

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 880**

51 Int. Cl.:

**C07F 15/06** (2006.01)

**C08G 59/18** (2006.01)

**C08F 4/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2013 PCT/US2013/056102**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14031811**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2013 E 13830629 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2888271**

54 Título: **Complejos metálicos**

30 Prioridad:

**24.08.2012 US 201261693000 P**

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

**21.05.2020**

73 Titular/es:

**SAUDI ARAMCO TECHNOLOGIES COMPANY  
(100.0%)  
P.O. Box 62  
Dhahran 31311, SA**

72 Inventor/es:

**JOB, GABRIEL;  
ALLEN, SCOTT D.;  
SIMONEAU, CHRISTOPHER;  
VALENTE, RONALD y  
FARMER, JAY J.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 761 880 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 solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica prioridad a la solicitud de patente provisional estadounidense número 61/693.000, presentada el 24 de agosto de 2012.

## Apoyo gubernamental

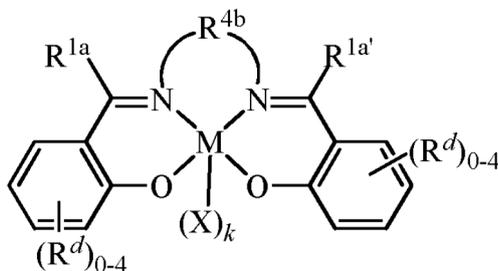
Esta invención se ha realizado, en parte, con el apoyo del Gobierno de Estados Unidos en virtud de las subvenciones DE-FE0002474 otorgadas por el Departamento de Energía. El Gobierno de Estados Unidos tiene determinados derechos en la invención.

## 10 Antecedentes de la invención

Una variedad de diferentes complejos metálicos ha mostrado utilidad en llevar a cabo la copolimerización de epóxidos y de dióxido de carbono para formar policarbonatos alifáticos (APC), que incluyen complejos basados en sales de zinc o aluminio, complejos de cianuro bimetalico y, más recientemente, aquellos basados en complejos de coordinación de metales de transición (por ejemplo, complejos de porfirina, complejos de salen, etc.). El último tipo proporciona varias ventajas, que incluyen la producción de policarbonatos que tienen un alto contenido de carbonatos, una preparación de catalizador más fácil y un tiempo de inducción reducido 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. De esta manera, sigue existiendo una necesidad de desarrollo continuo de complejos metálicos innovadores que tengan características mejoradas de reacción y/o pureza del producto.

## Compendio de la invención

La presente invención proporciona, entre otras cosas, complejos de metalosalenato que comprenden un grupo amidinio bicíclico catiónico, en donde el grupo amidinio bicíclico catiónico no tiene aminas libres, tal como se define en la reivindicación 1 con las realizaciones preferidas expuestas en las reivindicaciones dependientes. En algunas realizaciones, los complejos de metalosalenato de este tipo son los de la fórmula I:



## I

en donde cada uno de R<sup>1a</sup>, R<sup>1a'</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>4b</sup>, k, M y X es tal como se describe en la presente memoria.

## Definiciones

30 Las definiciones de grupos funcionales y términos químicos específicos se describen más detalladamente a continuación. Para los fines de esta invención, los elementos químicos se identifican de acuerdo con la tabla periódica de los elementos, versión CAS, *Handbook of Chemistry and Physics*, 75ª edición, cubierta interior, y los grupos funcionales específicos se definen, en términos generales, como se describe en la presente memoria. De manera adicional, los principios generales de la química orgánica, así como los restos funcionales específicos y reactividad, se describen en *Organic Chemistry*, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith y March *March's Advanced Organic Chemistry*, 5ª edición, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., Nueva York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3ª edición, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.

Ciertos compuestos de la presente invención pueden comprender uno o más centros asimétricos y, por consiguiente, pueden existir en varias formas estereoisoméricas, por ejemplo, enantiómeros y/o diastereómeros. Por

consiguiente, los compuestos de la invención y las composiciones de los mismos 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 enantiopuros. En ciertas realizaciones, se proporcionan mezclas de enantiómeros o diastereómeros.

- 5 Asimismo, ciertos compuestos, tal como se describen en la presente memoria, pueden tener uno o más dobles enlaces que pueden existir ya sea como isómero Z o E, a menos que se indique lo contrario. De manera adicional, la invención abarca los compuestos como isómeros individuales sustancialmente libres de otros isómeros y, de manera alternativa, como mezclas de varios isómeros, por ejemplo, mezclas racémicas de enantiómeros.

- 10 Además de los compuestos *per se* mencionados anteriormente, esta invención también abarca composiciones que comprenden uno o más compuestos.

- 15 Tal como se usa en la presente memoria, el término "isómeros" incluye cualquiera y todos los isómeros y estereoisómeros geométricos. Por ejemplo, "isómeros" incluye *cis*- y *trans*-isómeros, *E*- y *Z*-isómeros y *R*- y *S*-isómeros, diastereómeros, (*D*)-isómeros, (*L*)-isómeros, mezclas racémicas de los mismos y otras mezclas de los mismos, ya que entran dentro del alcance de la invención. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede proporcionar un estereoisómero sustancialmente libre de uno o más de los estereoisómeros correspondientes, y también se puede denominar como "estereoquímicamente enriquecido".

- 20 Cuando se prefiere un enantiómero particular, en algunas realizaciones, este se puede proporcionar sustancialmente libre del enantiómero opuesto, y también se puede denominar como "ópticamente enriquecido". "Ópticamente enriquecido", tal como se usa en la presente memoria, 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 aproximadamente un 90 % en peso de un enantiómero preferido. En otras realizaciones, el compuesto se compone de al menos aproximadamente un 95 %, 98 % o 99 % en peso de un enantiómero preferido. Los enantiómeros preferidos se pueden aislar de mezclas racémicas por medio de cualquier método conocido por los expertos en la técnica, que incluye cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC) quiral y la formación y  
25 cristalización de sales quirales o preparadas por síntesis 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).

- 30 El término "epóxido", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un oxirano sustituido o no sustituido. Los oxiranos sustituidos de este tipo incluyen oxiranos monosustituidos, oxiranos disustituidos, oxiranos trisustituidos y oxiranos tetrasustituidos. Los epóxidos de este tipo además pueden estar opcionalmente sustituidos tal como se define en la presente memoria. En ciertas realizaciones, los epóxidos comprenden un único resto de oxirano. En ciertas realizaciones, los epóxidos comprenden dos o más restos de oxirano.

- 35 El término "polímero", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a una molécula de alta masa molecular relativa, cuya estructura comprende la repetición múltiple de unidades derivadas, realmente o conceptualmente, de moléculas de baja masa molecular relativa. En ciertas realizaciones, un polímero está compuesto de unidades sustancialmente alternantes derivadas de CO<sub>2</sub> y de un epóxido (por ejemplo, carbonato de polietileno). En ciertas realizaciones, el polímero de la presente invención es un copolímero, terpolímero, heteropolímero, copolímero en bloque o heteropolímero ahusado que incorpora dos o más monómeros de epóxido diferentes.

- 40 Los términos "halo" y "halógeno", tal como se usan en la presente memoria, se refieren a un átomo seleccionado de entre flúor (fluro, -F), cloro (cloro, -Cl), bromo (bromo, -Br) y yodo (yodo, -I).

- 45 La expresión "alifático" o "grupo alifático", tal como se usa en la presente memoria, denota un resto de hidrocarburo que puede ser de cadena lineal (es decir, no ramificado), ramificado o cíclico (que incluye fundido, en puente y policíclico espirofundido) y puede estar completamente saturado o puede contener una o más unidades de insaturación, pero no es aromático. 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 o 2 átomos de carbono. Los grupos alifáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilo, alquenilo y alquinilo, lineales o ramificados, e híbridos de los mismos, tales como (cicloalquil)alquilo, (cicloalquenil)alquilo o (cicloalquil)alquenilo.

- 55 El término "heteroalifático", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a grupos alifáticos en donde uno o más átomos de carbono se reemplazan independientemente por uno o más átomos seleccionados de entre el grupo

que consiste en oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. En ciertas realizaciones, entre uno a seis átomos de carbono se reemplazan independientemente por uno o más de entre oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. Los grupos heteroalifáticos pueden ser sustituidos o no sustituidos, ramificados o no ramificados, cíclicos o acíclicos, e incluyen grupos saturados, insaturados o parcialmente insaturados.

- 5 El término "insaturado", tal como se usa en la presente memoria, significa que un resto tiene uno o más enlaces dobles o triples.

Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico", usados solos o como parte de una molécula mayor, se refieren a sistemas de anillo saturados o parcialmente insaturados, cíclicos, alifáticos, monocíclicos o policíclicos, tal como se describen en la presente memoria, que tienen de entre 3 a 12 miembros, en donde el sistema de anillo alifático está opcionalmente sustituido tal como se definió anteriormente y se describe en la presente memoria. Los grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, 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" incluyen también anillos alifáticos que se funden con uno o más anillos aromáticos o no aromáticos, tales como decahidronaftilo o tetrahidronaftilo, donde el radical o punto de fijación está en el anillo alifático. En ciertas realizaciones, la expresión "carbociclo de entre 3 a 7 miembros" se refiere a un anillo carbocíclico monocíclico de entre 3 a 7 miembros saturado o parcialmente insaturado.

El término "alquilo", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a radicales de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada saturados derivados de un resto alifático que contiene entre uno y seis átomos de carbono al retirar un único 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. Los ejemplos de radicales alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, sec-pentilo, iso-pentilo, tert-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo, dodecilo y similares.

El término "alqueno", tal como se usa en la presente memoria, denota un grupo monovalente derivado de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono al retirar un único átomo de hidrógeno. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alqueno contienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alqueno contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alqueno contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alqueno contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alqueno contienen 2-4 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alqueno contienen 2-3 átomos de carbono y, en algunas realizaciones, los grupos alqueno contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alqueno incluyen, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, 1-metil-2-buten-1-ilo y similares.

El término "alquino", tal como se usa en la presente memoria, se refiere un grupo monovalente derivado de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono al retirar un único átomo de hidrógeno. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquino contienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquino contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquino contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquino contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquino contienen 2-4 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquino contienen 2-3 átomos de carbono y, en algunas realizaciones, los grupos alquino contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquino representativos incluyen, pero no se limitan a, etinilo, 2-propinilo (propargilo), 1-propinilo y similares.

El término "alcoxi", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo alquilo, tal como se definió previamente, fijado a la molécula original a través de un átomo de oxígeno. Los ejemplos de alcoxi incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, tert-butoxi, neopentoxi y n-hexoxi.

El término "acilo", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo funcional que contiene carbonilo, por ejemplo,  $-C(=O)R'$ , en donde  $R'$  es hidrógeno o un grupo alifático heteroalifático, heterocíclico, arilo, heteroarilo opcionalmente sustituido o es un grupo funcional (por ejemplo, que forma un ácido carboxílico, éster o grupo funcional amida) que contiene oxígeno o hidrógeno sustituido (por ejemplo, con hidrógeno o restos alifáticos, heteroalifáticos, de arilo o de heteroarilo). El término "aciloxi", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo acilo fijado a la molécula original a través de un átomo de oxígeno.

El término "arilo", usado solo o como parte de una molécula mayor como en "aralquilo", "aralcoxi" o "ariloxialquilo", se refiere a sistemas de anillo monocíclicos o policíclicos que tienen un total de entre cinco a 20 miembros anulares, en donde al menos un anillo del sistema es aromático y en donde cada anillo del sistema contiene entre tres a doce

miembros anulares. El término "arilo" se puede usar 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, pero no se limita a, fenilo, bifenilo, naftilo, antracilo y similares, que pueden portar uno o más sustituyentes. También se incluye dentro del alcance del término "arilo", tal como se usa en la presente memoria, un grupo en el que un anillo aromático está fundido con uno o más anillos adicionales, tales como benzofuranilo, indanilo, ftalimidilo, naftimidilo, fenantriidinilo o tetrahidronaftilo y similares. En ciertas realizaciones, la expresión "arilo de entre 6 a 10 miembros" se refiere a un fenilo o a un anillo de arilo policíclico de entre 8 a 10 miembros.

Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", usados solos o como parte de una molécula mayor, por ejemplo, "heteroaralquilo" o "heteroaralcoxi", se refieren a grupos que tienen de entre 5 a 14 átomos anulares, preferiblemente, 5, 6 o 9 átomos anulares, que tienen 6, 10 o 14 electrones  $\pi$  compartidos con una matriz cíclica; y que tienen, además de los átomos de carbono, de entre 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, purínilo, naftiridinilo, benzofuranilo y pteridinilo. Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", tal como se usan en la presente memoria, incluyen también grupos en los que un anillo heteroaromático está fundido con uno o más anillos arilo, cicloalifáticos o heterocíclicos, donde el radical o punto de fijación está en el anillo heteroaromático. Los ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4H-quinolizínilo, carbazolilo, acridínilo, fenazinilo, fenotiazínilo, fenoxazinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo y pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser mono o bicíclico. El término "heteroarilo" se puede usar indistintamente con las expresiones "anillo de heteroarilo", "grupo heteroarilo" o "heteroaromático", cualquiera de los cuales incluye anillos que están opcionalmente sustituidos. El término "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido por un heteroarilo, en donde las porciones de alquilo y heteroarilo independientemente están opcionalmente sustituidas. En ciertas realizaciones, la expresión "heteroarilo de entre 5 a 12 miembros" se refiere a un anillo de heteroarilo de entre 5 a 6 miembros que tiene entre 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de entre 8 a 12 miembros que tiene entre 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre.

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

Un anillo heterocíclico se puede fijar a su grupo lateral en cualquier heteroátomo o átomo de carbono, lo que da lugar a una estructura estable y cualquiera de los átomos anulares puede estar opcionalmente sustituido. Los ejemplos de radicales heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados de este tipo incluyen, sin limitación, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotienilo, pirrolidinilo, pirrolidonilo, piperidinilo, pirrolinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo, decahidroquinolinilo, oxazolidinilo, piperazinilo, dioxanilo, dioxolanilo, diazepinilo, oxazepinilo, tiazepinilo, morfolinilo y quinuclidinilo. Las expresiones "heterociclo", "heterociclilo", "anillo de heterociclilo", "grupo heterocíclico", "resto heterocíclico" y "radical heterocíclico" se usan indistintamente en la presente memoria e incluyen también grupos en los que un anillo de heterociclilo está fundido con uno o más anillos de arilo, heteroarilo o cicloalifáticos, tales como indolinilo, 3H-indolilo, cromanilo, fenantridinilo o tetrahidroquinolinilo, donde el radical o punto de fijación está en el anillo de heterociclilo. Un grupo heterociclilo puede ser mono o bicíclico. El término "heterociclilalquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido por un heterociclilo, en donde las porciones de alquilo y heterociclilo independientemente están opcionalmente sustituidas.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "parcialmente insaturado" se refiere a un resto de anillo que incluye al menos un enlace doble o triple. La expresión "parcialmente insaturado" pretende abarcar anillos que tienen múltiples sitios de insaturación, pero no se pretende que incluya restos de arilo o heteroarilo, tal como se define en la presente memoria.

Tal como se describe en la presente memoria, los compuestos de la invención pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", vaya precedido o no por el término "opcionalmente", significa que uno o más hidrógenos del resto designado se reemplazan con un sustituyente adecuado. A menos que

se indique lo contrario, un grupo "opcionalmente sustituido" puede tener un sustituyente adecuado en cada posición sustituible del grupo y, cuando más de una posición en cualquier estructura dada puede estar sustituida con más de un sustituyente seleccionado de entre un grupo específico, el sustituyente puede ser el mismo o diferente en cada posición. Las combinaciones de sustituyentes previstos por esta invención son preferiblemente aquellas que dan lugar a la formación de compuestos estables o químicamente viables. El término "estable", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a compuestos que no se alteran sustancialmente cuando se someten a condiciones para permitir su producción, detección y, en ciertas realizaciones, su recuperación, purificación y uso para uno o más de los fines descritos en la presente memoria.

Los sustituyentes monovalentes adecuados en un átomo de carbono sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" son independientemente halógeno;  $-(CH_2)_{0-4}R^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OR^o$ ;  $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^o)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SR^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}Ph$ , que puede estar sustituido con  $R^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}O-(CH_2)_{0-1}Ph$ , que puede estar sustituido con  $R^o$ ;  $-CH=CHPh$ , que puede estar sustituido con  $R^o$ ;  $-NO_2$ ;  $-CN$ ;  $-N_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)R^o$ ;  $-N(R^o)C(S)R^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)NR^o_2$ ;  $-N(R^o)C(S)NR^o_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)OR^o$ ;  $-N(R^o)N(R^o)C(O)R^o$ ;  $-N(R^o)N(R^o)C(O)NR^o_2$ ;  $-N(R^o)N(R^o)C(O)OR^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^o$ ;  $-C(S)R^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^o)_2$ ;  $(CH_2)_{0-4}C(O)SR^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^o_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^o$ ;  $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR-$ ,  $SC(S)SR^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^o_2$ ;  $-C(S)NR^o_2$ ;  $-C(S)SR^o$ ;  $-SC(S)SR^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^o_2$ ;  $-C(O)N(OR^o)R^o$ ;  $-C(O)C(O)R^o$ ;  $-C(O)CH_2C(O)R^o$ ;  $-C(NOR^o)R^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SSR^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^o$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^o$ ;  $-S(O)_2NR^o_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^o$ ;  $-N(R^o)S(O)_2NR^o_2$ ;  $-N(R^o)S(O)_2R^o$ ;  $-N(OR^o)R^o$ ;  $-C(NH)NR^o_2$ ;  $-P(O)_2R^o$ ;  $-P(O)R^o$ ;  $-OP(O)R^o$ ;  $-OP(O)(OR^o)_2$ ;  $SiR^o_3$ ;  $-(alquileo C_{1-4} lineal o ramificado)O-N(R^o)_2$ ; o  $-(alquileo C_{1-4} lineal o ramificado)C(O)O-N(R^o)_2$ , en donde cada  $R^o$  puede estar sustituido como se define posteriormente y es independientemente hidrógeno, alifático  $C_{1-8}$ ,  $-CH_2Ph$ ,  $-O(CH_2)_{0-1}Ph$  o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de entre nitrógeno, oxígeno, azufre o, sin importar la definición anterior, dos casos independientes de  $R^o$ , tomados conjuntamente con su(s) átomo(s) intermedio(s), forman un anillo de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo mono o policíclico que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre, que puede estar sustituido como se define posteriormente.

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

Los sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen lo siguiente:  $=O$ ,  $=S$ ,  $=NNR^*_2$ ,  $=NNHC(O)R^*$ ,  $=NNHC(O)OR^*$ ,  $=NNHS(O)_2R^*$ ,  $=NR^*$ ,  $=NOR^*$ ,  $-O(C(R^*_2)_{2-3}O-$  o  $-S(C(R^*_2)_{2-3}S-$ , en donde cada caso independiente de  $R^*$  se selecciona de entre hidrógeno, alifático  $C_{1-6}$  que puede estar sustituido tal como se define posteriormente, o un anillo no sustituido de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados que se unen a carbonos sustituibles adyacentes de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen:  $-O(CR^*_2)_{2-3}O-$ , en donde cada caso independiente de  $R^*$  se selecciona de entre hidrógeno, alifático  $C_{1-6}$  que puede estar sustituido como se define posteriormente, o un anillo no sustituido de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre.

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

Los sustituyentes adecuados en un nitrógeno sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen  $-R^\dagger$ ,  $-NR^\dagger_2$ ,  $-C(O)R^\dagger$ ,  $-C(O)OR^\dagger$ ,  $-C(O)C(O)R^\dagger$ ,  $-C(O)OCH_2C(O)R^\dagger$ ,  $-S(O)_2R^\dagger$ ,  $-S(O)_2NR^\dagger_2$ ,  $-C(S)NR^\dagger_2$ ,  $-C(NH)NR^\dagger_2$  o  $-N(R^\dagger)S(O)_2R^\dagger$ ; en donde cada  $R^\dagger$  es independientemente hidrógeno, alifático  $C_{1-6}$  que puede estar sustituido tal como se define posteriormente,  $-OPh$ , o un anillo no sustituido de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre o, sin importar la definición anterior, dos casos independientes de  $R^\dagger$ , tomados conjuntamente con su(s) átomo(s) intermedio(s) forman un anillo no sustituido de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo mono o

bicíclico que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre. Un nitrógeno sustituible puede estar sustituido con tres sustituyentes  $R^+$  para proporcionar un resto de amonio cargado -  $N^+(R^+)_3$ , en donde el resto de amonio forma además un complejo con un contraión adecuado.

5 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 donde cada  $R^*$  no está sustituido o donde, precedido por "halo", está sustituido solo con uno o más halógenos y se selecciona independientemente de entre alifático  $\text{C}_{1-4}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ , o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo que  
10 describen sustituyentes en la presente memoria, se usa a veces la expresión "radical" o "radical opcionalmente sustituido". En este contexto, "radical" significa un resto o grupo funcional que tiene una posición disponible para fijarse a la estructura a la que está unida el sustituyente. En general, el punto de fijación portaría un átomo de hidrógeno si el sustituyente fuera una molécula neutra independiente en vez de un sustituyente. En este contexto, las expresiones "radical" o "radical opcionalmente sustituido" son, por consiguiente, intercambiables con "grupo" o "grupo opcionalmente sustituido".

15 Tal como se usa en la presente memoria, una sustancia y/o entidad es "pura" si está sustancialmente libre de otros componentes. Las evaluaciones relativas de este tipo de componentes se pueden determinar por relación molar, peso en seco, volumen, varias técnicas analíticas (por ejemplo, fotometría, espectrometría, espectrofotometría, espectroscopia), etc. En algunas realizaciones, se considera que una preparación que contiene más de aproximadamente un 75 % de una sustancia y/o entidad particular es una preparación pura. En algunas  
20 realizaciones, una sustancia y/o entidad es al menos un 80 %, 85 %, 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % pura.

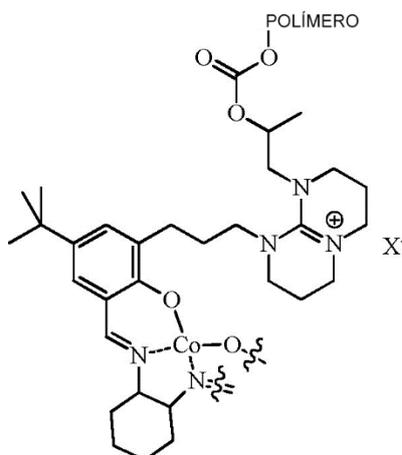
Tal como se usa en la presente memoria, el término "aislado" se refiere a una sustancia o entidad que se ha separado de al menos alguno de los componentes con los que se asoció cuando se produjo inicialmente (ya sea en la naturaleza o en un entorno experimental). Las sustancias y/o entidades aisladas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

Tal como se usa en la presente memoria, el término "catalizador" se refiere a una sustancia cuya presencia aumenta la velocidad y/o alcance de una reacción química, mientras no se consume ni sufre ningún cambio químico  
35 permanente.

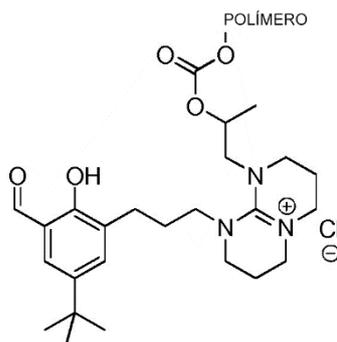
### Descripción detallada de ciertas realizaciones

La presente invención reconoce que sigue existiendo una necesidad de complejos metálicos que tengan características mejoradas 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  
40 consiguiente, la presente invención proporciona complejos metálicos que, en comparación con ciertos complejos metálicos conocidos, se separan más fácilmente del producto de polimerización.

Ciertos complejos de metales de transición que tienen un ligando tipo salen y un grupo guanidina bicíclico anclado han mostrado ser catalizadores superiores para la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono (WO2010/022388). El Solicitante y otros han observado que los complejos de este tipo, o porciones de los mismos,  
45 tienen tendencia a formar enlaces covalentes con la cadena polimérica durante la polimerización, lo que complica la purificación del producto polimérico. Aunque sin deseo de limitarse a ninguna teoría particular, el Solicitante propone la posibilidad de que, cuando un resto de guanidina bicíclico, que incluye, pero no se limita a, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), está anclado al complejo metálico, el grupo amina secundario restante del grupo guanidina bicíclico puede formar un enlace covalente con la cadena polimérica. Una posibilidad de un complejo unido  
50 de manera covalente resultante es:



5 El Solicitante ha observado también que, tras desactivar ciertos procesos de polimerización (por ejemplo, aquellos catalizados por un complejo metálico que tiene un grupo amina secundario) y tratarlos con resinas de intercambio iónico de ácido sulfónico, los fragmentos de catalizador se pueden unir a la cadena polimérica. Los fragmentos unidos de este tipo pueden conferir características indeseables a la composición polimérica, que incluyen, pero no se limitan a, un color amarillo. En algunas realizaciones, los fragmentos unidos de este tipo son porciones de ligandos de complejos metálicos. Una posible representación de un fragmento de ligando unido de este tipo es:



10 En la presente memoria, el Solicitante describe que reemplazar el grupo guanidina con un grupo amidina, retirando así el grupo amina secundario, evita la unión covalente indeseable de los complejos metálicos (o ligando fragmentado de los mismos) al polímero.

15 Antes de las enseñanzas descritas en la presente memoria, una persona con experiencia ordinaria en la técnica entendía que los catalizadores de metales que contienen un resto TBD anclado ofrecían ciertas ventajas para la síntesis de policarbonatos. En ese contexto, la presente descripción presenta pruebas sorprendentes de la utilidad y eficacia de modificar el resto TBD de modo que se evite la unión covalente al polímero.

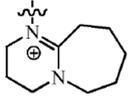
20 La presente invención proporciona, entre otras cosas, métodos para polimerizar un epóxido y dióxido de carbono con un complejo metálico proporcionado para formar una composición polimérica de policarbonato, en donde la composición polimérica de policarbonato está sustancialmente libre de complejos metálicos unidos de manera covalente o cualquier porción de los mismos que contenga amidina. En algunas realizaciones, se usa cromatografía para obtener una composición polimérica de policarbonato aislada. En algunas realizaciones, la composición polimérica de policarbonato aislada está sustancialmente libre del complejo metálico o cualquier porción del mismo que contenga amidina.

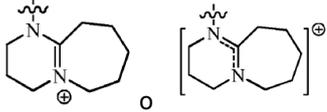
25 La presente invención proporciona, entre otras cosas, métodos para obtener los complejos metálicos intactos sustancialmente aislados de la presente invención después de la polimerización de un epóxido y dióxido de carbono con un complejo metálico proporcionado.

30 En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato que comprende un grupo amidinio bicíclico catiónico, en donde el grupo amidinio bicíclico catiónico no tiene aminas libres. La expresión "no tiene aminas libres", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo amidinio que no tiene átomos de nitrógeno que porten un hidrógeno en cualquier forma tautomérica o de resonancia. En algunas realizaciones, un grupo amidinio que no tiene aminas libres tiene un átomo de nitrógeno que porta tres sustituyentes no hidrógeno y un segundo átomo de nitrógeno que se une a cuatro sustituyentes no hidrógeno. En algunas realizaciones, los

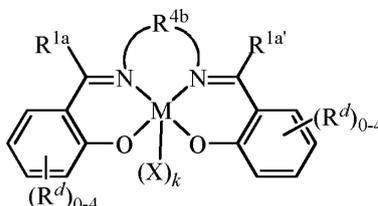
sustituyentes no hidrógeno de este tipo son sustituyentes alifáticos. En algunas realizaciones, los sustituyentes no hidrógeno de este tipo comprenden los anillos del grupo amidinio bicíclico. En algunas realizaciones, un grupo amidinio que no tiene tres aminas libres es catiónico, en comparación con un grupo amidinio neutro que tiene una amina libre.

5 Se apreciará que, cuando un catión amidinio se dibuja de una forma particular en la presente memoria, la presente

descripción contempla y abarca todas las formas de resonancia. Por ejemplo, el grupo:  se puede

representar también como .

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



I

10 en donde,

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

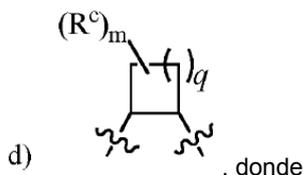
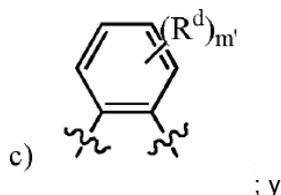
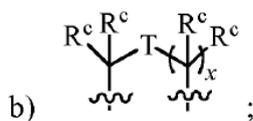
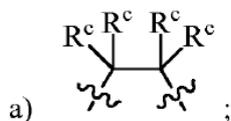
cada  $R^d$  es independientemente un grupo -L-CA, halógeno, -OR, -NR<sub>2</sub>, -SR, -CN, -NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>R, -SOR, -SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>, -CNO, -CO<sub>2</sub>R, -CON(R)<sub>2</sub>, -OC(O)NR<sub>2</sub>, -OC(O)OR, -NRSO<sub>2</sub>R, -NCO, -N<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub>; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado de entre el grupo que consiste en alifático  $C_{1-20}$ ; heteroalifático  $C_{1-20}$ ; fenilo; un carbociclo monocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de entre 7 a 14 miembros saturado, parcialmente saturado o aromático; un anillo de heteroarilo monocíclico de entre 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de entre 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo de heteroarilo bicíclico de entre 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; donde dos o más grupos  $R^d$  se pueden tomar conjuntamente con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos, en donde al menos uno de cada caso de  $R^d$  es un grupo -L-CA;

cada L es independientemente un enlace covalente o una cadena de hidrocarburos  $C_{1-12}$  bivalente opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en donde una o más unidades de metileno de L se reemplazan opcional e independientemente por -Cy-, -CR<sub>2</sub>-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR<sub>2</sub>-, -S-, -SO- o -SO<sub>2</sub>;

cada CA es independientemente un grupo amidinio bicíclico catiónico que no tiene aminas libres;

35 cada Cy es independientemente un anillo bivalente opcionalmente sustituido seleccionado de entre fenileno, un carbocicileno de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado, un heterocicileno monocíclico de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-2 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre, o un heteroarileno de 5-6 miembros que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno;

R<sup>4b</sup> se selecciona de entre el grupo que consiste en:



5 R<sup>c</sup>, en cada caso, es independientemente hidrógeno, halógeno, -OR, -NR<sub>2</sub>, -SR, -CN, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>R, -SOR, -SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>,  
-CNO, -CO<sub>2</sub>R, -CON(R)<sub>2</sub>, -OC(O)NR<sub>2</sub>, -OC(O)OR, -NRSO<sub>2</sub>R, -NCO, -N<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub>; o un radical opcionalmente sustituido  
seleccionado de entre el grupo que consiste en alifático C<sub>1-20</sub>; heteroalifático C<sub>1-20</sub>; fenilo; un carbociclo monocíclico  
de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de entre 7 a 14 miembros  
saturado, parcialmente insaturado o aromático; un anillo de heteroarilo monocíclico de entre 5 a 6 miembros que  
10 tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo  
heterocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados  
independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de entre 6 a 12 miembros  
saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de entre  
nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo de heteroarilo bicíclico de entre 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos  
15 seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; donde dos o más grupos R<sup>c</sup> se pueden  
tomar conjuntamente con los átomos de carbono a los que se fijan y cualquier átomo intermedio para formar uno o  
más anillos opcionalmente sustituidos;

20 R, en cada caso, es independientemente hidrógeno, un radical opcionalmente sustituido seleccionado de entre el  
grupo que consiste en acilo; alifático C<sub>1-20</sub>; heteroalifático C<sub>1-20</sub>; carbamoilo; arilalquilo; fenilo; un carbociclo  
monocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de entre 7 a 14  
miembros saturado, parcialmente insaturado o aromático, un anillo de heteroarilo monocíclico de entre 5 a 6  
miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un  
anillo heterocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos  
seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de entre 6 a 12  
25 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de  
entre nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo de heteroarilo bicíclico de entre 8 a 10 miembros que tiene 1-5  
heteroátomos seleccionados independientemente de entre 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 conjuntamente para formar un anillo de entre 3 a 7 miembros opcionalmente sustituido;

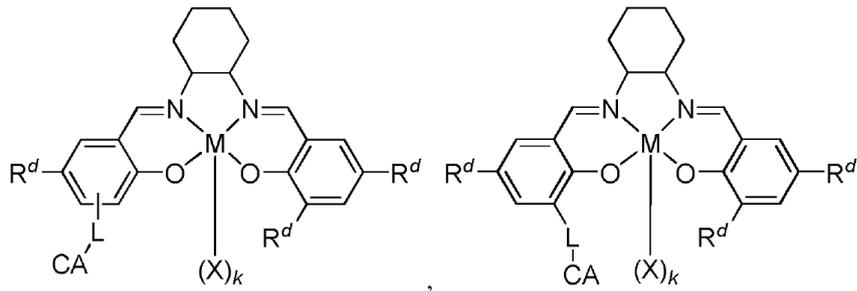
30 T es un conector divalente seleccionado de entre el grupo que consiste en: -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)NR-, -O-, -C(O)-,  
-OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SiR<sub>2</sub>-, -C(=S)-, -C(=NR)- o -N=N-; un poliéter; un carbociclo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> sustituido o  
no sustituido; y un heterociclo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido;

M es un átomo de metal;

cada X es independientemente un contraíón adecuado;

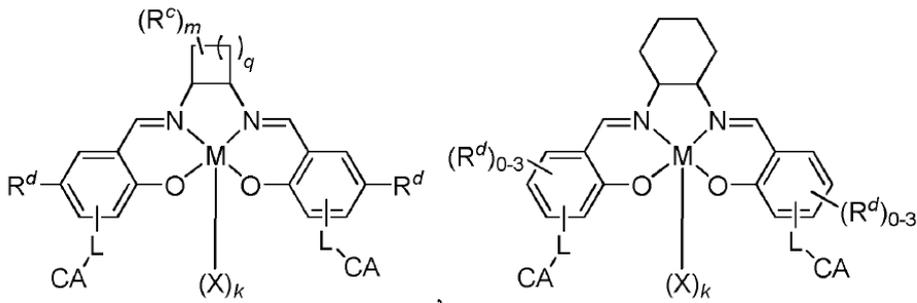
k es de entre 0 a 2, inclusive;





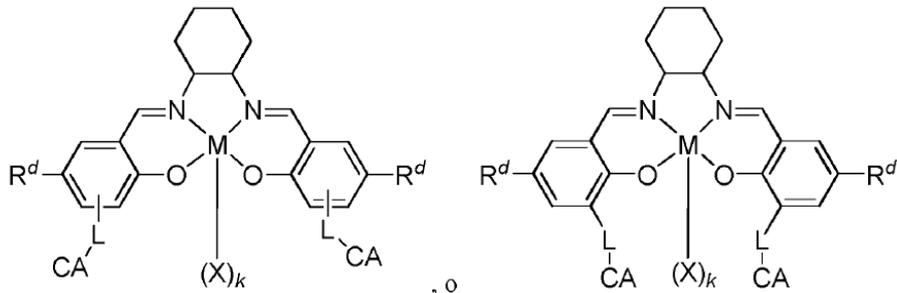
**II-cc**

**II-dd**



**II-ee**

**II-ff**

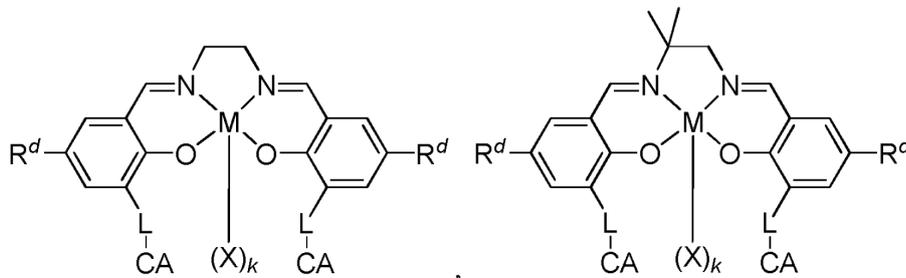


**II-gg**

**II-hh**

en donde cada uno de  $k$ ,  $m$ ,  $q$ ,  $L$ ,  $CA$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $M$  y  $X$  son tal como se definió anteriormente y se describe en las clases y subclases de la presente memoria, tanto individualmente como en combinación.

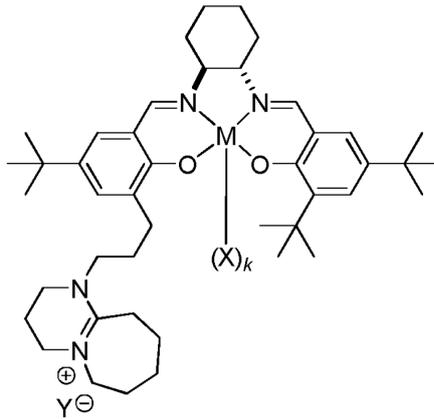
- 5 En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de la fórmula II-ii, II-jj, II-kk, II-ll o II-mm:



**II-ii**

**II-jj**

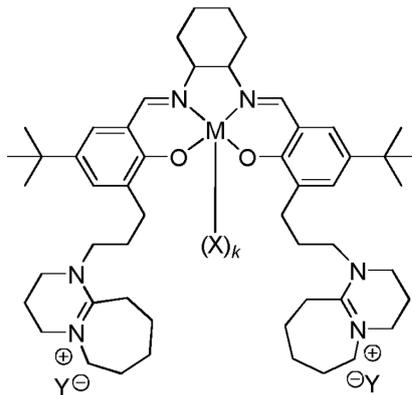




**III-a**

5 en donde cada uno de  $k$ ,  $M$ ,  $X$  e  $Y$  son tal como se definió anteriormente y se describe en las clases y subclases de la presente memoria, tanto individualmente como en combinación. En ciertas realizaciones, los complejos de la fórmula III-a son racémicos. En ciertas realizaciones, los complejos de la fórmula III-a no son racémicos (es decir, el complejo está enantioenriquecido o es enantiopuro).

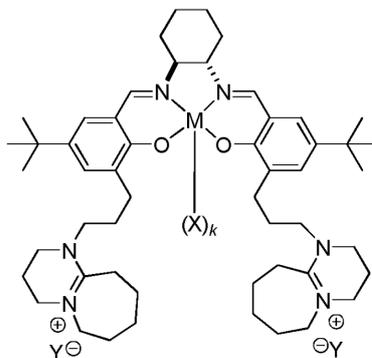
En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un complejo de metalosalenato de la fórmula IV:



**IV**

en donde cada uno de  $k$ ,  $M$ ,  $X$  e  $Y$  son tal como se definió anteriormente y se describe en las clases y subclases de la presente memoria, tanto individualmente como en combinación.

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



**IV-a**

en donde cada uno de  $k$ ,  $M$ ,  $X$  e  $Y$  son tal como se definió anteriormente y se describe en las clases y subclases de la presente memoria, tanto individualmente como en combinación. En ciertas realizaciones, los complejos de la fórmula IV-a son racémicos. En ciertas realizaciones, los complejos de la fórmula IV-a no son racémicos (es decir, el complejo está enantioenriquecido o es enantiopuro).

- 5 En ciertas realizaciones, un átomo de metal,  $M$ , se selecciona de entre los grupos 3-13, inclusive, de la tabla periódica. En ciertas realizaciones,  $M$  es un metal de transición seleccionado de entre los grupos 5-12, inclusive, de la tabla periódica. En algunas realizaciones,  $M$  es un metal de transición seleccionado de entre los grupos 4-11, inclusive, de la tabla periódica. En ciertas realizaciones,  $M$  es un metal de transición seleccionado de entre los grupos 5-10, inclusive, de la tabla periódica. En ciertas realizaciones,  $M$  es un metal de transición seleccionado de entre los grupos 7-9, inclusive, de la tabla periódica. En algunas realizaciones,  $M$  se selecciona de entre el grupo que consiste en Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al y Ni. En algunas realizaciones,  $M$  es un átomo de metal seleccionado de entre el 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.

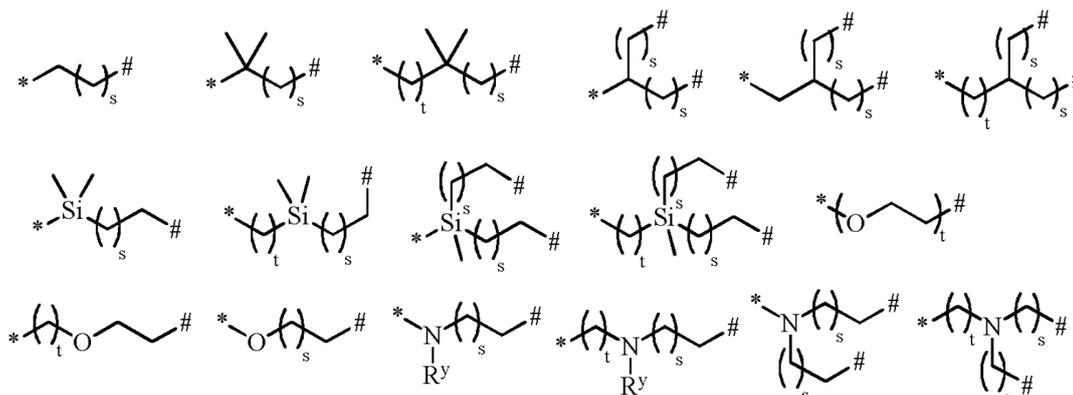
En algunas realizaciones, un caso de  $R^d$  es un grupo -L-CA, y cualquiera de otros grupos de  $R^d$  son grupos alifáticos  $C_{1-20}$  opcionalmente sustituidos o un grupo fenilo opcionalmente sustituido.

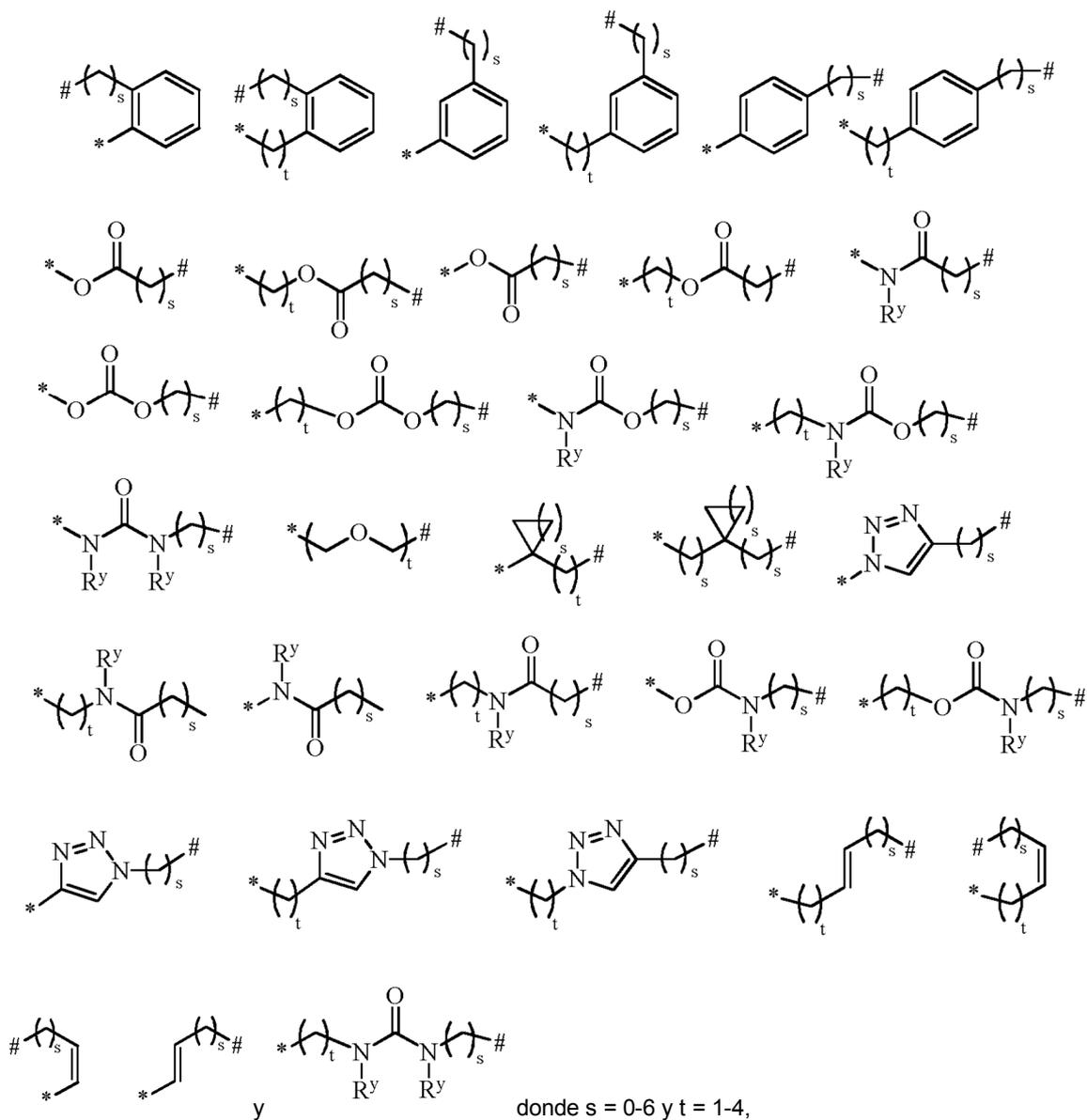
- 20 En algunas realizaciones, dos casos de  $R^d$  son un grupo -L-CA, y cualquiera de otros grupos de  $R^d$  son grupos alifáticos  $C_{1-20}$  opcionalmente sustituidos o un grupo fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, los dos grupos -L-CA se añaden al mismo anillo arilo de salicilaldehído. En ciertas realizaciones, los dos grupos -L-CA se añaden a anillos arilo de salicilaldehído diferentes. En ciertas realizaciones, los dos grupos -L-CA se añaden a anillos arilo de salicilaldehído diferentes, de modo que el complejo resultante es C2-asimétrico. En algunas realizaciones, donde un complejo metálico tiene múltiples grupos -L-CA, cada grupo -L-CA es igual. En algunas realizaciones, donde un complejo metálico tiene múltiples grupos -L-CA, al menos un grupo -L-CA es diferente a los otros grupos -L-CA.

- En ciertas realizaciones, -L- es independientemente una cadena de hidrocarburos  $C_{1-12}$  bivalente opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en donde una, dos o tres unidades de metileno de L se reemplazan opcional e independientemente por -Cy-, -CR<sub>2</sub>-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR<sub>2</sub>-, -S-, -SO- o -SO<sub>2</sub>-. En ciertas realizaciones, -L- es una cadena de hidrocarburos  $C_{1-6}$  bivalente opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en donde una, dos o tres unidades de metileno de L se reemplazan opcional e independientemente por -Cy-, -CR<sub>2</sub>-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR<sub>2</sub>-, -S-, -SO- o -SO<sub>2</sub>-. En algunas realizaciones, -L- es una cadena de hidrocarburos  $C_{1-6}$  bivalente opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en donde una o dos unidades de metileno de L se reemplazan opcional e independientemente por -NR-, -O- o -C(O)-.

- En algunas realizaciones, -L- es una cadena de hidrocarburos  $C_{1-12}$  bivalente, lineal o ramificada, saturada o insaturada. En algunas realizaciones, -L- es una cadena de hidrocarburos  $C_{1-6}$  bivalente, lineal o ramificada, saturada o insaturada. En algunas realizaciones, -L- es -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-. En algunas realizaciones, -L- es -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-. En algunas realizaciones, -L- es -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-. En algunas realizaciones, -L- es -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-. En algunas realizaciones, -L- es -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-. En algunas realizaciones, -L- es -(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-.

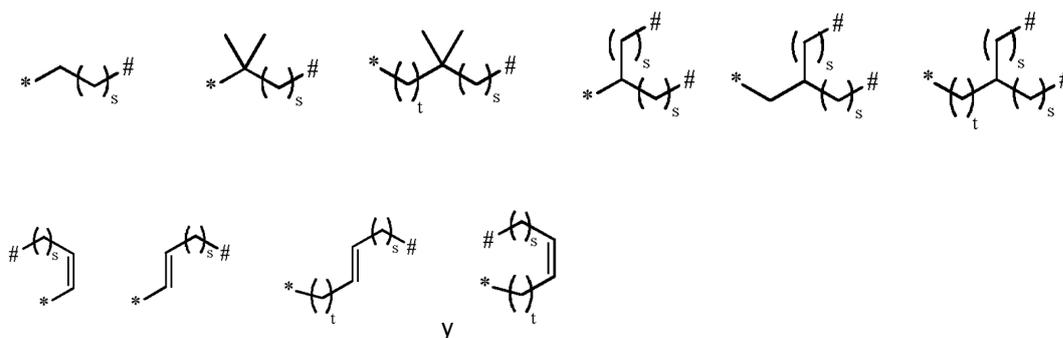
En algunas realizaciones, -L- se selecciona de entre el grupo que consiste en:





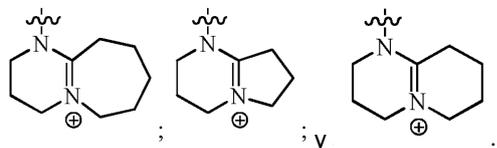
5 donde \* representa el sitio de fijación al ligando salen, cada # representa un sitio de fijación al grupo aminidico y  $R^y$  es -H o un radical opcionalmente sustituido seleccionado de entre el grupo que consiste en alifático  $C_{1-6}$ , heterocíclico de entre 3 a 7 miembros, fenilo y arilo de entre 8 a 10 miembros. En ciertas realizaciones,  $R^y$  es distinto de -H.

En algunas realizaciones, -L- se selecciona de entre el grupo que consiste en:

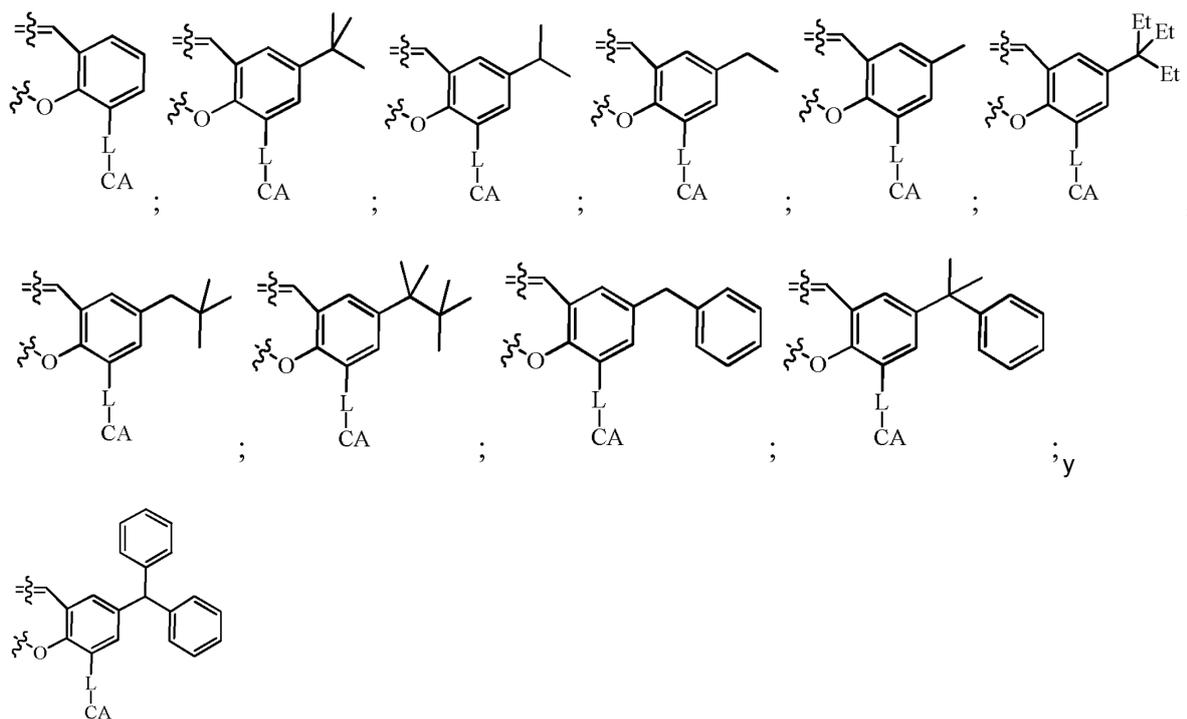


en donde s, t, \* y # son cada uno tal como se definió anteriormente.

En ciertas realizaciones, -CA se selecciona de entre el grupo que consiste en:



5 En ciertas realizaciones, la porción de ligando de los complejos de metalosalenato proporcionados contiene una estructura seleccionada de entre el grupo que consiste en:



10 en donde -L-CA es tal como se definió anteriormente y se describe en las clases y subclases de la presente memoria.

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

15 En algunas realizaciones, X e Y son independientemente un contraión adecuado. Los contraiones adecuados para los complejos metálicos de este tipo 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, un anión adecuado se selecciona de entre el grupo que consiste en haluro, un ion inorgánico complejo (por ejemplo, perchlorato), boratos, sulfonatos, sulfatos, fosfatos, fenolatos, carbonatos y carboxilatos. En algunas realizaciones, X e Y son independientemente haluro, hidróxido, caboxilato, sulfato, fosfato, -OR<sup>x</sup>, -O(C=O)R<sup>x</sup>, -NC, -CN, -NO<sub>3</sub>, -N<sub>3</sub>, -O(SO<sub>2</sub>)R<sup>x</sup> y -OP(R<sup>x</sup>)<sub>3</sub>, en donde cada R<sup>x</sup> se selecciona, independientemente, de entre hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

20 Se apreciará que, en algunos casos, un complejo de metalosalenato comprende inicialmente tanto un contraión X como Y, pero el contraión Y se desplaza luego por un contraión X bidentado o un segundo ligando X monodentado, manteniendo así el equilibrio de carga correcto en el complejo de metalosalenato.

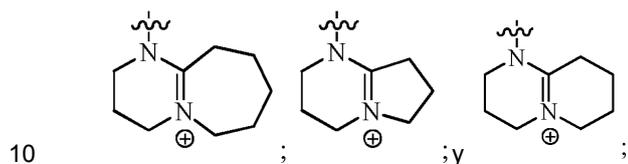
25 En algunas realizaciones, *k* es 2 y X comprende dos restos monodentados. En algunas realizaciones, *k* es 2 y X comprende un único resto bidentado. En algunas realizaciones, *k* es 2, Y está ausente y X comprende un único resto bidentado. En algunas realizaciones, Y está ausente. En algunas realizaciones, X es carbonato.

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

En algunas realizaciones, Y se selecciona de entre el grupo que consiste en haluro, hidróxido, carboxilato, sulfato, fosfato, nitrato, sulfonato de alquilo y sulfonato de arilo.

- 5 En algunas realizaciones, X e Y son independientemente fosfato de hidrógeno, 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.

En algunas realizaciones, M es cobalto, -L- es una cadena de hidrocarburos C<sub>1-6</sub> bivalente, -CA se selecciona de entre el grupo que consiste en:



en donde X es carbonato y k es 1.

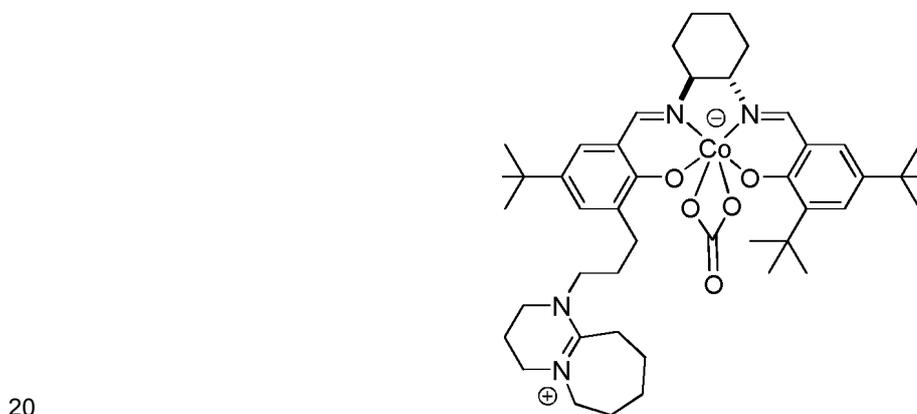
En algunas realizaciones de los compuestos de la fórmula III-a:

M es un átomo de metal;

k es de 0-2; y

- 15 X e Y son cada uno independientemente un contraión adecuado, en donde, cuando k es 1, X comprende un resto monodentado; o X e Y se toman conjuntamente para comprender un dianión adecuado.

En ciertas realizaciones, donde X e Y se toman conjuntamente para formar un dianión y M es cobalto, una carga negativa formal se puede colocar en el átomo de cobalto. Un ejemplo de un caso de este tipo es un complejo de metalosalenato proporcionado que tiene la estructura:



- 25 Los complejos metálicos proporcionados permiten la polimerización de epóxidos y dióxido de carbono mientras evitan o disminuyen la unión covalente del complejo metálico al polímero. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un método que comprende la etapa de poner en contacto un epóxido o mezcla de epóxidos y dióxido de carbono con un complejo de metalosalenato proporcionado para formar una composición polimérica de policarbonato, en donde la composición polimérica de policarbonato está sustancialmente libre de complejos de metalosalenato unidos de manera covalente o cualquier porción de los mismos.

En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un método que comprende las etapas de:

- 30 i. poner en contacto un epóxido y dióxido de carbono con un complejo de metalosalenato para formar una composición polimérica de policarbonato; y  
ii. realizar cromatografía, filtración o precipitación para obtener una composición polimérica de carbonato aislada.

En algunas realizaciones, una composición polimérica de policarbonato aislada es pura. En algunas realizaciones,

una composición polimérica de policarbonato aislada es un 80 %, 85 %, 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % pura. En algunas realizaciones, una composición polimérica de policarbonato aislada está sustancialmente libre del complejo de metalosalenato o de cualquier porción del mismo.

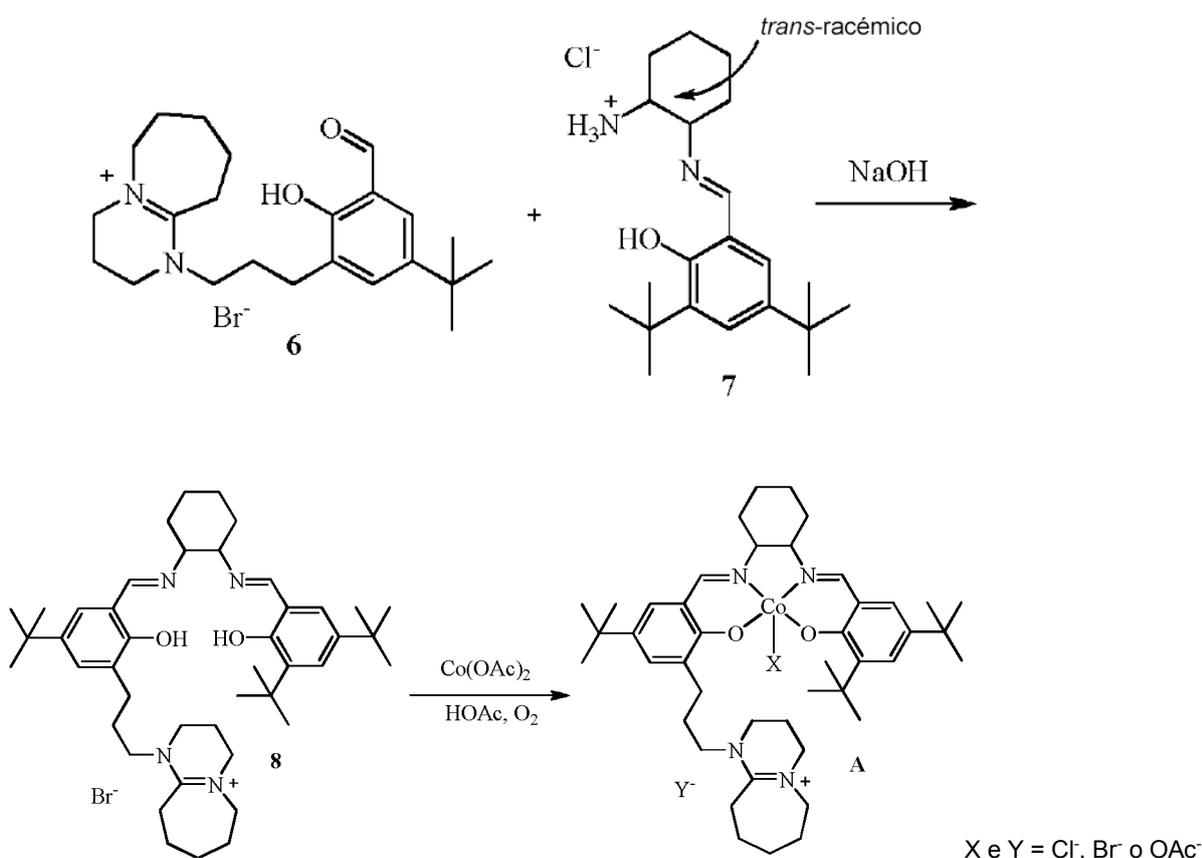
En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un método que comprende las etapas de:

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

### Ejemplificación

#### Ejemplo 1

- 10 Este ejemplo describe la síntesis del catalizador A.

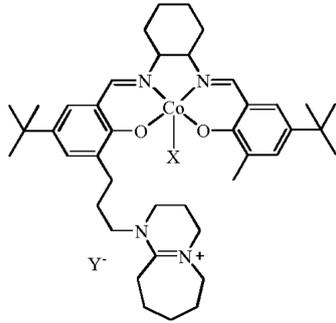


- 15 Una disolución etanólica al 10 % en peso de aldehído 6 (el 6 se hace según el Ejemplo 9 de la publicación internacional WO 2012/040454, que sustituye 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno con 1,8-
- 20 diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU)), se pone en contacto con una cantidad equimolar de 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 proporcionar 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.

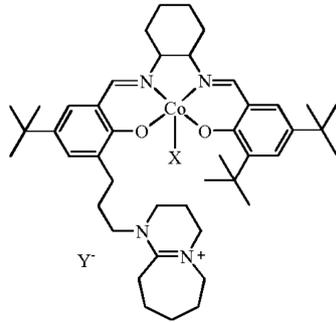
#### Ejemplo 2

- 25 Este ejemplo describe la síntesis de catalizadores adicionales de la presente invención que tienen patrones de sustitución alternos en los anillos de arilo de los ligandos salci. Los compuestos 2a a 2n se sintetizan según las condiciones del Ejemplo 1, excepto que se emplean sales de amonio con patrones de sustitución alternos en el anillo de arilo en lugar del análogo 7 del 2,4-di-t-butilo usado en el Ejemplo 1. Los compuestos 2o a 2q se sintetizan según las condiciones del Ejemplo 1, excepto que 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno se sustituye con 1,5-

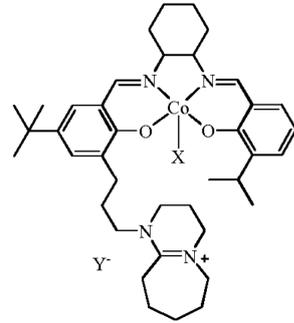
diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno. Las sales de amonio requeridas se obtienen al condensar monohidrocloreto de trans-1,2 ciclohexanodiamina racémico con análogos de salicaldehído que tienen los sustituyentes deseados en las posiciones 2 y/o 4. En cada ejemplo, el catalizador se aísla como su sal de carbonato (es decir, X e Y se toman conjuntamente para ser  $\text{CO}_3^{2-}$ ).



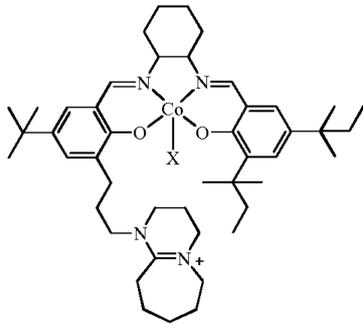
2a,



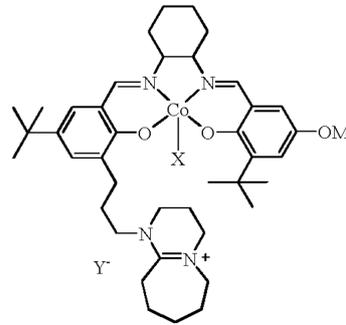
2b,



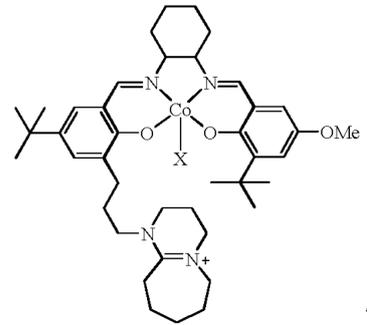
2c,



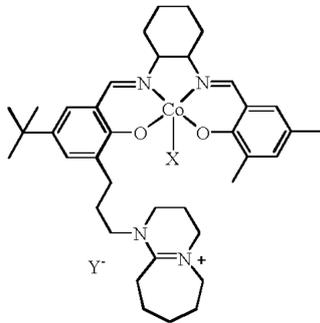
2d,



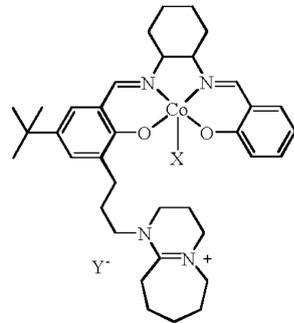
2e,



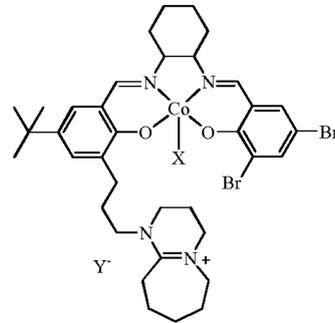
2f,



2g,

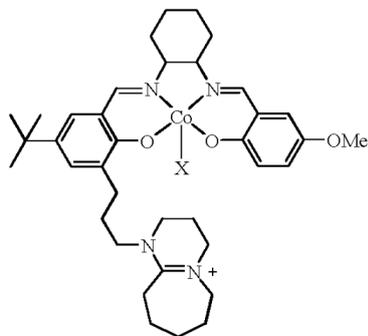


2h,

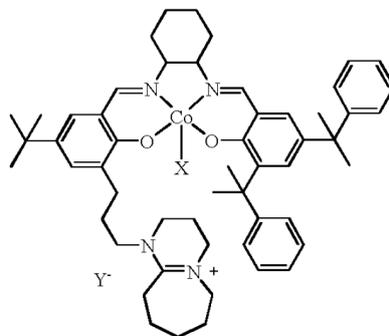


2i,

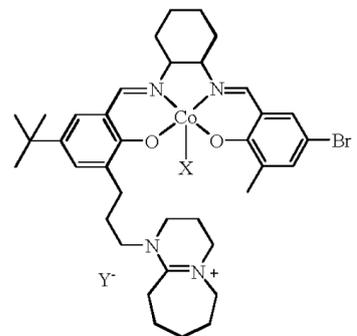
5



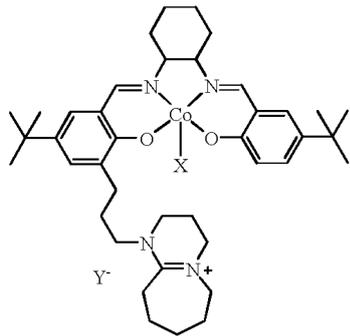
2j,



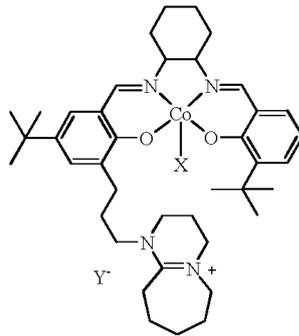
2k,



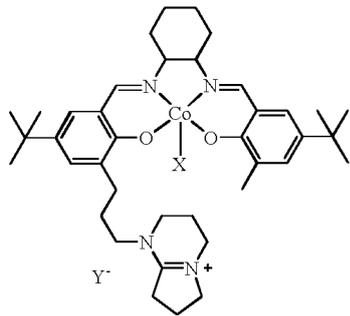
2l,



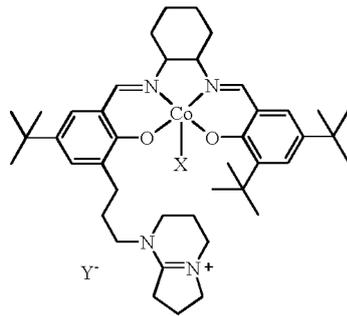
2m,



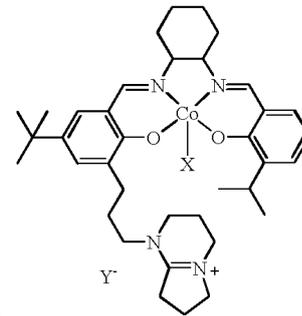
2n,



2o,



2p,

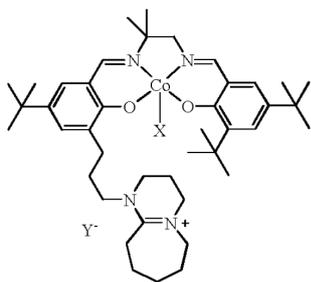


2q.

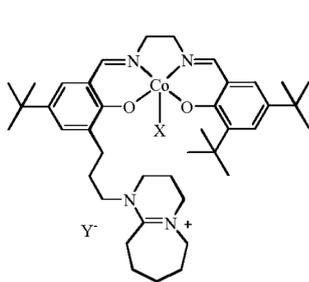
Ejemplo 3

Este ejemplo describe la síntesis de catalizadores de la presente invención que tienen grupos puente alternos entre los átomos de nitrógeno de imina de los ligandos salen. Los catalizadores 3a y 3d a 3f se producen según el método del Ejemplo 1, excepto que el ligando requerido se hace por medio de adición secuencial del salicialdehído y aldehído 6 apropiados a isobutileno diamina en presencia de tamices moleculares de 3-angstrom.

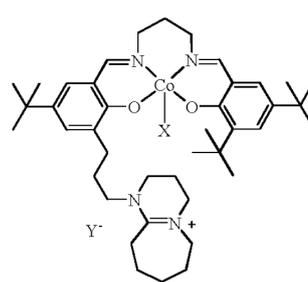
Los catalizadores 4b y 4c se producen según el método del Ejemplo 1, al condensar el aldehído 6 con las sales de hidrocloreuro apropiadas análogas a la sal 7 derivada de 1,2-ciclohexanodiamina usada en el Ejemplo 1. Las sales de hidrocloreuro requeridas se producen en una etapa separada por medio de adición secuencial de un equivalente de HCl y un equivalente de 2,4-di-tert-butil salicialdehído a etilendiamina (3b) o 1,3-diaminopropano (3c).



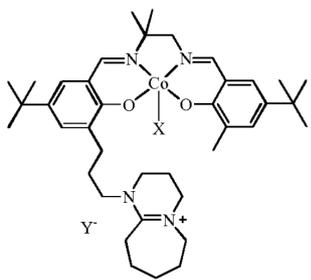
3a,



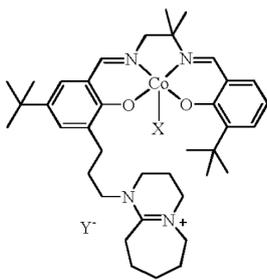
3b,



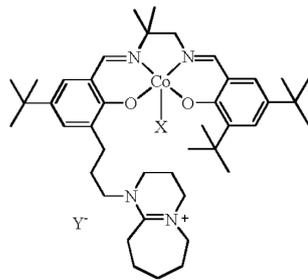
3c,



3d,



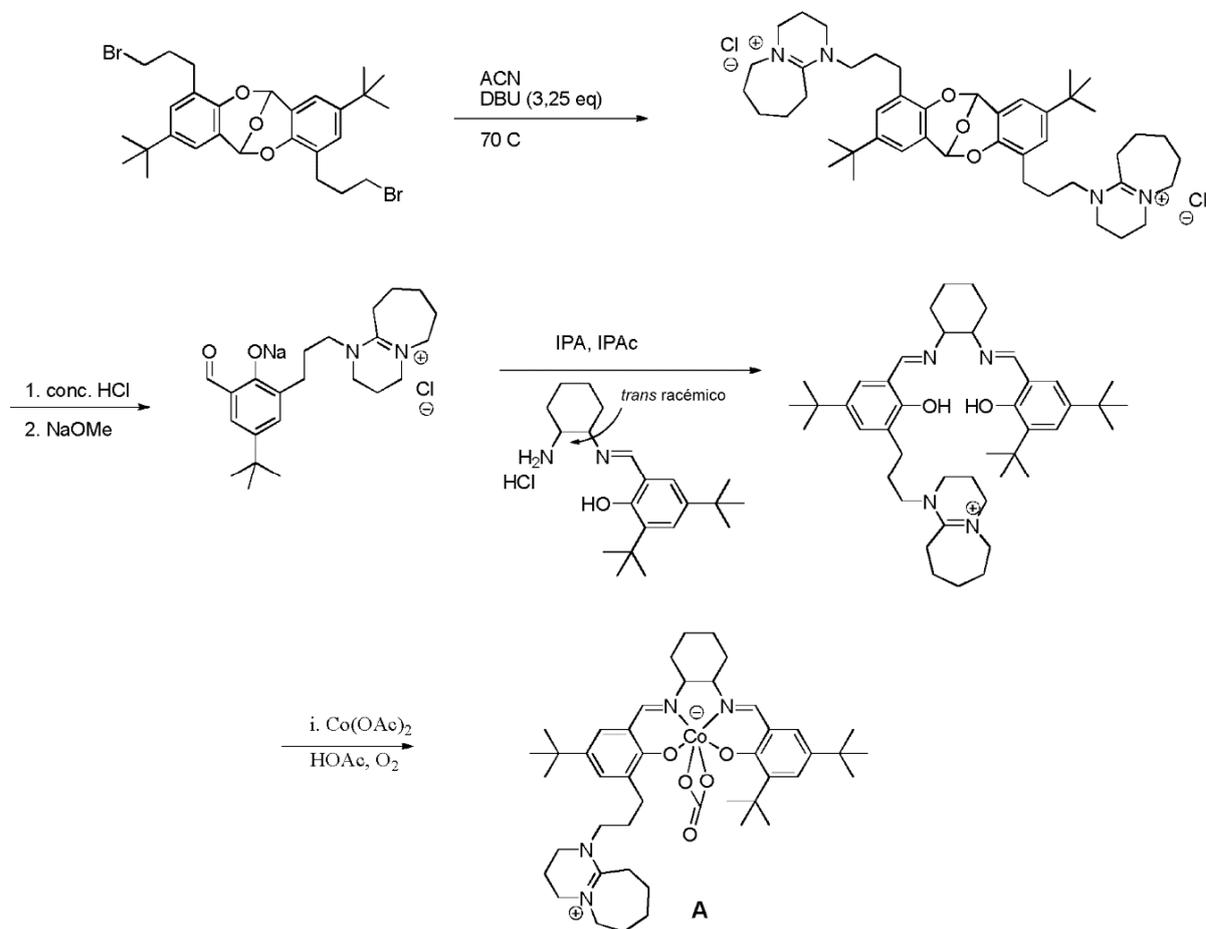
3e,



3f.

Ejemplo 4

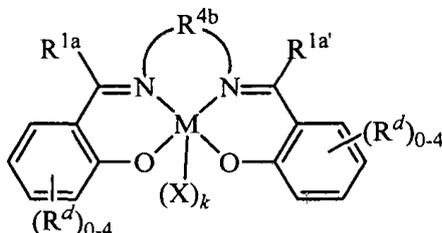
En el siguiente esquema, se representa una síntesis alternativa del Catalizador A.



Otras realizaciones

## REIVINDICACIONES

1. Un complejo de metalosalenato que comprende un grupo amidinio bicíclico catiónico, en donde el grupo amidinio bicíclico catiónico no tiene aminas libres, en donde el complejo de metalosalenato es el de la fórmula I:



I

5 en donde,

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

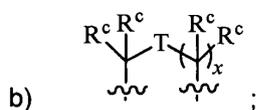
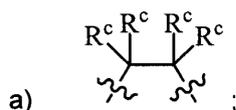
cada  $R^d$  es independientemente un grupo -L-CA, halógeno, -OR, -NR<sub>2</sub>, -SR, -CN, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>R, -SOR, -SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>, -CNO, -CO<sub>2</sub>R, -CON(R)<sub>2</sub>, -OC(O)NR<sub>2</sub>, -OC(O)OR, -NRSO<sub>2</sub>R, -NCO, -N<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub>; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado de entre el grupo que consiste en alifático  $C_{1-20}$ ; heteroalifático  $C_{1-20}$ ; fenilo; un carbociclo monocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo policíclico de entre 7 a 14 miembros saturado, parcialmente saturado o aromático; un anillo de heteroarilo monocíclico de entre 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; o un heterociclo policíclico de entre 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo de heteroarilo bicíclico de entre 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; donde dos o más grupos  $R^d$  se pueden tomar conjuntamente con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos, en donde al menos un caso de  $R^d$  es un grupo -L-CA;

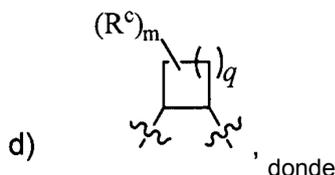
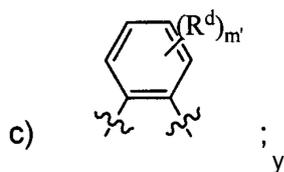
25 cada -L- es independientemente un enlace covalente o una cadena de hidrocarburos  $C_{1-12}$  bivalente opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en donde una o más unidades de metileno de -L- se reemplazan opcional e independientemente por -Cy-, -CR<sub>2</sub>-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR<sub>2</sub>-, -S-, -SO- o -SO<sub>2</sub>-;

cada -CA es independientemente un grupo amidinio bicíclico catiónico que no tiene aminas libres;

30 cada Cy es independientemente un anillo bivalente opcionalmente sustituido seleccionado de entre fenileno, un carbocicileno de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado, un heterocicileno monocíclico de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-2 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre, o un heteroarileno de 5-6 miembros que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno u oxígeno;

35  $R^{4b}$  se selecciona de entre el grupo que consiste en:





R<sup>c</sup>, en cada caso, es independientemente hidrógeno, halógeno, -OR, -NR<sub>2</sub>, -SR, -CN, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>R, -SOR, -SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>, -CNO, -CO<sub>2</sub>R, -CON(R)<sub>2</sub>, -OC(O)NR<sub>2</sub>, -OC(O)OR, -NRSO<sub>2</sub>R, -NCO, -N<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub>; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado de entre el grupo que consiste en alifático C<sub>1-20</sub>; heteroalifático C<sub>1-20</sub>; fenilo; un carbociclo monocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado, un carbociclo procíclico de entre 7 a 14 miembros saturado, parcialmente saturado o aromático; un anillo de heteroarilo monocíclico de entre 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de entre 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo de heteroarilo bicíclico de entre 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; donde dos o más grupos R<sup>c</sup> se pueden tomar conjuntamente con los átomos de carbono a los que se fijan y cualquier átomo intermedio para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos;

R, en cada caso, es independientemente hidrógeno, un radical opcionalmente sustituido seleccionado de entre el grupo que consiste en acilo; alifático C<sub>1-20</sub>; heteroalifático C<sub>1-20</sub>; carbamoilo; arilalquilo; fenilo, un carbociclo monocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado; un carbociclo policíclico de entre 7 a 14 miembros saturado, parcialmente saturado o aromático; un anillo de heteroarilo monocíclico de entre 5 a 6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un anillo heterocíclico de entre 3 a 8 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; un heterociclo policíclico de entre 6 a 12 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre; o un anillo de heteroarilo bicíclico de entre 8 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de entre 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 conjuntamente opcionalmente para formar un anillo de entre 3 a 7 miembros opcionalmente sustituido;

T es un conector divalente seleccionado de entre el grupo que consiste en: -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)NR-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SiR<sub>2</sub>-, -C(=S)-, -C(=NR)- o -N=N-; un poliéter; un carbociclo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido; y un heterociclo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> sustituido o no sustituido;

M es un átomo de metal;

cada X se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en -OR<sup>x</sup>, -O(C=O)R<sup>x</sup>, -O(C=O)OR<sup>x</sup>, -O(C=O)N(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>, -NC, -CN, -NO<sub>3</sub>, halógeno, -N<sub>3</sub>, -O(SO<sub>2</sub>)R<sup>x</sup> y -OPR<sup>x</sup><sub>3</sub>, en donde cada R<sup>x</sup> se selecciona, independientemente, de entre hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido;

k es de entre 0 a 2, inclusive;

m es de entre 0 a 6, inclusive;

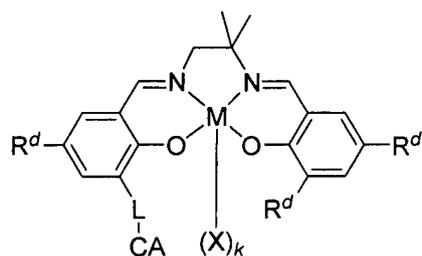
m' es de entre 0 a 4, inclusive;

q es de entre 0 a 4, inclusive; y

x es de entre 0 a 2, inclusive.







**II-mm**

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

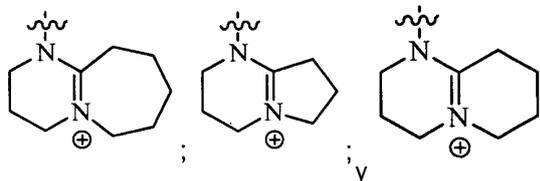
4. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde M se selecciona de entre el grupo que consiste en Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al y Ni, preferiblemente:

5 en donde un caso de  $R^d$  es un grupo -L-CA, y cualquiera de otros grupos de  $R^d$  son un grupo alifático  $C_{1-20}$  opcionalmente sustituido o un grupo fenilo opcionalmente sustituido.

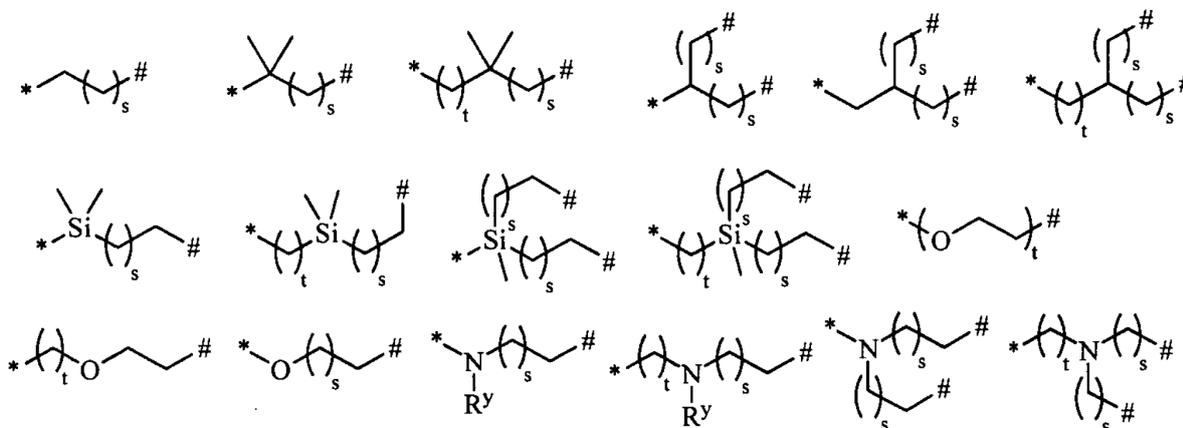
5. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde -L- es una cadena de hidrocarburos  $C_{1-6}$  bivalente opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en donde una, dos o tres unidades de metileno de L se reemplazan opcional e independientemente por -Cy-,  $-CR_2$ -, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR<sub>2</sub>-, -S-, SO- o -SO<sub>2</sub>-, preferiblemente:

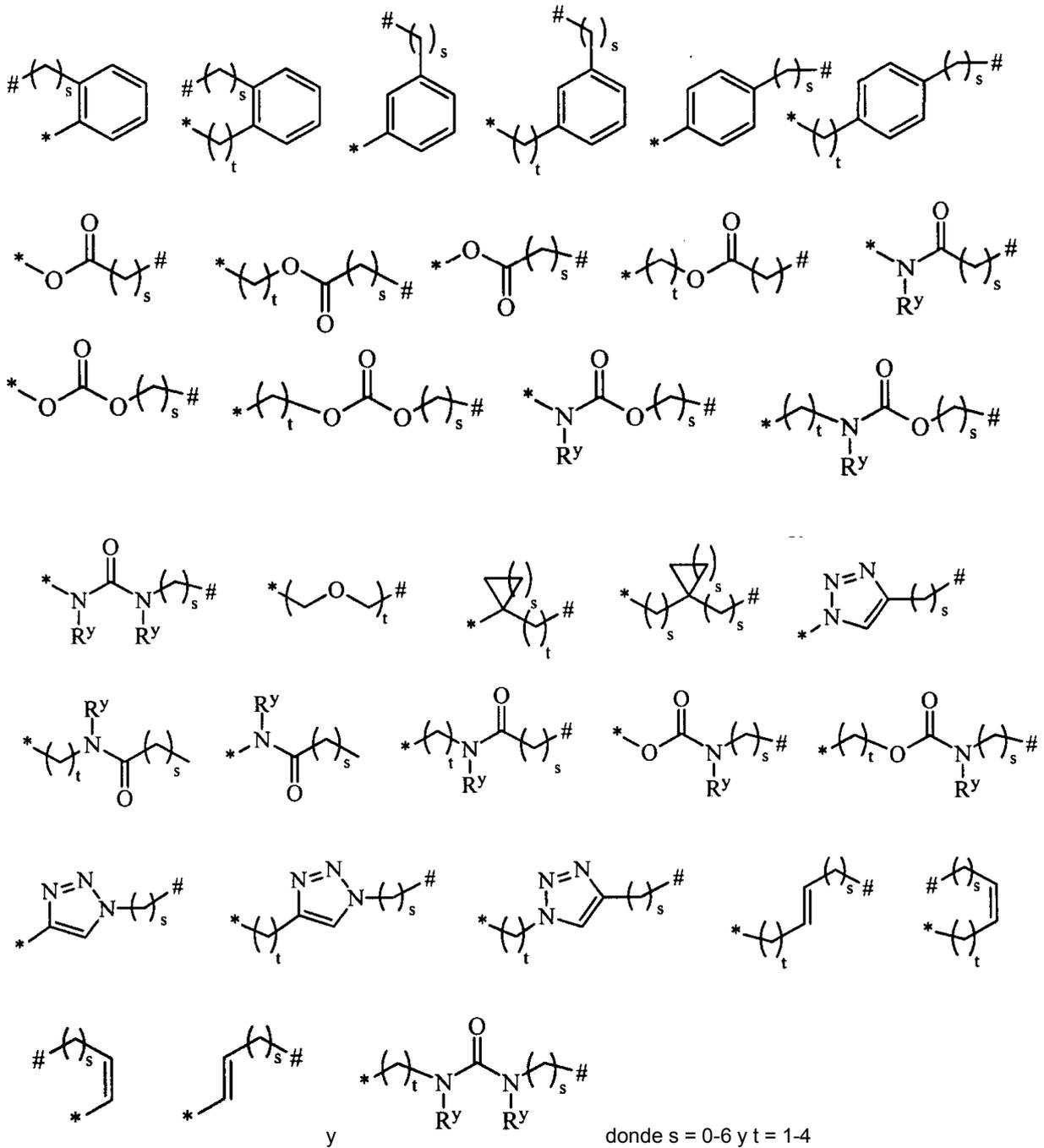
en donde (i) -L- es una cadena de hidrocarburos  $C_{1-6}$  bivalente opcionalmente sustituida, saturada o insaturada, lineal o ramificada, en donde una o dos unidades de metileno de L se reemplazan opcional e independientemente por -NR-, -O- o -C(O)-, más preferiblemente, en donde -L- es  $-(CH_2)_{1-6}$ - o

15 en donde (ii) CA se selecciona de entre el grupo que consiste en:



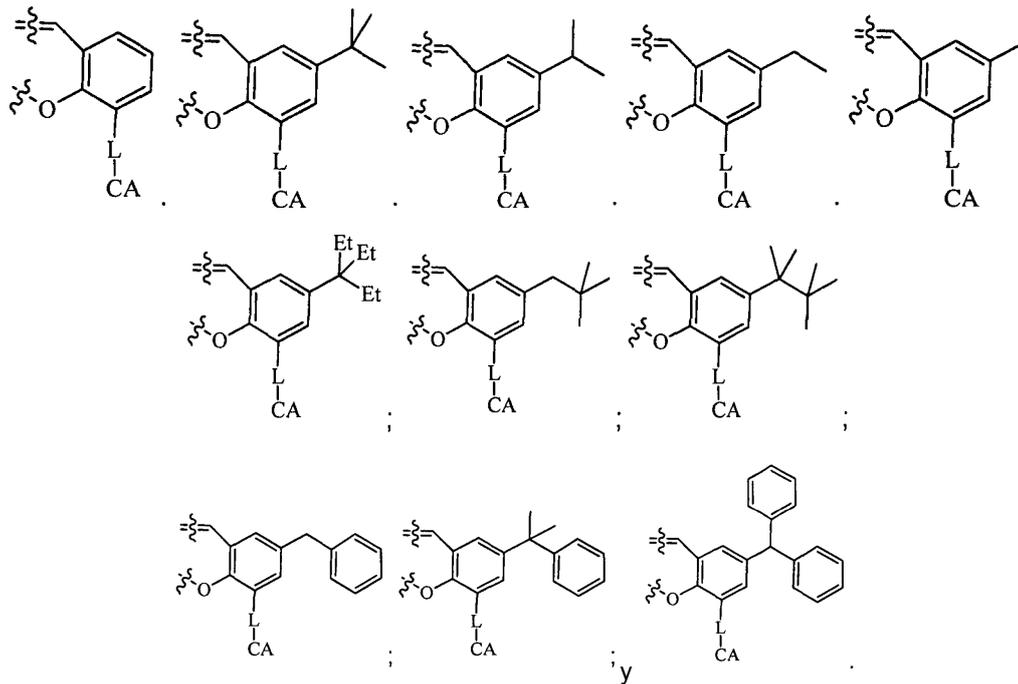
6. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde -L- se selecciona de entre el grupo que consiste en:



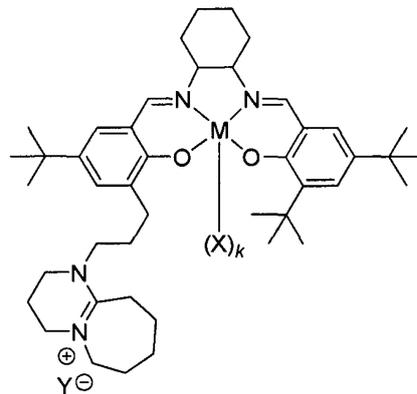


donde \* representa el sitio de fijación al ligando salen, cada # representa un sitio de fijación al grupo amidinio y  $R^y$  es -H o un radical opcionalmente sustituido seleccionado de entre el grupo que consiste en alifático  $C_{1-6}$ , heterocíclico de entre 3 a 7 miembros, fenilo y arilo de entre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

10 7. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la porción de ligando del complejo metálico comprende una subestructura seleccionada de entre el grupo que consiste en:



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



III

5

en donde:

Y, cuando está presente, es un contraión adecuado;

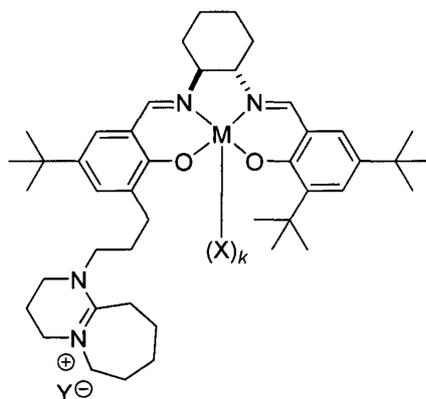
en donde, cuando  $k$  es 2, Y está ausente y X comprende dos restos monodentados o un único resto bidentado,

y, cuando  $k$  es 1, X comprende un resto monodentado;

10

o X e Y se toman conjuntamente para comprender un dianión adecuado.

9. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 8, en donde (i) el complejo metálico es el de la fórmula III-a:



III-a

'o

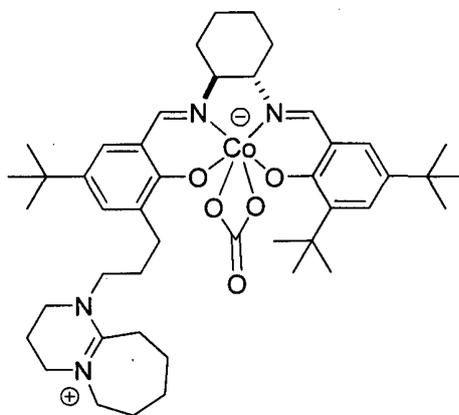
en donde (ii) Y se selecciona de entre el grupo que consiste en haluro, hidróxido, carboxilato, sulfato, fosfato, nitrato, sulfonato de alquilo y sulfonato de arilo, preferiblemente, en donde Y es cloro, bromo o yodo, más preferiblemente, en donde Y es cloro.

5 10. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 o la reivindicación 8, en donde k es 1 o:

en donde k es 2, preferiblemente, en donde X es carbonato o:

en donde M es cobalto.

11. El complejo de metalosalenato de la reivindicación 8 que tiene la estructura:



10 12. Un método que comprende la etapa de poner en contacto un epóxido y dióxido de carbono con un complejo de metalosalenato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para formar una composición polimérica de policarbonato, en donde la composición polimérica de policarbonato está sustancialmente libre de complejos metálicos unidos de manera covalente o de cualquier porción de los mismos.

13. Un método que comprende las etapas:

15 i. poner en contacto un epóxido y dióxido de carbono con un complejo metálico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para formar una composición polimérica de policarbonato; y

ii. realizar cromatografía, filtración o precipitación para obtener una composición polimérica de carbonato aislada, preferiblemente:

en donde la composición polimérica de policarbonato aislada es pura o:

20 en donde la composición polimérica de policarbonato aislada está sustancialmente libre del complejo metálico o de cualquier porción del mismo.

14. Un método que comprende las etapas:

- i. poner en contacto un epóxido y dióxido de carbono con un complejo metálico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para formar una composición polimérica de policarbonato; y
- ii. realizar cromatografía para obtener un complejo metálico intacto sustancialmente aislado.