

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 529**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2012 PCT/US2012/047140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13012895**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2012 E 12814377 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2734532**

54 Título: **Complejos metálicos**

30 Prioridad:
18.07.2011 US 201161509093 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.01.2020

73 Titular/es:
**SAUDI ARAMCO TECHNOLOGIES COMPANY
(100.0%)
P.O. Box 62
Dhahran 31311, SA**

72 Inventor/es:
**ALLEN, SCOTT, D. y
FARMER, JAY, J.**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 738 529 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

Complejos metálicos

Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas

5 La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional de patente de los Estados Unidos número de serie 61/509.093, presentada el 18 de julio de 2011.

Financiación gubernamental

La invención se realizó en parte con la financiación del Gobierno de los Estados Unidos en virtud de las subvenciones DE-FE0002474 otorgadas por el Departamento de Energía. El Gobierno de los Estados Unidos tiene, por tanto, ciertos derechos sobre la invención.

10 **Antecedentes de la invención**

Diversos diferentes complejos metálicos han mostrado que son útiles para llevar a cabo la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono que forma policarbonatos alifáticos (APC, por sus siglas en inglés), incluyendo complejos a base de sales de zinc o aluminio, complejos dobles de cianuro de metal y, más recientemente, los basados en complejos de coordinación de metales de transición (por ejemplo, complejos de porfirina, complejos de salen, etc.) Este último tipo ofrece varias ventajas, incluyendo la producción de policarbonatos con un alto contenido de carbonato, una preparación más fácil del catalizador y una disminución del tiempo de inducción antes de la polimerización. Sin embargo, algunos de estos catalizadores tienen tendencia a unirse a la cadena polimérica durante la polimerización, lo que puede complicar la separación del catalizador del producto polimérico. Por lo tanto, sigue siendo necesario un desarrollo continuo de nuevos complejos metálicos que tengan mejores características de reacción y/o pureza del producto.

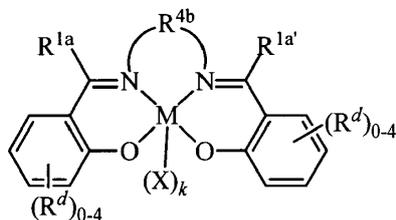
20 El documento WO 2010/033703 A1 describe un método para eliminar un catalizador de un producto de una reacción de polimerización de policarbonato alifático catalizado.

25 El documento WO 2010/028362 A1 describe en un primer aspecto sistemas de polimerización para la copolimerización de CO₂ y epóxidos que comprenden 1) un catalizador que incluye un compuesto de coordinación metálico que tiene un conjunto de ligandos permanente y, al menos, un ligando que es un iniciador de la polimerización y 2) un agente de transferencia de cadena que tiene dos o más sitios que puedan iniciar la polimerización. En un segundo aspecto, el documento WO 2010/033703 A1 describe métodos para la síntesis de polioles de policarbonato utilizando los sistemas de polimerización inventivos. En un tercer aspecto, el documento WO 2010/033703 A1 describe composiciones de poliol de policarbonato caracterizadas porque las cadenas poliméricas tienen un alto porcentaje de grupos finales -OH y un alto porcentaje de enlaces carbonato.

30

Sumario de la invención

Se describen en este documento, entre otras cosas, complejos de metalosalenato que comprenden un grupo catiónico de guanidinio bicíclico, en el que el grupo catiónico de guanidinio bicíclico no tiene aminas libres. En algunas realizaciones, tales complejos de metalosalenato tienen la fórmula I:



35 **I**

en el que cada uno de R^{1a}, R^{1a'}, R^d, R^{4b}, k, M, y X es como se describe en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un espectro de ¹H-RMN de un compuesto de fórmula I.

40 La Figura 2 es un espectro de ¹H-RMN del compuesto intermedio 6.

Las Figuras 3 y 4 son fotografías de dope polimérica en cromatografía de gel de sílice del catalizador A bombeado sobre una columna de gel de sílice y eluido, como se describe en el Ejemplo 2.

La Figura 5 es un espectro $^1\text{H-RMN}$ del catalizador A (sal de bis- BF_4) recuperado de una cromatografía de gel de sílice.

Las figuras 6 y 7 son fotografías de dope polimérica de cromatografía de gel de sílice del catalizador B bombeada sobre una columna de gel de sílice y eluida, como se describe en el Ejemplo 2.

5 Definiciones

Se describen con más detalle a continuación definiciones de grupos funcionales específicos y términos químicos. Para los efectos de esta invención, los elementos químicos se identifican de acuerdo con la Tabla Periódica de los Elementos, la versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 75^a Ed., cubierta interior, y los grupos funcionales específicos se definen generalmente como se describe en ésta. Además, los principios generales de la química orgánica, así como los restos funcionales específicos y la reactividad, se describen en Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March March's Advanced Organic Chemistry, 5^a Edición, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 2001; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., Nueva York, 1989; Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 3^a edición, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.

15 Ciertos compuestos de la presente invención pueden comprender uno o más centros asimétricos y, por lo tanto, pueden existir en varias formas estereoisoméricas, por ejemplo, enantiómeros y/o diastereómeros. Por lo tanto, los compuestos inventivos y sus composiciones pueden estar en forma de un enantiómero individual, diastereómero o isómero geométrico, o pueden estar en forma de una mezcla de estereoisómeros. En ciertas realizaciones, los compuestos de la invención son compuestos enantioméricamente puros. En ciertas realizaciones, se proporcionan mezclas de enantiómeros o diastereómeros.

20 Además, ciertos compuestos, como se describe en el presente documento, pueden tener uno o más enlaces dobles que pueden existir como isómero Z o E, a menos que se indique lo contrario. La invención abarca además compuestos como isómeros individuales sustancialmente libres de otros isómeros y, alternativamente, como mezclas de varios isómeros, por ejemplo, mezclas racémicas de enantiómeros. Además de los compuestos antes mencionados *per se*, esta invención también abarca composiciones que comprenden uno o más compuestos.

25 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "isómeros" incluye todos y cada uno de los isómeros geométricos y estereoisómeros. Por ejemplo, los "isómeros" incluyen *cis*- y *trans*-isómeros, *E*- y *Z*-isómeros, *R* y *S*-enantiómeros, diastereómeros, (D)-isómeros, (L)-isómeros, sus mezclas racémicas, y otras mezclas de estos, como comprendidas en el ámbito de la invención. Por ejemplo, un estereoisómero puede, en algunas realizaciones, ser proporcionado sustancialmente libre de uno o más estereoisómeros correspondientes, y también puede decirse que está "estereoquímicamente enriquecido".

30 Cuando se prefiere un enantiómero en particular, en algunas realizaciones éste puede proporcionarse sustancialmente libre del enantiómero opuesto, y también puede denominarse "enriquecido ópticamente". "Enriquecido ópticamente", tal como se utiliza en el presente documento, significa que el compuesto o polímero se compone de una proporción significativamente mayor de un enantiómero. En ciertas realizaciones, el compuesto se compone de al menos 90% en peso de un enantiómero preferido. En otras realizaciones, el compuesto se compone de al menos 95%, 98%, o 99% en peso de un enantiómero preferido. Los enantiómeros preferidos pueden aislarse de las mezclas racémicas por cualquier método conocido por los expertos en la técnica, incluyendo la cromatografía líquida quiral de alta resolución (HPLC) y la formación y cristalización de sales quirales o preparadas por sintetizaciones asimétricas. Véase, por ejemplo, Jacques, et al., Enantiomers, Racemates and Resolutions (Wiley Interscience, Nueva York, 1981); Wilen, S.H., et al., Tetrahedron 33:2725 (1977); Eliel, E.L. Stereochemistry of Carbon Compounds (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions p. 268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972).

35 El término "epóxido", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un oxirano sustituido o no sustituido. Tales oxiranos sustituidos incluyen oxiranos monosustituidos, oxiranos disustituidos, oxiranos trisustituidos, y oxiranos tetrasustituidos. Dichos epóxidos pueden sustituirse opcionalmente tal como se define en el presente documento. En ciertas realizaciones, los epóxidos comprenden un solo resto de oxirano. En ciertas realizaciones, los epóxidos comprenden dos o más restos oxiranos.

40 El término "polímero", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a una alta masa molecular relativa, cuya estructura comprende la repetición múltiple de unidades derivadas, en realidad o conceptualmente, de moléculas de baja masa molecular relativa. En ciertas realizaciones, un polímero se compone de unidades sustancialmente alternas derivadas de CO_2 y un epóxido (por ejemplo, poli(carbonato de etileno)). En ciertas realizaciones, un polímero de la presente invención es un copolímero, terpolímero, heteropolímero, copolímero de bloque o heteropolímero cónico que incorpora dos o más monómeros de epóxido diferentes.

55 Los términos "halo" y "halógeno", tal como se utilizan en el presente documento, se refieren a un átomo seleccionado entre flúor (fluro, -F), cloro (cloro, -Cl), bromo (bromo, -Br) y yodo (yodo, -I).

El término "alifático" o la expresión "grupo alifático", tal como se utiliza en el presente documento, significa un resto hidrocarburo que puede ser de cadena lineal (es decir, no ramificada), ramificada o cíclica (incluyendo fusionada, en puente y policíclica espiro-fusionada) y puede estar completamente saturada o puede contener uno o más unidades de insaturación, pero que no es aromática. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alifáticos contienen 1-40 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-20 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 3-20 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, 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 algunas realizaciones los grupos alifáticos contienen 1-3 átomos de carbono, y en algunas realizaciones los grupos alifáticos contienen 1 ó 2 átomos de carbono. Los grupos alifáticos adecuados incluyen, entre otros, alquilo, alquenilo y alquinilo, e híbridos de los mismos como (cicloalquil)alquilo, (cicloalquenil)alquilo o (cicloalquil)alquenilo lineales o ramificados.

El término "heteroalifático", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a los grupos alifáticos en los que uno o más átomos de carbono se reemplazan independientemente por uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. En ciertas realizaciones, de uno a seis átomos de carbono se reemplazan independientemente por uno o más de oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. Los grupos heteroalifáticos pueden ser sustituidos o no sustituidos, ramificados o no ramificados, cíclicos o acíclicos, e incluir grupos saturados, insaturados o parcialmente insaturados.

El término "insaturado", tal 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", utilizados solos o como parte de un resto más grande, se refieren a un sistema de anillo saturado o parcialmente insaturado, alifático, cíclico, monocíclico o policíclico, como se describe en el presente documento, teniendo de 3 a 12 miembros, en el que el sistema de anillo alifático se sustituye opcionalmente como se define anteriormente y se describe en este documento. Los grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopententilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, ciclooctilo, ciclooctenilo, norbornilo, adamantilo y ciclooctadienilo. En algunas realizaciones, el cicloalquilo tiene 3-6 carbonos. Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico" también incluyen anillos alifáticos que se fusionan a uno o más anillos aromáticos o no aromáticos, como decahidronaftilo o tetrahidronaftilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo alifático. En ciertas realizaciones, la expresión "carbociclo de 3 a 7 miembros" se refiere a un anillo carbocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 7 miembros.

El término "alquilo", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a radicales de hidrocarburo saturados, de cadena lineal o ramificada derivados de un resto alifático que contiene entre uno y seis átomos de carbono mediante la eliminación de un solo átomo de hidrógeno. A menos que se especifique lo contrario, 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 algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-3 átomos de carbono y, en algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-2 átomos de carbono. Ejemplos de radicales alquilo incluyen, entre otros, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, sec-pentilo, iso-pentilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo, y similares.

El término "alquenilo", tal como se utiliza en el presente documento, denota un grupo monovalente derivado de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene, al menos, una doble unión de carbono-carbono mediante la eliminación de un solo átomo de hidrógeno. A menos que se especifique lo contrario, 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 algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-3 átomos de carbono y, en algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquenilo incluyen, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, 1-metil-2-buten-1-ilo, y similares.

El término "alquinilo", tal como se utiliza 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 enlace triple carbono-carbono mediante la eliminación de un solo átomo de hidrógeno. A menos que se especifique lo contrario, 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 alquinílicos contienen 2-5 átomos de carbono; en algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-4 átomos de carbono; en algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-3 átomos de carbono y, en algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquinilo representativos incluyen, entre otros, etinilo, 2-propinil(propargilo), 1-propinilo, y similares.

El término "alcoxi", tal como se utiliza en este documento, se refiere a un grupo alquilo, como se definió anteriormente, unido a la molécula original a través de un átomo de oxígeno. Ejemplos de alcoxi, incluyen entre otros, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, terc-butoxi, neopentoxi, y n-hexoxi.

5 El término "acilo", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a una funcionalidad que contiene carbonilo, por ejemplo, $C(=O)R'$, en la que R' es hidrógeno o un grupo alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático, heterocíclico, arilo, heteroarilo, o está sustituido con una funcionalidad (por ejemplo, con hidrógeno o restos alifáticos, heteroalifáticos, arilo o heteroarilo) que contiene oxígeno o nitrógeno (por ejemplo, formando una funcionalidad de ácido carboxílico, éster o amida). El término "aciloxi", como se utiliza en este documento, se refiere a un grupo acilo unido a la molécula original a través de un átomo de oxígeno.

10 El término "arilo", utilizado solo o como parte de un resto más grande como en "aralquilo", "aralcoxi" o "ariloxialquilo", se refiere a sistemas de anillo monocíclicos y policíclicos que tienen un total de cinco a 20 miembros del anillo, en el que al menos un anillo en el sistema es aromático y en el que cada anillo en el sistema contiene de tres a doce miembros del anillo. El término "arilo" se puede utilizar indistintamente con la expresión "anillo de arilo". En ciertas realizaciones de la presente invención, "arilo" se refiere a un sistema de anillo aromático que incluye, entre otros, fenilo, bifenilo, naftilo, antracilo y similares, que pueden llevar uno o más sustituyentes. También se incluye en el ámbito del término "arilo", tal como se utiliza en el presente documento, un grupo en el que un anillo aromático se fusiona con uno o más anillos adicionales, como benzofuranilo, indanilo, ftalimidilo, naftimidilo, fenantridinilo, o tetrahidronaftilo, y similares. En ciertas realizaciones, la expresión "arilo de 6 a 10 miembros" se refiere a un fenilo o un anillo de arilo policíclico de 8 a 10 miembros.

20 Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", utilizados solos o como parte de un resto más grande, por ejemplo, "heteroaralquilo", o "heteroaralcoxi", se refieren a grupos que tienen de 5 a 14 átomos de anillo, preferiblemente 5, 6 ó 9 átomos de anillo; que tienen 6, 10 ó 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. Los grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, tienilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, indolizínilo, purinilo, naftiridinilo, benzofuranilo y pteridinilo. Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", tal como se utilizan en el presente documento, también incluyen grupos en los que un anillo heterogérico se fusiona a uno o más anillos arilo, cicloalifático o heterocíclico, donde el radical o punto de unión está en el anillo heteroaromático. Los ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4*H*-quinolizínilo, carbazolilo, acridinilo, fenazinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo, y pirido[2,3-*b*]-1,4-oxazin-3(4*H*)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser monocíclico o bicíclico. El término "heteroarilo" puede utilizarse indistintamente con los términos "anillo heteroarilo", "grupo heteroarilo", o "hetero aromático", cualquiera de los cuales términos incluyen anillos que se sustituyen opcionalmente. El término "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido por un heteroarilo, en el que las porciones de alquilo y heteroarilo se sustituyen opcionalmente de forma independiente. En ciertas realizaciones, la expresión "heteroarilo de 5 a 12 miembros" se refiere a un anillo heteroarilo de 5 a 6 miembros que tiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 12 miembros que tiene 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

45 Tal como se utiliza en el presente documento, los términos "heterociclo", "heterociclilo", "radical heterocíclico" y "anillo heterocíclico" se utilizan indistintamente y se refieren a un resto heterocíclico monocíclico estable de 5 a 7 miembros o policíclico de 7-14 miembros que está saturado o parcialmente insaturado, y que tiene, además de átomos de carbono, uno o más, preferiblemente de uno a cuatro heteroátomos, como se definió anteriormente. Cuando se utiliza en referencia a un átomo de anillo de un heterociclo, el término "nitrógeno" incluye un nitrógeno sustituido. Por ejemplo, en un anillo saturado o parcialmente insaturado con 0-3 heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre o nitrógeno, el nitrógeno puede ser N (como en 3,4-dihidro-2*H*-pirrolilo), NH (como en pirrolidinilo), o *NR (como en *N*-pirrolidinilo sustituido). En algunas realizaciones, la expresión "heterocíclico de 3 a 7 miembros" se refiere a un anillo heterocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 7 miembros que tiene de 1 a 2 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

55 Un anillo heterocíclico se puede unir a su grupo colgante en cualquier heteroátomo o átomo de carbono que resulte en una estructura estable y cualquiera de los átomos de anillo se puede sustituir opcionalmente. Ejemplos de tales radicales heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados incluyen, sin limitación, tetrahydrofuranilo, tetrahydrotienilo, pirrolidinilo, pirrolidonilo, piperidinilo, pirrolinilo, tetrahydroquinolinilo, tetrahydroisoquinolinilo, decahydroquinolinilo, oxazolidinilo, piperazinilo, dioxanilo, dioxolanilo, diazepinilo, oxazepinilo, tiazepinilo, morfolinilo y quinuclidinilo. Los términos "heterociclo", "heterocíclico", "anillo heterocíclico", "grupo heterocíclico", "resto heterocíclico" y "radical heterocíclico", se utilizan indistintamente en este documento, y también incluyen grupos en los que un anillo heterocíclico se fusiona con uno o más anillos arilo, heteroalifáticos, cicloalifáticos tales como indolinilo, 3*H*-indolilo, cromanilo, fenantridinilo, o tetrahydroquinolinilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo heterocíclico. Un grupo heterocíclico puede ser monocíclico o bicíclico. El término "heterociclalquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido por un heterocíclico, en el que las porciones de alquilo y heterocíclicas de forma independiente se sustituyen opcionalmente.

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "parcialmente insaturado" se refiere a un resto del anillo que incluye al menos un enlace doble o triple. La expresión "parcialmente insaturado" está destinada a abarcar anillos que tienen múltiples sitios de insaturación, pero no está destinada a incluir restos de arilo o heteroarilo, como se define en este documento.

5 Como se describe en el presente documento, los compuestos de la invención pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", precedido por el término "opcionalmente" o no, significa que uno o más hidrógenos del resto designado se sustituye por 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 una estructura dada puede sustituirse por más de un sustituyente seleccionado de un grupo especificado, el sustituyente puede ser igual o diferente en cada posición. Las combinaciones de sustituyentes previstos por esta invención son preferentemente aquellas que dan lugar a la formación de compuestos estables o químicamente viables. El término "estable", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a los compuestos que no se alteran sustancialmente cuando se someten a condiciones que permiten su producción, detección y, en ciertas realizaciones, su recuperación, purificación y uso para uno o más de los propósitos divulgados en el presente documento.

Los sustituyentes monovalentes adecuados en un átomo de carbono sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" son independientes de halógeno; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OR}^\circ$; $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{CH}(\text{OR}^\circ)_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{Ph}$, que puede ser sustituido por R° ; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ que puede sustituirse por R° ; $-\text{CH}=\text{CHPh}$, que puede ser sustituido por R° ; NO_2 ; $-\text{CN}$; $-\text{N}_3$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{S})\text{R}^\circ$; $4(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{S})\text{NR}^\circ_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{C}(\text{S})\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^\circ)_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{SR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OSiR}^\circ_3$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OC}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SR}^\circ$; $\text{SC}(\text{S})\text{SR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SC}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{C}(\text{S})\text{SR}^\circ$; $-\text{SC}(\text{S})\text{SR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OC}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{OR}^\circ)\text{R}^\circ$; $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{C}(\text{NOR}^\circ)\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SSR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OS}(\text{O})_2\text{R}^\circ$; $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\circ_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\circ_2$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\circ$; $-\text{N}(\text{OR}^\circ)\text{R}^\circ$; $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{P}(\text{O})_2\text{R}^\circ$; $-\text{P}(\text{O})\text{R}^\circ_2$; $-\text{OP}(\text{O})\text{R}^\circ_2$; $-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^\circ)_2$; SiR°_3 ; $-(\text{alquileo } \text{C}_{1-4} \text{ lineal o ramificado})\text{O}-\text{N}(\text{R}^\circ)_2$; o $-(\text{C}_{1-4} \text{ alquileo lineal o ramificado})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{N}(\text{R}^\circ)_2$, en el que cada R° puede ser sustituido como se define a continuación y es independientemente hidrógeno, C_{1-8} alifático, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$, o un anillo de arilo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado, o con 0-4 heteroátomos seleccionadas independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o, a pesar de la definición anterior, dos apariciones independientes de R° , tomadas junto con sus átomos intermedios, forman un anillo saturado, parcialmente insaturado monocíclico o policíclico de 3-12 miembros con 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, que pueden sustituirse como se define a continuación.

Los sustituyentes monovalentes adecuados en R° (o el anillo formado tomando dos apariciones independientes de R° junto con sus átomos intermedios), son independientemente halógeno, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{R}^\circ$; $-(\text{haloR}^\circ)$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OH}$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{CH}(\text{OR}^\circ)_2$; $-\text{O}(\text{haloR}^\circ)$; $-\text{CN}$; $-\text{N}_3$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OH}$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^\circ)_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SH}$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NH}_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NHR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NR}^\circ_2$; $-\text{NO}_2$; $-\text{SiR}^\circ_3$; $-\text{OSiR}^\circ_3$; $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^\circ$; $-(\text{alquileo } \text{C}_{1-4} \text{ lineal o ramificado})\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ o $-\text{SSR}^\circ$, donde cada R° no está sustituido o cuando está precedido por "halo" se sustituye sólo con uno o más halógenos, y se selecciona independientemente de alifático C_{1-4} , $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado o de arilo de 5-6 miembros con 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de R° incluyen $=\text{O}$ y $=\text{S}$.

Los sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen los siguientes: $=\text{O}$, $=\text{S}$, $=\text{NNR}^\circ_2$, $=\text{NNHC}(\text{O})\text{R}^\circ$, $=\text{NNHC}(\text{O})\text{OR}^\circ$, $=\text{NNHS}(\text{O})_2\text{R}^\circ$, $=\text{NR}^\circ_2$, $=\text{NOR}^\circ$, $-\text{O}(\text{C}(\text{R}^\circ_2))_{2-3}\text{O}-$, o $-\text{S}(\text{C}(\text{R}^\circ_2))_{2-3}\text{S}-$, donde cada aparición independiente de R° se selecciona a partir de hidrógeno, alifático C_{1-6} que puede ser sustituido como se define a continuación, o un anillo saturado no sustituido de 5-6 miembros, parcialmente insaturado o arilo con 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados que están unidos a los carbonos sustituibles vecinales de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen: $-\text{O}(\text{CR}^\circ_2)_{2-3}\text{O}-$, en el que cada aparición independiente de R° se selecciona a partir del hidrógeno, alifático C_{1-6} que puede ser sustituido como se define a continuación, o un anillo saturado no sustituido de 5-6 miembros, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

Los sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R° incluyen halógeno, $-\text{R}^\circ$; $-(\text{haloR}^\circ)$; $-\text{OH}$; $-\text{OR}^\circ$; $-\text{O}(\text{haloR}^\circ)$; $-\text{CN}$; $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}^\circ$; $-\text{NR}^\circ_2$, o $-\text{NO}_2$, en el que cada R° no está sustituido o cuando está precedido por "halo" se sustituye sólo por uno o más halógenos y es independientemente C_{1-4} alifático, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$, o un anillo de 5-6 miembros saturados, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

Los sustituyentes adecuados en un nitrógeno sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen $-\text{R}^\dagger$, $-\text{NR}^\dagger_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\dagger$, $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\dagger_2$, $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^\dagger_2$, $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^\dagger_2$, or $-\text{N}(\text{R}^\dagger)\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$; en el que cada R^\dagger es independientemente hidrógeno, alifático C_{1-6} que puede ser sustituido como se define a continuación, un $-\text{OPh}$ no sustituido, o un anillo saturado no sustituido de 5-6 miembros, parcialmente insaturado o arilo no sustituido con 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o, a pesar

de la definición anterior, dos las apariciones independientes de R^+ , tomados junto con sus átomos intermedios forman un anillo saturado, no sustituido, parcialmente insaturado de 3-12 miembros mono- o bicíclico o arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados de forma independiente de nitrógeno, oxígeno o azufre. Un nitrógeno sustituible puede sustituirse por tres sustituyentes de R^+ para proporcionar un resto de amonio cargado $-N^+(R^+)_3$, en el que el resto amonio es luego complejo con un contraión adecuado.

Los sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R^+ son independientemente halógeno, $-R^+$, $-(\text{halo}R^+)$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^+$, $-\text{O}(\text{halo}R^+)$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^+$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^+$, $-\text{NR}^+_2$, o $-\text{NO}_2$, en el que cada R^+ no está sustituido o, cuando está precedido por "halo" se sustituye sólo con uno o más halógenos, y es independientemente C_{1-4} alifático, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado de 5-6 miembros o arilo con 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

Cuando se describen los sustituyentes en el presente documento, a veces se utiliza el término "radical" o "radical sustituido opcionalmente". En este contexto, "radical" significa un resto o un grupo funcional que tiene una posición disponible para la unión a la estructura a la que está unido el sustituyente. En general, el punto de unión llevaría un átomo de hidrógeno si el sustituyente fuera una molécula neutra independiente en lugar de un sustituyente. Por lo tanto, los términos "radical" o "radical opcionalmente sustituido" en este contexto son intercambiables con "grupo" o "grupo opcionalmente sustituido".

Tal como se utiliza en el presente documento, una sustancia y/o entidad es "pura" si está sustancialmente libre de otros componentes. Tales evaluaciones relativas de los componentes pueden determinarse por relación molar, peso seco, volumen, diversas técnicas analíticas (por ejemplo, fotometría, espectrometría, espectrofotometría, espectroscopia), etc. En algunas realizaciones, una preparación que contiene más del 75% de una sustancia y/o entidad en particular se considera que es una preparación pura. En algunas realizaciones, una sustancia y/o entidad tiene al menos una pureza del 80%, 85%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% o 99%.

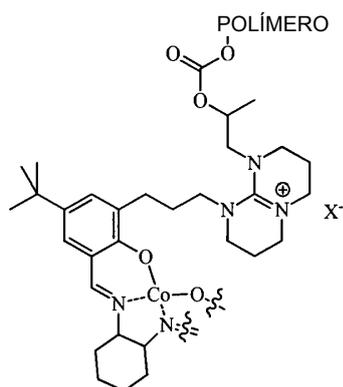
Tal como se utiliza en el presente documento, el término "aislado" se refiere a una sustancia o entidad que se ha separado de al menos algunos de los componentes con los que se asoció cuando se produjo inicialmente (ya sea en la naturaleza o en un entorno experimental). Las sustancias y/o entidades aisladas pueden separarse en al menos aproximadamente 10%, aproximadamente 20%, aproximadamente 30%, aproximadamente 40%, aproximadamente 50%, aproximadamente 60%, aproximadamente 70%, aproximadamente 80%, aproximadamente 90%, aproximadamente 95%, aproximadamente 99% o más de los demás componentes con los que se asociaron inicialmente. En algunas realizaciones, los agentes aislados tienen una pureza de más de 80%, aproximadamente 85%, aproximadamente 90%, aproximadamente 91%, aproximadamente 92%, aproximadamente 93%, aproximadamente 94%, aproximadamente 95%, aproximadamente 96%, aproximadamente 97%, aproximadamente 98%, aproximadamente 99%, o más de aproximadamente 99%.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia cuya presencia aumenta la velocidad y/o el grado de una reacción química, sin consumirse o verse sometido a ningún cambio químico permanente en sí mismo.

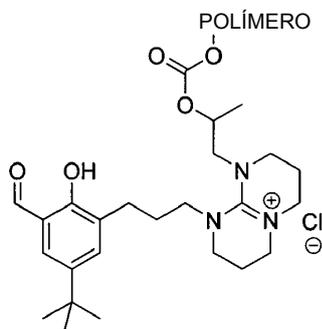
Descripción detallada de ciertas realizaciones

La presente invención abarca el reconocimiento de que siguen siendo necesarios complejos metálicos que tengan mejores características de reacción y/o pureza del producto. La presente invención proporciona, entre otras cosas, nuevos complejos metálicos que no forman enlaces covalentes permanentes con el producto polimérico. Por lo tanto, la presente invención proporciona complejos metálicos que, en comparación con ciertos complejos metálicos conocidos, se separan más fácilmente del producto de polimerización.

Se ha demostrado que ciertos complejos metálicos de transición que tienen un ligando tipo salen y un grupo de guanidina bicíclico unido son catalizadores superiores para la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono (documento WO2010/022388). El solicitante y otros han observado que tales complejos, o porciones de los mismos, tienen tendencia a formar enlaces covalentes con la cadena polimérica durante la polimerización, lo que complica la purificación del producto polimérico. Aunque no se desea estar vinculado a ninguna teoría en particular, el solicitante propone la posibilidad de que, cuando un resto de guanidina bicíclica, incluyendo, entre otros, a 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), se une al complejo metálico, el restante grupo de amina secundaria del grupo bicíclico guanidina puede formar un enlace covalente con la cadena polimérica. Una posibilidad de un complejo unido de forma covalente resultante es:



5 El solicitante también ha observado que al inactivar ciertos procesos de polimerización (por ejemplo, los catalizados por un complejo metálico que tiene un grupo de aminas secundarias) y tratar con resinas de intercambio de iones de ácido sulfónico, los fragmentos de catalizador pueden estar unidos a la cadena polimérica. Estos fragmentos unidos pueden impartir características indeseables a la composición del polímero, incluyendo, entre otros, un color amarillento. En algunas realizaciones, dichos fragmentos unidos son partes de los ligandos complejos metálicos. Una posible representación de dicho fragmento de ligando unido es:



10 El solicitante describe en este documento que la sustitución del grupo de amina secundaria impide la unión covalente indeseable del complejo metálico (o ligando fragmentado del mismo) al polímero. Por lo tanto, la presente invención prevé, en algunas realizaciones, la identificación de la fuente previamente desconocida de un problema.

15 Antes de las enseñanzas descritas en el presente documento, los expertos ordinarios en la técnica entendían que los catalizadores metálicos que contenían un resto TBD unida ofrecían ciertas ventajas para la síntesis de policarbonatos. En este contexto, la presente descripción presenta pruebas sorprendentes de la utilidad y eficacia de modificar el resto de TBD, u otro grupo catiónico de guanidinio bicíclico, de tal manera que se previene la unión covalente al polímero.

20 La presente invención proporciona, entre otras cosas, métodos para polimerizar un epóxido y dióxido de carbono con un complejo metálico proporcionado para formar una composición de polímero de policarbonato, en la que la composición del polímero de policarbonato está sustancialmente libre de complejo de metal unido covalentemente o cualquier porción que contenga guanidina del mismo. En algunas realizaciones, la cromatografía se utiliza para obtener una composición aislada de polímero de policarbonato. En algunas realizaciones, la composición aislada del polímero de policarbonato está sustancialmente libre del complejo metálico o de cualquier porción de guanidina.

25 La presente invención abarca el reconocimiento de que las versiones ligadas a polímeros de los complejos de metalosalenato proporcionados en este documento pueden ser útiles. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de fórmula I, en el que el complejo de metalosalenato se une covalentemente a una cadena polimérica a través de un átomo de nitrógeno en un resto de guanidina. En algunas realizaciones, estos complejos de metalosalenato son catalizadores en fase sólida.

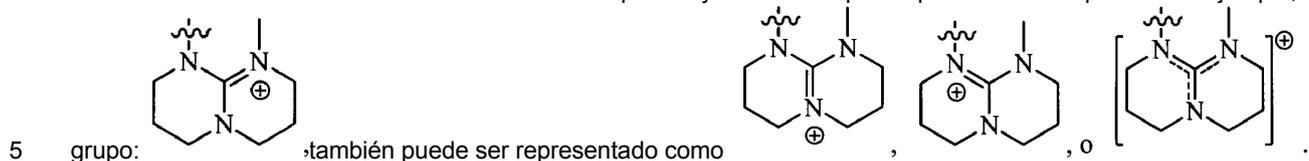
La presente invención proporciona, entre otras cosas, métodos para obtener complejos metálicos sustancialmente aislados e intactos de la presente invención tras la polimerización de un epóxido y dióxido de carbono con un complejo metálico proporcionado.

30 En este documento se describe un complejo de metalosalenato que comprende un grupo catiónico de guanidinio bicíclico, en el que el grupo catiónico de guanidinio bicíclico no tiene aminas libres. La expresión "no tiene aminas libres", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un grupo de guanidinio que no tiene átomos de nitrógeno que lleven ningún hidrógeno en ninguna forma tautomérica o resonante. En algunas realizaciones, un grupo de guanidinio sin átomos de nitrógeno tiene dos átomos de nitrógeno, cada uno con tres sustituyentes no hidrógeno y un tercer átomo de nitrógeno con enlaces a cuatro sustituyentes no hidrógeno. En algunas realizaciones, tales

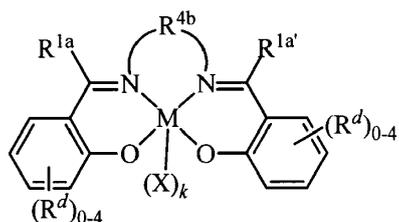
35

sustituciones no hidrogenas son sustituyentes alifáticos. En algunas realizaciones, un grupo guanidinio que no tiene aminas libres es catiónico, en comparación con un grupo guanidinio neutro que tiene una amina libre.

Se apreciará que cuando un catión de guanidinio se representa de una manera particular en este documento, todas las formas resonantes o tautoméricas son contempladas y abarcadas por la presente descripción. Por ejemplo, el



En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de fórmula I:



en el que, **I**

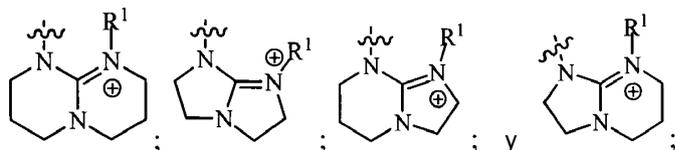
10 R^{1a} y $R^{1a'}$ son independientemente un hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático C_{1-12} ; heteroalifático C_{1-12} ; fenilo; un carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros que tenga 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre;

15 cada R^d es independientemente un grupo $-L-CG$, halógeno, $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, $-CN$, $-NO_2$, $-SO_2R$, $-SOR$, $-SO_2NR_2$; $-CNO$, $-NRSO_2R$, $-NCO$, $-N_3$, $-SiR_3$; o un radical sustituido opcionalmente seleccionado del grupo que consiste en alifático C_{1-20} ; heteroalifático C_{1-20} ; fenilo; un carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, un carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 7 a 14 miembros; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros con 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo cíclico de 8 a 10 miembros con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; donde dos o más grupos R^d pueden tomarse juntos con los átomos intermedios para formar uno o más anillos sustituidos opcionalmente que contengan opcionalmente una o más heteroátomos, en los que al menos una aparición de R^d es un grupo $-L-CG$;

25 cada L es independientemente un enlace covalente o una cadena de hidrocarburos C_{1-12} bivalente sustituida opcionalmente, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en la que una o más unidades de metileno de L son sustituidas opcionalmente e independientemente por $-Cy-$, $-CR_2-$, $-NR-$, $-N(R)C(O)-$, $-C(O)N(R)-$, $-N(R)SO_2-$, $-SO_2N(R)-$, $-O-$, $-C(O)-$, $-OC(O)-$, $-OC(O)O-$, $-C(O)O-$, $-N(R)C(O)O-$, $-SiR_2-$, $-S-$, $-SO-$, o $-SO_2-$;

cada CG es independientemente un grupo bicíclico de guanidinio catiónico que no tiene aminas libres;

30 en el que CG se selecciona del grupo que consiste en:

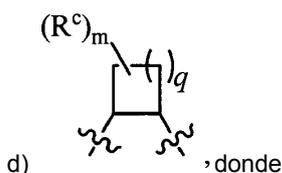
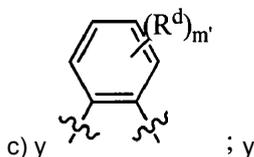
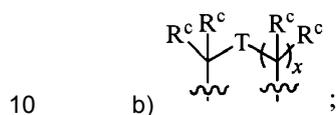
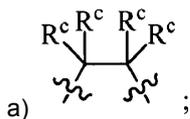


35 donde R^1 es $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-C(O)NR_2$, $-C(O)SR$, o es un resto sustituido opcionalmente seleccionado del grupo que consiste en alifático C_{1-20} ; heteroalifático C_{1-20} ; carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros; un carbociclo policíclico de 7 a 14 miembros saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo heteroarílico, monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros

con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; y un grupo protector de nitrógeno;

5 cada C_y es independientemente un anillo bivalente opcionalmente sustituido seleccionado de fenileno, un carbociclileno saturado o parcialmente insaturado de 3-7 miembros, un heterociclileno monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3-7 miembros con 1-2 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un heteroarileno de 5-6 miembros que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno;

R^{4b} se selecciona del grupo que consta de:



15 R^c , en cada aparición, es independientemente hidrógeno, halógeno, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂, -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; o un radical sustituido opcionalmente seleccionado del grupo formado por alifático C₁₋₂₀; heteroalifático C₁₋₂₀; fenilo; un carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, un carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 7 a 14 miembros; un anillo heteroarilo monocíclico 5 a 6 miembros con 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; donde dos o más grupos R^c pueden tomarse junto con los átomos de carbono a los que están unidos y cualquier átomo intermedio para formar uno o más anillos sustituidos opcionalmente;

25 R, en cada aparición, es independientemente hidrógeno, un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en acilo; alifático C₁₋₂₀; heteroalifático C₁₋₂₀; carbamoilo; arilalquilo; fenilo; un carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, un carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 7 a 14 miembros; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un grupo protector de oxígeno; y un grupo protector de nitrógeno, donde dos grupos R en el mismo átomo de nitrógeno pueden tomarse opcionalmente juntos para formar un anillo opcionalmente sustituido de 3 a 7 miembros;

35 T es un enlazante divalente seleccionado del grupo que consta de: -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)NR-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SiR₂-, -C(=S)-, -C(=NR)-, o -N=N-; un poliéter; un carbociclo C₃ a C₈ sustituido o no sustituido; y un heterociclo C₁ a C₈ sustituido o no sustituido;

M es un átomo de metal;

cada X es independientemente un contraíón adecuado;

40 k va de 0 a 2, ambos inclusive;

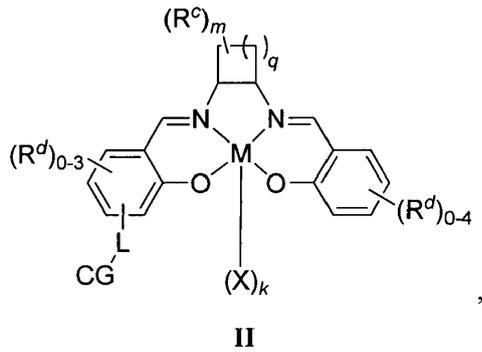
m va de 0 a 6, ambos inclusive;

m' va de 0 a 4, ambos inclusive;

q va de 0 a 4, inclusive; y

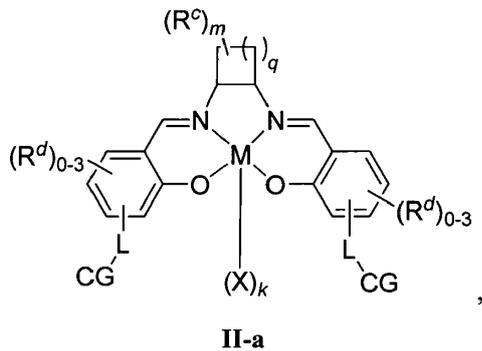
x va de 0 a 2, ambos inclusive.

5 En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de fórmula II:



en el que cada una de k , m , q , L , CG , R^c , R^d , M y X son las definidas anteriormente y descritas en las clases y subclases en este documento, tanto por separado como en combinación.

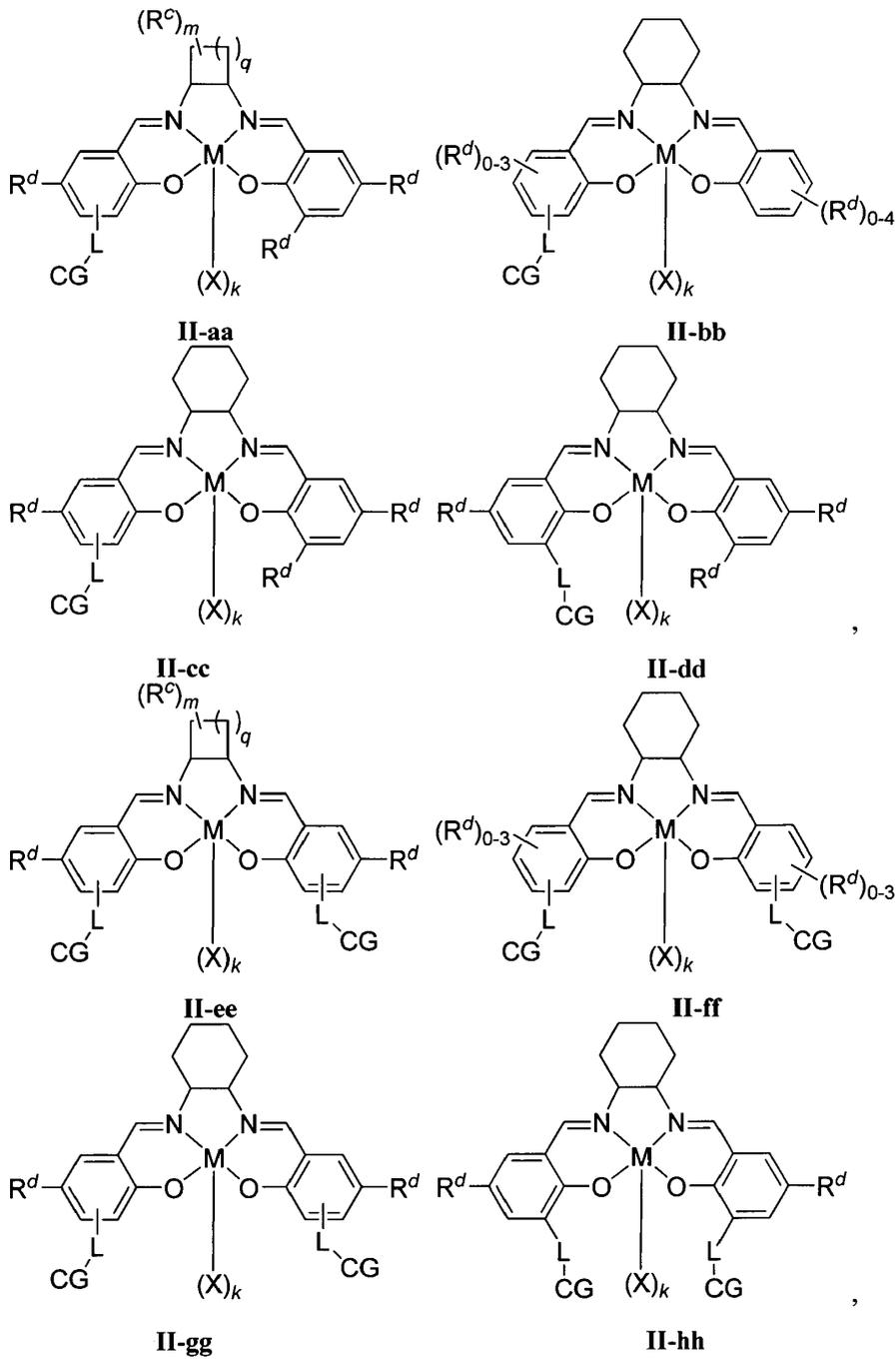
En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de fórmula II-a:



10

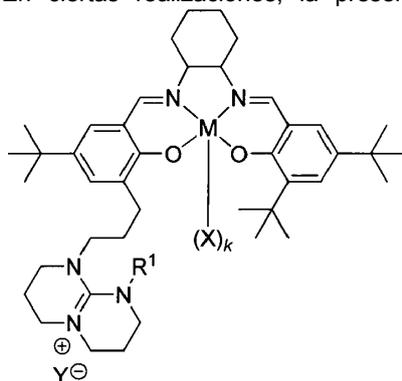
en el que cada uno de k , m , q , L , CG , R^c , R^d , M y X son los definidos anteriormente y se describen en clases y subclases en este documento, tanto por separado como en combinación.

15 En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de fórmula II-aa, II-bb, II-cc, II-dd, II-ee, II-ff, II-gg, o II-hh:



5 en el que cada uno de k , m , q , L , CG , R^c , R^d , M y X son los definidos anteriormente y se describen en clases y subclases en este documento, tanto por separado como en combinación.

En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de fórmula III:



III

donde cada uno de k , M , y X son como se define anteriormente y se describen en las clases y subclases en este documento más abajo, tanto por separado como en combinación;

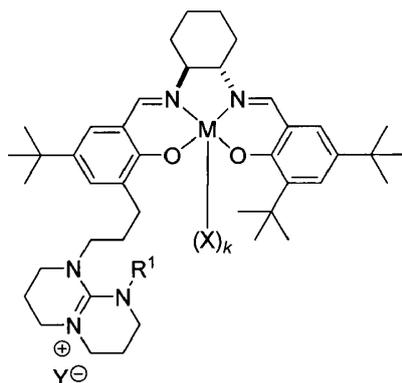
- 5 R^1 es $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-C(O)NR_2$, $-C(O)SR$ o R ;

- 10 cada R es independientemente un resto sustituido opcionalmente seleccionado del grupo que consiste en alifático C_{1-20} ; heteroalifático C_{1-20} ; carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros; un carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 7 a 14 miembros; un heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros con 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un grupo protector de oxígeno; y un grupo protector de nitrógeno, donde dos grupos R en el mismo átomo de nitrógeno pueden tomarse opcionalmente juntos para formar un anillo opcionalmente sustituido de 3 a 7 miembros; e

Y , cuando está presente, es un contraión adecuado;

donde cuando k es 2, Y no está y X comprende dos restos monodentados o un solo resto bidentado, o X e Y se toman juntos para comprender un dianión adecuado.

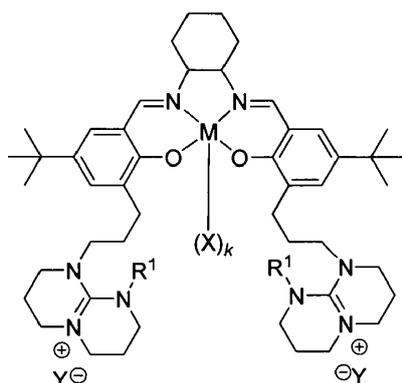
- 20 En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de fórmula III-a:



III-a

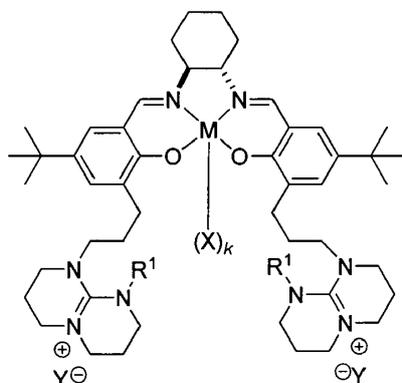
en el que cada una de k , M , X , Y y R^1 son las definidas anteriormente y descritas en clases y subclases en este documento, tanto por separado como en combinación.

En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de fórmula IV:

**IV**

en el que cada una de k , M , X , Y y R^1 son las definidas anteriormente y descritas en clases y subclases en este documento, tanto por separado como en combinación.

En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de fórmula **IV-a**:

**IV-a**

- 5 en el que cada una de k , M , X , Y y R^1 son las definidas anteriormente y descritas en clases y subclases en este documento, tanto por separado como en combinación.

En algunas realizaciones, un átomo de metal, M , se selecciona de los grupos de la tabla periódica 3-13, ambos inclusive. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado de los grupos de la tabla periódica 5-12, ambos inclusive. En algunas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado de los grupos de la tabla periódica 4-11, ambos inclusive. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado de los grupos de la tabla periódica 5-10, ambos inclusive. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado de los grupos de la tabla periódica 7-9, ambos inclusive. En algunas realizaciones, M es seleccionado del grupo formado por Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al y Ni. En algunas realizaciones, M es un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en: cobalto; cromo; aluminio; titanio; rutenio y manganeso. En algunas realizaciones, M es cobalto. En algunas realizaciones, M es cromo. En algunas realizaciones, M es aluminio. En ciertas realizaciones, donde un complejo de metalosalenato es un complejo de cobalto, el metal cobalto tiene un estado de oxidación de +3 (es decir, Co(III)). En otras realizaciones, el metal cobalto tiene un estado de oxidación de +2 (es decir, Co(II)).

En algunas realizaciones, R^{1a} y $R^{1a'}$ son hidrógeno.

En algunas realizaciones, una aparición de R^d es un grupo -L-CG, y cualquier otro grupo R^d son grupos alifáticos C_{1-20} opcionalmente sustituidos o un grupo fenilo sustituido opcionalmente.

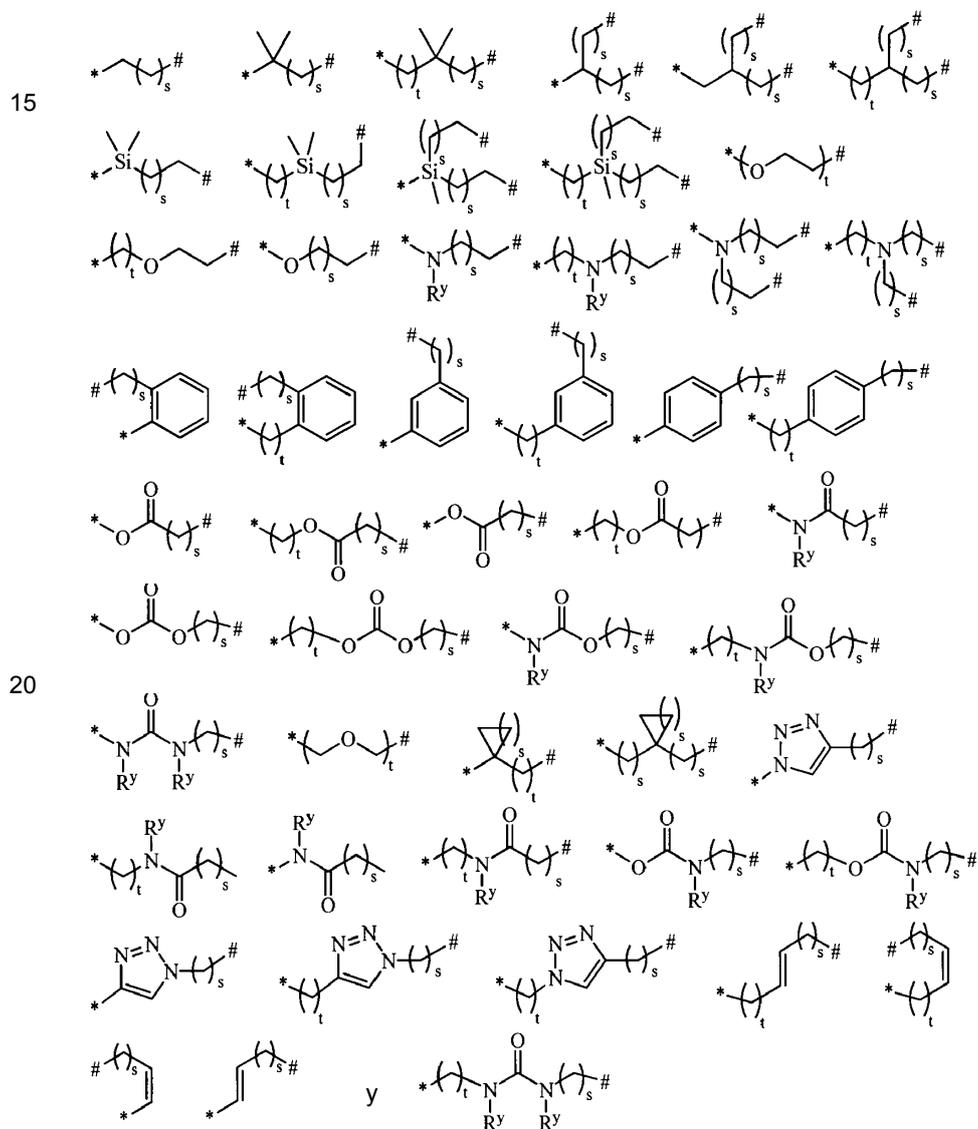
En algunas realizaciones, dos apariciones de R^d son un grupo -L-CG, y cualquier otro grupo R^d son grupos alifáticos C_{1-20} opcionalmente sustituidos o un grupo fenilo sustituido opcionalmente. En ciertas realizaciones, los dos grupos -L-CG se añaden al mismo anillo de arilo de salicilaldehído. En ciertas realizaciones, los dos grupos -L-CG son diferentes anillos de arilo de salicilaldehído. En ciertas realizaciones, los dos grupos -L-CG se añaden a diferentes anillos de arilo de salicilaldehído de tal manera que el complejo resultante es C2-simétrico. En algunas realizaciones, donde un complejo metálico tiene múltiples grupos -L-CG, cada grupo -L-CG es el mismo. En algunas realizaciones, donde un complejo de metal tiene múltiples grupos -L-CG, al menos un grupo -L-CG es diferente de otros grupos -L-CG.

En ciertas realizaciones, -L- es una cadena bivalente de hidrocarburos C_{1-12} opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, donde una, dos o tres unidades de metileno de L son sustituidas opcionalmente e

independientemente por -Cy-, -CR₂-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO₂-, -SO₂N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR₂-, -S-, -SO-, o -SO₂-. En ciertas realizaciones, -L- es una cadena bivalente de hidrocarburos C₁₋₆ opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en la que una, dos o tres unidades de metileno de L se sustituyen opcional e independientemente por -Cy-, -CR₂-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO₂-, -SO₂N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR₂-, -S-, -SO-, o -SO₂-. En algunas realizaciones, -L- es una cadena bivalente de hidrocarburos C₁₋₆ opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, donde una o dos unidades de metileno de L se reemplazan opcional e independientemente por -NR-, -O-, o -C(O)-.

5 En algunas realizaciones, -L- es una cadena de hidrocarburos bivalente C₁₋₁₂ lineal o ramificada, saturada o insaturada.
 10 En algunas realizaciones, -L- es una cadena de hidrocarburos bivalente C₁₋₆ lineal o ramificada, saturada o insaturada. En algunas realizaciones, -L- es -(CH₂)₆-. En algunas realizaciones, -L- es -(CH₂)₅-. En algunas realizaciones, -L- es -(CH₂)₄-. En algunas realizaciones, -L- es -(CH₂)₃-. En algunas realizaciones, -L- es -(CH₂)₂-. En algunas realizaciones, -L- es -(CH₂)₁-.

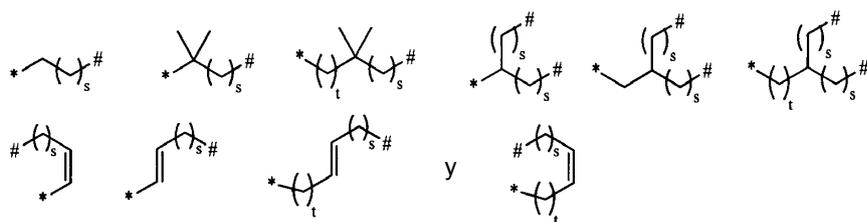
En algunas realizaciones, -L- se selecciona del grupo que consiste en:



25 donde s = 0-6 y t = 1-4,

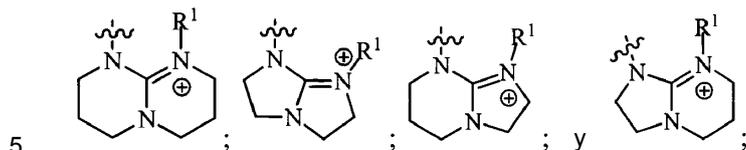
donde * representa el sitio de unión al ligando de salen, cada # representa un sitio del grupo de guanidinio de unión, y R^y es -H, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo formado por alifático C₁₋₆, arilo de 3 a 7 miembros heterocíclico, fenilo, y de 8 a 10 miembros. En ciertas realizaciones, R^y es distinto de -H.

En algunas realizaciones, -L- se selecciona del grupo que consta de:

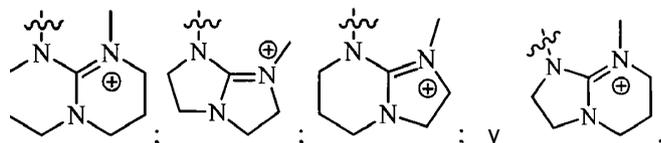


en el que s, t, * y # son cada uno como se definió anteriormente.

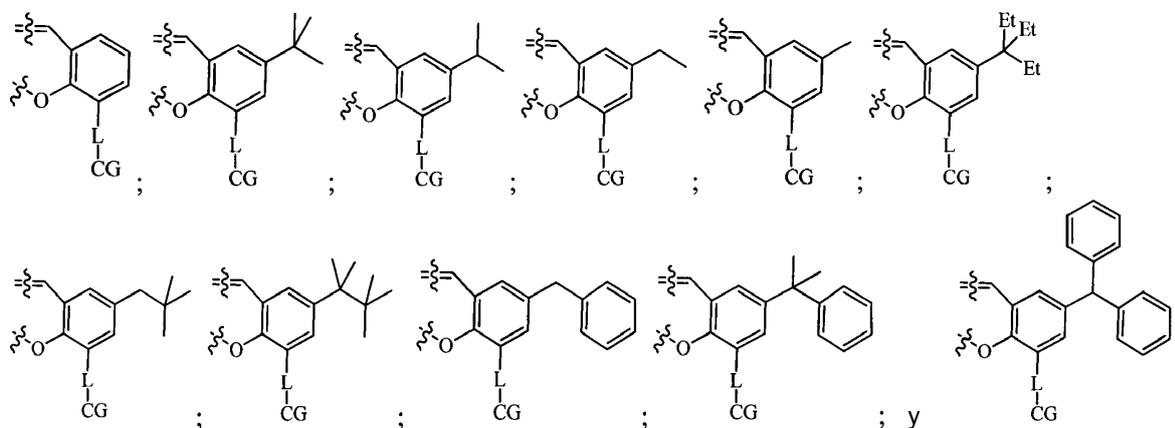
En ciertas realizaciones, -CG se selecciona del grupo que consiste en:



en el que R¹ es como se define anteriormente y se describe en las clases y subclases en este documento. En algunas realizaciones, R¹ es metilo y -CG se selecciona del grupo que consiste en:



10 En ciertas realizaciones, la porción de ligando de los complejos de metalosalenato proporcionados contiene una subestructura seleccionada del grupo que consta de:



en el que -L-CG es como se define anteriormente y se describe en las clases y subclases en este documento.

15 En algunas realizaciones, R¹ es R, donde R es un resto sustituido opcionalmente seleccionado del grupo que consiste en alifático C₁₋₂₀; heteroalifático C₁₋₂₀; carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros; un carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 7 a 14 miembros; un anillo heteroarílico, monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un grupo protector de oxígeno; y un grupo protector de nitrógeno, donde dos grupos R en el mismo átomo de nitrógeno se pueden tomar opcionalmente juntos para formar un anillo opcionalmente sustituido de 3 a 7 miembros.

25 En algunas realizaciones, R¹ es un resto sustituido opcionalmente seleccionado del grupo que consiste en alifático C₁₋₂₀, heteroalifático C₁₋₂₀, heterocíclico de 3 a 7 miembros, carbocíclico de 3 a 7 miembros, arilo de 6 a 10 miembros, y heteroarilo de 5 a 12 miembros. En algunas realizaciones, R¹ es alifático C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R¹ es alifático C₁₋₁₂ opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R¹ es alifático C₁₋₈ opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R¹ es alifático C₁₋₆ opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R¹ es alquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R¹ se selecciona del grupo

30

formado por metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, n-hexilo, isohexilo y neohexilo. En algunas realizaciones, R¹ es metilo.

5 En ciertas realizaciones, R¹ es alifático C₁₋₂₀ sustituido por uno o más grupos fluoro. En algunas realizaciones, R¹ es un grupo alifático perfluoro C₁₋₂₀. En algunas realizaciones, R¹ es un grupo alquilo perfluoro C₁₋₂₀. En algunas realizaciones, R¹ es -C_nF_(2n+1), donde n es de 1 a 40.

En algunas realizaciones, R¹ es -S(O)R, -S(O)₂R, -CO₂R, -C(O)R, -C(O)NR₂ o -C(O)SR.

En algunas realizaciones, k es 0. En algunas realizaciones, k es 1. En algunas realizaciones, k es 2.

10 En algunas realizaciones, X e Y son independientemente un contraión adecuado. Los contraiones adecuados para estos complejos metálicos se conocen en la técnica y se refieren a un anión o catión adecuado para equilibrar la carga. En algunas realizaciones, un contraión adecuado es un anión. En algunas realizaciones, se selecciona un anión adecuado del grupo formado por haluro, un ion inorgánico complejo (por ejemplo, perclorato), boratos, sulfonatos, sulfatos, fosfatos, fenoles, carbonatos y carboxilatos. En algunas realizaciones, X e Y son de forma independiente haluros, hidróxido, carboxilato, sulfato, fosfato, -OR^x, -O(C=O)R^x, -O(C=O)OR^x, -O(C=O)N(R^x)₂, -NC, -CN, -NO₃, -N₃, -O(SO₂)R^x y -OP(R^x)₃, en el que cada R^x es, independientemente, seleccionado de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

Se apreciará que, en algunos casos, un complejo de metalosalenato comprende inicialmente un contraión X e Y, pero el contraión Y es posteriormente desplazado por un contraión bidentado X o un segundo ligando monodentado X, manteniendo así el equilibrio de carga adecuado en el complejo metalosalenato.

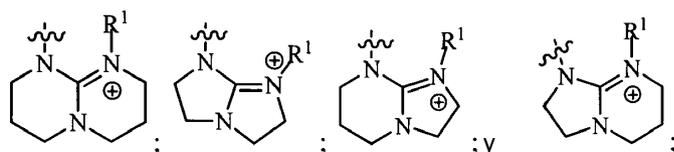
20 En algunas realizaciones, k es 2 y X comprende dos restos monodentados. En algunas realizaciones, k es 2 y X comprende un solo resto bidentado. En algunas realizaciones, k es 2, Y no está y X comprende un solo resto bidentado. En algunas realizaciones, Y no está. En algunas realizaciones, X es carbonato.

En algunas realizaciones, X e Y se toman juntos y comprenden un dianión. En algunas realizaciones, X e Y juntos forman un diácido. En algunas realizaciones, X e Y forman juntos un ácido dicarboxílico.

25 En algunas realizaciones, Y se selecciona del grupo formado por haluro, hidróxido, carboxilato, sulfato, fosfato, nitrato, sulfonato de alquilo y sulfonato de arilo.

En algunas realizaciones, X e Y son, de forma independiente, hidrógeno fosfato, sulfato, un haluro o carbonato. En algunas realizaciones, X es carbonato. En algunas realizaciones, Y es cloro, bromo o yodo. En algunas realizaciones, Y es cloro.

30 En algunas realizaciones, M es cobalto, -L- es una cadena bivalente C₁₋₆ de hidrocarburos, -CG se selecciona del grupo que consiste en:



R¹ es metilo, X es carbonato, y k es 2.

En algunas realizaciones de compuestos de fórmula III-a:

35 M es un átomo de metal;

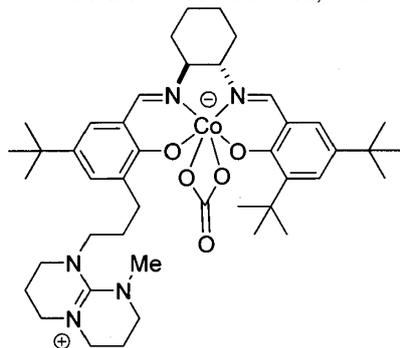
R¹ es -S(O)R, -S(O)₂R, -CO₂R, -C(O)R, -C(O)NR₂, -C(O)SR, un polímero, o un resto sustituido opcionalmente seleccionado del grupo que consiste en alifático C₁₋₂₀, heteroalifático C₁₋₂₀, heterocíclico de 3 a 7 miembros, carbocíclico de 3 a 7 miembros, arilo de 6 a 10 miembros, y heteroarilo de 5 a 12 miembros;

40 cada R es independientemente un resto opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático C₁₋₂₀, heteroalifático C₁₋₂₀, heterocíclico de 3 a 7 miembros, carbocíclico de 3 a 7 miembros, arilo de 6 a 10 miembros, y heteroarilo de 5 a 12 miembros;

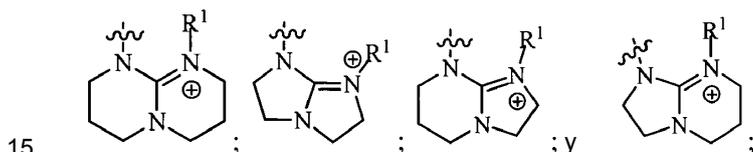
k es de 0-2; y

X e Y son independientemente un contraión adecuado, en el que cuando k es 2, X comprende dos restos monodentados o un solo resto bidentado; o X e Y se toman juntos para comprender un dianión adecuado.

En ciertas realizaciones, el complejo de metalosalenato proporcionado tiene la estructura:



5 Como se mencionó anteriormente, es posible que un grupo libre de amina secundaria de un grupo de guanidinio forme un enlace covalente con una cadena polimérica. Por lo tanto, en los casos en que tales grupos de amina secundaria se dejen como aminas libres, se pueden formar tales complejos de metalosalenato unidos al polímero. Por lo tanto, la presente invención proporciona tales complejos de metalosalenato que están unidos al polímero. En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato que comprende un grupo catiónico de guanidinio bicíclico, en el que el grupo catiónico de guanidinio bicíclico no tiene aminas libres, y en el que el grupo guanidinio está unido covalentemente a un polímero. En algunas realizaciones, el grupo R¹ de un grupo -CG es o
10 comprende un polímero. En algunas realizaciones, se puede utilizar un enlazante adecuado para unir R¹ a una estructura polimérica. Los polímeros adecuados incluyen poliéter, poliolefinas y poliestirenos. En algunas realizaciones, el polímero es soluble (en fase de solución) en un disolvente adecuado. En algunas realizaciones, el polímero está en fase sólida. En ciertas realizaciones, se selecciona un grupo de guanidinio bicíclico catiónico del grupo que consiste en:



en el que R¹ es un polímero. En ciertas realizaciones, R¹ es un policarbonato.

20 Los complejos metálicos proporcionados permiten la polimerización de epóxidos y dióxido de carbono evitando o disminuyendo la unión covalente del complejo metálico al polímero. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un método que comprende el paso de entrar en contacto con un epóxido y dióxido de carbono con un complejo de metalosalenato proporcionado para formar una composición de polímero de policarbonato, en la que la composición del polímero de policarbonato está sustancialmente libre del complejo de metalosalenato unido covalentemente o cualquier porción de éste que contenga guanidina.

En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un método que comprende los pasos de:

- 25
- i. poner en contacto un epóxido y dióxido de carbono con un complejo de metalosalenato para formar una composición de polímero de policarbonato; y
 - ii. realizar una cromatografía para obtener una composición aislada de polímeros de policarbonato.

30 En algunas realizaciones, la composición aislada de polímero de policarbonato es pura. En algunas realizaciones, la composición de polímero de policarbonato aislado tiene una pureza del 80%, 85%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, o 99%. En algunas realizaciones, la composición aislada del polímero de policarbonato está sustancialmente libre del complejo de metalosalenato o cualquier porción de guanidina que contenga la misma.

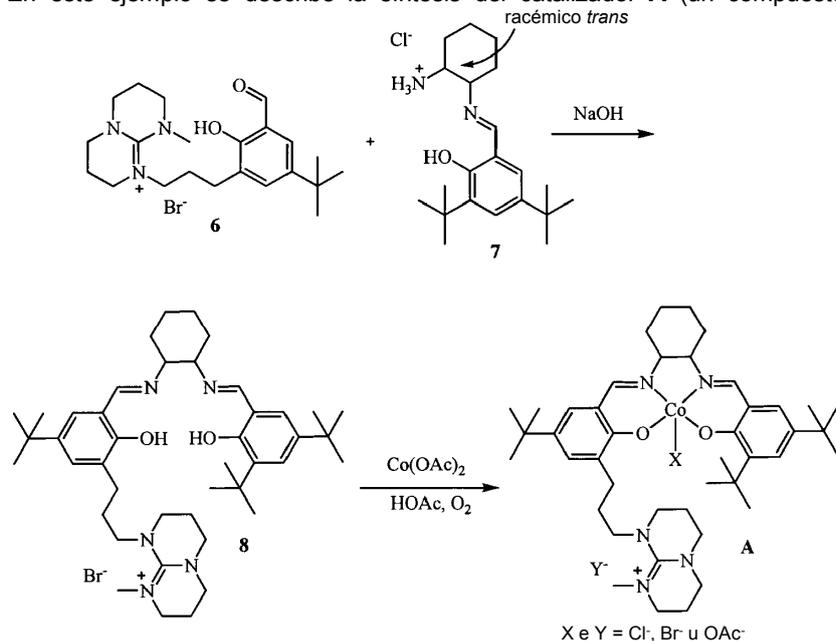
En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un método que comprende los pasos de:

- i. poner en contacto un epóxido y dióxido de carbono con un complejo de metalosalenato para formar una composición de polímero de policarbonato; y
- ii. realizar una cromatografía para obtener un complejo de metalosalenato sustancialmente aislado e intacto.

35 Ejemplos

Ejemplo 1

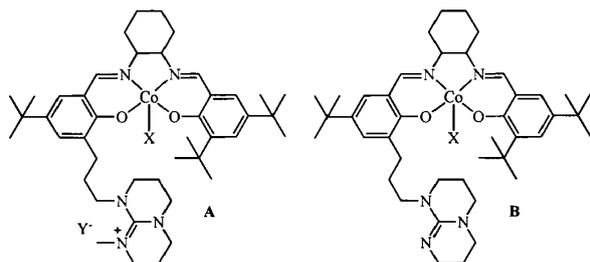
En este ejemplo se describe la síntesis del catalizador **A** (un compuesto de fórmula III donde R¹ es metilo).



Una solución etanólica del aldehído 6 al 10% en peso (**6** se hace de acuerdo con el Ejemplo 9 del documento WO 2012/040454) se pone en contacto con una cantidad equimolar de la sal de amonio 7 conocida (descrita en Chemical Communications (2010), 46(17), 2935-2937) en presencia de NaOH para proporcionar el ligando **8**. El ligando se trata con acetato de cobalto (II) para permitir el complejo de cobalto(II) y liberar dos equivalentes de ácido acético. Este complejo se oxida en presencia de aire para proporcionar el catalizador deseado. El espectro ¹H-RMN de este catalizador después de la conversión a su sal de carbonato se muestra en la Fig. 1. Aunque no se desea estar vinculado a ninguna teoría en particular, se cree que los dos grupos metilo representados en el espectro ¹H-RMN del Catalizador A representan isómeros del compuesto (véase la figura 1, flechas). Tales formas de isómeros también se pueden ver en el ¹H-RMN del compuesto 6 (ver Figura 2, flechas).

Ejemplo 2

Este ejemplo compara la procesabilidad posterior a la polimerización de las composiciones de polímeros brutos producidas con el catalizador (B) y con el catalizador descrito en el Ejemplo 1 (A).



i) procedimiento de polimerización.

Dos reactores a presión de acero inoxidable de 300 ml se secan *in vacuo*, utilizando una placa caliente (120°C) y se enfrían a TA. Cada reactor está cargado de catalizador, uno con el catalizador A, y el otro con B (cada 30 mg, 3,7 x 10⁻⁵ mol). Los reactores son evacuados durante 15 minutos, luego rellenos con nitrógeno, este procedimiento se repite dos veces más. Mientras que bajo el flujo positivo de nitrógeno, el óxido de propileno (50 ml, 0,71 mol) y el dipropilenglicol (2,2 g, 0,015 mol) se cargan a cada recipiente de reacción. Los recipientes se presurizan a 300 psi con dióxido de carbono y se calientan a 50°C.

Después de agitar a esta temperatura durante 8 h, los recipientes de reacción se enfrían a temperatura ambiente y se ventilan, y el contenido se diluye mediante la adición de acetonitrilo (100 ml) para proporcionar soluciones de polímero marrón oscuro que contienen aproximadamente 30 % en peso de PPC (Mn entre 2900 y 3100 g/mol).

ii) eliminación del catalizador:

Cada solución de polímero se bombea a una velocidad de 3 ml/minuto sobre una columna separada de 15 mm x 150 mm cargada con 12 g de gel de sílice saturado con acetonitrilo. Una vez que la totalidad de cada solución de polímero

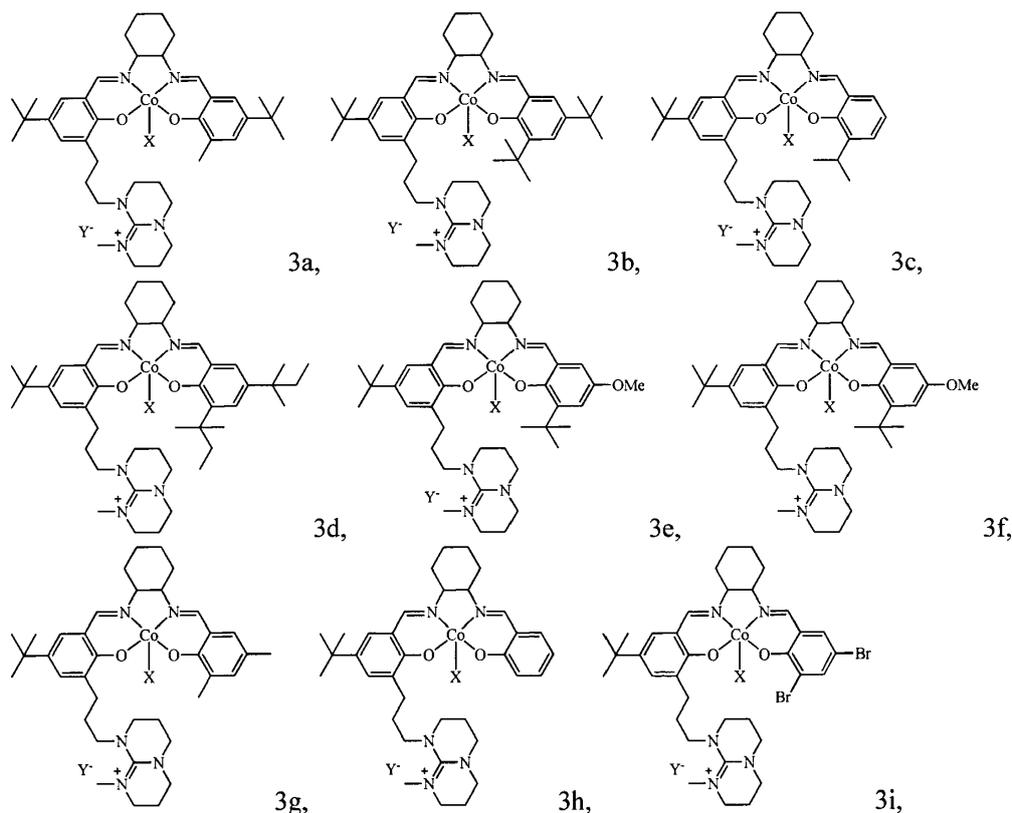
se ha bombeado en cada columna, 50 ml de acetonitrilo adicional seguido de 100 ml de NaBF₄ 0,1 M en acetonitrilo se bombean a través a una velocidad de 1 ml/minuto. El efluente de la carga inicial y el enjuague adicional con acetonitrilo se recogen en un matraz, mientras que el eluyente del tratamiento con NaBF₄ se recoge en fracciones de 20 ml.

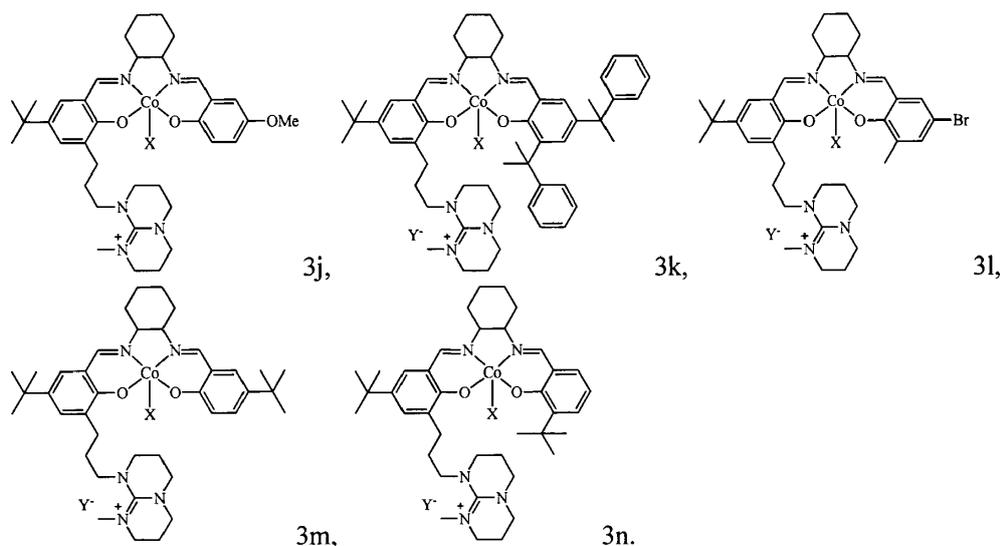
- 5 iii) Resultados: cuando la droga polimérica del catalizador A se bombea sobre la columna de gel de sílice, se conserva una banda oscura de catalizador en la parte superior de la columna (ver la Figura 3) y la solución de polímero que sale de la columna es transparente y casi incolora. Cuando la solución NaBF₄ se bombea a través de esta columna, la banda oscura eluye del gel de sílice permitiendo el aislamiento de una fracción de 20 ml de una solución de color marrón oscuro (ver la Figura 4). El análisis de esta fracción por LCMS y RMN muestra que contiene la sal bis-BF₄⁻ del catalizador A. Véase la figura 5. Se recuperan aproximadamente 30 mg de catalizador.

10 Cuando la droga de polímero del catalizador B se bombea sobre la columna de gel de sílice, toda la columna es de color marrón oscuro y la solución de polímero que sale de la columna también es coloreada (véase la Figura 6). La elución posterior con la solución NaBF₄ no eluye ninguna fracción identificable enriquecida en catalizador (véase la figura 7). Los análisis de RMN y LCMS describen que los residuos de catalizadores recuperados de este procedimiento contienen el catalizador B unido covalentemente a las cadenas de poli(carbonato de propileno).

Ejemplo 3

Este ejemplo describe la síntesis de catalizadores adicionales de la presente invención que tienen patrones de sustitución alternativos en los anillos de arilo de los ligandos de salcy. Los compuestos 3a a 3n se sintetizan de acuerdo con las condiciones del Ejemplo 1, excepto que las sales de amonio con patrones de sustitución alternativos en el anillo de arilo se emplean en lugar del análogo de 2,4-di-*t*-butilo 7 utilizado en el Ejemplo 1. Las sales de amonio requeridas se obtienen mediante la condensación de monohidrocloreuro de trans racémica 1,2 ciclohexanodiamina con análogos de salicaldehído que tienen los sustituyentes deseados en las posiciones 2 y/o 4. En cada ejemplo, el catalizador se aísla como su sal de carbonato, (es decir, X e Y se toman juntos como CO₃²⁻).

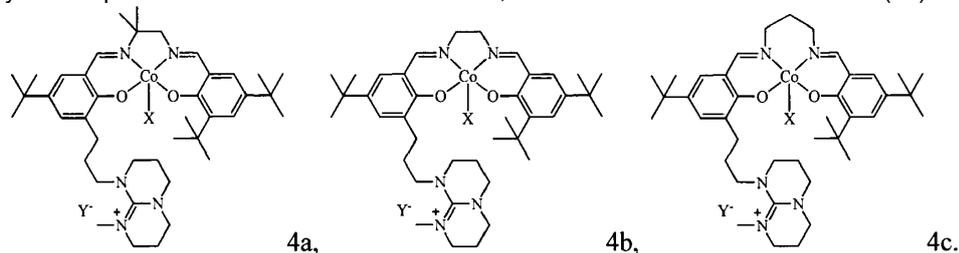




Ejemplo 4

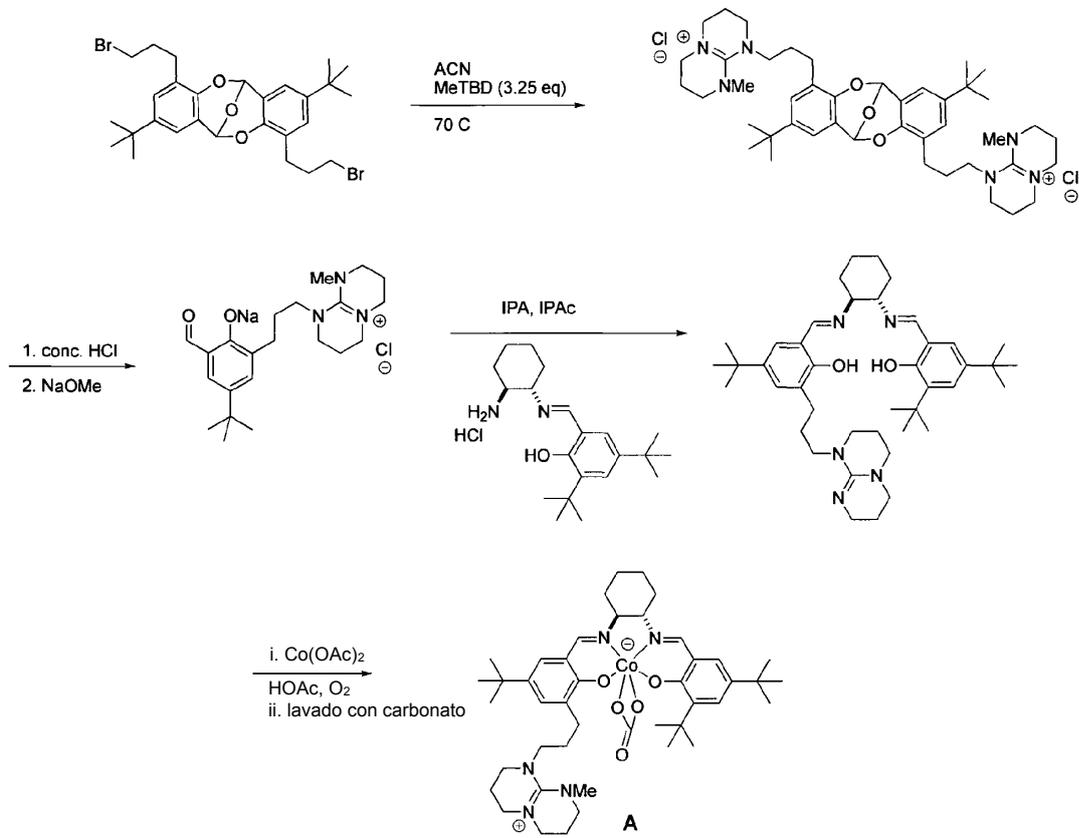
5 Este ejemplo describe la síntesis de catalizadores de la presente invención que tienen grupos puente alternativos entre los átomos de nitrógeno imina de los ligandos de salen. El catalizador 4a se produce de acuerdo con el método del Ejemplo 1, excepto que el ligando requerido se realiza por adición secuencial de salicilaldehído de 2,4-di-terc butilo y el aldehído 6 a la diamina de isobutileno en presencia de tamices moleculares de 3-angstrom.

10 Los catalizadores 4b y 4c se producen de acuerdo con el método del Ejemplo 1, condensando el aldehído 6 con sales de clorhidrato apropiadas análogas a la sal derivada de la diamina de 1,2 ciclohexano 7 utilizada en el Ejemplo 1. Las sales de clorhidrato requeridas se producen en un paso separado por la adición secuencial de un equivalente de HCl, y un equivalente de salicilaldehído de 2,4-di-terc butilo a etilendiamina (4b) o 1,3-diaminopropano (4c).



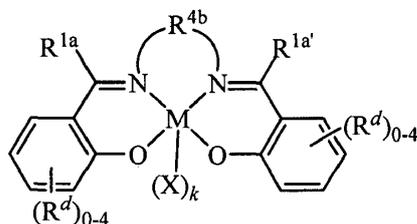
Ejemplo 5

Una síntesis alternativa del Catalizador A se representa en el esquema de abajo.



REIVINDICACIONES

1. Un complejo metalosalenato de fórmula I:



I

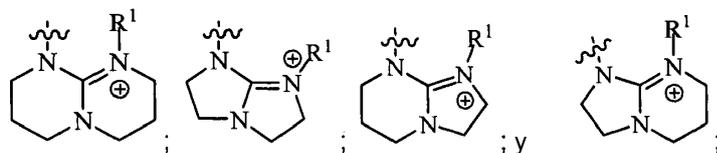
en el que,

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

- 25 cada L es independientemente un enlace covalente o una cadena de hidrocarburos bivalente C_{1-12} sustituida opcionalmente, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en la que una o más unidades de metileno de L son sustituidas opcionalmente e independientemente por -Cy-, -CR₂-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO₂-, -SO₂N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR₂-, -S-, -SO-, o -SO₂-;

cada CG es independientemente un grupo de guanidinio bicíclico catiónico que no tiene aminas libres;

en el que CG se selecciona del grupo que consiste en:

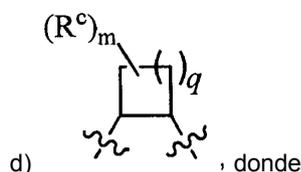
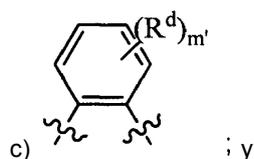
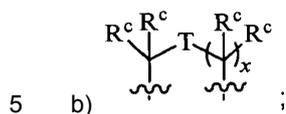
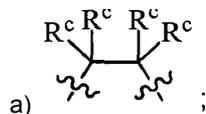


donde:

- 30 R^1 es -S(O)R, -S(O)₂R, -CO₂R, -C(O)R, -C(O)NR₂, -C(O)SR, o es un resto sustituido opcionalmente seleccionado del grupo que consiste en alifático C_{1-20} ; heteroalifático C_{1-20} ; carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros; un carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 7 a 14 miembros; un anillo heteroarílico, monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; y un grupo protector de nitrógeno;
- 35
- 40 cada Cy es independientemente un anillo bivalente opcionalmente sustituido seleccionado de fenileno, un carbocicileno saturado o parcialmente insaturado de 3-7 miembros, un heterocicileno monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3-7 miembros con 1-2 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno,

oxígeno o azufre, o un heteroarileno de 5-6 miembros que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno;

R^{4b} se selecciona del grupo que consta de:



R^c en cada aparición es independientemente hidrógeno, halógeno, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂, -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; o un radical sustituido opcionalmente seleccionado del grupo formado por alifático C₁₋₂₀; heteroalifático C₁₋₂₀; fenilo; un carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, un carbociclo monocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 7 a 14 miembros; un anillo heteroarilo monocíclico de 5 a 6 miembros con 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; donde dos o más grupos R^c pueden tomarse junto con los átomos de carbono a los que están unidos y cualquier átomo intermedio para formar uno o más anillos sustituidos opcionalmente;

R en cada aparición es independientemente hidrógeno, un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en acilo; alifático C₁₋₂₀; heteroalifático C₁₋₂₀; carbamoilo; arilalquilo; fenilo; un carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, un carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 7 a 14 miembros; un anillo heteroarilo monocíclico que tiene de 5 a 6 miembros con 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un grupo protector de oxígeno; y un grupo protector de nitrógeno, donde dos grupos R en el mismo átomo de nitrógeno pueden tomarse opcionalmente juntos para formar un anillo opcionalmente sustituido de 3 a 7 miembros;

T es un enlazante divalente seleccionado del grupo que consta de: -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)NR-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SiR₂-, -C(=S)-, -C(=NR)-, o -N=N-; un poliéter; un carbociclo de C₃ a C₈ sustituido o no sustituido; y un heterociclo de C₁ a C₈ sustituido o no sustituido;

M es un átomo de metal;

cada X es independientemente un contraíón adecuado;

35 k va de 0 a 2, ambos inclusive;

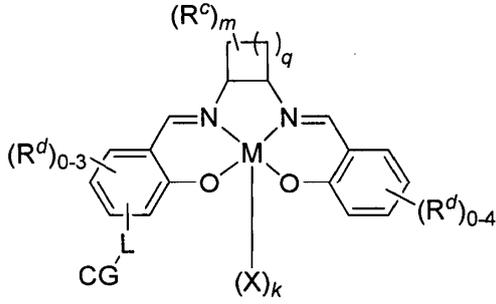
m va de 0 a 6, ambos inclusive;

m' va de 0 a 4, ambos inclusive;

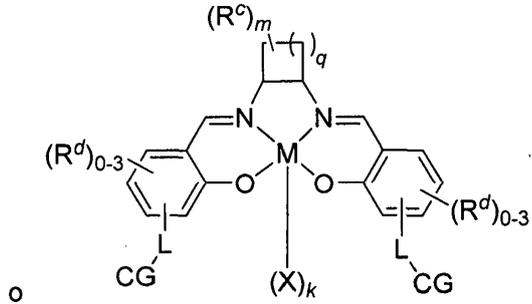
q va de 0 a 4, ambos inclusive; y

x va de 0 a 2, ambos inclusive.

2. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 1, en el que el complejo de metalosalenato tiene la fórmula II o II-a:

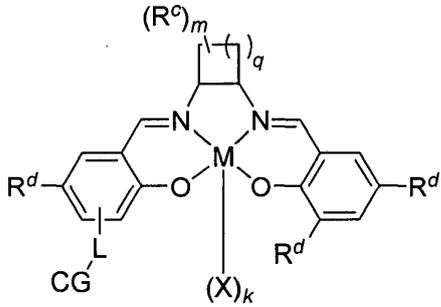


II

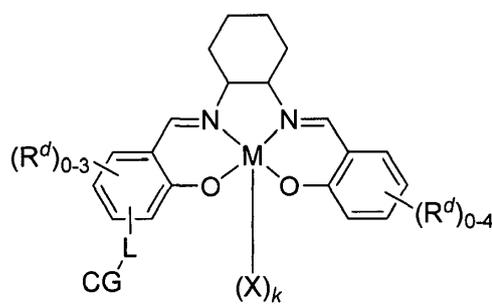


II-a

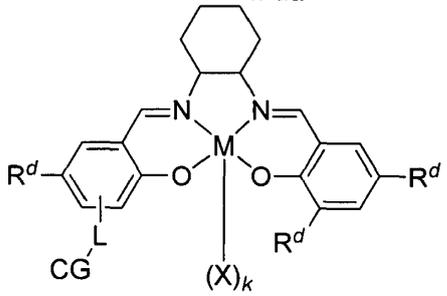
5 3. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 2, en el que el complejo de metalosalenato tiene la fórmula II-aa, II-bb, II-cc, II-dd, II-ee, II-ff, II-gg, o II-hh:



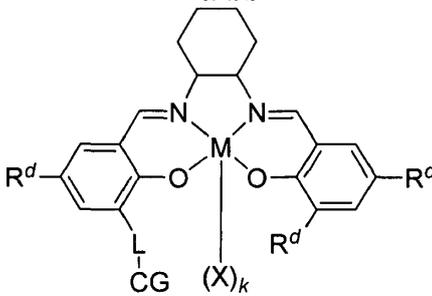
II-aa



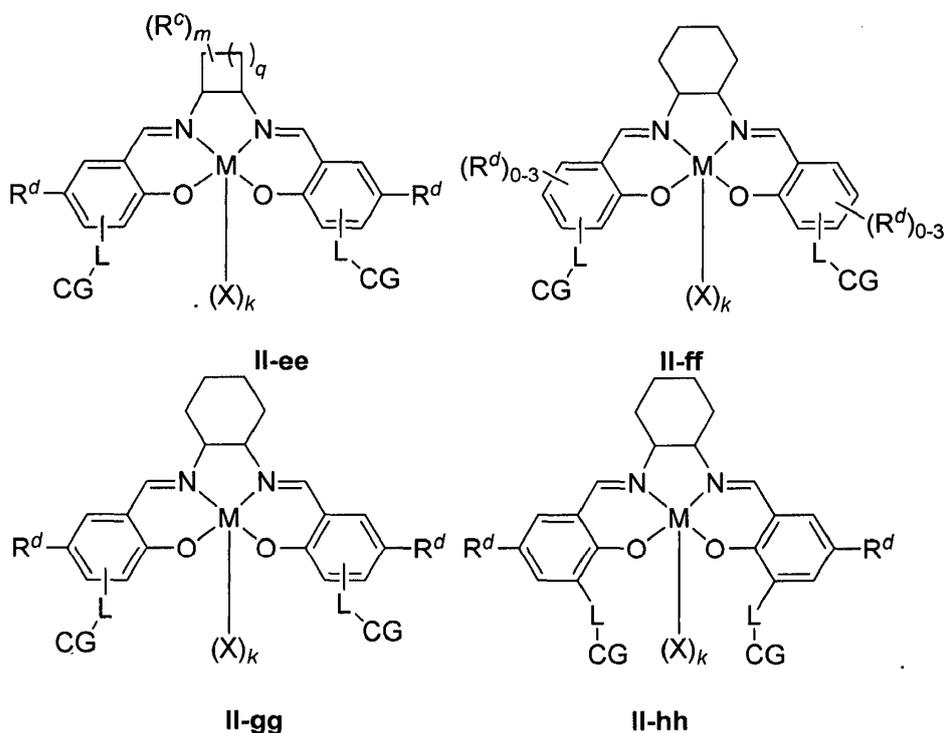
II-bb



II-cc



II-dd



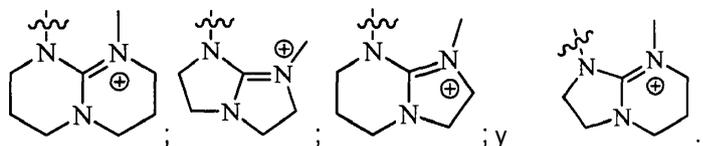
4. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 1, en el que R^{1a} y $R^{1a'}$ son hidrógeno.

5. El complejo de metalosalenato de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que M se selecciona del grupo formado por Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al, y Ni, preferiblemente en el que una aparición de R^d es un grupo -L-CG, y cualesquiera otros grupos R^d son un grupo alifático C_{1-20} sustituido opcionalmente o un grupo fenilo sustituido opcionalmente.

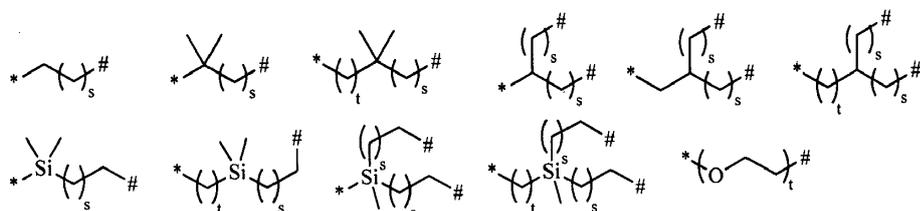
6. El complejo de metalosalenato de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que -L- es una cadena bivalente de hidrocarburos C_{1-6} opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en el que una, dos o tres unidades de metileno de L son sustituidas opcional e independientemente por -Cy-, -CR₂-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO₂-, -SO₂N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR₂-, -S-, -SO-, o -SO₂-, preferiblemente:

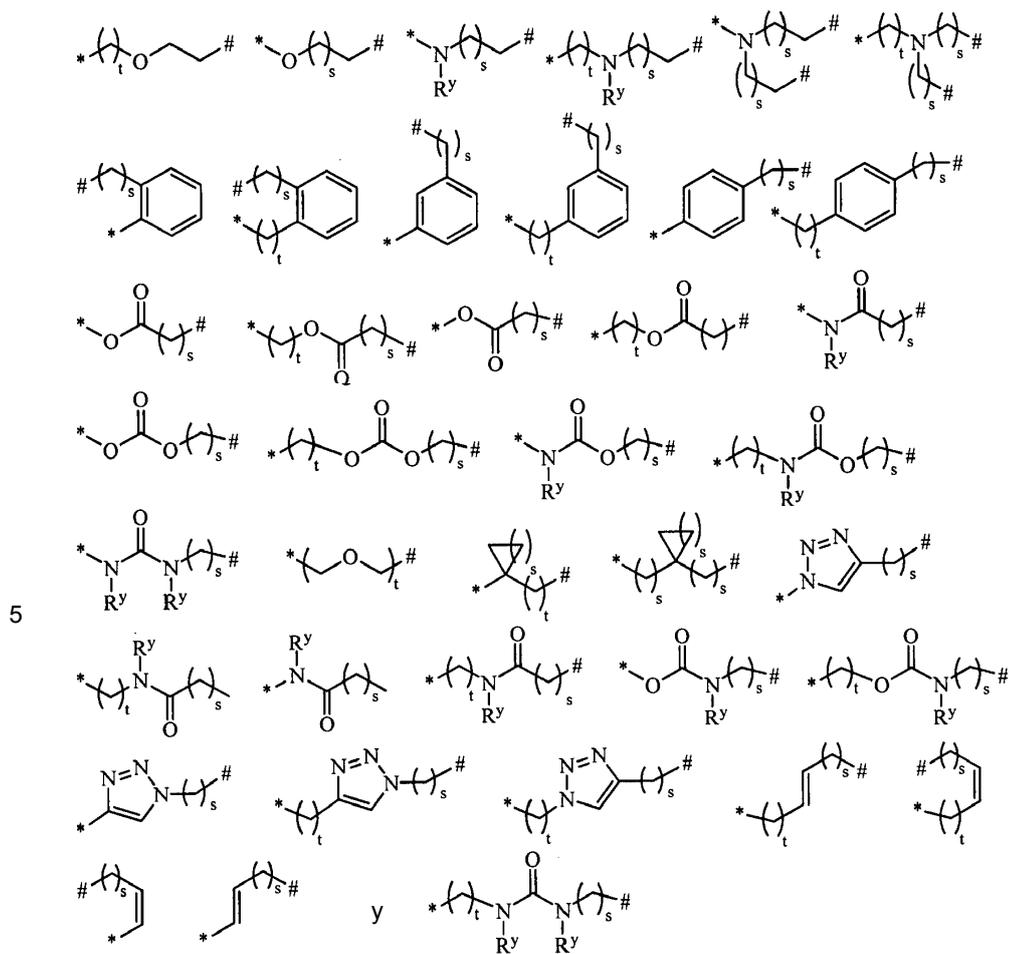
en el que (A) -L- es una cadena bivalente de hidrocarburos C_{1-6} opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en la que una o dos unidades de metileno de L se sustituyen opcional e independientemente por -NR-, -O-, o -C(O)-, preferiblemente donde -L- es -(CH₂)₁₋₆, o:

en el que (B) CG se selecciona del grupo que consiste en:



7. El complejo de metalosalenato de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde (A) -L- se selecciona del grupo que consiste en:

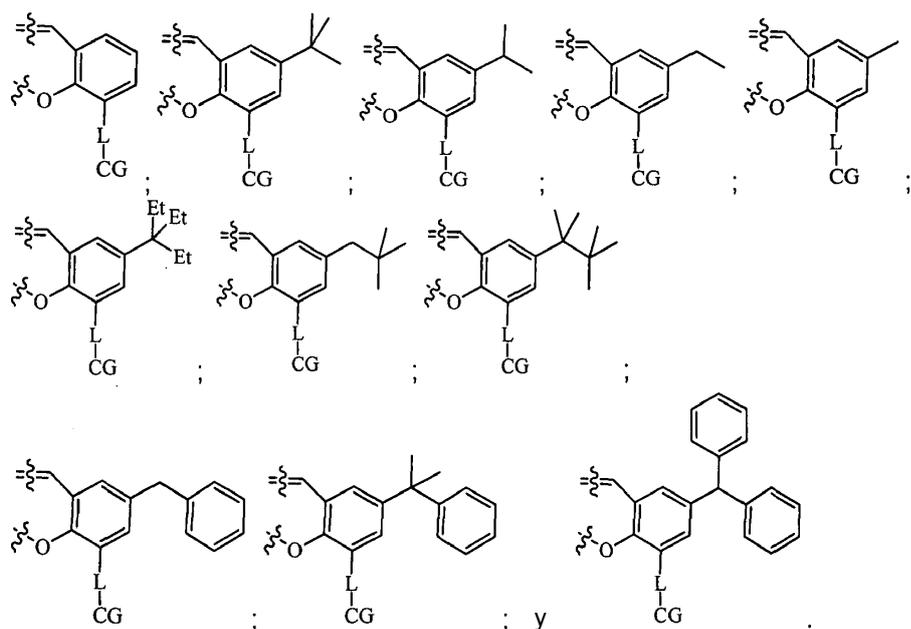




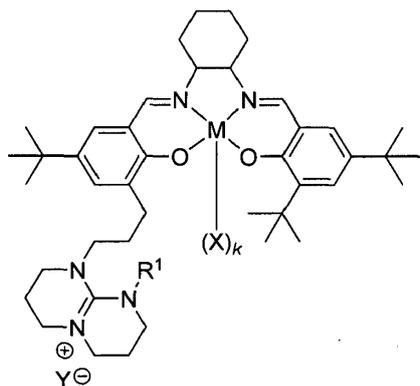
donde $s = 0-6$ y $t = 1-4$,

10 donde * representa el sitio de unión al ligando salen, cada # representa un sitio de unión al grupo guanidinio, y R^y es -H, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático C_{1-6} , heterocíclico de 3 a 7 miembros, fenilo, y arilo de 8 a 10 miembros, o:

donde (B) la parte de ligando del complejo metálico comprende una subestructura seleccionada del grupo que consta de:



8. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 1, en el que el complejo metálico tiene la fórmula III:



5

III

en la que:

R¹ es -S(O)R, -S(O)₂R, -CO₂R, -C(O)R, -C(O)NR₂, -C(O)SR o R;

10

cada R es independientemente un resto sustituido opcionalmente seleccionado del grupo que consiste en alifático C₁₋₂₀; heteroalifático C₁₋₂₀; carbociclo monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros; un carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 7 a 14 miembros; un anillo heteroarílico, monocíclico de 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros con 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; un grupo protector de oxígeno; y un grupo protector de nitrógeno, donde dos grupos R en el mismo átomo de nitrógeno pueden tomarse opcionalmente juntos para formar un anillo opcionalmente sustituido de 3 a 7 miembros; y

15

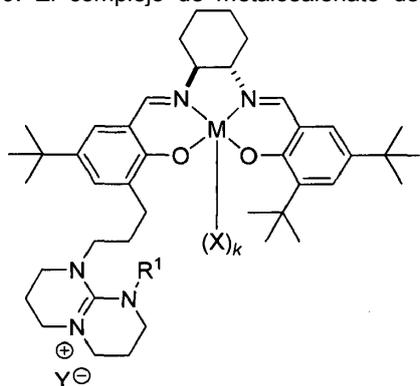
cada X es independientemente un contraión adecuado; e

20

Y, cuando está presente, es un contraión adecuado;

donde, cuando k es 2, Y está ausente y X comprende dos restos monodentados o un solo resto bidentado, o X e Y se toman juntos para comprender un dianión adecuado.

9. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 8, en el que el complejo metálico tiene la fórmula III-a:



III-a

10. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 8, en el que R¹ se selecciona del grupo formado por metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, n-hexilo, isohexilo y neohexilo, preferiblemente donde R¹ es metilo.

11. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 8, en el que Y se selecciona del grupo formado por haluro, hidróxido, carboxilato, sulfato, fosfato, nitrato, sulfonato de alquilo y sulfonato de arilo, preferiblemente en el que Y es cloro, bromo o yodo, preferiblemente donde Y es cloro.

12. El complejo de metalosalenato de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 u 8, en el que X se selecciona del grupo que consta de -OR^x, -O(C=O)R^x, -O(C=O)OR^x, -O(C=O)N(R^x)₂, -NC, -CN, -NO₃, halógeno, -N₃, -O(SO₂)R^x y -OPR^x₃, en el que cada R^x es, independientemente, seleccionado a partir de hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

13. El complejo de metalosalenato de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 u 8,

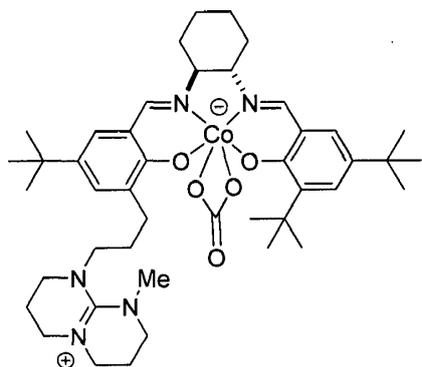
donde (A) k es 1, o;

15 donde (B) M es cobalto.

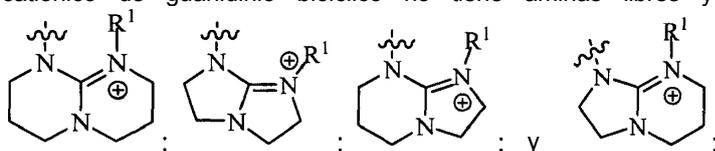
14. El complejo de metalosalenato de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 u 8, en el que k es 2, preferiblemente en el que X es carbonato.

15. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 8, donde R¹ es metilo, X es carbonato, y k es 2, o:

el complejo de metalosalenato de la reivindicación 8 que tiene la estructura:



16. Un complejo de metalosalenato que comprende un grupo catiónico de guanidinio bicíclico, en el que el grupo catiónico de guanidinio bicíclico no tiene aminas libres y se selecciona del grupo que consiste en:



en el que R¹ es un polímero.

17. Un método que comprende el paso de poner en contacto un epóxido y dióxido de carbono con un complejo de metalosalenato de la reivindicación 1 para formar una composición de polímero de policarbonato, en el que la composición del polímero de policarbonato está sustancialmente libre de ningún complejo metálico unido covalentemente o cualquier porción del mismo que contenga guanidina.
- 5 18. Un método que comprende los pasos de:
- i. poner en contacto un epóxido y dióxido de carbono con un complejo metálico de la reivindicación 1 para formar una composición de polímero de policarbonato; y
- ii. realizar una cromatografía para obtener una composición aislada del polímero de policarbonato, preferiblemente:
- en el que (A) la composición aislada del polímero de policarbonato es pura, o:
- 10 en el que (B) la composición aislada del polímero de policarbonato está sustancialmente libre de ningún complejo metálico o cualquier porción de la misma que contenga guanidina.
19. Un método que comprende los pasos de:
- i. poner en contacto un epóxido y dióxido de carbono con un complejo metálico de la reivindicación 1 para formar una composición de polímero de policarbonato; y
- 15 ii. realizar una cromatografía para obtener un complejo metálico sustancialmente aislado e intacto.

Figura 1

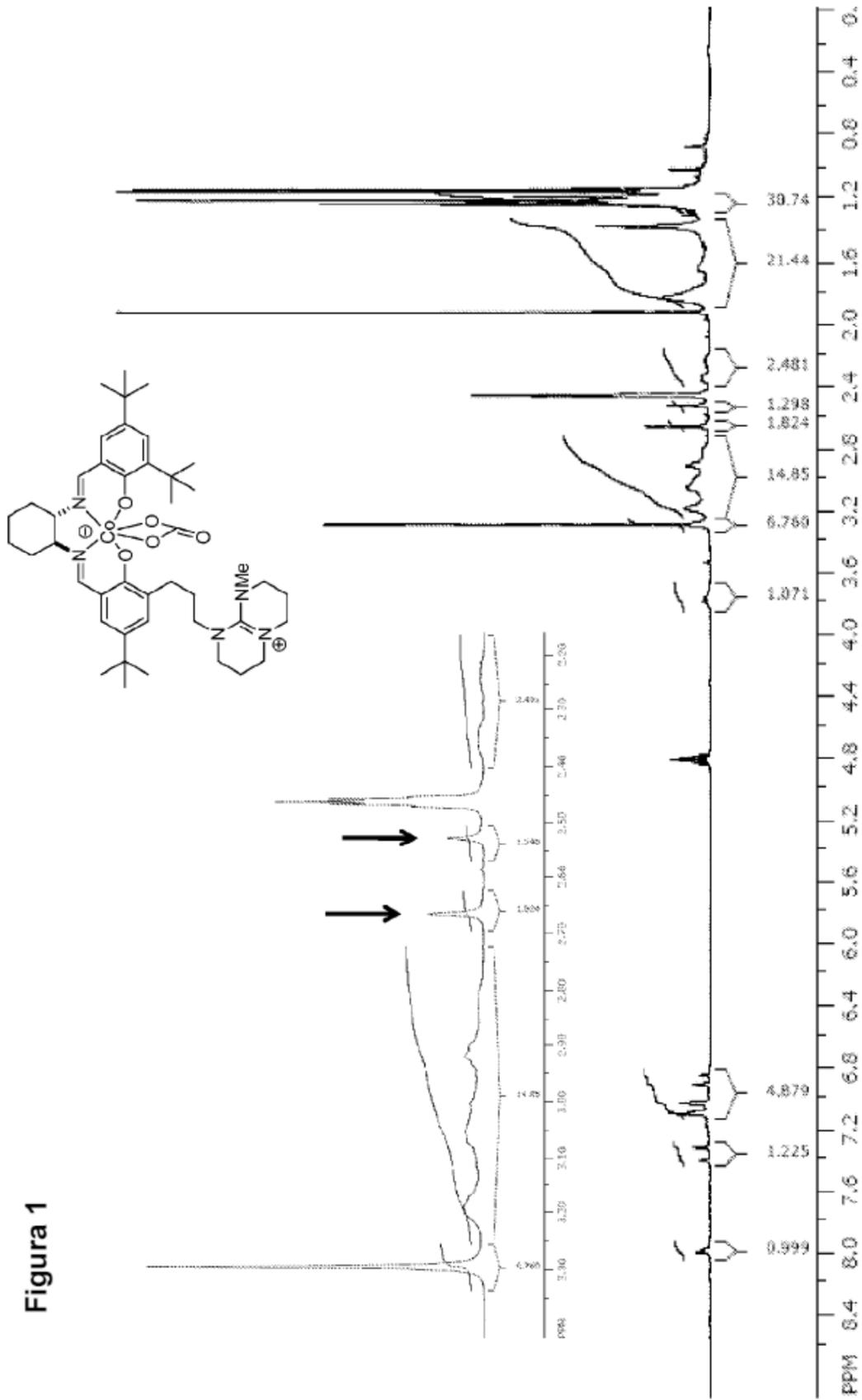
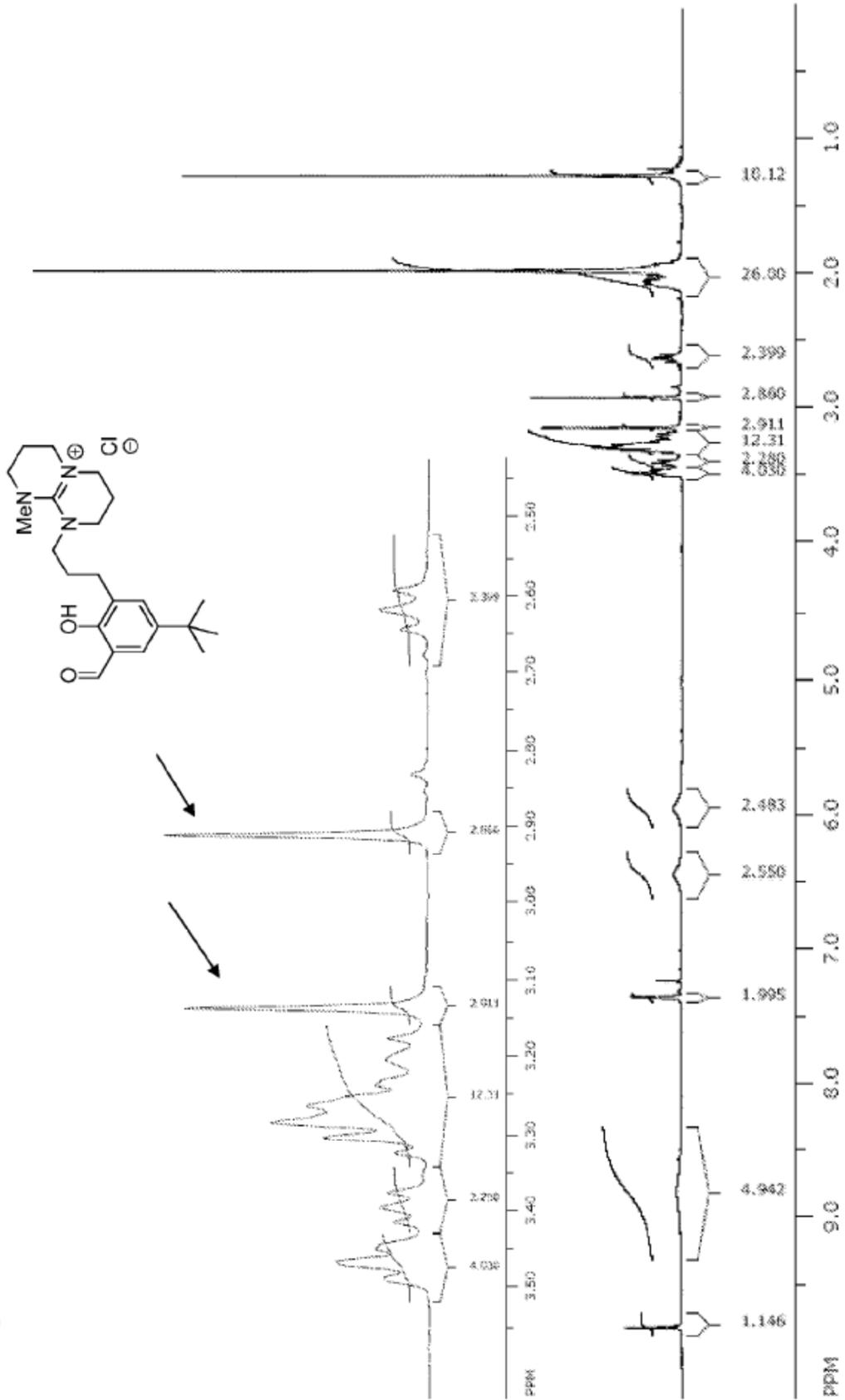


Figura 2



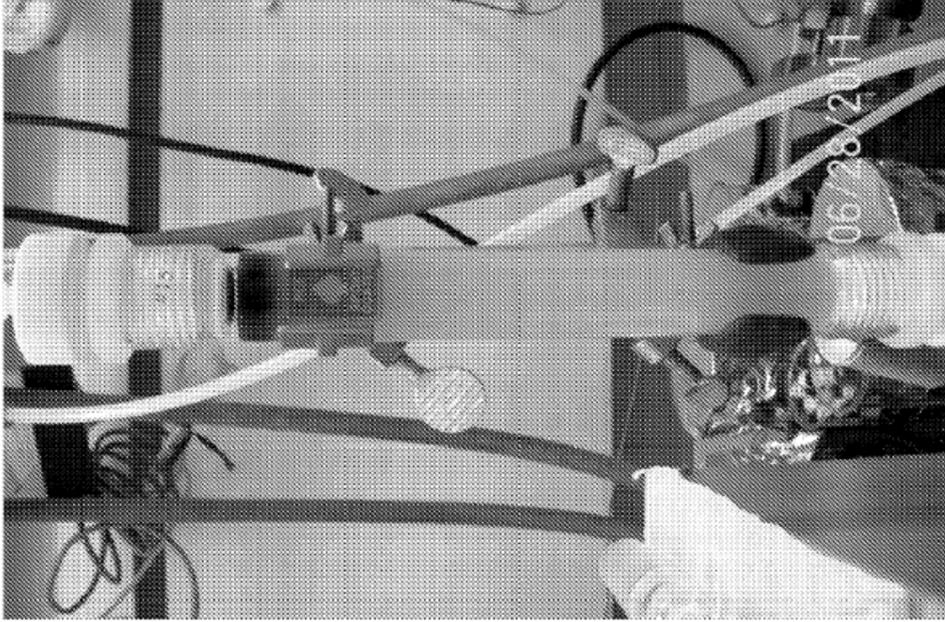


Figura 3

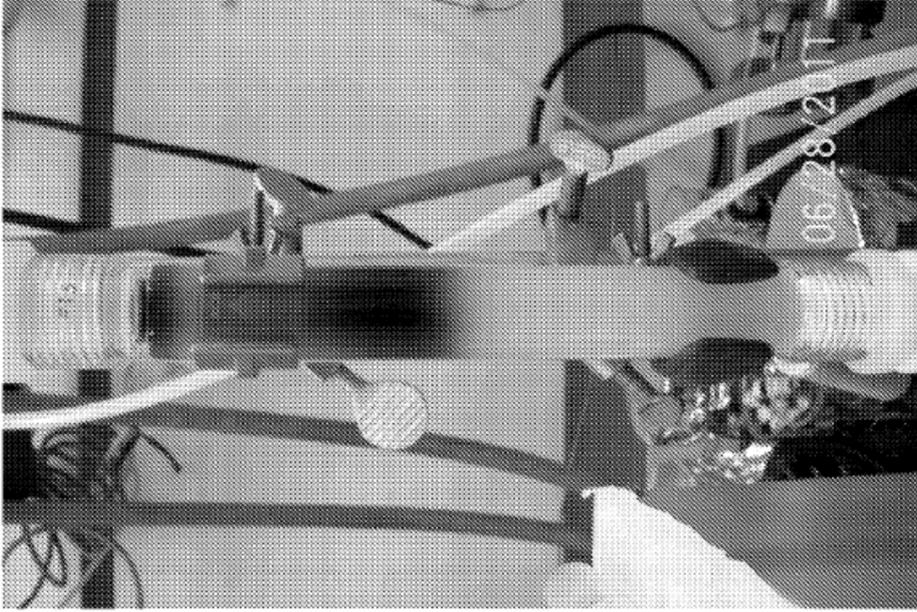


Figura 4

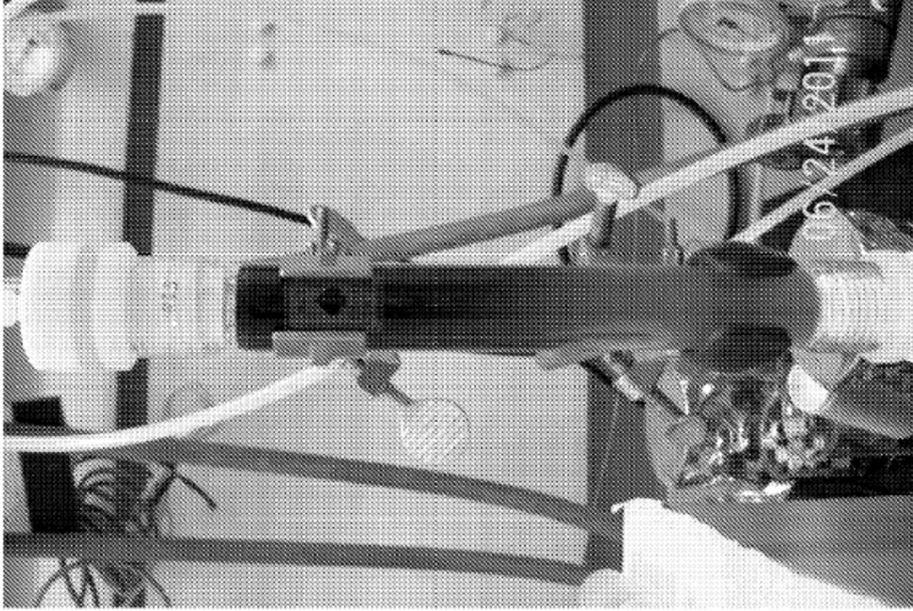


Figura 6

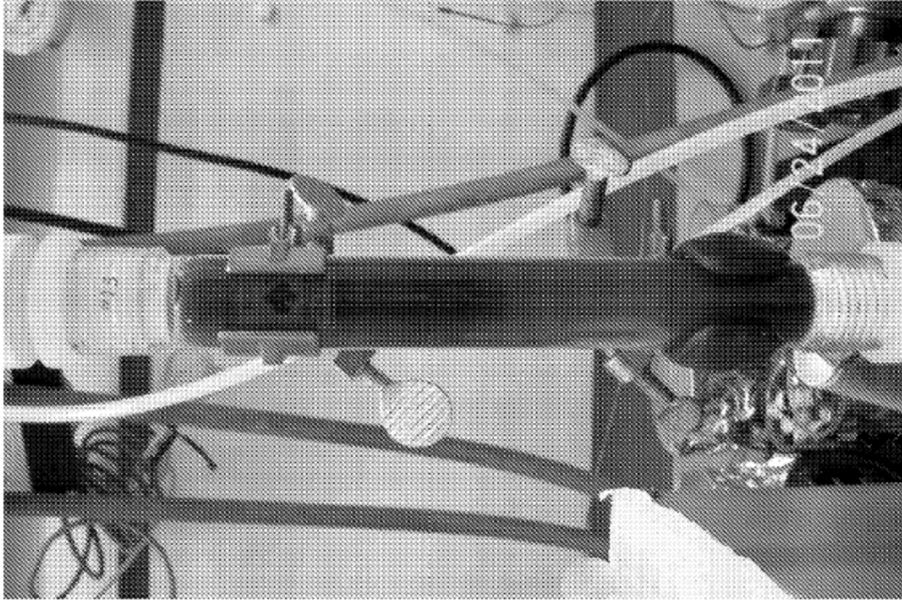


Figura 7