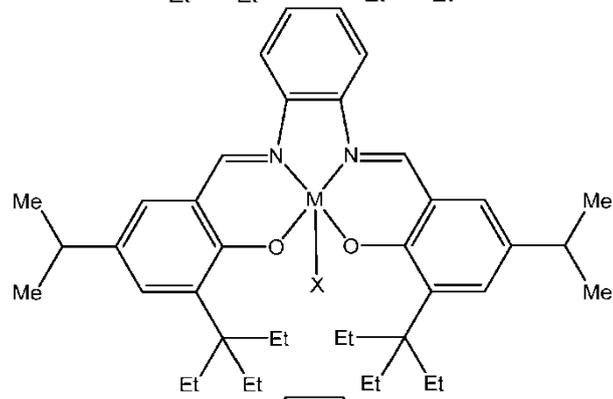
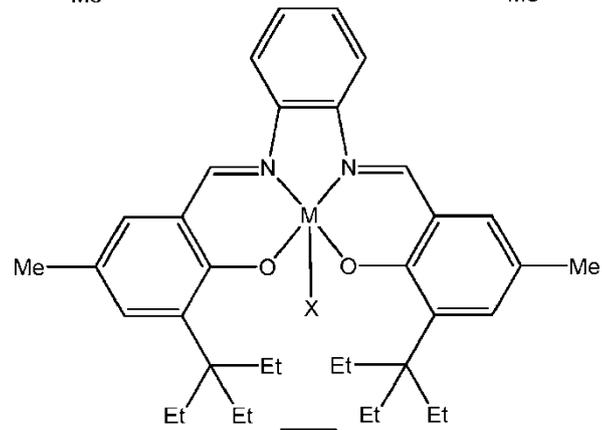
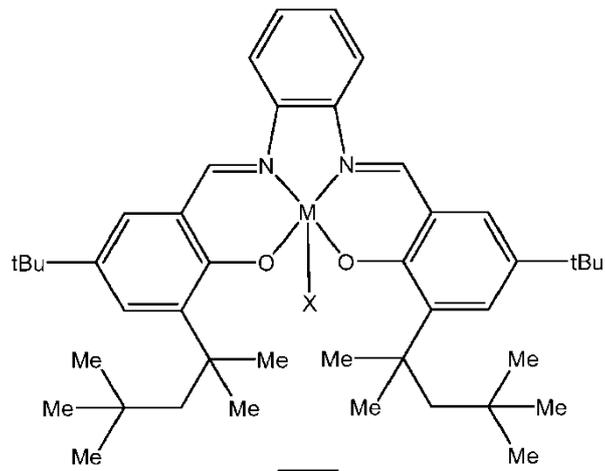


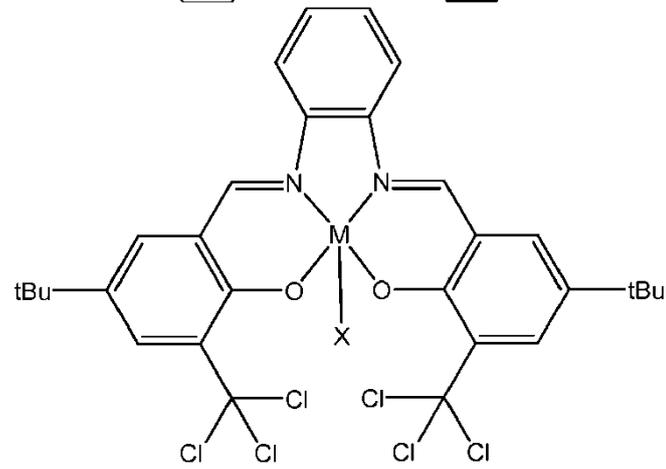
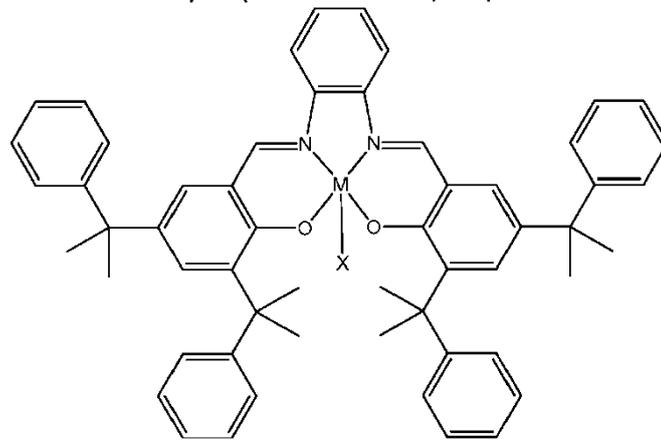
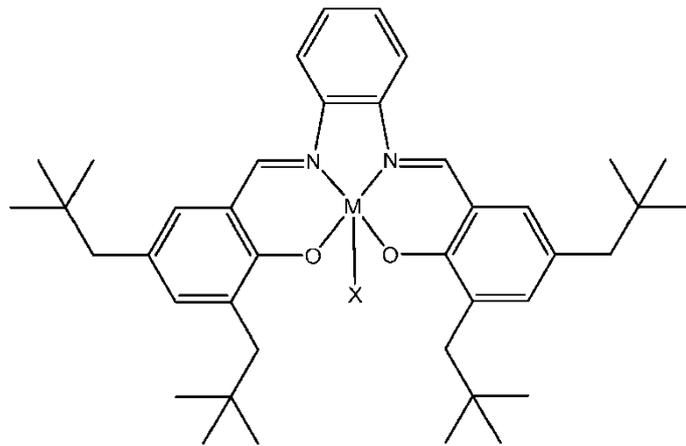


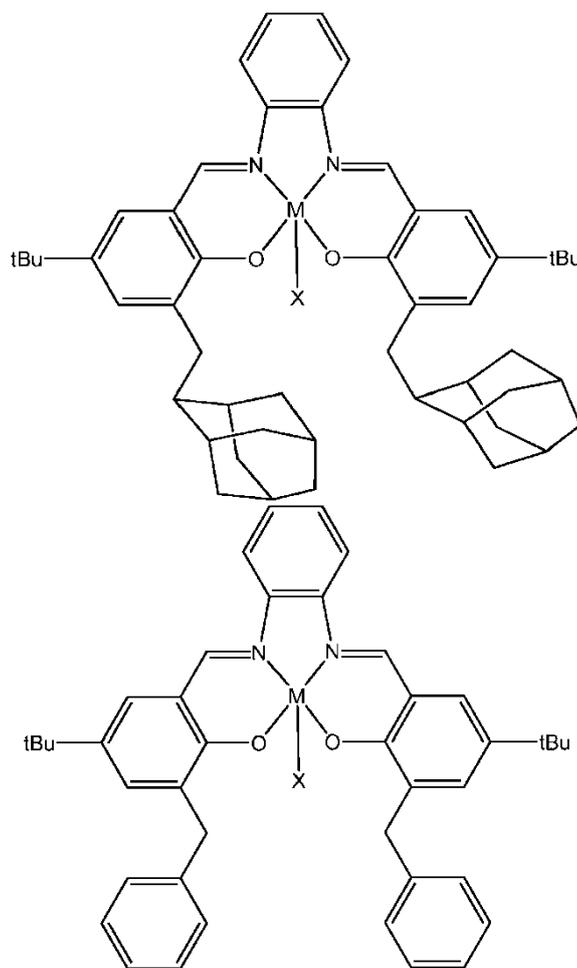
En ciertas realizaciones, el complejo metálico está seleccionado de una cualquiera de los siguientes, en los que X está ausente o es un ligando nucleófilo:

5

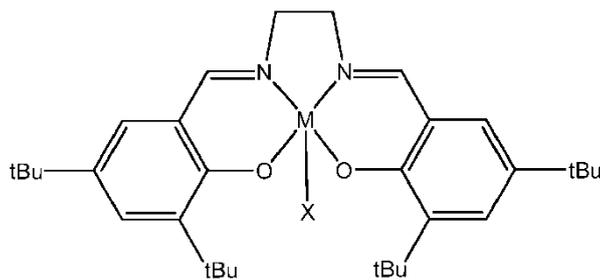




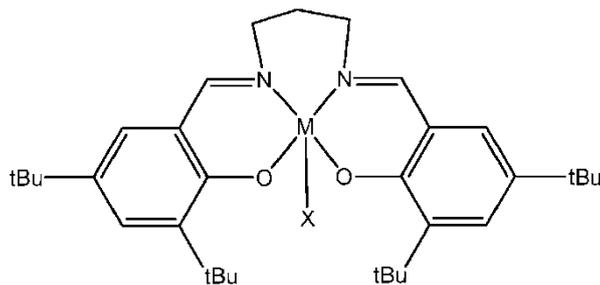




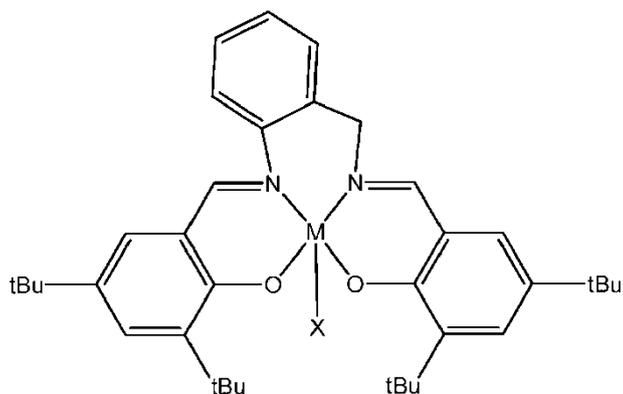
5 En ciertas realizaciones, el complejo metálico tiene la siguiente estructura, en la que X está ausente o es un ligando nucleófilo:



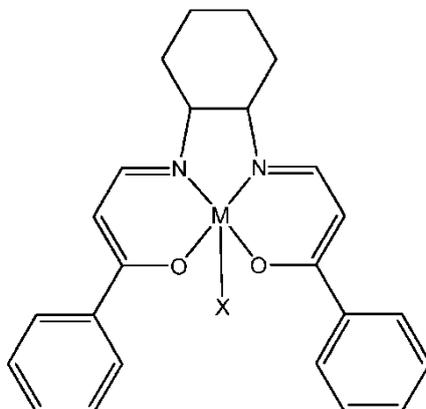
10 En ciertas realizaciones, el complejo metálico tiene la siguiente estructura, en la que X está ausente o es un ligando nucleófilo:



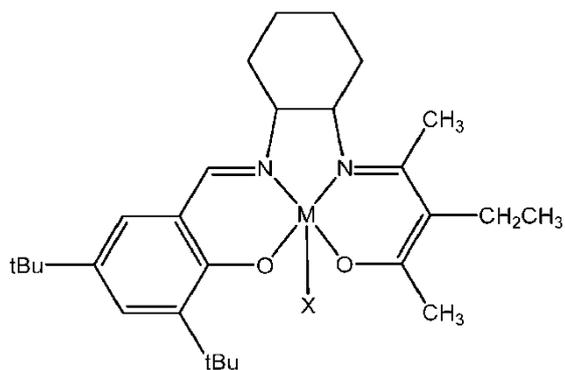
15 En ciertas realizaciones, el complejo metálico tiene la siguiente estructura, en la que X está ausente o es un ligando nucleófilo:



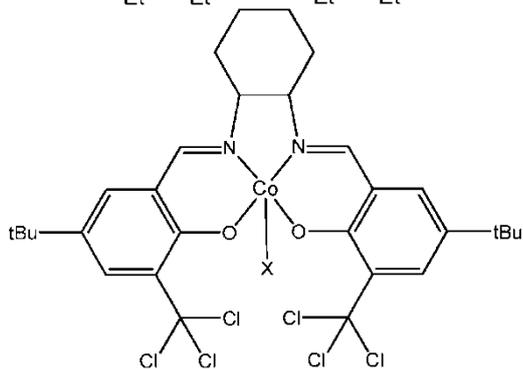
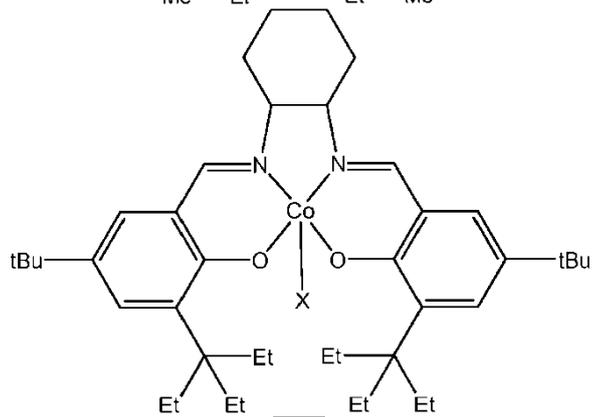
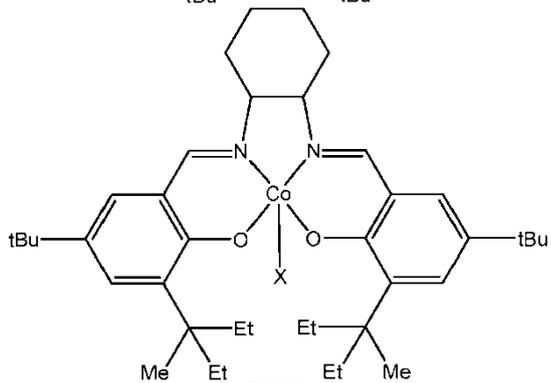
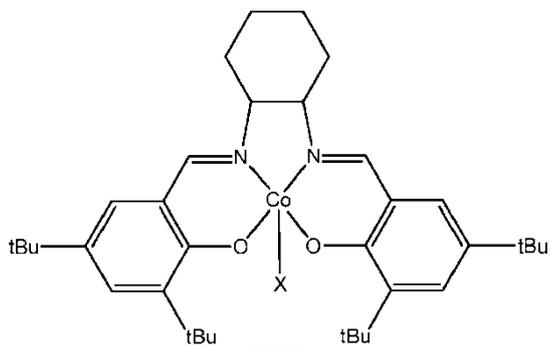
- 5 En ciertas realizaciones, el complejo metálico tiene la siguiente estructura, en la que X está ausente o es un ligando nucleófilo:

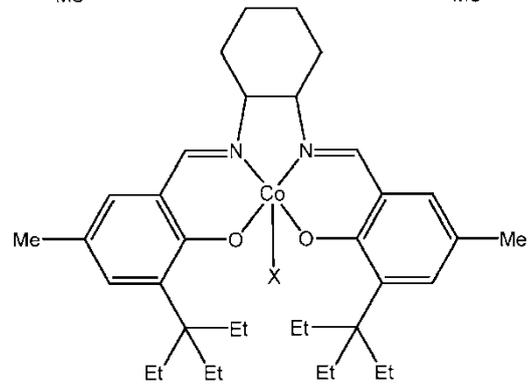
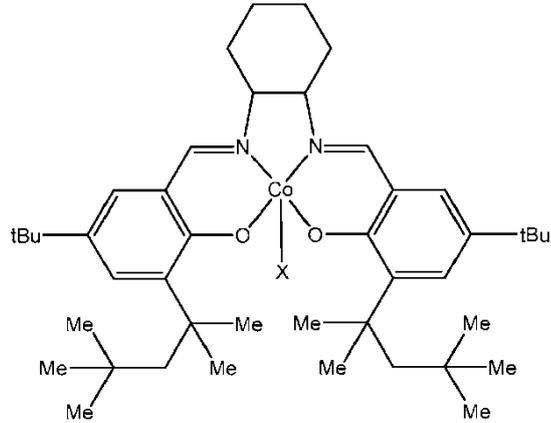
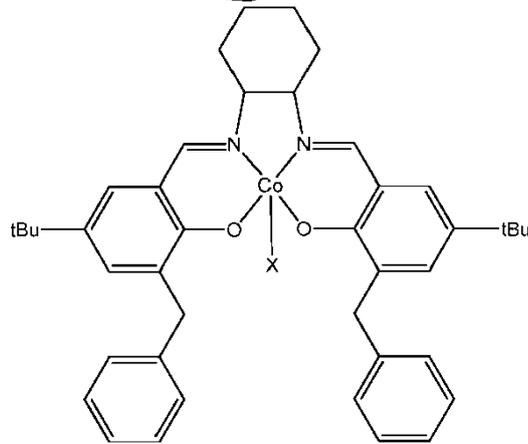
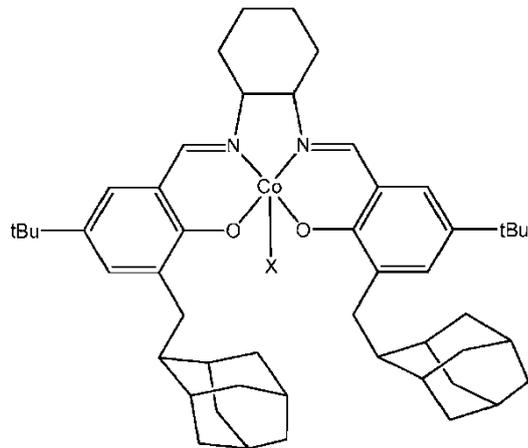


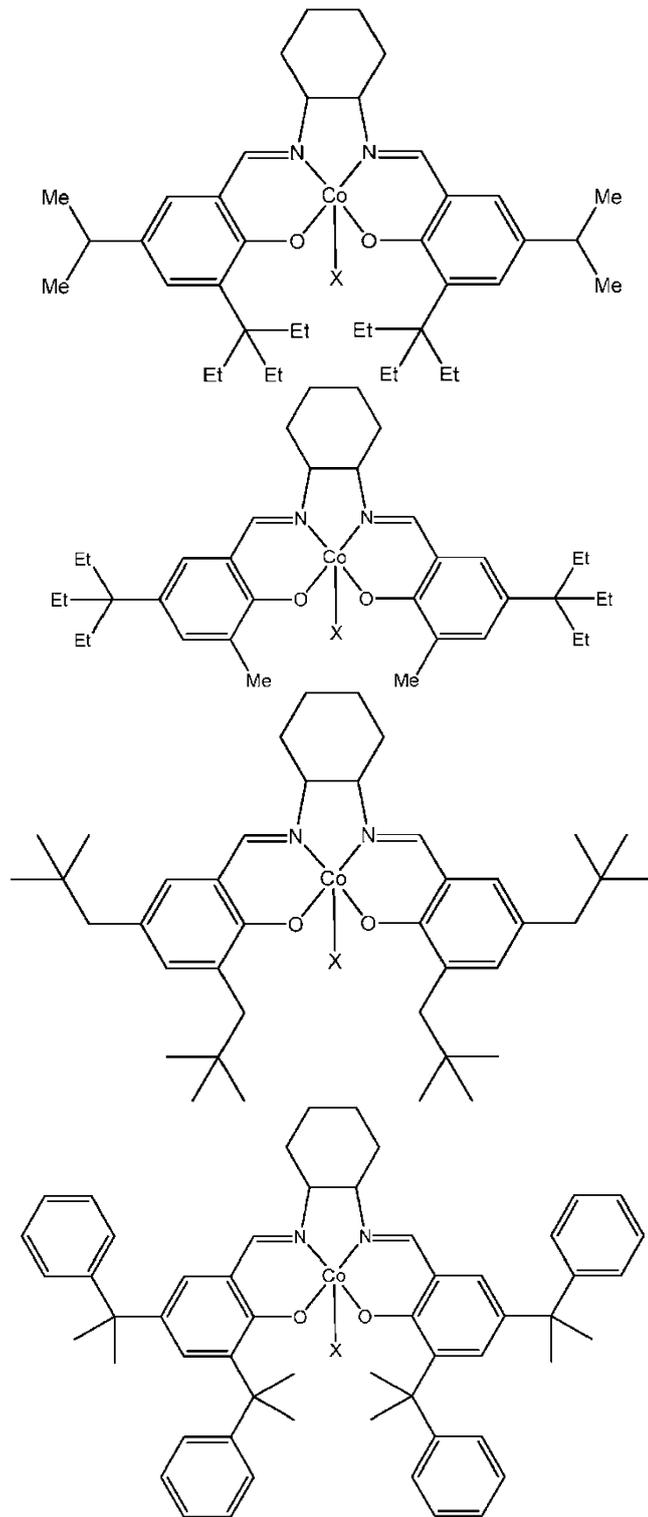
- 10 En ciertas realizaciones, el complejo metálico tiene la siguiente estructura, en la que X está ausente o es un ligando nucleófilo:



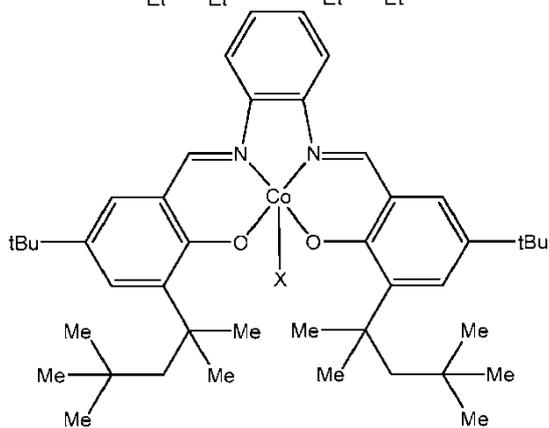
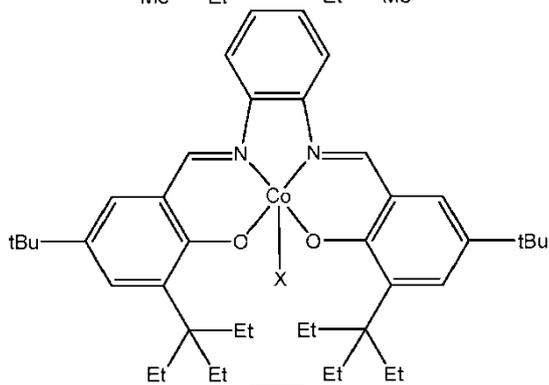
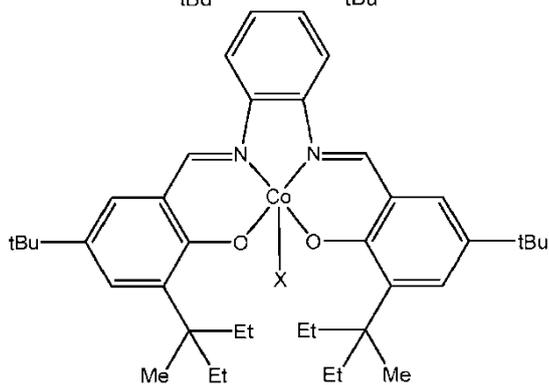
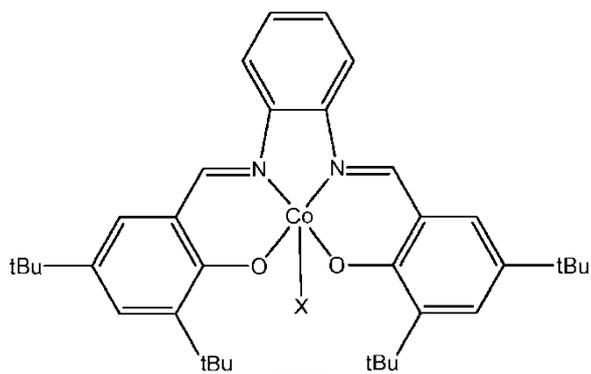
- 15 En ciertas realizaciones, X está ausente.
- En ciertas realizaciones, X es $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}_6\text{F}_5$ (es decir, $-\text{OBzF}_5$). En ciertas realizaciones, X es $-\text{OC}(\text{=O})\text{CH}_3$. En ciertas realizaciones, X es $-\text{OC}(\text{=O})\text{CF}_3$. En ciertas realizaciones, X es $-\text{NC}$. En ciertas realizaciones, X es $-\text{Cl}$. En ciertas realizaciones, X es $-\text{Br}$. En ciertas realizaciones, X es N_3 .
- 20 En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cobalto (Co) seleccionado de cualquiera de las siguientes estructuras:

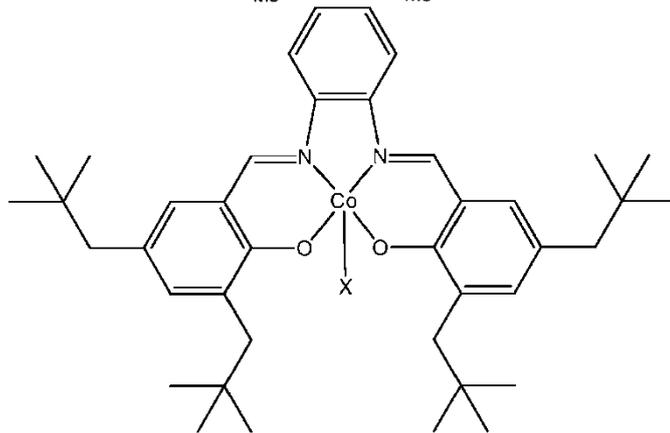
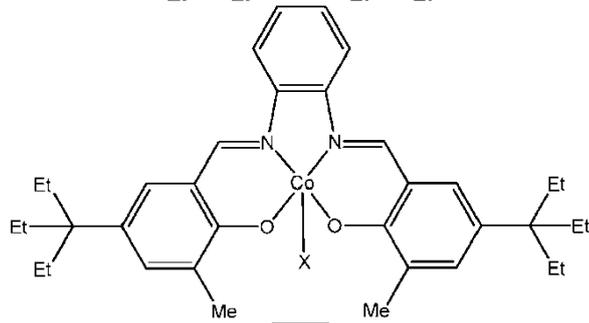
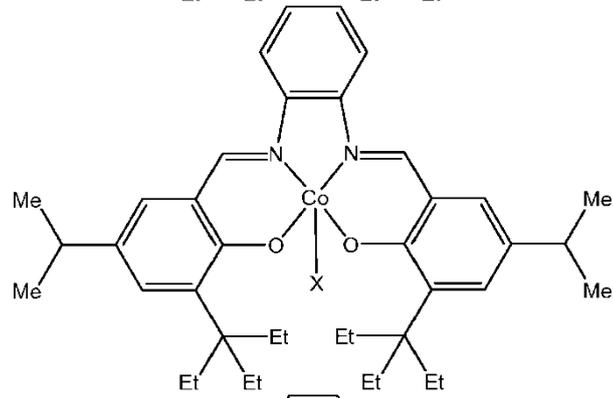
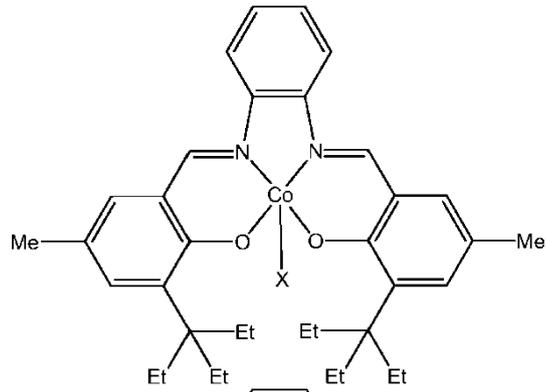


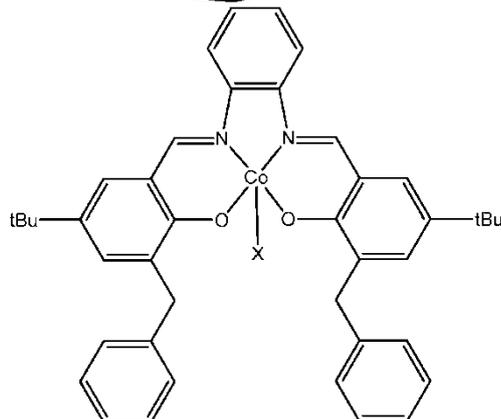
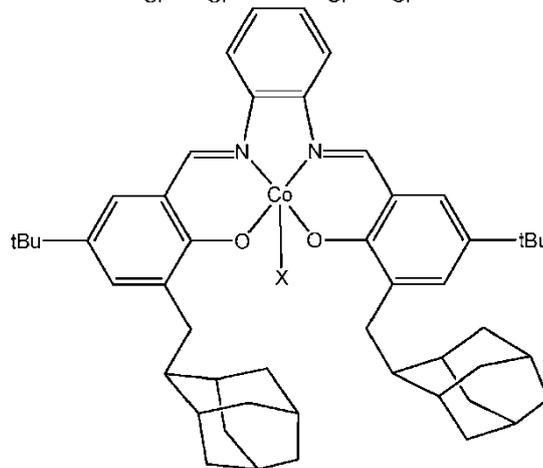
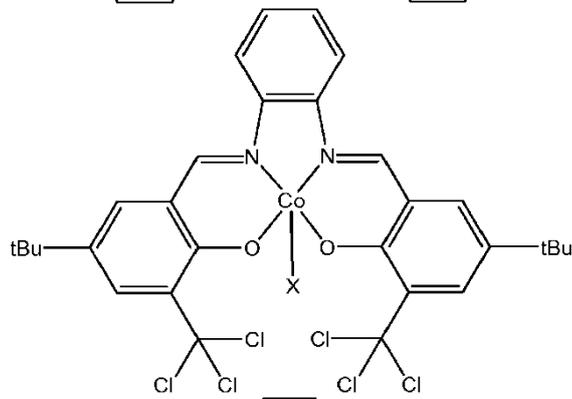
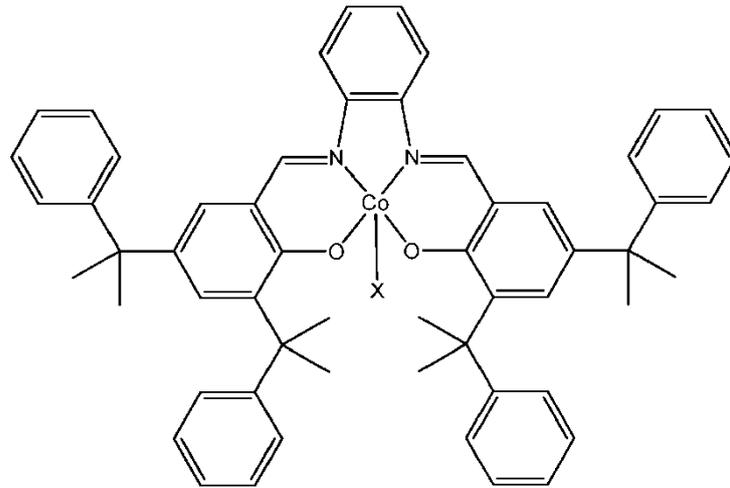




5 En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cobalto (Co) seleccionado de cualquiera de las siguientes estructuras:

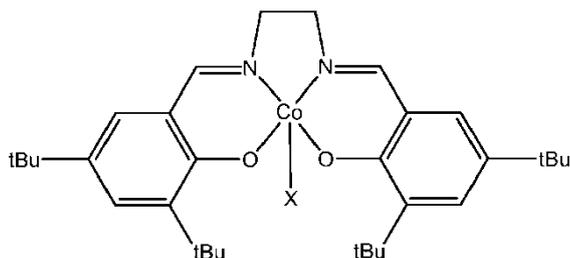




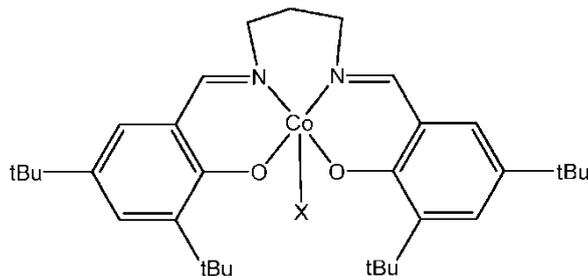


5

En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cobalto (Co) que tiene la siguiente estructura:

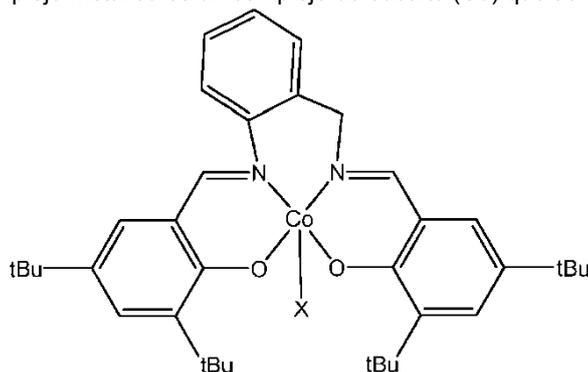


En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cobalto (Co) que tiene la siguiente estructura:

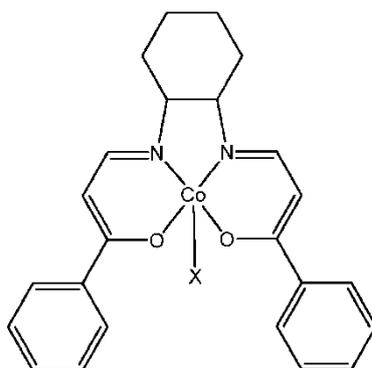


5

En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cobalto (Co) que tiene la siguiente estructura:

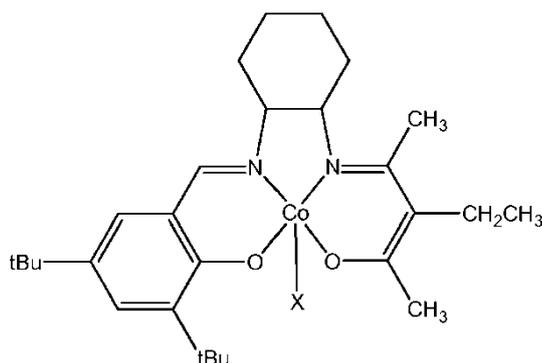


10 En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cobalto (Co) que tiene la siguiente estructura:



En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cobalto (Co) que tiene la siguiente estructura:

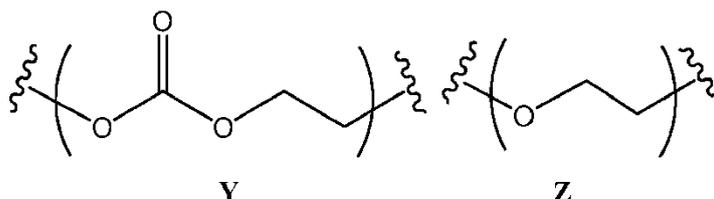
15



IV. Métodos de preparación de polímeros de poli(carbonato de etileno)

5 La presente divulgación también proporciona métodos de preparación de diversos polímeros de poli(carbonato de etileno). Como se usa en el presente documento, los polímeros de poli(carbonato de etileno) se proporcionan mediante polimerización de óxido de etileno (OE) y dióxido de carbono (CO₂) en presencia de un complejo metálico, y engloban poli(carbonato de etileno) (PCE), además de polímeros que comprenden poli(carbonato de etileno), tales como, por ejemplo, poli(óxido de etileno)-co-poli(carbonato de etileno).

10 Por ejemplo, en un aspecto, la presente divulgación proporciona un método de síntesis de un polímero de poli(carbonato de etileno), en el que el polímero está constituido de Y, y opcionalmente Z, y en el que el porcentaje de Y es superior al porcentaje de Z



15 comprendiendo el método hacer reaccionar óxido de etileno y dióxido de carbono en presencia de un complejo metálico.

20 En ciertas realizaciones, el polímero tiene más de aproximadamente el 85 por ciento de Y. En ciertas realizaciones, el polímero tiene más de aproximadamente el 90 % de Y. En ciertas realizaciones, el polímero tiene más de aproximadamente el 95 % de Y. En ciertas realizaciones, el polímero tiene más de aproximadamente el 99 % de Y. En ciertas realizaciones, el polímero es sustancialmente todo Y y está sustancialmente libre de Z.

25 En ciertas realizaciones, el polímero es un polímero alternante de óxido de etileno y dióxido de carbono (por ejemplo, con unidades alternantes regulares de óxido de etileno y dióxido de carbono).

Por ejemplo, en los que el polímero es sustancialmente todo Y y está sustancialmente libre de Z, el polímero es un polímero alternante de fórmula:



(III-a)

35 en la que P es un número entero de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 15.000, ambos incluidos, y cada F y G son, independientemente, un grupo de terminación adecuado.

En ciertas realizaciones, F es hidrógeno. En ciertas realizaciones F es un grupo protector de hidroxilo. En ciertas realizaciones, F es un grupo acilo. En ciertas realizaciones, F es un grupo sililo. En ciertas realizaciones, G es X, donde X es como se ha descrito anteriormente. En ciertas realizaciones, G es un grupo hidroxilo.

40 En ciertas realizaciones, P es un número entero de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 15.000, ambos incluidos. En ciertas realizaciones, P es un número entero de entre aproximadamente 12.000 y

aproximadamente 15.000, ambos incluidos.

En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cinc, cobalto, cromo, aluminio, titanio, rutenio o manganeso. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de aluminio. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cromo. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cinc. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de titanio. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de rutenio. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de manganeso. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cobalto. En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico es un complejo de cobalto, el metal cobalto tiene una valencia de +3 (es decir, Co (III)).

En ciertas realizaciones, el complejo metálico es cualquiera de los complejos metálicos anteriormente descritos de fórmula (I), o subconjuntos de los mismos.

En otro aspecto, la presente divulgación proporciona un método de síntesis de un polímero de poli(carbonato de etileno), comprendiendo el método la etapa de hacer reaccionar óxido de etileno con dióxido de carbono en presencia de un complejo de cobalto de cualquiera de los complejos metálicos anteriormente descritos de fórmula (I), o un subconjunto de los mismos, en los que M es cobalto.

Condiciones de reacción

En ciertas realizaciones, cualquiera de los métodos anteriores comprende además un co-catalizador.

En ciertas realizaciones, el co-catalizador es una base de Lewis. Bases de Lewis a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a: N-metilimidazol (N-Melm), dimetilaminopiridina (DMAP), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), trietilamina y diisopropilamina.

En ciertas realizaciones, el co-catalizador es una sal. En ciertas realizaciones, el co-catalizador es una sal de amonio, una sal de fosfonio o una sal de arsonio. En ciertas realizaciones, el co-catalizador es una sal de amonio. Sales de amonio a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a: (*n*-Bu)₄NCl, (*n*-Bu)₄NBr, (*n*-Bu)₄NN₃, [PPN]Cl, [PPN]Br y [PPN]N₃, Ph₃PCPh₃]Cl [PPN]O(C=O)R^c (PPN = Bis(trifenilfosforaniliden)amonio)). En ciertas realizaciones, el co-catalizador es una sal de fosfonio. En ciertas realizaciones, el co-catalizador es una sal de arsonio.

En ciertas realizaciones, el co-catalizador es la sal de amonio cloruro de bis(trifenilfosforaniliden)amonio ([PPN]Cl).

En ciertas realizaciones, el anión del co-catalizador de sal tiene la misma estructura que el ligando X de los complejos metálicos anteriormente descritos de fórmula (I), o subconjuntos de los mismos, en la que X es un ligando nucleófilo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el co-catalizador es ([PPN]X) o (*n*-Bu)₄NX.

En ciertas realizaciones, cualquiera de los métodos anteriores comprende una relación de aproximadamente 500:1 a aproximadamente 500.000:1 de óxido de etileno con respecto a complejo metálico. En ciertas realizaciones, cualquiera de los métodos anteriores comprende una relación de aproximadamente 500:1 a aproximadamente 100.000:1 de óxido de etileno con respecto a complejo metálico. En ciertas realizaciones, cualquiera de los métodos anteriores comprende una relación de aproximadamente 500:1 a aproximadamente 50.000:1 de óxido de etileno con respecto a complejo metálico. En ciertas realizaciones, cualquiera de los métodos anteriores comprende una relación de aproximadamente 500:1 a aproximadamente 5.000:1 de óxido de etileno con respecto a complejo metálico. En ciertas realizaciones, cualquiera de los métodos anteriores comprende una relación de aproximadamente 500:1 a aproximadamente 1.000:1 de óxido de etileno con respecto a complejo metálico.

En ciertas realizaciones, cualquiera de los métodos anteriores comprende óxido de etileno presente en cantidades entre aproximadamente 0,5 M y aproximadamente 20 M. En ciertas realizaciones, el óxido de etileno está presente en cantidades entre aproximadamente 0,5 M y aproximadamente 2 M. En ciertas realizaciones, el óxido de etileno está presente en cantidades entre aproximadamente 2 M y aproximadamente 5 M. En ciertas realizaciones, el óxido de etileno está presente en cantidades entre aproximadamente 5 M y aproximadamente 20 M. En ciertas realizaciones, el óxido de etileno está presente en una cantidad de aproximadamente 20 M. En ciertas realizaciones, el disolvente de reacción comprende óxido de etileno líquido.

En ciertas realizaciones, está presente CO₂ a una presión de entre aproximadamente 30 psi y aproximadamente 800 psi. En ciertas realizaciones, está presente CO₂ a una presión de entre aproximadamente 30 psi y aproximadamente 500 psi. En ciertas realizaciones, está presente CO₂ a una presión de entre aproximadamente 30 psi y aproximadamente 400 psi. En ciertas realizaciones, está presente CO₂ a una presión de entre aproximadamente 30 psi y aproximadamente 300 psi. En ciertas realizaciones, está presente CO₂ a una presión de entre aproximadamente 30 psi y aproximadamente 200 psi. En ciertas realizaciones, está presente CO₂ a una presión de entre aproximadamente 30 psi y aproximadamente 100 psi. En ciertas realizaciones, está presente CO₂ a una presión de entre aproximadamente 30 psi y aproximadamente 80 psi. En ciertas realizaciones, está presente CO₂ a una presión de aproximadamente 30 psi. En ciertas realizaciones, está presente CO₂ a una presión de

aproximadamente 50 psi. En ciertas realizaciones, está presente CO₂ a una presión de aproximadamente 100 psi. En ciertas realizaciones, el CO₂ es supercrítico.

5 En ciertas realizaciones, cualquiera de los métodos anteriores comprende que la reacción se realice a una temperatura de entre aproximadamente 0 °C y aproximadamente 100 °C. En ciertas realizaciones, la reacción se realiza a una temperatura de entre aproximadamente 23 °C y aproximadamente 100 °C. En ciertas realizaciones, la reacción va a realizarse a una temperatura de entre aproximadamente 23 °C y aproximadamente 80 °C. En ciertas realizaciones, la reacción va a realizarse a una temperatura de entre aproximadamente 23 °C y aproximadamente 50 °C. En ciertas realizaciones, la reacción va a realizarse a una temperatura de aproximadamente 23 °C.

10 En ciertas realizaciones, la etapa de reacción de cualquiera de los métodos anteriores no comprende además un disolvente.

15 Sin embargo, en ciertas realizaciones, la etapa de reacción de cualquiera de los métodos anteriores comprende además uno o más disolventes. En ciertas realizaciones, el disolvente es un disolvente orgánico. En ciertas realizaciones, el disolvente es un éter orgánico. En ciertas realizaciones, el disolvente es un hidrocarburo aromático. En ciertas realizaciones, el disolvente es una cetona.

20 En ciertas realizaciones, disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a: Cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, carbonato de propileno, acetonitrilo, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, sulfóxido de dimetilo, nitrometano, caprolactona, 1,4-dioxano y 1,3-dioxano.

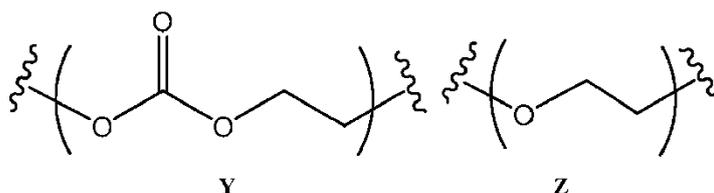
25 En ciertas otras realizaciones, disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a: Acetato de metilo, acetato de etilo, acetona, metiletilcetona, óxido de propileno, tetrahidrofurano, monoglisma, triglisma, propionitrilo, 1-nitropropano, ciclohexanona.

30 En ciertas realizaciones, la etapa de reacción de cualquiera de los métodos anteriores produce carbonato de etileno (CE) como subproducto en cantidades inferiores a aproximadamente el 20 %. En ciertas realizaciones, el carbonato de etileno (CE) se produce como subproducto en cantidades inferiores a aproximadamente el 15 %. En ciertas realizaciones, el carbonato de etileno (CE) se produce como subproducto en cantidades inferiores a aproximadamente el 10 %. En ciertas realizaciones, el carbonato de etileno (CE) se produce como subproducto en cantidades inferiores a aproximadamente el 5 %. En ciertas realizaciones, el carbonato de etileno (CE) se produce como subproducto en cantidades inferiores a aproximadamente el 1 %. En ciertas realizaciones, la reacción no produce ningún subproducto detectable (por ejemplo, como detectable por RMN ¹H y/o cromatografía de líquidos (CL)).

35

Co-polímeros estrechados y de bloque

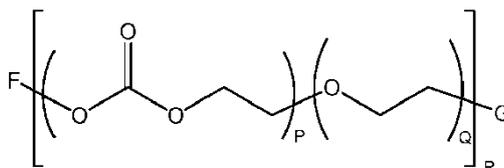
40 Como es entendido de lo anterior, el polímero de poli(carbonato de etileno) es un co-polímero de unidades "Y" y "Z":



45 En ciertas realizaciones, el polímero de poli(carbonato de etileno) es un co-polímero estrechado de unidades Y y Z (por ejemplo, en el que la incorporación de Z aumenta o disminuye a lo largo de la longitud de una cadena de polímero dada):

50 En ciertas realizaciones, el polímero de poli(carbonato de etileno) es un co-polímero de bloque de unidades de homopolímero de Y y Z; la unión de las subunidades de homopolímero puede requerir una subunidad no de repetición intermedia, conocida como un bloque de unión. Los copolímeros de bloque con dos o tres bloques distintos se llaman copolímeros de dibloque y copolímeros de tribloque, respectivamente.

En ciertas realizaciones, el co-polímero estrechado o de bloque de poli(carbonato de etileno) tiene la fórmula:



(II-b)

5 en la que cada caso de P y Q son, independientemente, un número entero de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 10.000, ambos incluidos, y en la que R es un número entero que oscila de aproximadamente 1 a aproximadamente 20,

cada F y G son, independientemente, grupos de terminación adecuados, como se ha descrito anteriormente y en el presente documento.

10 Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la presente divulgación proporciona un método de preparación de un copolímero de bloque de poli(carbonato de etileno), que comprende las etapas de (i) proporcionar un polímero de poli(óxido de etileno) (POE), y (ii) hacer reaccionar el polímero de poli(óxido de etileno) con óxido de etileno y dióxido de carbono en presencia de un complejo metálico. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo metálico de fórmula (I), o cualquier subconjunto del mismo.

15 En ciertas realizaciones, el polímero de poli(óxido de etileno) de la etapa (i) se proporciona haciendo reaccionar óxido de etileno en presencia de un complejo metálico. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo metálico de fórmula (I), o cualquier subconjunto del mismo.

20 En ciertas realizaciones, las composiciones de copolímero de bloque pueden producirse variando o eliminando la presión de CO₂ durante parte del proceso de polimerización. Cuando la presión de CO₂ es baja o inexistente, el catalizador producirá polímero que tiene un grado más alto de enlaces éter que cuando la presión de CO₂ es alta. Así, en ciertas realizaciones de la presente divulgación, la polimerización puede iniciarse con cualquiera de los complejos metálicos descritos anteriormente a una presión de CO₂ relativamente alta (por ejemplo, superior a 100 psi, superior a aproximadamente 200 psi, o superior a aproximadamente 400 psi). Estas condiciones producirán polímero que tiene una predominancia de enlaces carbonato. Después de una duración de tiempo, la presión de CO₂ se reduce (por ejemplo, a menos de 100 psi, menos de 50 psi, o a presión atmosférica) o se elimina completamente. Estas condiciones producen un bloque nuevo con más enlaces éter que se incorporan en las cadenas de polímero en crecimiento. El proceso anteriormente descrito puede repetirse opcionalmente una o más veces para construir polímeros de dibloque, tribloque o multi-bloque. Adicionalmente, pueden usarse varios niveles de presión de CO₂ diferentes en el proceso para producir polímeros con varios tipos de bloques diferentes. En ciertas realizaciones, la presión de CO₂ es inicialmente baja y luego se aumenta. En ciertas otras realizaciones, la presión de CO₂ se varía periódicamente. En ciertas otras realizaciones, la presión de CO₂ se varía suavemente con el tiempo para formar composiciones de polímero de poliéter-co-policarbonato estrechadas o bloques con una estructura copolimérica estrechada.

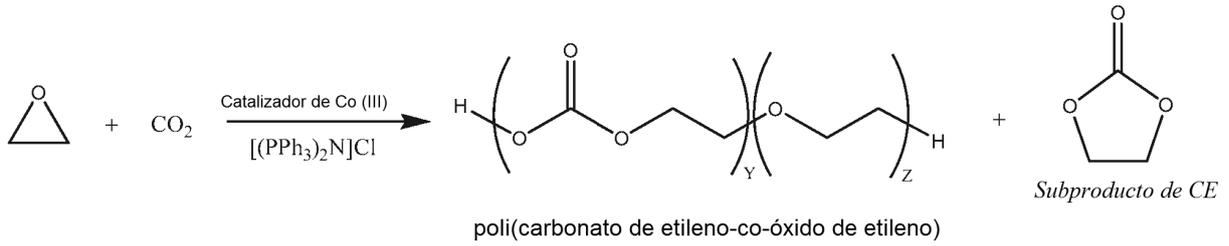
Ejemplificación

40 Ejemplo 1. Catalizadores de cobalto altamente activos para la copolimerización alternante de óxido de etileno y dióxido de carbono

Los inventores han encontrado recientemente que (salcy)CoOBzF₅ (salcy = *N,N*-bis(3,5-di-*tert*-butilsaliciliden)-1,2-diaminociclohexano; OBzF₅ = pentafluorobenzoato; 1) copolimeriza eficientemente óxido de ciclohexeno (OCH) o óxido de propileno (OP) con CO₂. Sin embargo, no ha habido informes de usar 1 para la copolimerización de OE y CO₂ para preparar PCE. En el presente documento se informa del desarrollo de catalizadores de Co(salcy) altamente activos para la copolimerización de OE/CO₂ bajo presión de CO₂ baja para producir copolímeros con altos porcentajes de carbonato.

50 El reciente éxito usando 1 con cloruro de bis(trifenilfosforaniliden)amonio ([PPN]Cl) para copolimerizar OP y CO₂ condujo a los presentes inventores a investigar este sistema catalítico para la copolimerización de OE y CO₂ (Esquema 1 y Tabla 2) (véase (a) Moore, D. R.; Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2599-2602. (b) Cheng, M.; Moore, D. R.; Reczek, J. J.; Chamberian, B. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 8738-8749. (c) Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 11018-11019. (d) Allen, S. D.; Moore, D. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14284-14285. (e) Qin, Z. Q.; Thomas, C. M.; Lee, S.; Coates, G. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 5484-5487. (f) Cohen, C. T.; Chu, T.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10869-10878. (g) Cohen, C. T.; Coates, G. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 5182-5191).

Esquema 1.



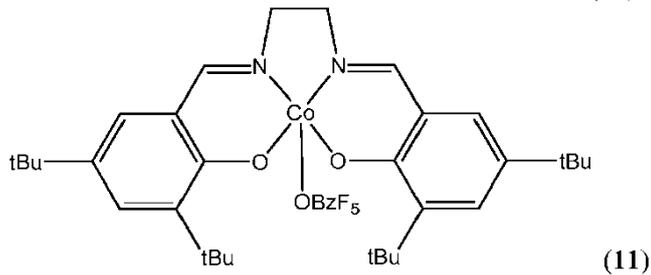
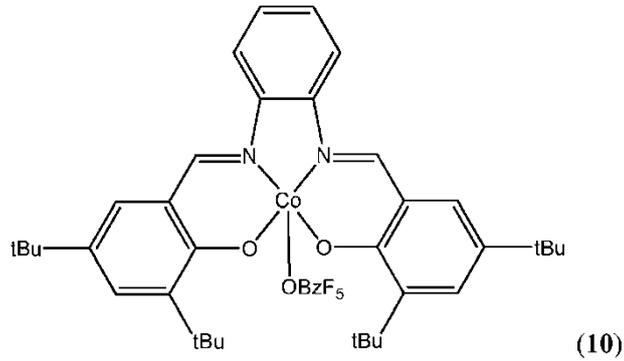
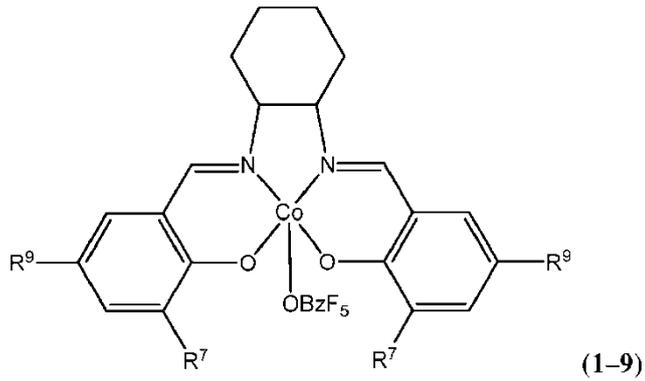
5

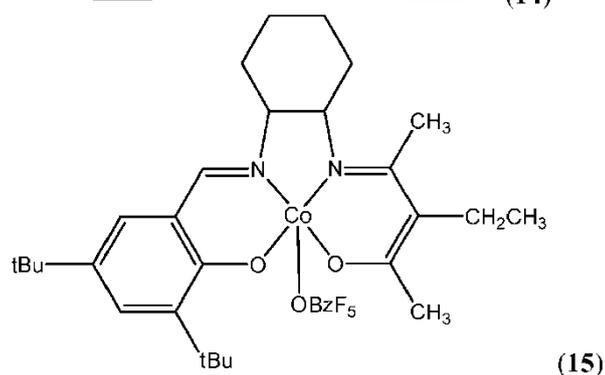
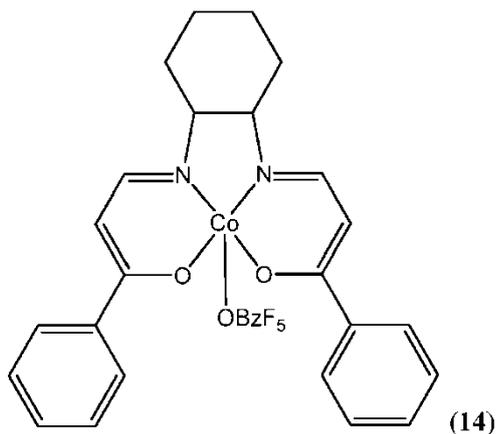
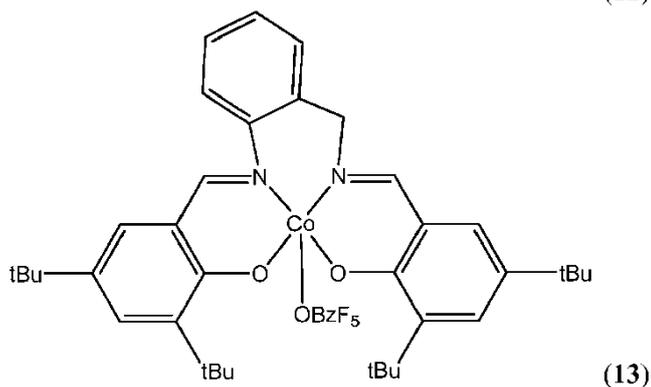
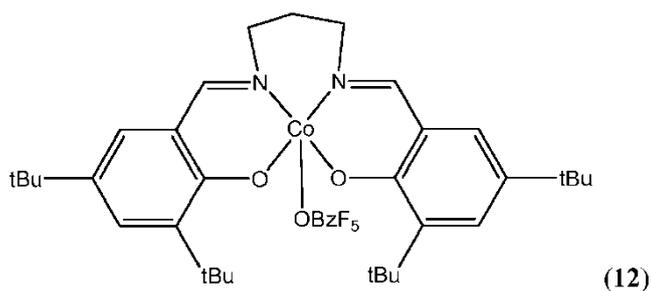
Tabla 2.

Catalizador de Co	R ⁷	R ⁹
1	t-Bu	t-Bu
2	-C(Me)(Et) ₂	t-Bu
3	-C(Et) ₃	t-Bu
4	-C(Me) ₂ CH ₂ C(Me) ₃	t-Bu
5	-C(Et) ₃	-CH ₃
6	-C(Et) ₃	i-Pr
7	-CH ₃	-C(Et) ₃
8	t-Amilo (-CH ₂ C(CH ₃) ₃)	t-Amilo (-CH ₂ C(CH ₃) ₃)
9	Cumilo (-C(CH ₃) ₂ Ph)	Cumilo (-C(CH ₃) ₂ Ph)

-OBzF₅O = -O(C=O)C₆F₅

Co-catalizadores





- 5 Haciendo reaccionar 1/[PPN]Cl con OE bajo 100 psi de CO₂ a 22 °C se produjo una solución muy viscosa después de solo 1 hora, que sugirió que 1/[PPN]Cl era activo para la copolimerización de OE/CO₂. Análisis adicional del producto reveló que se había sintetizado poli(OE-co-CE) (entrada 1, Tabla 3).
- 10 El espectro de RMN ¹H del polímero producido por 1/[PPN]Cl se muestra en la Figura 1A. Además del pico de policarbonato esperado (a), también se observaron desplazamientos que se corresponden con enlaces éter (b, c, d), que indica que la copolimerización bajo estas condiciones no es perfectamente alternante. La incorporación de éter es problemática debido a que afecta negativamente las propiedades de barrera al gas. A pesar de los muchos cambios en las condiciones de reacción, los presentes inventores fueron incapaces de suprimir completamente la
- 15 incorporación de éter usando el catalizador 1.

Tabla 3. Condiciones experimentales y resultados de la copolimerización de OE y CO₂^a

entrada	catalizador	[Co] (mM)	rendimiento ^b (%)	TOF ^c (h ⁻¹)	Carbonato ^d (%)	PCE:CE ^e (% de PCE)	M _n ^f (g/mol)	M _w /M _n ^f
1	1	10	47	940	67	83	25.900	1,6
2 ^g	1	10	21	830	85	99	14.100	1,4
3	1	5,0	21	830	89	97	36.700	1,4
4 ^h	1	2,0	16	520	93	>99	34.800	1,5
5 ⁱ	1	5,0	19	760	90	99	24.400	1,3
6 ^j	1	5,0	13	510	89	99	15.700	1,3
7 ^k	1	10	26	170	84	>99	22.800	1,2
8 ^l	1	5,0	46	610	76	99	29.800	1,5
9	2	10	41	820	99	93	28.900	1,3
10	3	10	27	540	>99	95	32.400	1,3
11	4	10	20	400	>99	95	27.100	1,4
12	5	10	13	250	>99	68	28.100	1,4
13	6	10	26	530	>99	86	26.500	1,3
14	7	10	34	680	98	91	26.100	1,4
15	8	10	45	910	97	94	33.700	1,4
16	9	10	22	430	>99	80	26.000	1,4
17	10	10	27	540	92	81	29.400	1,5

^a Polimerizaciones realizadas en óxido de etileno puro (OE); [OE]₀ = 20 M; [Co]₀ = [[PPN]Cl]₀; con 100 psi de CO₂ a 22 °C durante 1 h. ^b Determinado por masa de productos en bruto suponiendo que están presentes tanto PCE como CE. ^c Frecuencia de renovación = moles de PCE/moles de Co·h. ^d Determinado por espectroscopía de RMN ¹H del copolímero purificado. ^e Determinado por espectroscopía de RMN ¹H de PCE y CE del producto en bruto. ^f Determinado por cromatografía de exclusión molecular calibrada con patrones de PMMA en DMF. ^g 30 min. ^h 3 h. ⁱ P_{CO2} = 80 psi. ^j P_{CO2} = 50 psi. ^k 0 °C durante 3 h. ^l [OE]₀ = 10 M en 1,4-dioxano durante 1,5 h.

Con el fin de lograr una copolimerización perfectamente alternante, la estructura de catalizador se optimizó variando sustituyentes de ligando. Se prepararon varios catalizadores cambiando R⁷ y/o R⁹ (Esquema 1), y se cribaron para la copolimerización de OE/CO₂ (Tabla 3). Los catalizadores **1-10** fueron activos para la copolimerización y sus actividades estuvieron influenciadas por los sustituyentes R⁷ y R⁹. Con grupos *terc*-butilo en R⁷ y R⁹ (**1**), la copolimerización avanzó rápidamente dando 47 % de conversión de OE en 1 hora con una alta frecuencia de renovación (TOF) (entrada 1). Después de 1 hora, la solución de copolimerización fue muy viscosa, previniéndose la disolución de CO₂ y deteniéndose eficazmente la polimerización. Además, se produjo transferencia intramolecular produciendo 17 % de carbonato de etileno (CE) (entrada 1). El reducir el tiempo de reacción a 30 min mantuvo la viscosidad baja, así se redujo la transferencia intramolecular y aumentó el porcentaje de carbonato (entrada 2). En comparación con **1**, **2** que lleva sustituyentes más voluminosos en R¹ dio un copolímero con porcentaje de carbonato más alto, aunque la actividad catalítica disminuyó ligeramente (entrada 9). Esto sugirió que la voluminosidad del sustituyente R⁷ afecta significativamente el porcentaje de carbonato. Los complejos **3** y **4** produjeron PCE alternante casi perfecto (entrada 10 y 11). El contenido de carbonato siguió la tendencia **1** < **2** < **3** < **4** y la tendencia de actividad fue **1** > **2** > **3** > **4**. Esto demuestra que el porcentaje de carbonato aumenta con el volumen estérico mientras que disminuye la actividad.

También se examinaron los efectos de cambiar R⁹. El catalizador **5**, que lleva un grupo Me, proporcionó la polimerización más lenta resultando una TOF de 250 h⁻¹, sin embargo, el copolímero resultante presentó un porcentaje de carbonato muy alto, 99,1 % (entrada 12). El complejo **6** donde R⁹ = *i*-Pr mostró actividad catalítica similar y porcentaje de carbonato similar como el complejo **3** (entrada 13). Esta observación sugiere que el sustituyente R⁹ no influye significativamente en el porcentaje de carbonato, pero influye en la velocidad.

Se esperó que el complejo **7**, que tiene un sustituyente pequeño en R⁷ y un sustituyente voluminoso en R⁹, mostrara alta actividad y bajo porcentaje de carbonato en el copolímero resultante. La actividad catalítica fue relativamente alta, sin embargo, para sorpresa de los presentes inventores, el 98 % por ciento del carbonato se obtuvo independientemente del sustituyente pequeño en R⁷. Este resultado sugiere que los sustituyentes más grandes para R⁷ y R⁹ mejoran la actividad y el porcentaje de carbonato.

Los complejos **8** y **9** se prepararon rápidamente a partir de fenoles disustituídos comercialmente disponibles y también se evaluaron para la copolimerización. El catalizador **8** presentó una alta TOF de 910 h⁻¹ comparable a **1** y dio porcentaje de carbonato más alto del 96,8 % (entrada 15). El catalizador **9** dio una TOF de 430 h⁻¹, que es más lenta que **1** y **8**. Sin embargo, **9** dio porcentaje de carbonato muy alto del 99,1 % (entrada 16). Entre estos tres catalizadores, el compuesto menos estéricamente impedido **1** dio la actividad más alta y el porcentaje de carbonato más bajo, mientras que el compuesto más estéricamente impedido **9** dio la actividad más baja, pero el porcentaje de carbonato más alto. Esto refleja la tendencia observada con los compuestos **1-4**.

Los presentes inventores también cribaron **10**, que es idéntico a **1**, pero tiene un esqueleto de fenilo en lugar del ciclohexilo. Una versión similar de este catalizador, con un iniciador de acetato, induce la homopolimerización

estereoselectiva de OP dando poli(óxido de propileno) perfectamente isotáctico. La actividad catalítica y el contenido de enlace carbonato fueron 540 h^{-1} y $92,1 \%$, respectivamente, no tal altamente activo como con **1**, aunque la estructura es muy similar a la de **1** (entrada 17).

- 5 El reducir la concentración de **1** causó una disminución en la actividad catalítica, pero un aumento del enlace carbonato (entrada 3 y 4). Este resultado sugiere que las velocidades de inserción de OE a los extremos de alcóxido y carbonato en el copolímero dependen de la concentración de Co, y la inserción de OE puede implicar un mecanismo bimetalico del catalizador.
- 10 También se realizaron copolimerizaciones cargando CO_2 en la solución de OE, catalizador de Co y cocatalizador (PPNCI) bajo 30 - 400 psi a temperatura ambiente para dar poli(carbonato de etileno) (PCE). Las actividades catalíticas fueron superiores a aquellas de otro catalizador dando aprox. 100 g de polímero/g de catalizador·h (para el catalizador **1**). Las actividades catalíticas se compararon entre los catalizadores 2, 8, 9 (Tabla 4). Se demostró que cuando más voluminoso era el sustituyente en el catalizador, menos activo es.

15

Tabla 4. Comparación de catalizador de Co^{a)}

Catalizador	Rendimiento, %	TOF, h^{-1}	Actividad, g de polímero/g de cat·h	Enlace carbonato, %
1	44,3	886	95,7	66,0
8	42,2	844	85,3	96,7
9	21,5	430	35,7	99,1
2	38,1	762	77,0	98,9

a) $[\text{OE}]_0 = 100 \text{ mmoles}$, $\text{cat de Co} = 0,050 \text{ mmoles}$, $[\text{PPNCI}]_0 = 0,050 \text{ mmoles}$, $P_{\text{CO}_2} = 100 \text{ psi}$, tiempo de polimerización = 1 h.

También se investigó el efecto de la concentración de catalizador (del catalizador **1**) con respecto a la actividad catalítica. Como se muestra en la Tabla 5, la actividad catalítica aumentó la concentración de catalizador **1**.

20

Tabla 5. Efecto de la concentración de catalizador^{a)}

$[\text{Co } 1]_0$, mM	Tiempo de reacción, h	Rendimiento, %	TOF, h^{-1}	Actividad, g de polímero/g de cat·h	Enlace carbonato, %
1,0	2	3,1	310	32,6	93,2
5,0	2,5	37,7	602	64,4	85,2
9,1	1	31,9	708	74,8	71,6
10	1	44,3	886	95,7	66,0

a) $[\text{OE}]_0 = 20 \text{ M (masa)}$, $[\text{Co}]_0 = [\text{PPNCI}]_0$, $P_{\text{CO}_2} = 100 \text{ psi}$.

La Tabla 5 muestra el efecto de la presión de CO_2 con respecto a la actividad catalítica del catalizador **1**. La actividad aumentó con la presión a baja presión. Sin embargo, tuvo un máximo a aproximadamente 200 psi.

25

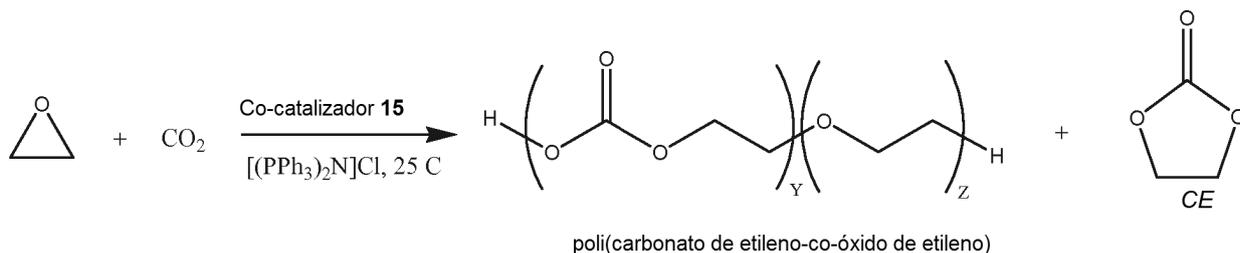
Tabla 6. Efecto de la presión de CO_2 ^{a)}

P_{CO_2}	Tiempo de reacción, h	Rendimiento, %	TOF, h^{-1}	Actividad, g de polímero/g de cat·h	Enlace carbonato, %
50	4	4,1	203	19,9	96,0
100	2	3,1	310	32,6	93,2
200	3	9,1	606	62,9	74,4
400	2	2,8	278	29,2	64,9

a) $[\text{OE}]_0 = 20 \text{ M (masa)}$, $[\text{Co } 1]_0 = [\text{PPNCI}]_0 = 1,0 \text{ mM}$.

- 30 A partir del análisis de RMN ^1H , los polímeros obtenidos consisten principalmente en enlace carbonato, pero tienen alguna cantidad de enlace éter, que dependió de las condiciones de reacción (concentración de catalizador, presión de CO_2 y temperatura de reacción) y sustituyentes del catalizador (véanse las Figuras 1 y 2). El catalizador más activo **1** tuvo el menor enlace carbonato y el catalizador menos activo **2** tuvo el mayor enlace carbonato. Especialmente, el catalizador **2** produjo PCE casi perfecto. El efecto de la concentración de catalizador con respecto al enlace carbonato también se mostró en la Tabla 5. Se mostró que el enlace carbonato aumentó, disminuyendo la concentración de catalizador. La presión de CO_2 también afectó el enlace carbonato. Opuesto a lo esperado, el
- 35 enlace carbonato disminuyó, aumentando la presión como se muestra en la Tabla 6.

También se ha encontrado que el catalizador **15** es eficaz para proporcionar un polímero de poli(carbonato de etileno-co-óxido de etileno).



OE:CO:PPNCI = 2000:1:1; P_{CO₂} = 100 psi; 3 h; 14 % de rendimiento de polímero; TOF = 92 h⁻¹; enlace carbonato 96 %; PCE:CE = 93:7.

5 En conclusión, los presentes inventores han informado de los primeros ejemplos de copolimerización de OE/CO₂ co-catalizada. Las polimerizaciones fueron muy rápidas incluso bajo presión relativamente baja. El copolímero obtenido consiste no solo en enlaces carbonato, sino también en enlaces éter que indica que están ocurriendo tanto copolimerización alternante de OE/CO₂ como homopolimerización de OE durante la copolimerización. El contenido de éter puede disminuirse mediante el diseño del catalizador. El catalizador 3 dio una alta actividad catalítica y un copolímero con el mayor contenido de carbonato, que es casi un copolímero perfectamente alternante.

Ejemplo 2. Polimerización de óxido de etileno (POE)

15 (Salcy)CoOBzF₅ indujo la polimerización de óxido de etileno (OE) en presencia de PPNCI. La actividad dependió fuertemente de la relación PPNCI/Co (véase la Tabla 7 y la Figura 3).

20 Esquema 2.

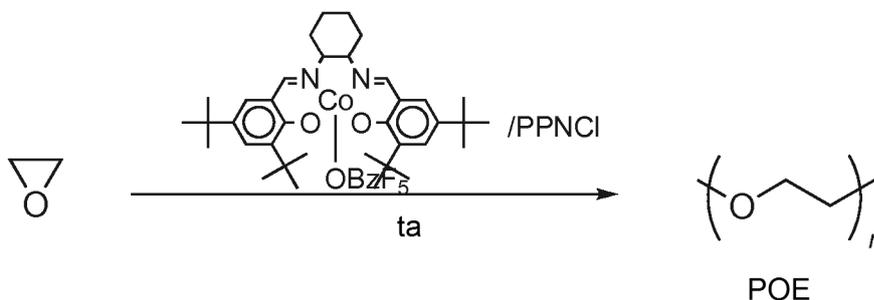


Tabla 7. Efecto de [PPNCI]/[Co]

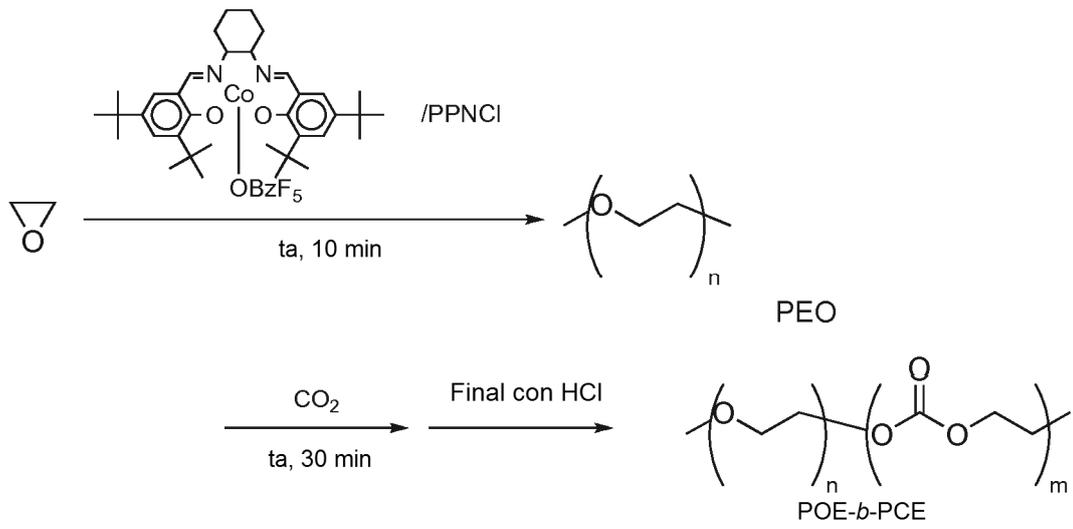
[PPNCI]/[Co]	Masa de producto, g	Rendimiento, %	TOF, h ⁻¹
0,2	0,1535	3,5	836
0,3	0,3252	7,4	1777
0,5	0,2065	4,7	1125
0,7	0,1917	4,4	1044
1	0,1030	2,3	561

[OE]₀ = 20 M, [Co]₀ = 5,0 mM, [PPNCI]₀ = 1,0 - 5,0 mM, ta 10 min.

25 **Ejemplo 3. Síntesis de copolímero de bloque de POE-*b*-PCE**

Entonces se examinó la síntesis de POE-*b*-PCE de una etapa. Se polimerizó POE en un autoclave de vidrio primero, y luego la solución de reacción se presurizó con CO₂ para experimentar la copolimerización de OE/CO₂. Este polímero consiste en segmento duro (POE)/ segmento blando (PCE), y así se considera que tiene una nueva función (véanse las Figuras 4A-4B que representan los análisis de TGA y DSC de POE-*b*-PCE).

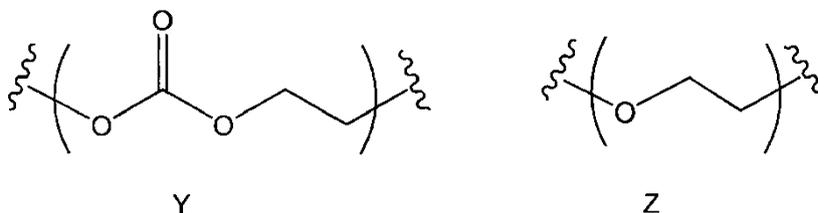
Esquema 3.



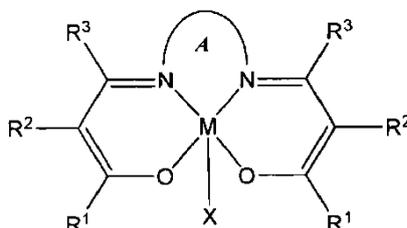
REIVINDICACIONES

1. Un método de síntesis de un polímero de poli(carbonato de etileno),

5 en el que el polímero está constituido de Y, y opcionalmente Z, y en el que el porcentaje de Y es superior al porcentaje de Z,



10 comprendiendo el método la etapa de hacer reaccionar óxido de etileno y dióxido de carbono en presencia de un complejo metálico, en el que el complejo metálico tiene la fórmula:



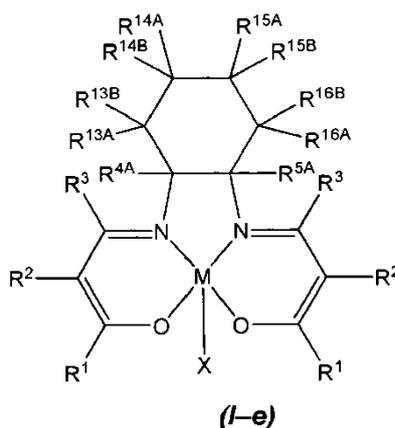
15 en la que:

M es un metal seleccionado de cinc, cobalto, cromo, aluminio, titanio, rutenio o manganeso;

X está ausente o es un ligando nucleófilo;

20 cada caso de R¹, R² y R³ está seleccionado independientemente de hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, o R¹ y R², o R² y R³, se unen para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido o de heteroarilo opcionalmente sustituido; y el anillo A forma un anillo de 5 a 6 miembros opcionalmente sustituido.

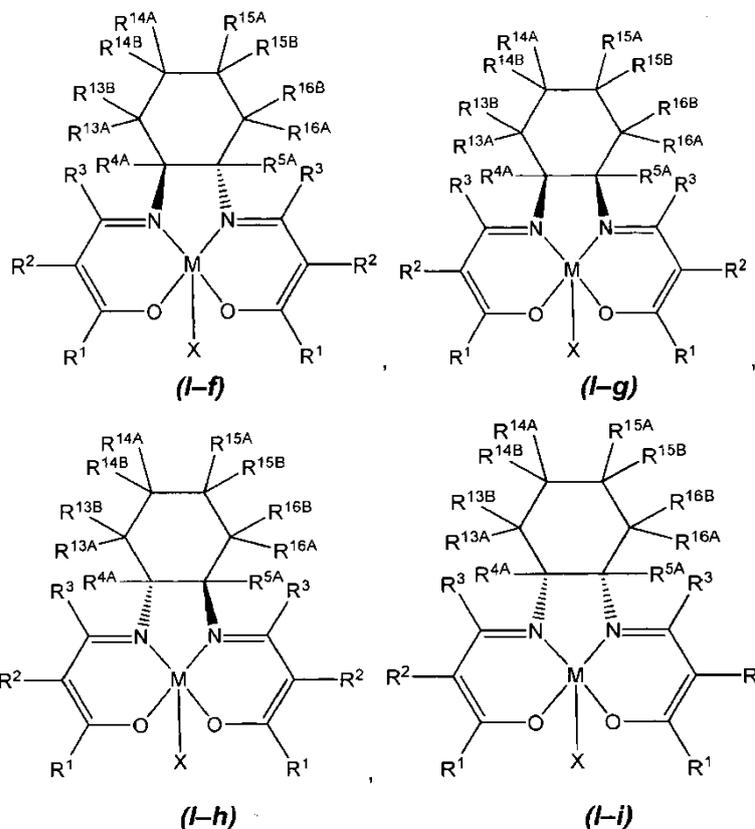
25 2. El método según la reivindicación 1, en el que el complejo metálico tiene la fórmula:



en la que:

30 R^{4A}, R^{5A}, R^{13A}, R^{13B}, R^{14A}, R^{14B}, R^{15A}, R^{15B}, R^{16A} y R^{16B} están seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido; y/u, opcionalmente, R^{13A} y R^{13B}, y/o R^{14A} y R^{14B}, y/o R^{15A} y R^{15B}, y/o R^{16A} y R^{16B}, se unen opcionalmente para formar un grupo oxo (=O), un grupo oxima (=NOR^a), un grupo imina (=NN(R^a)₂), un grupo alqueno (=C(R^b)₂) y/o un anillo espirocíclico de 3 a 6 miembros, en la que cada caso de R^a y R^b es, independientemente, hidrógeno o alifático opcionalmente sustituido, en la que opcionalmente dos grupos R^a o dos grupos R^b se unen para formar un anillo de 5 a 6 miembros,

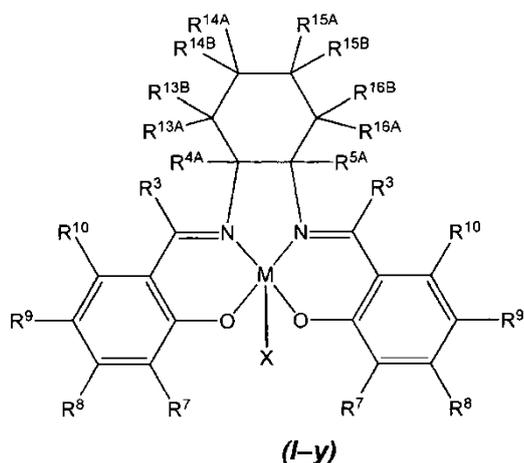
preferentemente en la que el complejo metálico tiene la fórmula:



5

o cualquier mezcla de las mismas.

3. El método según la reivindicación 2, en la que el complejo metálico tiene la fórmula:



10

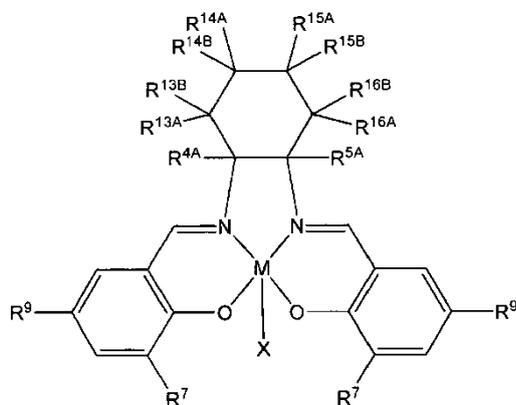
en la que:

15

R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰, están seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno, OR^c, -OC(=O)R^c, -OC(=O)OR^c, -OC(=O)N(R^d)₂, -OSO₂R^d, -C(=O)OR^c, C(=O)N(R^d)₂, -CN, -CNO, -NCO, -N₃, -NO₂, -N(R^d)₂, -N(R^d)C(=O)OR^c, N(R^d)C(=O)R^c, -N(R^d)SO₂R^d, -SO₂R^d, -SOR^d, -SO₂N(R^d)₂, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, en la que cada caso de R^c es, independientemente, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, y cada caso de R^d es, independientemente, hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido; y/o dos grupos seleccionados de R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ adyacentes el uno al otro se

20

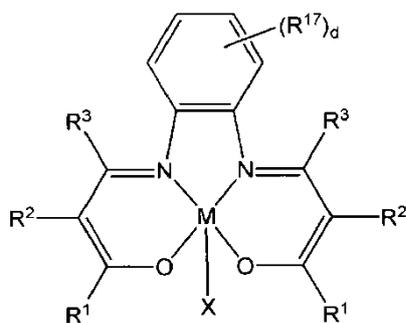
unen para formar un anillo de 5 a 6 miembros opcionalmente sustituido,
preferentemente en la que el complejo metálico tiene la fórmula:



5

(I-z).

4. El método según la reivindicación 1, en el que el complejo metálico tiene la fórmula:



10

en la que

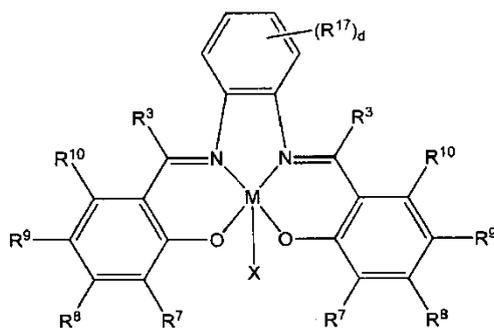
(I-o)

15

20

cada caso de R^{17} está seleccionado independientemente de hidrógeno, halógeno, $-OR^c$, $-OC(=O)R^c$, $-OC(=O)OR^c$, $-OC(=O)N(R^d)_2$, $-OSO_2R^d$, $-C(=O)OR^c$, $-C(=O)N(R^d)_2$, $-CN$, $-CNO$, $-NCO$, $-N_3$, $-NO_2$, $-N(R^d)_2$, $-N(R^d)C(=O)OR^c$, $-N(R^d)C(=O)R^c$, $-N(R^d)SO_2R^d$, $-SO_2R^d$, $-SOR^d$, $-SO_2N(R^d)_2$, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, en la que cada caso de R^c es, independientemente, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, y cada caso de R^d es, independientemente, hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido; y/o dos grupos R^{17} adyacentes el uno al otro se unen para formar un anillo de 5 a 6 miembros opcionalmente sustituido; y d es 0 a 4.

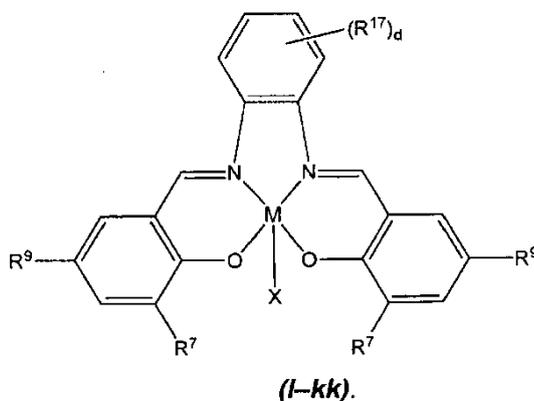
5. El método según la reivindicación 4, en el que el complejo metálico tiene la fórmula:



25

(I-ij).

preferentemente
 en el que el complejo metálico tiene la fórmula:



5 en la que R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son como se definen en la reivindicación 3.

6. El método según la reivindicación 3 o la reivindicación 5, en el que

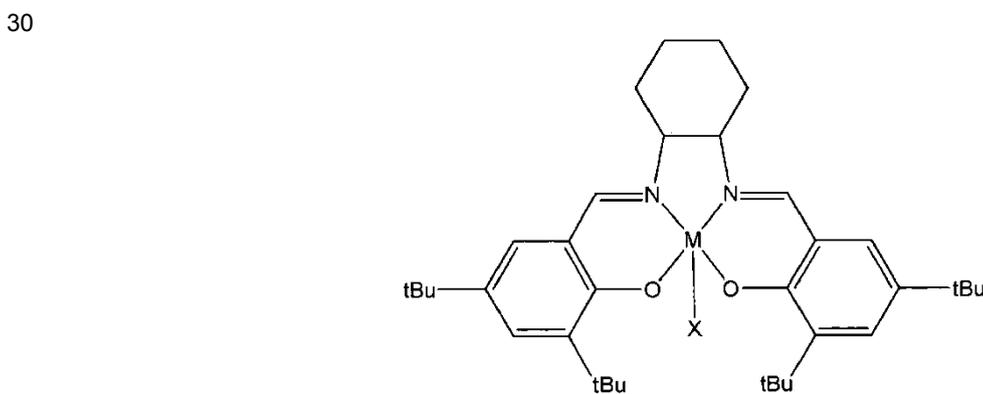
10 (a) R^7 es un grupo alifático C_{1-10} opcionalmente sustituido, preferentemente en el que R^7 es un grupo alquilo C_{1-10} opcionalmente sustituido, adicionalmente preferentemente en el que R^7 está seleccionado de metilo, triclorometilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, isopropilo, t-butilo, sec-butilo, iso-butilo, n-pentilo, neopentilo, amilo, tritilo, adamantilo, texilo, bencilo y cumilo, o

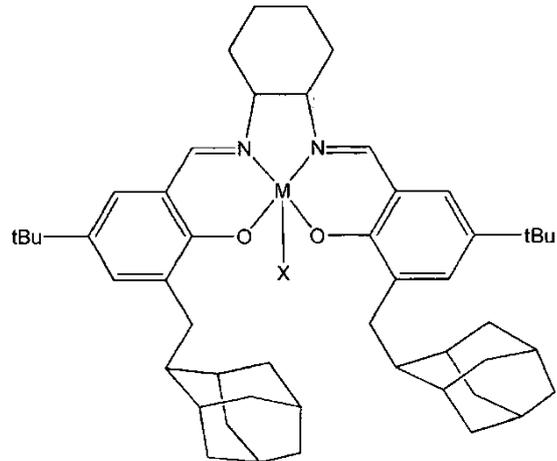
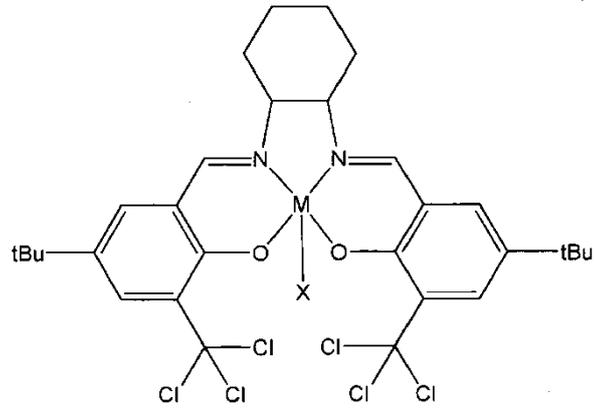
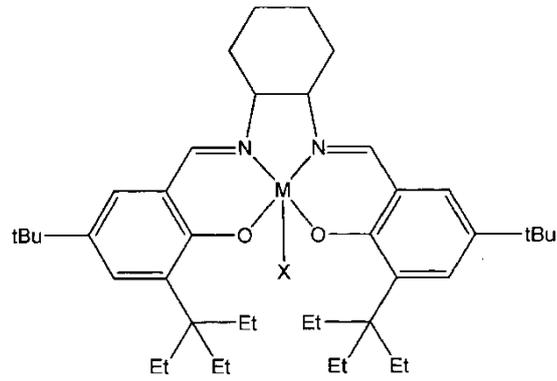
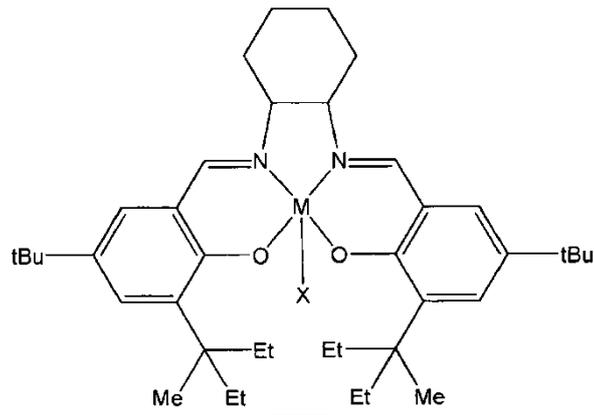
15 (b) en el que R^9 es un grupo alifático C_{1-10} opcionalmente sustituido, preferentemente en el que R^9 es un grupo alquilo C_{1-10} opcionalmente sustituido, adicionalmente preferentemente en el que R^9 está seleccionado de metilo, triclorometilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, isopropilo, t-butilo, sec-butilo, iso-butilo, n-pentilo, neopentilo, amilo, tritilo, adamantilo, texilo, bencilo y cumilo, o

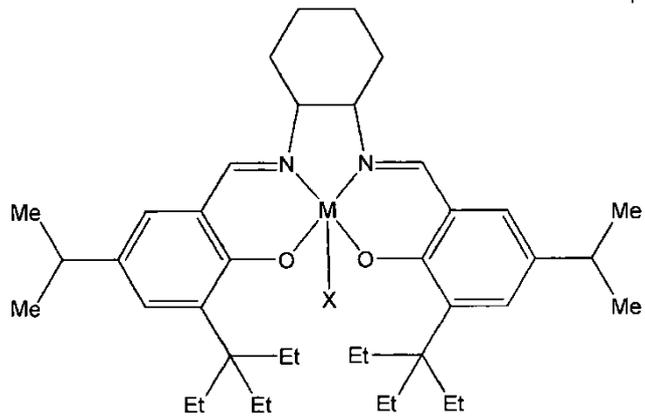
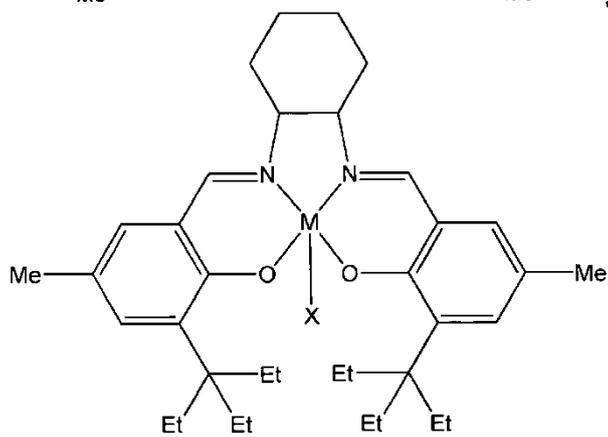
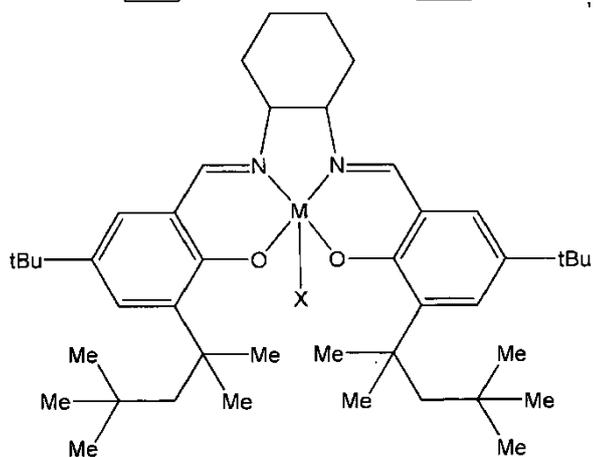
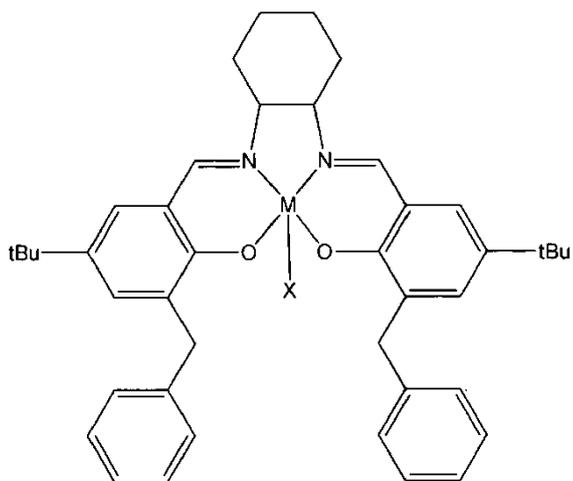
20 (c) en el que el valor A de R^7 es superior al valor A de R^9 , preferentemente en el que el valor A de R^7 es al menos 1,5 veces superior al valor A de R^9 , adicionalmente preferentemente en el que el valor A de R^7 es superior a aproximadamente 2,5 kcal/mol, o

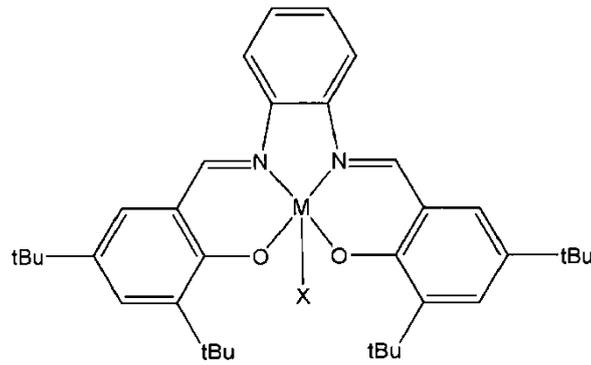
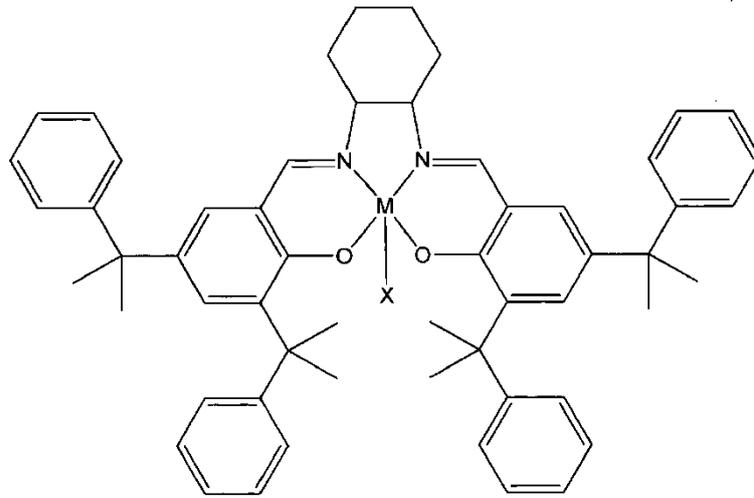
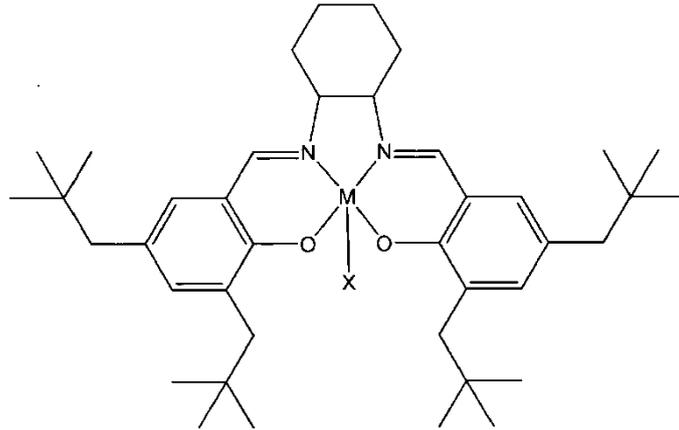
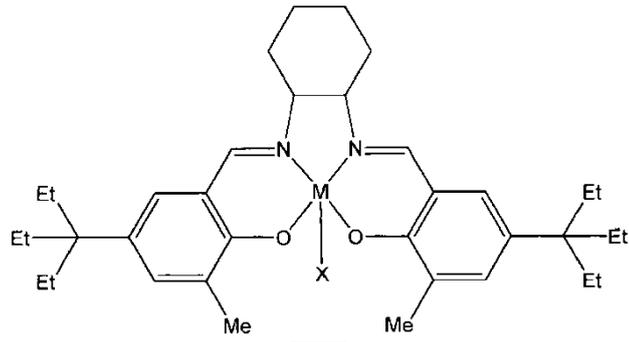
25 (d) en el que el valor A de R^7 es superior a aproximadamente 2,5 kcal/mol, preferentemente en la que el valor A de R^9 está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 2,5 kcal/mol.

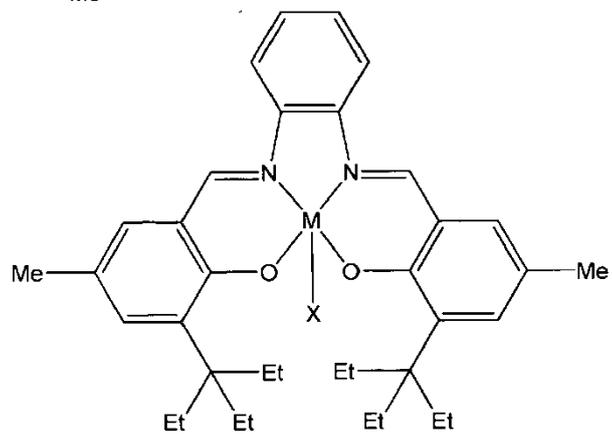
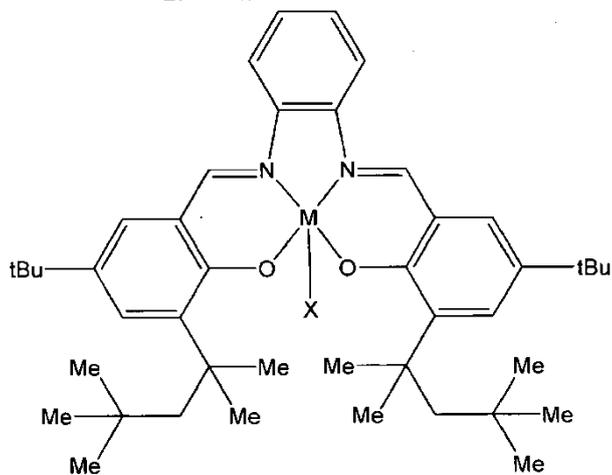
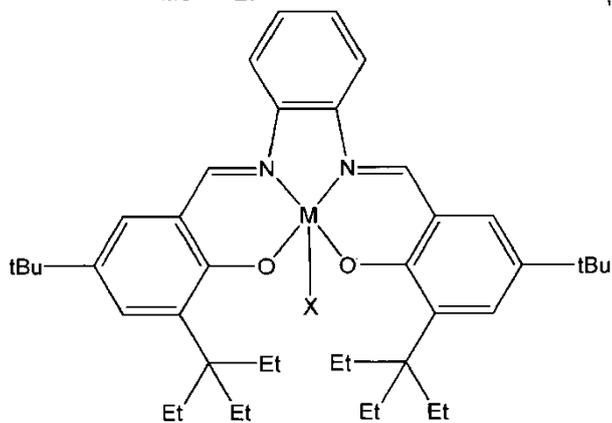
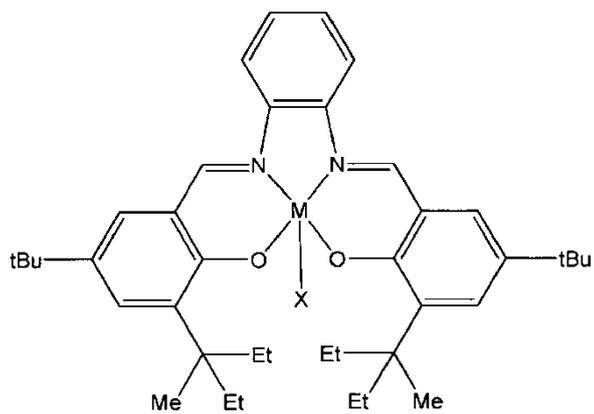
7. El método según la reivindicación 1, en el que el complejo metálico está seleccionado de cualquiera de las siguientes fórmulas:

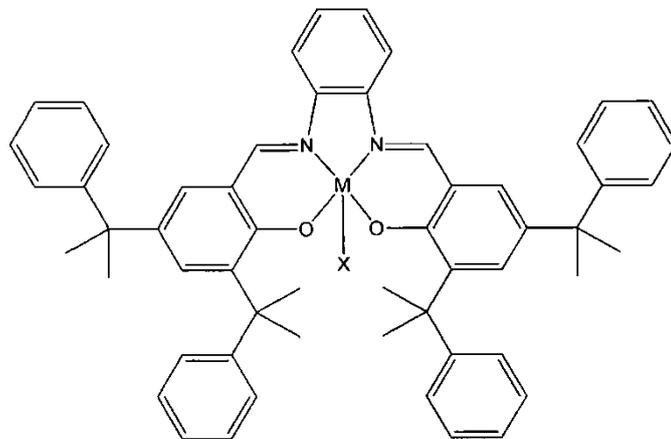
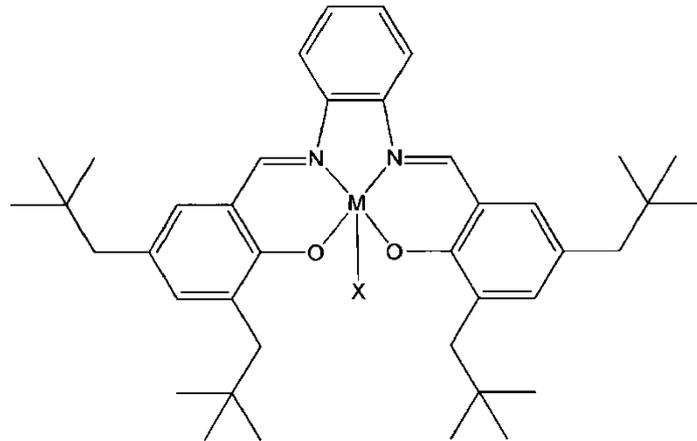
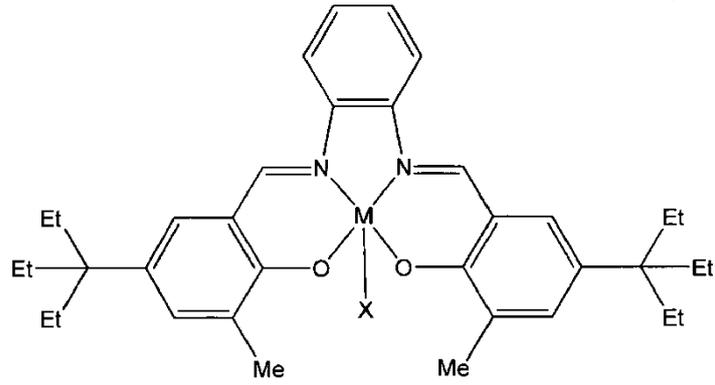
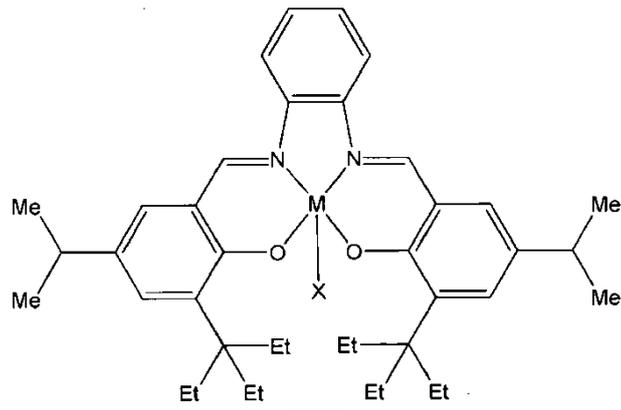


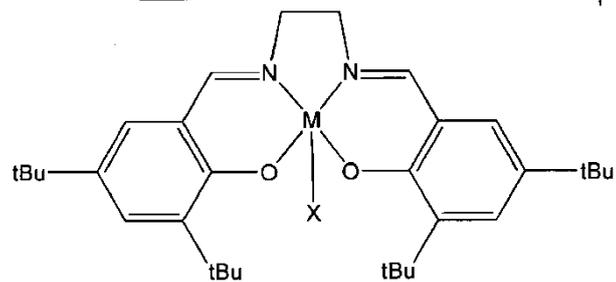
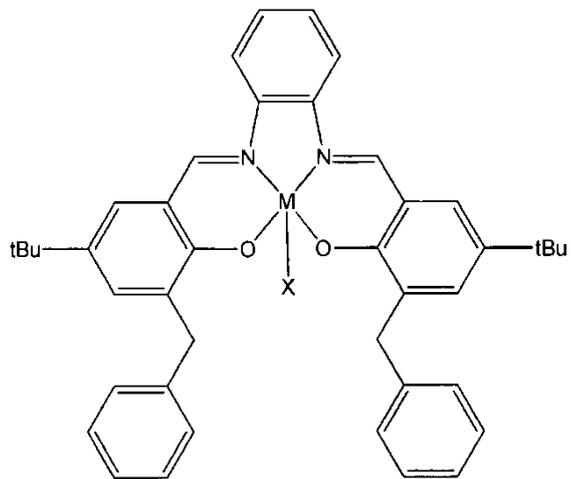
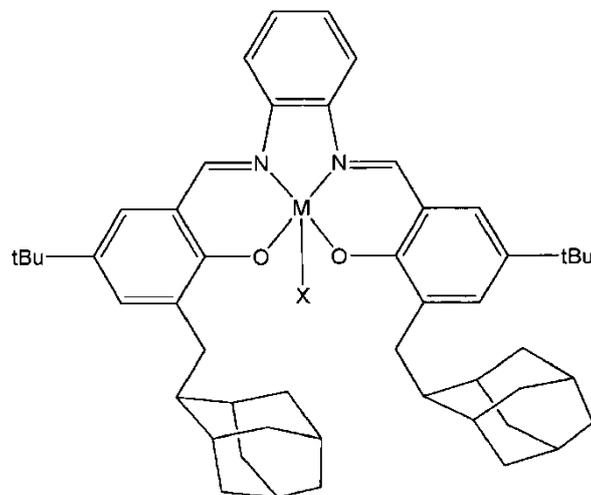
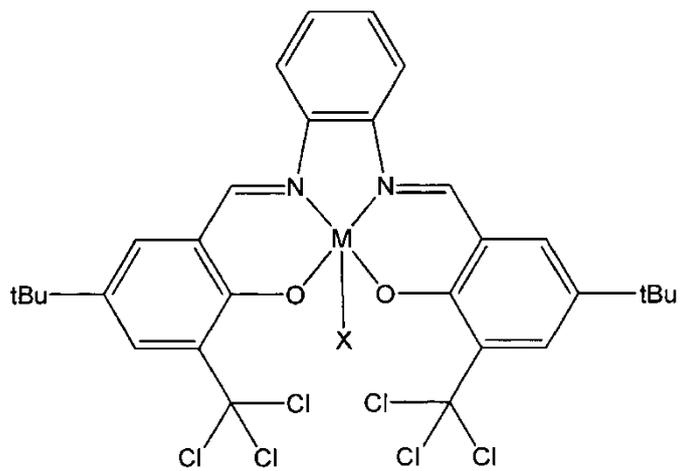


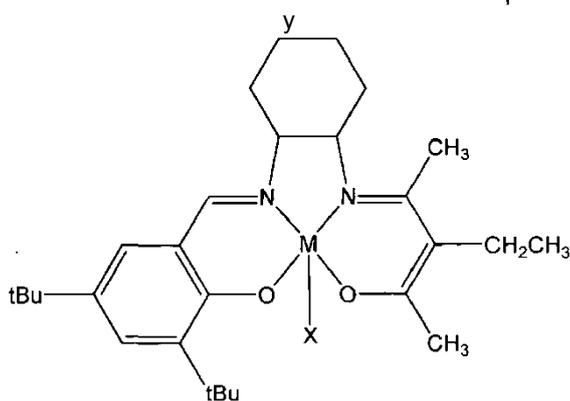
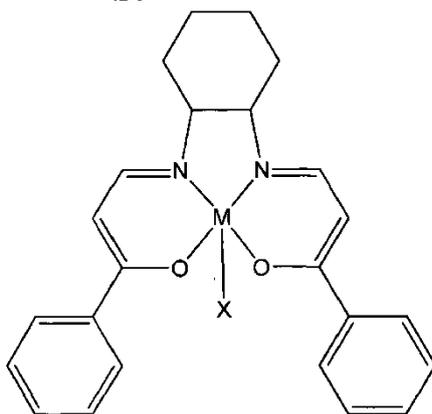
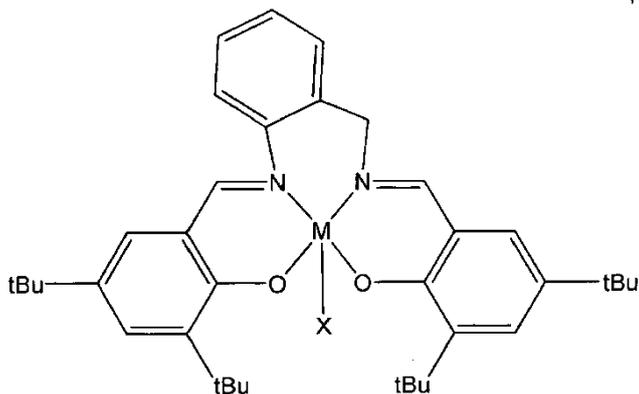
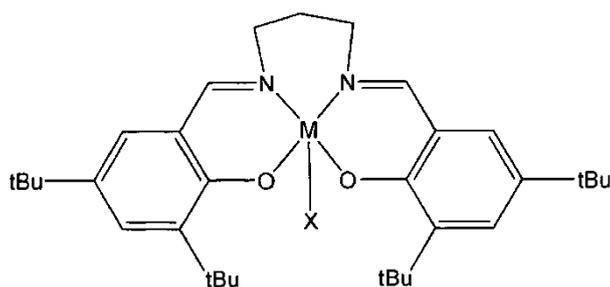












5

8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que M es cobalto, preferentemente en el que X está ausente o está seleccionado del grupo que consiste en: $-OR^x$, $-SR^x$, $-O(C=O)R^x$, $-O(C=O)OR^x$, $-O(C=O)N(R^x)_2$, $-N(R^x)(C=O)R^x$, $-NC$, $-CN$, halógeno, $-N_3$, $-O(SO_2)R^x$ y $-OPR^x_3$, en las que cada R^x está seleccionado independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, preferentemente en las que X es $-OC(=O)C_6F_5$, $-O(C=O)C_6H_5$, $-OC(=O)CF_3$, $-O(C=O)CH_3$, $-NC$, $-CN$, $-N_3$, $-Cl$ o $-Br$, preferentemente en las que X es $-OC(=O)C_6F_5$.

10

9. El método según la reivindicación 1, en el que la reacción comprende además un co-catalizador, en el que el co-catalizador es una sal, preferentemente en el que la sal es una sal de amonio, fosfonio o arsonio, adicionalmente preferentemente en el que la sal de amonio es $(n-Bu)_4NCl$, $(n-Bu)_4NBr$, $(n-Bu)_4NN_3$, cloruro de bis(trifenilfosforaniliden)amonio ([PPN]Cl), [PPN]Br o [PPN]N₃.

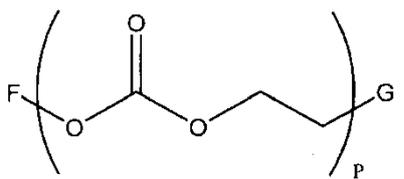
15

10. El método según la reivindicación 1, en el que el polímero tiene más de aproximadamente el 85 % de Y, preferentemente

en el que el polímero tiene más de aproximadamente el 90 % de Y, o
 5 en el que el polímero tiene más de aproximadamente el 95 % de Y, o
 en el que el polímero tiene más de aproximadamente el 99 % de Y, o
 en el que el polímero es 100 % de Y y 0 % de Z.

11. El método según la reivindicación 1, en el que el polímero tiene la fórmula:

10

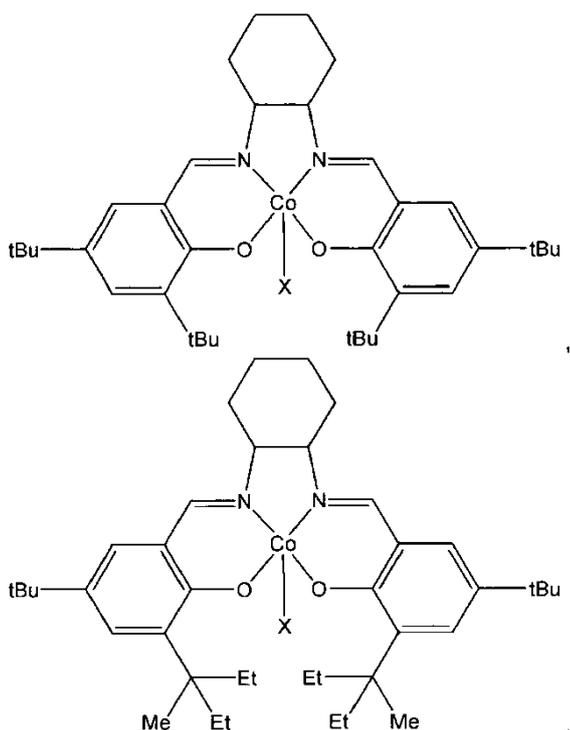


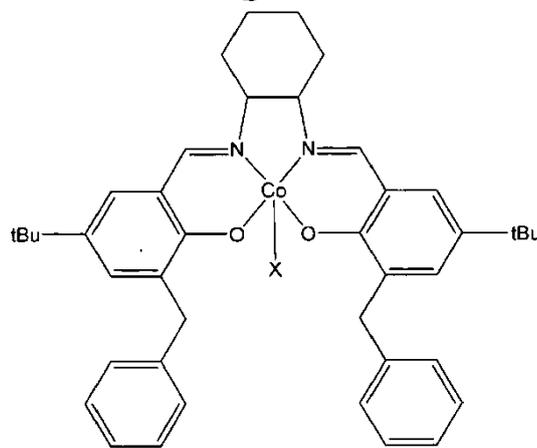
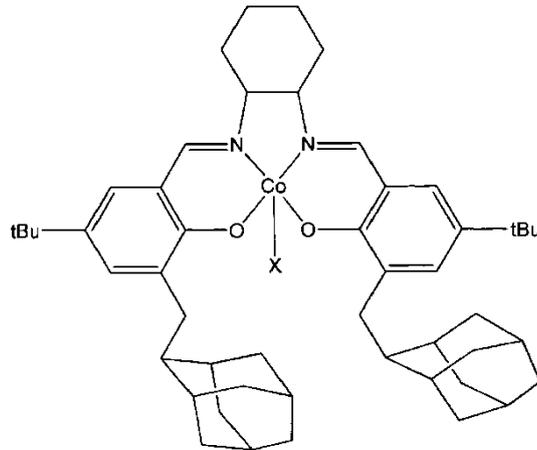
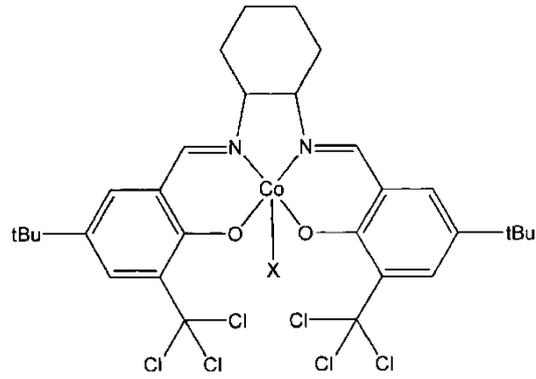
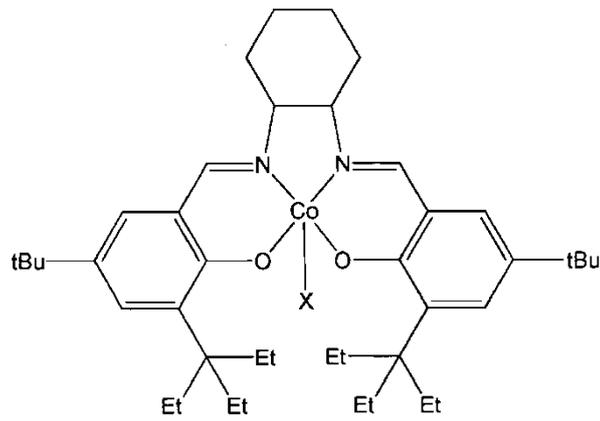
en la que

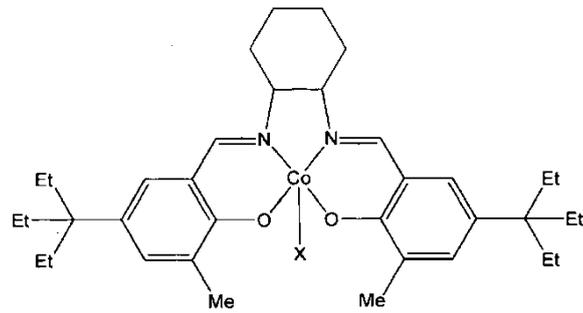
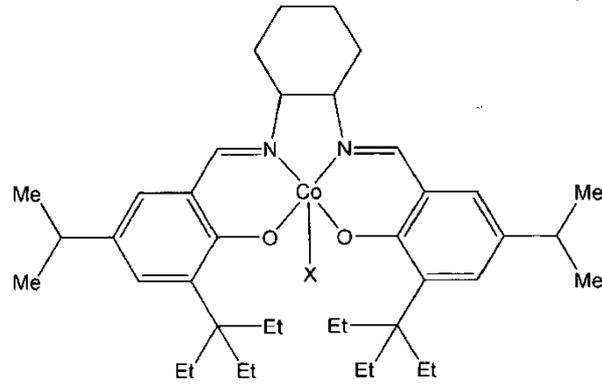
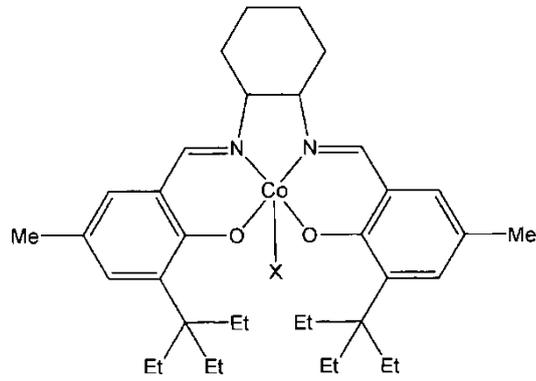
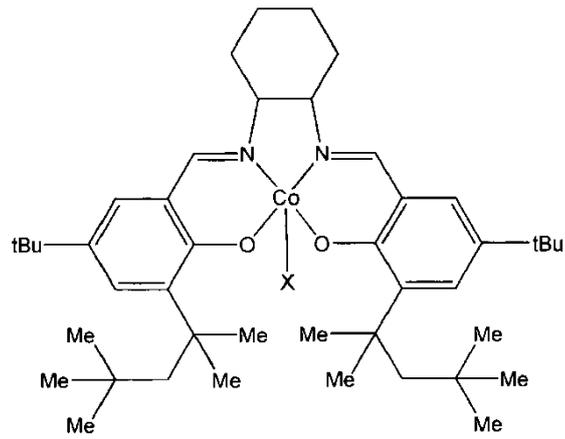
15 P es un número entero de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 15.000, ambos incluidos; y cada F y G son, independientemente, grupos de terminación adecuados.

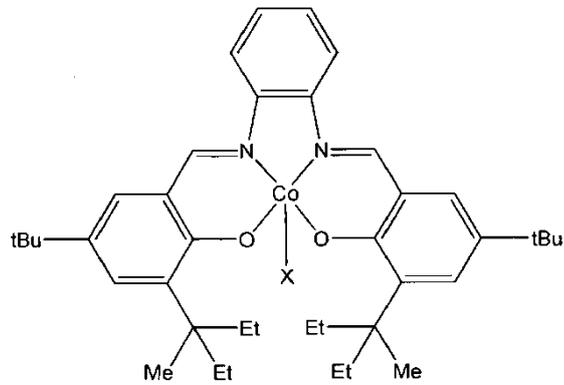
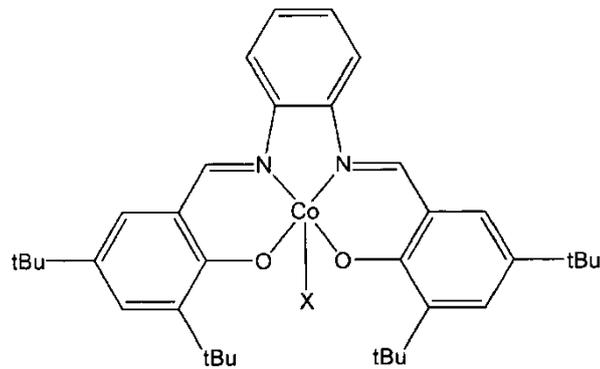
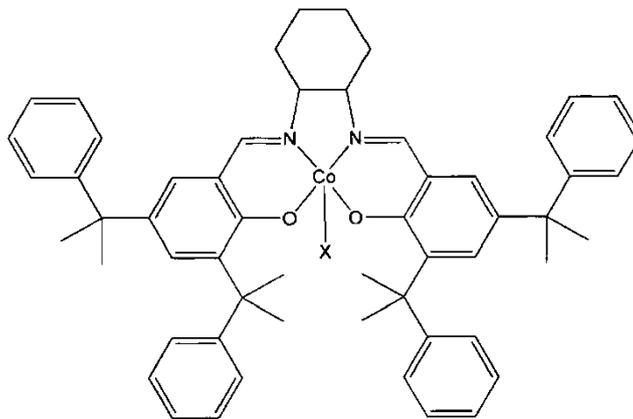
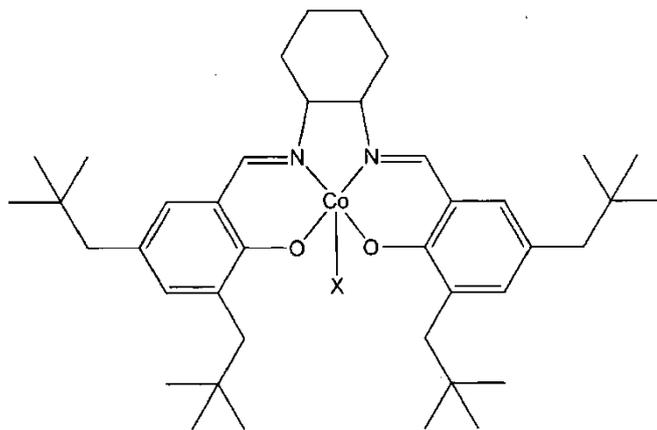
12. Un método de síntesis de un polímero de poli(carbonato de etileno), comprendiendo el método la etapa de hacer reaccionar óxido de etileno con dióxido de carbono en presencia de un complejo de cobalto, en el que el complejo de cobalto es una cualquiera de las fórmulas:

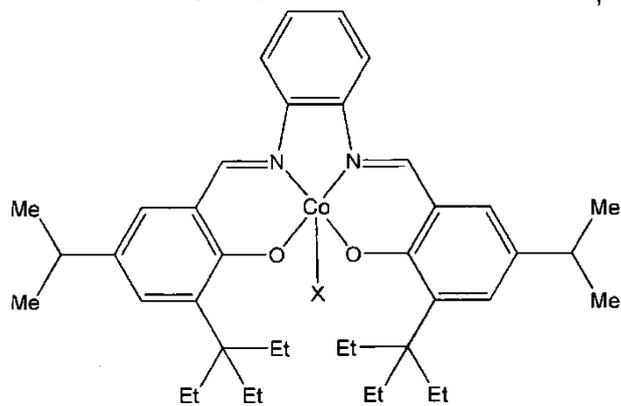
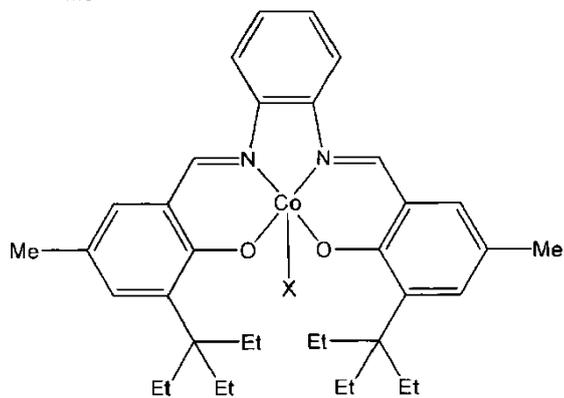
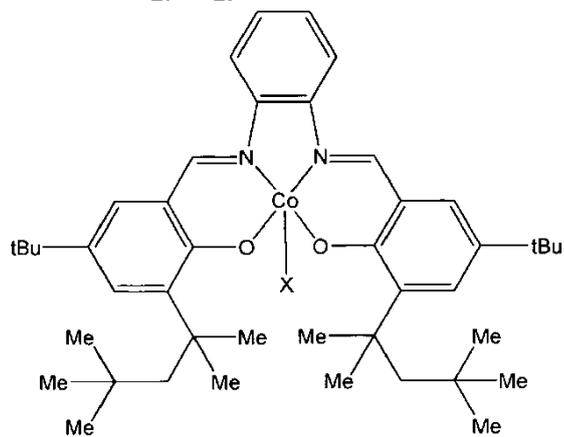
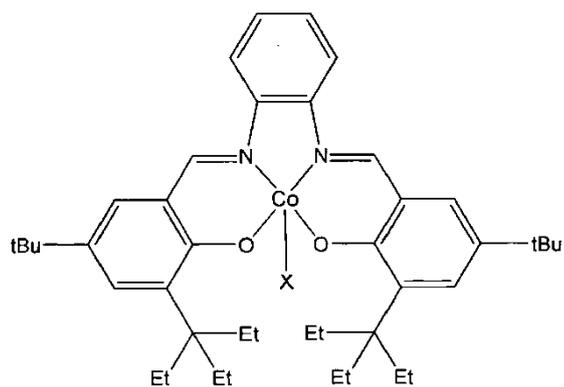
20

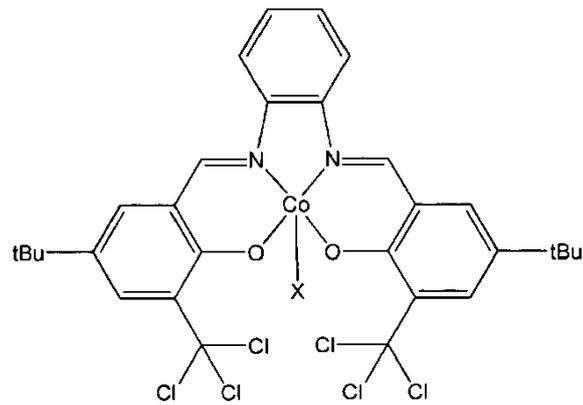
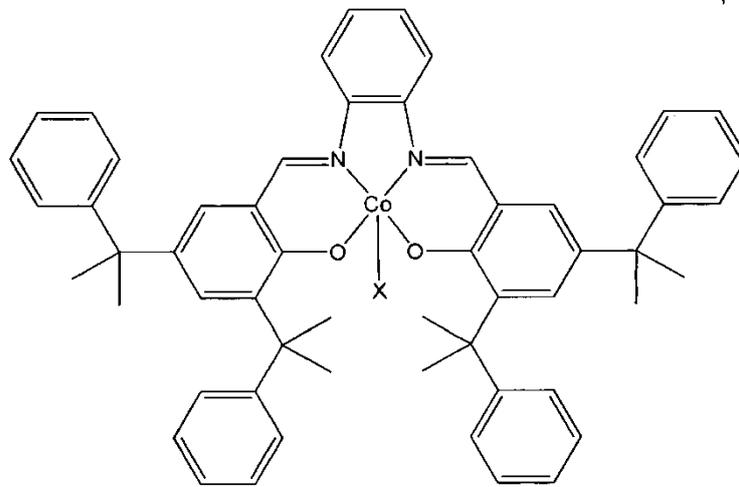
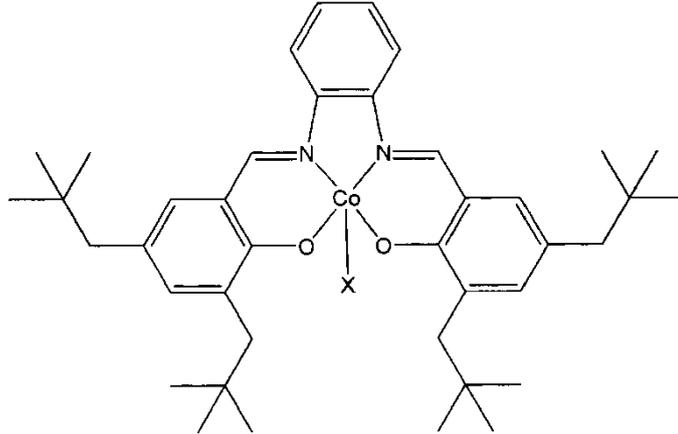
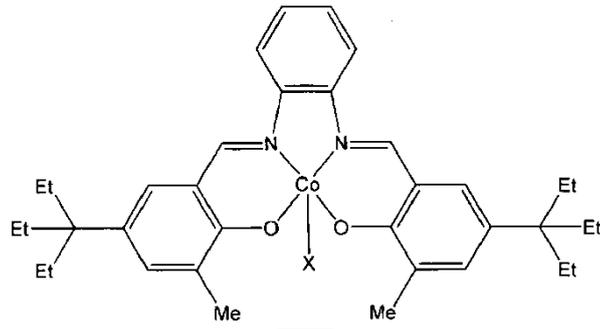


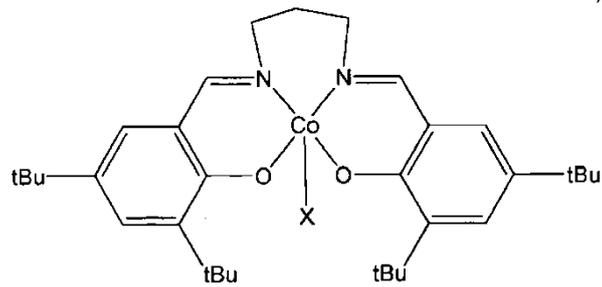
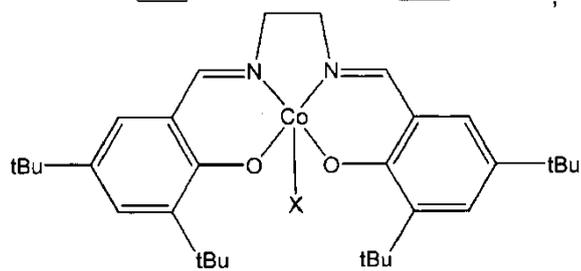
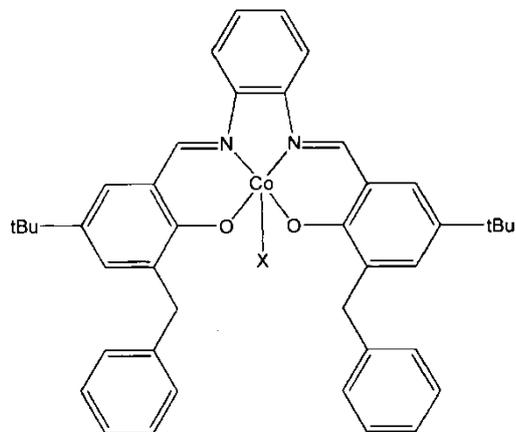
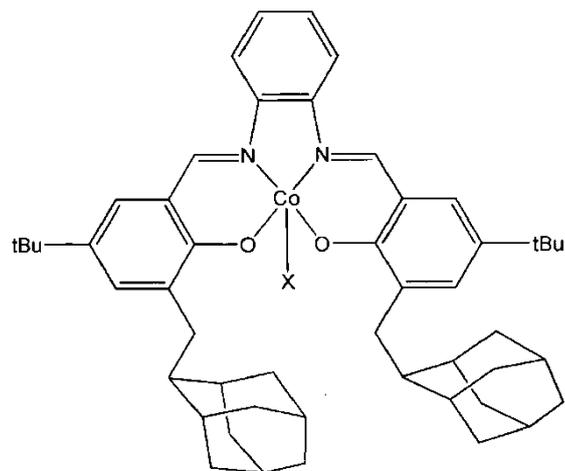


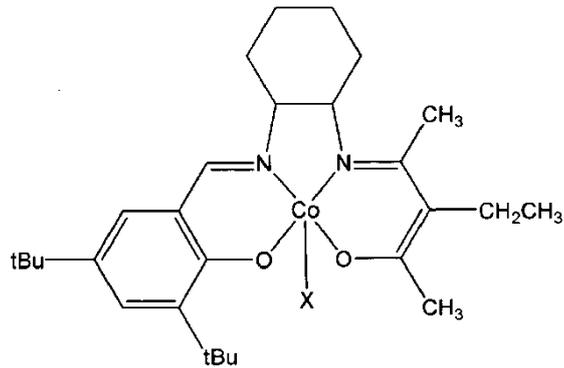
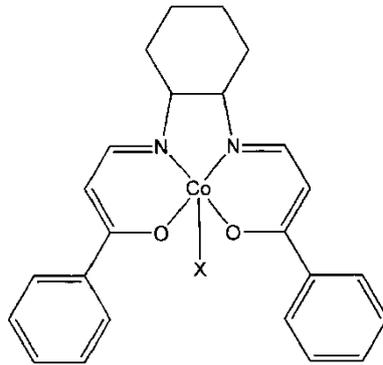
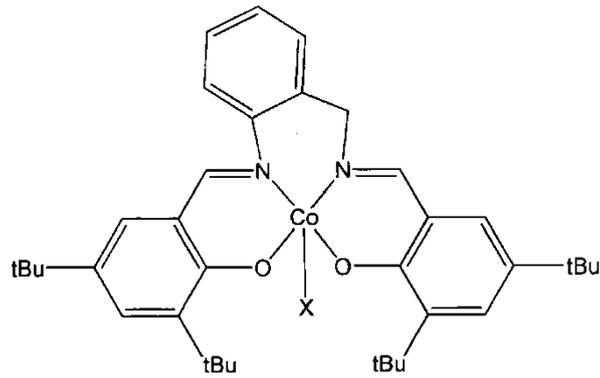










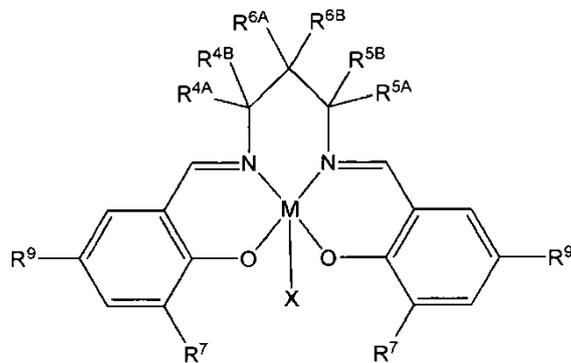


o

5

en las que X está ausente o es un ligando nucleófilo.

13. Un complejo metálico de fórmula:



10

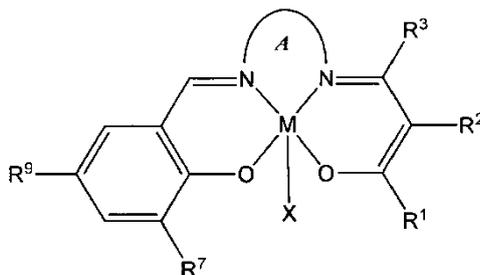
en la que:

15

M es un metal seleccionado de cinc, cobalto, cromo, aluminio, titanio, rutenio o manganeso;
 X está ausente o es un ligando nucleófilo;
 R⁷ y R⁹ están seleccionados independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido,

heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido; y R^{4A} , R^{4B} , R^{5A} , R^{5B} , y R^{6A} , R^{6B} están seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido y/o R^{4A} y R^{4B} , y/o R^{5A} y R^{5B} , y/o y R^{6A} y R^{6B} , se unen opcionalmente para formar un grupo oxo (=O), un grupo oxima (=NOR^a), un grupo imina (=NN(R^a)₂), un grupo alqueno (=C(R^b)₂) y/o un anillo espirocíclico de 3 a 6 miembros, en la que cada caso de R^a y R^b es, independientemente, hidrógeno o alifático opcionalmente sustituido, en la que opcionalmente dos grupos R^a o dos grupos R^b se unen para formar un anillo de 3 a 6 miembros.

14. Un complejo metálico de fórmula:



en la que:

M es un metal seleccionado de cinc, cobalto, cromo, aluminio, titanio, rutenio o manganeso;

X está ausente o es un ligando nucleófilo;

R^1 , R^2 , R^3 están seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido;

R^7 y R^8 están seleccionados independientemente de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido; y

el anillo **A** forma un anillo de ciclohexilo o de fenilo opcionalmente sustituido.

FIGURA 1

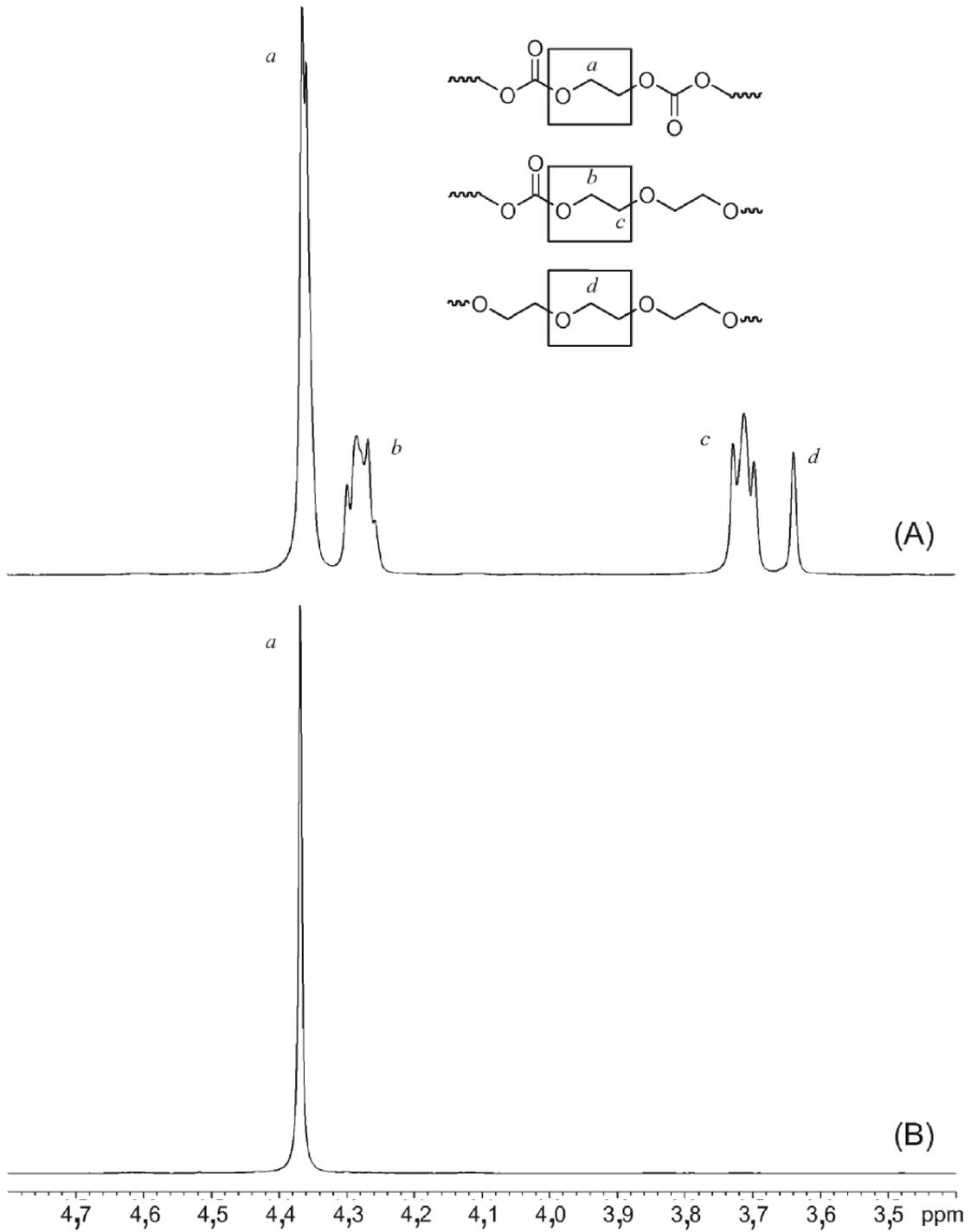


FIGURA 2

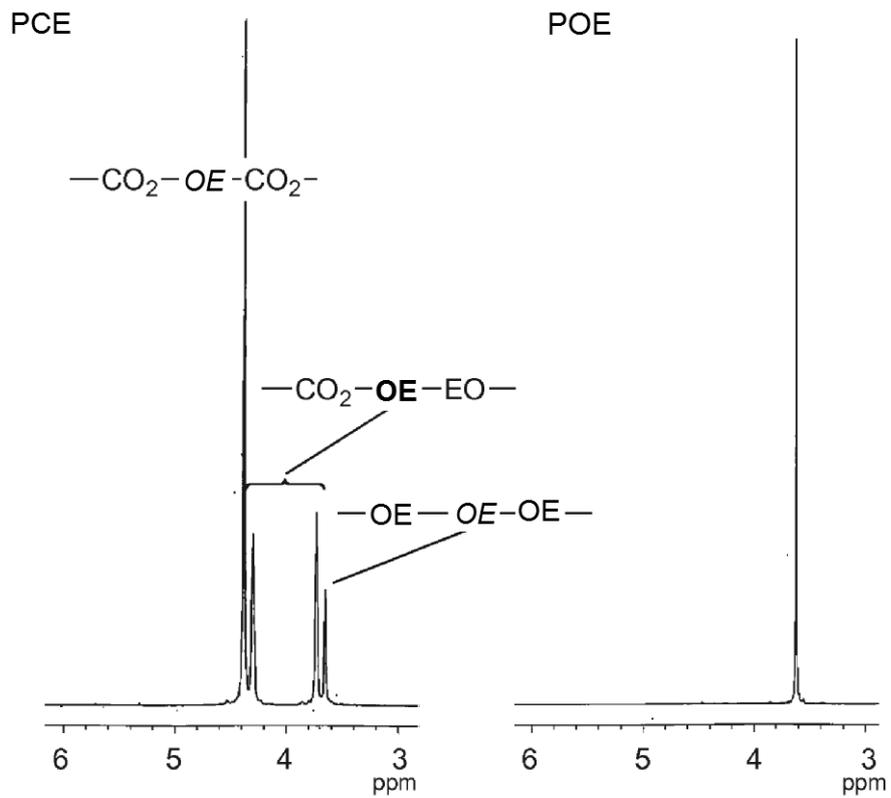
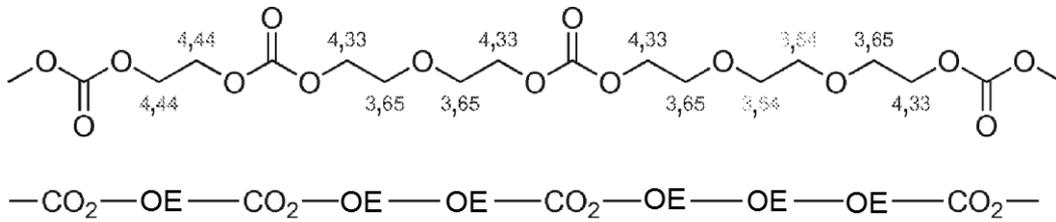


FIGURA 3

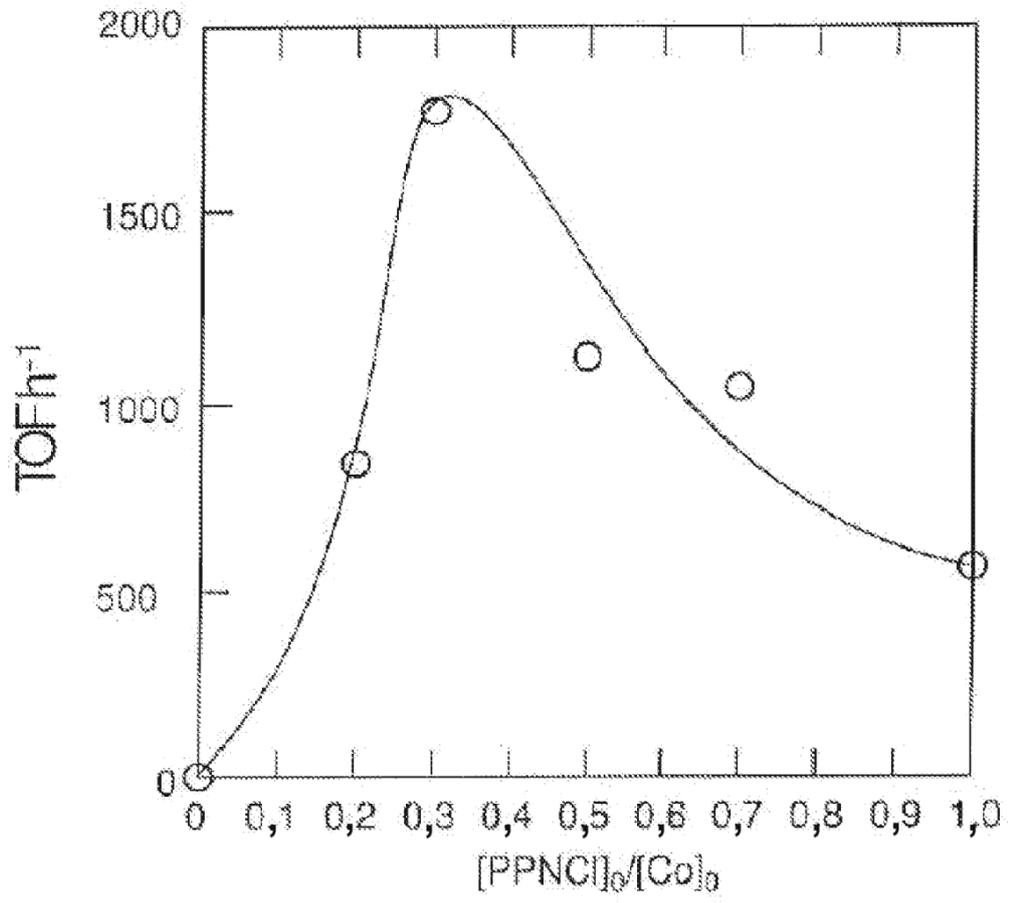


FIGURA 4

