



등록특허 10-2159100



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월23일  
(11) 등록번호 10-2159100  
(24) 등록일자 2020년09월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 64/34* (2006.01) *C08G 18/44* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7036214  
(22) 출원일자(국제) 2013년05월24일  
    심사청구일자 2018년05월24일  
(85) 번역문제출일자 2014년12월23일  
(65) 공개번호 10-2015-0003414  
(43) 공개일자 2015년01월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/042712  
(87) 국제공개번호 WO 2013/177546  
    국제공개일자 2013년11월28일  
(30) 우선권주장  
    61/651,254 2012년05월24일 미국(US)

## (56) 선행기술조사문헌

US20110218127 A1\*

JP2012502143 A

JP2008081518 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 김동원

## (54) 발명의 명칭 폴리카보네이트 폴리올 조성물 및 방법

## (57) 요약

일 측면에서, 본 개시내용은 하기를 포함하는,  $\text{CO}_2$ 와 에폭사이드의 공중합을 위한 중합 시스템을 포함한다: 1) 영구적 리간드 세트 및 중합 개시제인 적어도 하나의 리간드를 갖는 금속 배위 화합물을 포함하는 촉매, 및 2) 에폭사이드와  $\text{CO}_2$ 의 공중합을 개시할 수 있는 1개 이상의 부위를 갖는 사슬 이동제로서, 1개 이상의 차폐된 하이드록실 그룹을 함유하는 사슬 이동제. 제 2 측면에서, 본 개시내용은 본 발명의 중합 시스템을 사용하여 폴리카보네이트 폴리올을 합성하는 방법을 포함한다. 제3 측면에서, 본 개시내용은 폴리카보네이트 폴리올 조성물을 포함하고, 폴리머 사슬은 높은 백분율의 -OH 말단 그룹들, 높은 백분율의 카보네이트 연결들을 가지며, 하이드록실 말단 그룹들을 갖는 실질적으로 모든 폴리카보네이트 사슬들은 포매된 사슬 이동제를 갖지 않는 것을 특징으로 한다.

## 대 표 도

A



B



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

$\text{CO}_2$ 와 에폭사이드의 공중합을 위한 중합 시스템으로서,

상기 중합 시스템은,

영구적 리간드 세트 및 중합 개시제인 적어도 하나의 리간드를 포함하는 금속 촉물, 및  
 에폭사이드와  $\text{CO}_2$ 의 공중합을 개시할 수 있는 1개 이상의 부위를 갖는 사슬 이동제

를 포함하고,

여기서, 상기 사슬 이동제는 메탄올, t-부탄올, 알릴 알코올 및 벤질 알코올로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 상기 사슬 이동제의 하이드록실 그룹은 차폐된(masked),  $\text{CO}_2$ 와 에폭사이드의 공중합을 위한 중합 시스템.

#### 청구항 2

$\text{CO}_2$ 와 에폭사이드의 공중합을 위한 중합 시스템으로서,

상기 중합 시스템은,

영구적 리간드 세트 및 중합 개시제인 적어도 하나의 리간드를 포함하는 금속 촉물, 및  
 에폭사이드와  $\text{CO}_2$ 의 공중합을 개시할 수 있는 1개 이상의 부위를 갖는 사슬 이동제

를 포함하고,

여기서, 상기 사슬 이동제는 1개 이상의 차폐된(masked) 하이드록실 그룹을 함유하고, 상기 사슬 이동제는 하이드록시산이고, 상기 하이드록시산의 모든 하이드록실 그룹은 보호되어 있는,

$\text{CO}_2$ 와 에폭사이드의 공중합을 위한 중합 시스템.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 하이드록시산은 알파-하이드록시산이거나, 또는

상기 하이드록시산은 글리콜산, DL-락트산, D-락트산, L-락트산, 시트르산 및 만델산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나, 또는

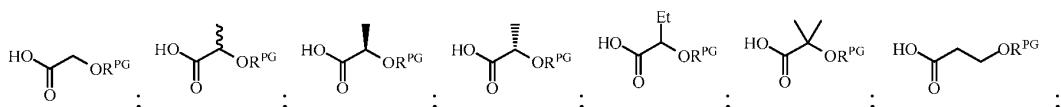
상기 하이드록시산은 베타-하이드록시산이거나, 또는

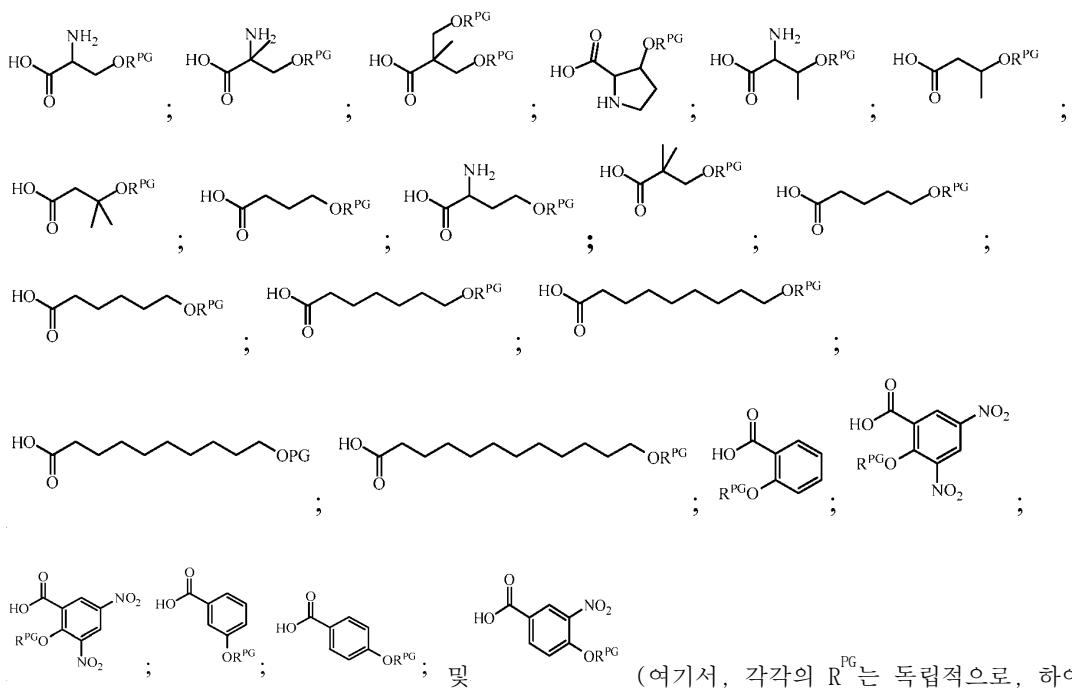
상기 하이드록시산은 3-하이드록시프로피온산, DL 3-하이드록시부티르산, D-3 하이드록시부티르산, L 3-하이드록시부티르산, DL-3-하이드록시 발레르산, D-3-하이드록시 발레르산, L-3-하이드록시 발레르산, 살리실산, 및 살리실산의 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나, 또는

상기 하이드록시산은  $\alpha$ - $\omega$  하이드록시산이거나, 또는

상기 하이드록시산은 임의로 치환된  $C_{3-20}$  지방족  $\alpha$ - $\omega$  하이드록시산 및 폴리에스테르 올리고머 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나, 또는

상기 하이드록시산은 하기:





룹이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합 시스템.

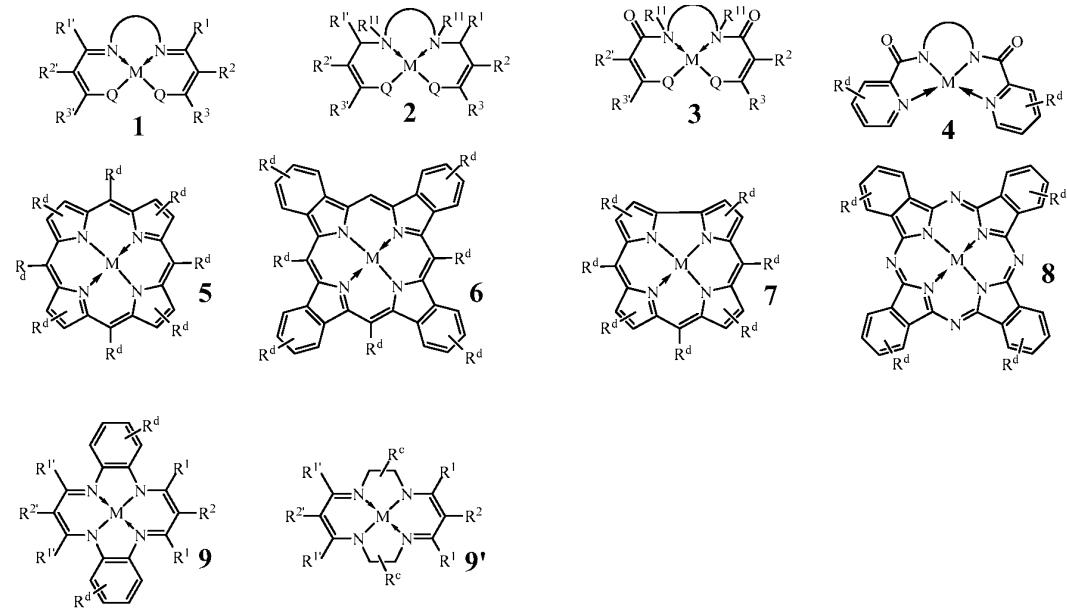
## 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 착물은 식  $L_p - M - (L_1)_n$ 를 가지며,  $L_p$ 는 영구적 리간드 세트이고,  $M$ 은 금속 원자이고,  $L_1$ 는 중합 개시체인 리간드이고,  $n$ 은 존재하는 개시 리간드의 수를 나타내는 0 내지 2 (0과 2를 포함함)의 정수이고;

여기서 M은 Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al, 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나, 또는 여기서 M은 Cr이거나, 여기서 M은 Mn이거나, 여기서 M은 Co인, 중합 시스템.

## 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 착물의  $L_p$ -M 모이어티는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화학식을 갖는, 중합시스템:



상기 화학식들에서,

$Q$ 는, 각 존재시, 독립적으로 0 또는 S이고;

$R^1$  및  $R^{1'}$ 은 -H, 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3-내지 14-원 헤테로사이클; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고;

$R^2$  및  $R^{2'}$ 은 -H; 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3-내지 14-원 헤테로사이클;  $R^{14}$ ;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고;

$R^3$  및  $R^{3'}$ 은 -H; 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3-내지 14-원 헤테로사이클, 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고;

$R^c$ 는, 각 존재시, -H; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14 원 헤테로사이클;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 2개 이상의  $R^c$  그룹은, 개재(intervening) 원자들과 함께 취해져서, 1개 이상의 임의로 치환된 고리를 형성할 수 있고, 2 개의  $R^c$  그룹이 동일한 탄소 원자에 부착될 때, 2 개의  $R^c$  그룹은, 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 취해져서, 임의로 치환된 3- 내지 8-원 스피로사이클릭 고리, 카보닐, 옥심, 하이드라존, 및 이민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 모이어티를 형성할 수 있고;

$R^d$ 는, 각 존재시, 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤테로사이클;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 2개 이상의  $R^d$  그룹은, 개재 원자들과 함께 취해져서, 1개 이상의 임의로 치환된 고리를 형성할 수 있고;

는 2 개의 질소 원자에 공유 결합에 의해 연결된 (covalently linking) 임의로 치환된 모이어티를 나타내고,

여기서  $[R^2 \text{ 및 } R^3]$ ,  $[R^2 \text{ 및 } R^3]$ ,  $[R^1 \text{ 및 } R^2]$ , 및  $[R^1 \text{ 및 } R^2]$  중 어느 것은 개체 원자들과 임의로 함께 취해져서, 1개 이상의 고리를 형성할 수 있고, 이 고리는 다시  $R^{14}$ ;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로부터 선택된 1개 이상의 그룹으로 치환될 수 있고; 여기서

$R^{14}$ 는, 각 존재시,  $\sim\sim(Z)p$  그룹; 할로겐; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤테로사이클;  $-OR^{10}$ ;  $-OC(O)R^{13}$ ;  $-OC(O)OR^{13}$ ;  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-CN$ ;  $-CNO$ ;  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ;  $-C(O)R^{13}$ ;  $-C(O)OR^{13}$ ;  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-NR^{11}R^{12}$ ;  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ;  $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ;  $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ;  $-N^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ;  $-P^+(R^{11})_3X^-$ ;  $-P(R^{11})_3N^+=P(R^{11})_3X^-$ ;  $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ;  $-NCO$ ;  $-N_3$ ;  $-NO_2$ ;  $-S(O)_xR^{13}$ ; 및  $-SO_2NR^{11}R^{12}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{20}$ 은, 각 존재시,  $\overbrace{\cdots}^{\sim\sim}(Z)_p$  그룹; 할로겐;  $-OR^{10}$ ;  $-OC(O)R^{13}$ ;  $-OC(O)OR^{13}$ ;  $-N^+(R^{11})_3^-$ ;  $-P^+(R^{11})_3^-$ ;  $-P(R^{11})_3=N^+P(R^{11})_3X^-$ ;  $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ;  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-CN$ ;  $-CNO$ ;  $-C(O)R^{13}$ ;  $-C(O)OR^{13}$ ;  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$ ;  $-NR^{11}R^{12}$ ;  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ;  $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ;  $-NCO$ ;  $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ;  $-S(O)_xR^{13}$ ;  $-S(O)_2NR^{11}R^{12}$ ;  $-NO_2$ ;  $-N_3$ ; 및  $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_kR^{14}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{21}$ 은, 각 존재시,  $\overbrace{\dots}^{\sim\sim}(Z)p$  그룹;  $-(CH_2)_kR^{20}$ ;  $-(CH_2)_k-Z-(CH_2)_kR^{20}$ ;  $-C(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ;  $-(CH_2)_kC(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ;  $-(CH_2)_m-Z-(CH_2)_mC(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ;  $-(CH_2)_k-Z-R^{16}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고;

$X^-$ 는 임의의 음이온이고,

$Z$ 는  $-(CH=CH)_a-$ ;  $-(C\equiv C)_a-$ ;  $-C(O)-$ ;  $-C(=NOR^{11})-$ ;  $-C(=NNR^{11}R^{12})-$ ;  $-O-$ ;  $-OC(O)-$ ;  $-C(O)O-$ ;  $-OC(O)O-$ ;  $-N(R^{11})-$ ;  $-N(C(O)R^{13})-$ ;  $-C(O)NR^{13}-$ ;  $-N(C(O)R^{13})O-$ ;  $-NR^{13}C(O)R^{13}N-$ ;  $-S(O)_x-$ ; 폴리에테르; 및 폴리아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 링커이고,

$R^{10}$ 은, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_{1-12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤테로사이클;  $-S(O)_2R^{13}$ ;  $-Si(R^{15})_3$ ;  $-C(O)R^{13}$ ; 및 하이드록실 보호 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{11}$  및  $R^{12}$ 는, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고; 여기서 2개 이상의  $R^{11}$  또는  $R^{12}$  그룹은, 개별 원자들과 함께 임의로 취해져서, 임의로 치환된 3- 내지 10-원 고리를 형성할 수 있고,

$R^{13}$ 은, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 동일한 문자 상의 2개 이상의  $R^{13}$  그룹은, 임의로 함께 취해져서, 고리를 형성할 수 있고,

$R^{15}$ 는, 각 존재시, 임의로 치환된  $C_{1-12}$  지방족, 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{16}$ 은, 각 존재시, 임의로 치환된  $C_1-C_{12}$  지방족, 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클; 및  $-C(R^{17})_zH_{(3-z)}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{17}$ 은, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

각  $\overbrace{\cdots}^{\sim m(Z)p}$  그룹은, 공유 결합 링커(covalent linker) "  $\overbrace{\cdots}^{\sim m(Z)p}$  "를 포함하고, 상기 링커는 C, O, N, S, 및 Si로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 원자를 함유하고; "Z"는 에폭사이드  $CO_2$  공중합에서 공-촉매 활성을 갖는 활성화 관능 그룹이고,  $p$ 는, 주어진  $\overbrace{\cdots}^{\sim m(Z)p}$  그룹 상에 존재하는 개별적인 활성화 관능 그룹 Z의 수를 나타내는 1 내지 4의 정수이고,

$a$ 는 1, 2, 3, 또는 4이고,

$k$ 는 독립적으로 각 존재시, 정수 1 내지 8 (1과 8을 포함함)이고,

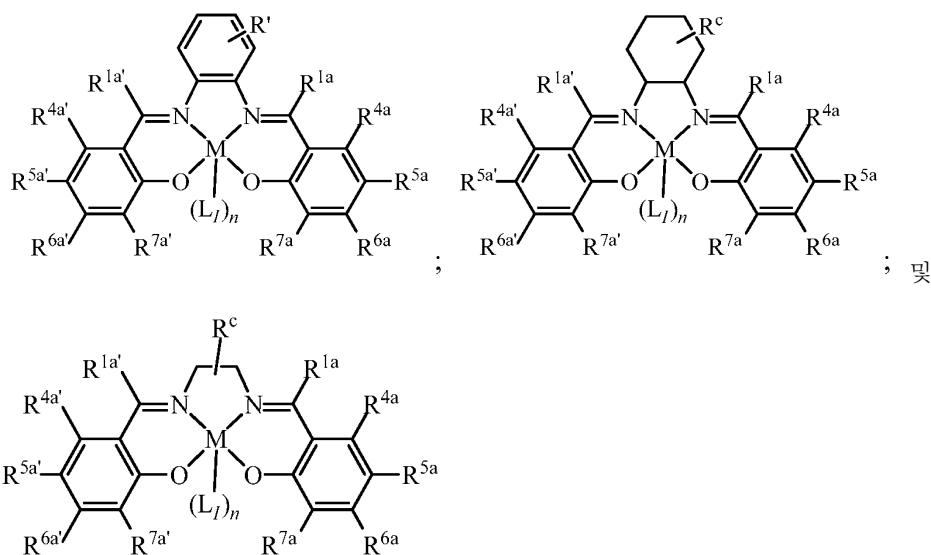
$m$ 은 0 또는 정수 1 내지 8 (1과 8을 포함함)이고,

$x$ 는 0, 1, 또는 2이고,

$z$ 는 1, 2, 또는 3이다.

## 청구항 6

제4항에 있어서,  $L_p-M-(L_1)_n$ 은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화학식을 갖는, 중합 시스템:



상기 화학식들에서,

$R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{6a}$ ,  $R^{6a'}$ ,  $R^{7a}$ , 및  $R^{7a'}$ 는 각각 독립적으로, 수소,  $\sim\sim(Z)p$  그룹, 할로겐,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-SR^{13}$ ,  $-S(O)R^{13}$ ,  $-S(O)_2R^{13}$ ,  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ,  $-OC(O)R^{13}$ ,  $-CO_2R^{13}$ ,  $-NCO$ ,  $-N_3$ ,  $-OR^{10}$ ,  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-Si(R^{13})_3$ ,  $-NR^{11}R^{12}$ ,  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ , 및  $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ; 또는 임의로 치환된 라디칼로서,  $C_{1-20}$  지방족;  $C_{1-20}$  헤테로지방족; 6-내지 10-원 아릴; 5- 내지 10-원 헤테로아릴; 및 3- 내지 7-원 헤테로사이클릭으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이고, 여기서 [ $R^{1a}$  및  $R^{4a}$ ], [ $R^{1a'}$  및  $R^{4a'}$ ] 및 임의의 2 개의 인접한  $R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{6a}$ ,  $R^{6a'}$ ,  $R^{7a}$ , 및  $R^{7a'}$  그룹은, 개재(intervening) 원자들과 함께 취해져서, 1개 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 1개 이상의 임의로 치환된 고리를 형성할 수 있고;

$R^{1a}$  및  $R^{1a'}$ 는,  $R^{4a}$  및  $R^{4a'}$ 와 함께 취해지지 않는 경우, 수소이고;

$R^c$ 는, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14 원 헤테로사이클;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 2개 이상의  $R^c$  그룹은, 개재 원자들과 함께 취해져서, 1개 이상의 임의로 치환된 고리를 형성할 수 있고, 2 개의  $R^c$  그룹이 동일한 탄소 원자에 부착될 때, 2 개의  $R^c$  그룹은, 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 취해져서, 임의로 치환된 3- 내지 8-원 스피로사이클릭 고리, 카보닐, 옥심, 하이드라존, 및 이민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 모이어티를 형성할 수 있고;

$R^{10}$ 은, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_{1-12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클;  $-S(O)_2R^{13}$ ;  $-Si(R^{15})_3$ ;  $-C(O)R^{13}$ ; 및 하이드록실 보호 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{11}$  및  $R^{12}$ 는, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고; 여기서 2개 이상의  $R^{11}$  또는  $R^{12}$  그룹은, 개재 원자들과 함께 임의로 취해져서, 임의로 치환된 3- 내지 10-원 고리를 형성할 수 있고,

$R^{13}$ 은, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 동일한 분자 상의 2

개 이상의 R<sup>13</sup> 그룹은, 임의로 함께 취해져서, 고리를 형성할 수 있고,

R<sup>14</sup>는, 각 존재시,  $\text{---}^{\text{~~~}}(Z)_p$  그룹; 할로겐; 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤테로사이클; -OR<sup>10</sup>; -OC(O)R<sup>13</sup>; -OC(O)OR<sup>13</sup>; -OC(O)NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -CN; -CNO; -C(R<sup>13</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; -C(O)R<sup>13</sup>; -C(O)OR<sup>13</sup>; -C(O)NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -NR<sup>11</sup>C(O)R<sup>13</sup>; -NR<sup>11</sup>C(O)OR<sup>13</sup>; -NR<sup>11</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>; -N<sup>+</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>X<sup>-</sup>; -P<sup>+</sup>(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>; -P(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>=N<sup>+</sup>=P(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>; -As<sup>+</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>X<sup>-</sup>; -NCO; -N<sub>3</sub>; -NO<sub>2</sub>; -S(O)<sub>x</sub>R<sup>13</sup>; 및 -SO<sub>2</sub>NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

R<sup>15</sup>는, 각 존재시, 임의로 치환된 C<sub>1-12</sub> 지방족, 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

R<sup>16</sup>은, 각 존재시, 임의로 치환된 C<sub>1-C<sub>12</sub></sub> 지방족, 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클; 및 -C(R<sup>17</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

R<sup>17</sup>은, 각 존재시, -H; 임의로 치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub> 지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

R<sup>20</sup>은, 각 존재시,  $\text{---}^{\text{~~~}}(Z)_p$  그룹; 할로겐; -OR<sup>10</sup>; -OC(O)R<sup>13</sup>; -OC(O)OR<sup>13</sup>; -N<sup>+</sup>(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>; -P<sup>+</sup>(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>; -P(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>=N<sup>+</sup>=P(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>; -As<sup>+</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>X<sup>-</sup>; -OC(O)NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -CN; -CNO; -C(O)R<sup>13</sup>; -C(O)OR<sup>13</sup>; -C(O)NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -C(R<sup>13</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; -NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -NR<sup>11</sup>C(O)R<sup>13</sup>; -NR<sup>11</sup>C(O)OR<sup>13</sup>; -NCO; -NR<sup>11</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>; -S(O)<sub>x</sub>R<sup>13</sup>; -S(O)<sub>2</sub>NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -NO<sub>2</sub>; -N<sub>3</sub>; 및 -Si(R<sup>13</sup>)<sub>(3-z)</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>14</sup>]<sub>z</sub>]로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

R<sup>21</sup>은, 각 존재시,  $\text{---}^{\text{~~~}}(Z)_p$  그룹; -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>20</sup>; -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-Z-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>20</sup>; -C(R<sup>17</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>C(R<sup>17</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>C(R<sup>17</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-Z-R<sup>16</sup>로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고;

X<sup>-</sup>는 임의의 음이온이고,

Z는 -(CH=CH)<sub>a</sub>-; -(C≡C)<sub>a</sub>-; -C(O)-; -C(=NOR<sup>11</sup>)-; -C(=NNR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>)-; -O-; -OC(O)-; -C(O)O-; -OC(O)O-; -N(R<sup>11</sup>)-; -N(C(O)R<sup>13</sup>)-; -C(O)NR<sup>13</sup>-; -N(C(O)R<sup>13</sup>)O-; -NR<sup>13</sup>C(O)R<sup>13</sup>N-; -S(O)<sub>x</sub>-; 폴리에테르; 및 폴리아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 링커이고,

각  $\text{---}^{\text{~~~}}(Z)_p$  그룹은, 공유 결합 링커(covalent linker) "---"를 포함하고, 상기 링커는 C, O, N, S, 및 Si로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 원자를 함유하고; "Z"는 에폭사이드 CO<sub>2</sub> 공중합에서 공-촉매 활성을 갖는 활성화 관능 그룹이고, p는, 주어진  $\text{---}^{\text{~~~}}(Z)_p$  그룹 상에 존재하는 개별적인 활성화 관능 그룹 Z의 수를 나타내는 1 내지 4의 정수이고,

a는 1, 2, 3, 또는 4이고,

k는 독립적으로 각 존재시, 정수 1 내지 8 (1과 8을 포함함)이고,

m은 0 또는 정수 1 내지 8 (1과 8을 포함함)이고,

x는 0, 1, 또는 2이고,

z는 1, 2, 또는 3이고,

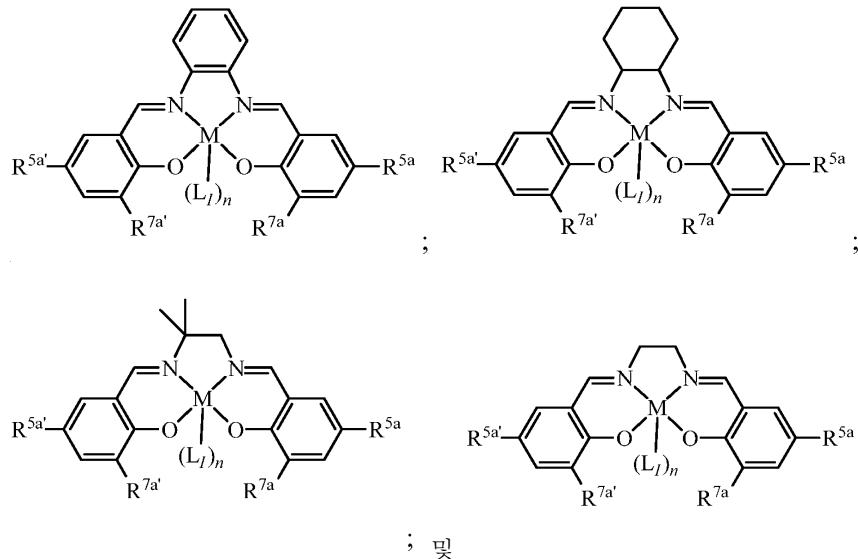
R'는 R<sup>d</sup> 또는  $\text{---}^{\text{~~~}}(Z)_p$  그룹이고, 여기서 2개 이상의 인접한 R' 그룹은, 함께 취해져서, 임의로 치환된 포화된,

부분적으로 불포화된, 또는 방향족 3- 내지 12-원 고리를 형성할 수 있고, 상기 고리는 0 내지 4 개의 헤테로원 자를 함유하고;

$R^d$ 는 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤테로사이클;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

또는

여기서  $L_p-M-(L_I)_n$ 은,



로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화학식을 갖는, 중합 시스템.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,  $-M-$ 은 코발트인, 중합 시스템.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 사슬 이동체는 상기 금속 착물을 기준으로 하여 적어도 100:1의 몰비로 존재하거나,

상기 사슬 이동체는 상기 금속 착물을 기준으로 하여 적어도 1000:1의 몰비로 존재하거나,

상기 사슬 이동체는 상기 금속 착물을 기준으로 하여 10:1 내지 10000:1의 몰비로 존재하거나,

상기 사슬 이동체는 상기 금속 착물을 기준으로 하여 50:1 내지 5000:1의 몰비로 존재하거나,

상기 사슬 이동체는 상기 금속 착물을 기준으로 하여 50:1 내지 1000:1의 몰비로 존재하거나,

상기 사슬 이동체는 상기 금속 착물을 기준으로 하여 20:1 내지 500:1의 몰비로 존재하거나,

상기 사슬 이동체는 상기 금속 착물을 기준으로 하여 100:1 내지 250:1의 몰비로 존재하는, 중합 시스템.

#### 청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,  $CO_2$ 와 공중합되는 에폭사이드가 프로필렌 옥사이드인, 중합 시스템.

#### 청구항 10

높은 백분율의  $-OH$  말단 그룹들을 갖는 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 합성 방법으로서, 상기 방법은

a) 이산화탄소의 존재하에 1개 이상의 에폭사이드를 포함하는 반응 혼합물을 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 중합 시스템과 접촉시키는 단계;

- b) 원하는 분자량 지방족 폴리카보네이트 폴리올이 형성될 때까지 상기 중합 반응이 진행되도록 하는 단계,
- c) 상기 중합을 종결하는 단계; 및
- d) 상기 지방족 폴리카보네이트 폴리올을 처리하여 1개 이상의 차폐된 하이드록실 그룹을 차폐 해제시키는 단계를 포함하고,

여기서 상기 차폐 해제가 차폐 해제된 폴리머 말단 상에 유리 하이드록실 그룹을 갖는 폴리카보네이트 폴리올을 제공하는, 높은 백분율의 -OH 말단 그룹들을 갖는 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 합성 방법.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 단계 d)가 산성 조건 하에서 수행되거나, 열 조건 하에서 수행되거나, 수소화 조건 하에서 수행되는, 방법.

### 청구항 12

제10항에 있어서, 상기 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 말단 그룹들의 적어도 90%가 OH 그룹이거나, 상기 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 말단 그룹들의 적어도 95%가 OH 그룹이거나, 상기 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 말단 그룹들의 적어도 97%가 OH 그룹이거나, 상기 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 말단 그룹들의 적어도 98%가 OH 그룹이거나, 상기 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 말단 그룹들의 적어도 99%가 OH 그룹인, 방법.

### 청구항 13

제10항에 있어서, 상기 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 PDI는 1.6 미만이거나, 상기 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 PDI는 1.2 미만인, 방법.

### 청구항 14

제10항에 있어서, 상기 금속 착물에 의해 형성된 연결(linkage)들의 80% 초과는 카보네이트 연결이거나, 금속 착물에 의해 형성된 연결들의 90% 초과는 카보네이트 연결이거나, 금속 착물에 의해 형성된 연결들의 95% 초과는 카보네이트 연결인, 방법.

### 청구항 15

제10항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 폴리올은 300 g/mol 내지 20,000 g/mol의 평균 분자량 수치를 가지거나, 상기 폴리카보네이트 폴리올은 500 g/mol 내지 15,000 g/mol의 평균 분자량 수치를 갖는, 방법.

### 청구항 16

제10항에 있어서, 상기 에폭사이드는 프로필렌 옥사이드를 포함하는, 방법.

### 청구항 17

제10항에 있어서, 5 중량% 미만의 사이클릭 카보네이트가 형성되는, 방법.

### 청구항 18

제10항에 있어서, 하이드록실 말단 그룹들을 갖는 모든 폴리카보네이트 사슬의 적어도 95%가 포매된 사슬 이동 제를 갖지 않는, 방법.

### 청구항 19

제10항에 있어서, 제2항에 따른 중합 시스템이 사용되는 경우, 단계 (d)가 수득한 에스테르를 가수분해하여 폴리머 말단 상의 유리 하이드록실 그룹을 남기는 것을 포함하는, 방법.

청구항 20

제10항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 폴리올이 300 g/mol 내지 20,000 g/mol의 평균 분자량 수치를 갖는, 방법.

청구항 21

제10항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 폴리올이 500 g/mol 내지 15,000 g/mol의 평균 분자량 수치를 갖는, 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 우선권

[0002] 본원은 US 출원 시리즈 번호 US 61/651,254 (2012년 5월 24일 출원)을 우선권으로 주장하고, 이는 그 전체가 참고로 본원에 편입되어 있다.

### 배경 기술

[0003] 폴리카보네이트 폴리올은 가요성 우레탄 포ーム, 우레탄 코팅, 경질 우레탄 포ーム, 우레탄/우레아 엘라스토머 및 플라스틱, 접착제, 폴리머 코팅 및 계면활성제 등과 같은 코-폴리머의 구성을 위한 빌딩 블록으로서 유용성을 갖는 것으로 공지된다. 혼존하는 상업적 폴리카보네이트 폴리올은 2개의 클래스 내에 속하며, 하나의 클래스는 폴리머 사슬 내의 각 반복 단위가 카보네이트 연결을 함유하는 완전한 교호 구조를 갖는 것이고, 다른 클래스는 카보네이트 및 에테르 연결의 혼합물을 함유하는 것 (더 적절하게 폴리에테르 폴리카보네이트로 통칭됨)이다. 전자는 디올 예컨대 1,4 부탄 디올 또는 1,6 헥산 디올 및 포스겐 (또는 그의 등가물)으로부터 유도되고 각 카보네이트 연결 사이에 3개 이상의  $\text{CH}_2$  그룹을 가지며, 반면 후자는 각 카보네이트 연결 사이에 2개의 탄소 사슬을 갖고 전형적으로 이중 금속 시아나이드 촉매를 사용하여 에폭사이드 및  $\text{CO}_2$ 로부터 제조된다. 카보네이트 연결을 분리하고 완전한 교호 구조를 갖는 2개의 탄소 원자를 갖는 폴리올은 상업적으로 이용불가능하다. 에폭사이드 및  $\text{CO}_2$ 로부터 유도되고 완전한 교호 구조를 갖는 폴리올만이 최근에 제조되었고 WO 2010/028362에 기재된다. 그와 같은 폴리올의 예로는 폴리(프로필렌 카보네이트) (PPC); 폴리(에틸렌 카보네이트) (PEC); 폴리(부틸렌 카보네이트) (PBC); 및 폴리(사이클로헥센 카보네이트) (PCHC) 뿐만 아니라 이들 중 2개 이상의 공중합체를 포함한다.

[0004] 이들 적용에 유용성을 갖기 위하여, 모든 폴리카보네이트 폴리머 사슬 말단은 하이드록실 그룹으로 종료되는 것이 바람직하다. 그와 같은 하이드록실 그룹은 가교결합 반응을 위한 반응성 모이어티(moiety)로서 제공되거나 코-폴리머의 다른 블록이 구성될 수 있는 부위로서 작용한다. APC 상의 사슬 말단 부분이 하이드록시 그룹이 아닌 경우 문제가 있으며, 이는 이것이 불완전한 가교결합 또는 블록 공중합체의 종료를 야기하기 때문이다. 그와 같은 적용에 사용하기 위한 지방족 폴리카보네이트 폴리올 수지를 위한 전형적인 사양은 사슬 말단의 적어도 98% 또는 일부 경우에는 99% 초과가 하이드록실 그룹으로 종료한다는 것이다. 또한, 이들 적용은 전형적으로 비교적 저분자량 올리고머 (예를 들면 약 500 내지 약 15,000 g/mol의 평균 분자량 수치 ( $M_n$ )를 갖는 폴리머)를 필요로 한다. 또한, 폴리올이 좁게 규정된 분자량 분포를 갖는 것이 바람직하며---예를 들면, 약 2 미만의 다분산성 지수가 바람직하지만, 훨씬 더 좁은 분포 (즉 PDI <1.2)가 유리할 수 있다. 더욱이, 어떤 적용의 경우, 에테르 연결로의 오염이 거의 없거나 아예 없는 폴리올 폴리카보네이트가 바람직하다. 사슬 이동제와 함께 특정한 촉매를 사용한 진보가 최근에 이루어졌더라도, 높은 백분율의 -OH 말단 그룹들을 갖는 폴리카보네이트 폴리올을 생산하는데 있어서 신규한 진보가 필요하다.

### 발명의 요약

[0006] 일 측면에서, 본 개시내용은 1) 금속 착물, 및 2) 에폭사이드와  $\text{CO}_2$ 의 공중합을 개시할 수 있는 1개 이상의 부위를 갖는 사슬 이동제를 포함하는,  $\text{CO}_2$ 와 에폭사이드의 공중합을 위한 중합 시스템을 포함하고, 상기 사슬 이동제는 1개 이상의 차폐된(masked) 하이드록실 그룹을 함유한다.

[0007] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 폴리카보네이트 폴리올의 합성 방법을 포함한다. 일부 구현예에서, 본 방법은 하기의 단계를 포함한다:

[0008] a) 이산화탄소의 존재하에 1개 이상의 에폭사이드를 포함하는 반응 혼합물을 본원에서 기재된 중합 시스템과 접촉시키는 단계;

[0009] b) 원하는 분자량 지방족 폴리카보네이트 폴리올이 형성될 때까지 상기 중합 반응이 진행되도록 하는 단계,

[0010] c) 상기 중합을 종결하는 단계; 및

[0011] d) 적당한 조건 하에서 상기 지방족 폴리카보네이트 폴리올을 처리하여 1개 이상의 차폐된 하이드록실 그룹을

차폐 해제시키는 단계로서, 상기 1개 이상의 차폐된 하이드록실 그룹은 하이드록실 보호 그룹 또는 잠재성 하이드록실 그룹인, 단계.

[0012] 일부 구현예에서 본 방법은 추가로, 반응 혼합물을 공축매와 접촉시키는 것을 포함한다.

[0013] 일부 구현예에서, 본 개시내용은 폴리카보네이트 폴리올 조성물을 포함하고, 폴리머 사슬이 높은 백분율의 -OH 말단 그룹들을 가지며 여기서 하이드록실 말단 그룹들을 갖는 실질적으로 모든 폴리카보네이트 사슬들은 포매된 (embedded) 사슬 이동체를 갖지 않는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 개시내용 추가로, 다른 것들 중에서, 1개 이상의 이소시아네이트를 제공된 폴리카보네이트 폴리올과 반응시켜서 형성된 폴리우레탄 조성물을 제공한다. 또한, 본 개시내용은 제공된 폴리올 또는 폴리우레탄을 포함하는 제조 물품을 포함한다.

## 정의

[0015] 특정 관능 그룹 및 화학적 용어들의 정의가 하기에서 더 상세히 기재된다. 본 발명을 위해, 화학 원소는 원소 주기율표, CAS 버전, *Handbook of Chemistry and Physics*, 75<sup>th</sup> Ed., 표지 뒷면에 따라서 확인되며, 특정 관능 그룹은 일반적으로 본원에서 기재된 바와 같이 규정된다. 추가로, 유기 화학의 일반적인 원리, 뿐만 아니라 특정 작용성 모이어티 및 반응성은 문헌 (참고: *Organic Chemistry*, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March *March's Advanced Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley 및 Sons, Inc., New York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3<sup>rd</sup> Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987)에 기재되며; 각각의 전체 내용은 본원에 참고로 편입된다.

[0016] 본 발명의 어떤 화합물은 1개 이상의 비대칭 중심을 포함할 수 있고, 따라서 다양한 입체이성질체 형태, 예를 들면, 거울상이성질체 및/또는 부분입체이성질체로 존재할 수 있다. 따라서, 본 발명의 화합물 및 그의 조성물은 개별적인 거울상이성질체, 부분입체이성질체 또는 기하 이성질체의 형태로 존재할 수 있거나, 입체이성질체의 혼합물의 형태로 존재할 수 있다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 화합물은 에난티오푸어 화합물이다. 어떤 다른 구현예에서, 거울상이성질체 또는 부분입체이성질체의 혼합물이 제공된다.

[0017] 더욱이, 달리 지적되지 않으면, Z 또는 E 이성질체 중의 어느 하나로 존재할 수 있는 본원에서 기재된 바와 같은 어떤 화합물은 1개 이상의 이중 결합을 가질 수 있다. 본 발명은 추가로 다른 이성질체가 실질적으로 없는 별개의 이성질체로서의 화합물 및 대안적으로, 다양한 이성질체의 혼합물, 예를 들면, 거울상이성질체의 라세미 혼합물로서의 화합물을 포함한다. 상기-언급된 화합물 자체 이외에, 본 발명은 또한 1개 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 포함한다.

[0018] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "이성질체"는 임의 및 모든 기하 이성질체 및 입체이성질체를 포함한다. 예를 들면, "이성질체"는 시스- 및 트랜스-이성질체, E- 및 Z- 이성질체, R- 및 S-거울상이성질체, 부분입체이성질체, (D)-이성질체, (L)-이성질체, 그의 라세미 혼합물, 및 그의 다른 혼합물을 본 발명의 범위 내에 속하는 한 포함한다. 예를 들면, 입체이성질체는, 일부 구현예에서, 1개 이상의 상응하는 입체이성질체가 실질적으로 없이 제공될 수 있고, 또한 "입체화학적으로 풍부한"으로 언급될 수 있다.

[0019] 특정한 거울상이성질체가 바람직한 경우에, 일부 구현예에서, 반대 거울상이성질체가 실질적으로 없이 제공될 수 있고, 또한 "광학적으로 풍부한"으로 언급될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, "광학적으로 풍부한"은 화합물이 유의미하게 더 큰 비율의 하나의 거울상이성질체로 구성됨을 의미한다. 어떤 구현예에서 화합물은 적어도 약 90 중량%의 바람직한 거울상이성질체로 구성된다. 다른 구현예에서 화합물은 적어도 약 95%, 98%, 또는 99 중량%의 바람직한 거울상이성질체로 구성된다. 바람직한 거울상이성질체는 키랄 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC) 및 키랄 염의 형성 및 결정화를 포함하는 당해분야의 숙련가에게 임의 공지된 방법에 의해 라세미 혼합물로부터 단리될 수 있거나 비대칭 합성에 의해 제조될 수 있다. 예를 들면, Jacques, 등, *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S.H., 등, *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)을 참고한다.

[0020] 본원에서 사용된 바와 같이 용어들 "할로" 및 "할로겐"은 불소 (플루오로, -F), 염소 (클로로, -Cl), 브롬 (브

로모, -Br), 및 요오드 (아이오도, -I)로부터 선택된 원자를 나타낸다.

[0022]

본원에서 사용된 바와 같이 용어 "지방족" 또는 "지방족 그룹"은 직쇄 (즉, 비분지형), 분지형, 또는 사이클릭 (융합된, 브릿징, 및 스피로-융합된 폴리사이클릭을 포함함)일 수 있는 탄화수소 모이어티를 나타내며, 완전히 포화될 수 있거나 1개 이상의 불포화 단위를 함유할 수 있지만, 방향족은 아니다. 달리 구체화되지 않으면, 지방족 그룹은 1-30개의 탄소 원자를 함유한다. 어떤 구현예에서, 지방족 그룹은 1-12개의 탄소 원자를 함유한다. 어떤 구현예에서, 지방족 그룹은 1-8개의 탄소 원자를 함유한다. 어떤 구현예에서, 지방족 그룹은 1-6개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 구현예에서, 지방족 그룹은 1-5개의 탄소 원자를 함유하고, 일부 구현예에서, 지방족 그룹은 1-4개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 구현예에서 지방족 그룹은 1-3개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 구현예에서 지방족 그룹은 1 또는 2개의 탄소 원자를 함유한다. 적당한 지방족 그룹은, 비제한적으로, 선형 또는 분지형, 알킬, 알케닐, 및 알키닐 그룹, 및 그의 하이브리드 예컨대 (사이클로알킬)알킬, (사이클로알케닐)알킬 또는 (사이클로알키닐)알케닐을 포함한다.

[0023]

본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "불포화된"은 1개 이상의 이중 또는 삼중결합을 갖는 모이어티를 의미한다.

[0024]

단독으로 또는 더 큰 모이어티의 일부로서 사용되는 용어들 "지환족", "카보사이클", 또는 "카보사이클릭"은 3 내지 12 멤버를 갖는, 본원에서 기재된 바와 같은, 포화된 또는 부분적으로 불포화된 사이클릭 지방족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 고리계를 나타내며, 상기 지방족 고리계는 상기에서 규정되고 본원에서 기재된 바와 같이 임의로 치환된다. 지환족 그룹은, 비제한적으로, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로펜테닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐, 사이클로헵틸, 사이클로헵테닐, 사이클로옥틸, 사이클로옥테닐, 노르보르닐, 아다만틸, 및 사이클로옥타디에닐을 포함한다. 일부 구현예에서, 사이클로알킬은 3-6개의 탄소를 갖는다. 용어들 "지환족", "카보사이클", 또는 "카보사이클릭"은 또한 1개 이상의 방향족 또는 비방향족 고리에 융합된 지방족 고리, 예컨대 데카하이드로나프틸 또는 테트라하이드로나프틸을 포함하며, 여기서 라디칼 또는 부착점은 지방족 고리 위에 있다. 어떤 구현예에서, 용어 "3- 내지 8-원 카보사이클"은 3- 내지 8-원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 카보사이클릭 고리를 나타낸다. 어떤 구현예에서, 용어들 "3- 내지 14-원 카보사이클" 및 "C<sub>3-14</sub> 카보사이클"은 3- 내지 8-원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 카보사이클릭 고리, 또는 7- 내지 14-원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 폴리사이클릭 카보사이클릭 고리를 나타낸다. 어떤 구현예에서, 용어 "C<sub>3-20</sub> 카보사이클"은 3- 내지 8-원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 카보사이클릭 고리, 또는 7- 내지 20-원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 폴리사이클릭 카보사이클릭 고리를 나타낸다.

[0025]

용어 "알킬"은, 본원에서 사용된 바와 같이, 단일 수소 원자의 제거에 의해 1 내지 6 개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 모이어티로부터 유도된 포화된, 직선형- 또는 분지형-사슬 탄화수소 라디칼을 의미한다. 달리 구체화되지 않으면, 알킬 그룹은 1-12 개의 탄소 원자를 함유한다. 어떤 구현예에서, 알킬 그룹은 1-8 개의 탄소 원자 함유한다. 어떤 구현예에서, 알킬 그룹은 1-6 개의 탄소 원자 함유한다. 일부 구현예에서, 알킬 그룹은 1-5 개의 탄소 원자 함유하고, 일부 구현예에서, 알킬 그룹은 1-4 개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 구현예에서 알킬 그룹은 1-3 개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 구현예에서 알킬 그룹은 1-2 개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬 라디칼의 예는, 비제한적으로, 하기를 포함한다: 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸, sec-펜틸, 이소-펜틸, tert-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, sec-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-운데실, 도데실, 등.

[0026]

용어 "알케닐"은, 본원에서 사용된 바와 같이, 단일 수소 원자의 제거에 의해 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직선형- 또는 분지형-사슬 지방족 모이어티로부터 유도된 1가 그룹을 나타낸다. 달리 구체화되지 않으면, 알케닐 그룹은 2-12 개의 탄소 원자를 함유한다. 어떤 구현예에서, 알케닐 그룹은 2-8 개의 탄소 원자를 함유한다. 어떤 구현예에서, 알케닐 그룹은 2-6 개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 구현예에서, 알케닐 그룹은 2-5 개의 탄소 원자를 함유하고, 일부 구현예에서, 알케닐 그룹은 2-4 개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 구현예에서 알케닐 그룹은 2-3 개의 탄소 원자를 함유한다, 및 또 다른 구현예에서 알케닐 그룹은 2 개의 탄소 원자를 함유한다. 알케닐 그룹은, 예를 들면, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 1-메틸-2-부텐-1-일, 등을 포함한다.

[0027]

용어 "알키닐"은, 본원에서 사용된 바와 같이, 단일 수소 원자의 제거에 의해 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중결합을 갖는 직선형- 또는 분지형-사슬 지방족 모이어티로부터 유도된 1 가 그룹을 의미한다. 달리 구체화되지 않으면, 알키닐 그룹은 2-12 개의 탄소 원자를 함유한다. 어떤 구현예에서, 알키닐 그룹은 2-8 개의 탄소 원자를 함유한다. 어떤 구현예에서, 알키닐 그룹은 2-6 개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 구현예에서, 알키닐 그룹은 2-5 개의 탄소 원자를 함유하고, 일부 구현예에서, 알키닐 그룹은 2-4 개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 구현예에서 알키닐 그룹은 2-3 개의 탄소 원자를 함유한다, 및 또 다른 구현예에서 알키닐 그룹은 2 개의 탄소 원자를 함유한다.

자를 함유한다. 대표적인 알키닐 그룹은, 비제한적으로, 하기를 포함한다: 에티닐, 2-프로피닐 (프로파르길), 1-프로피닐, 등.

[0028] 용어 "아릴"은 단독으로 또는 "아랄킬", "아르알콕시", 또는 "아릴옥시알킬"에서 더 큰 모이어티의 일부로서 사용되고, 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 고리계을 의미하고, 이 고리계는 총 5 내지 20 개의 고리 맴버를 가지며, 여기서 시스템 중 적어도 하나의 고리는 방향족이고 여기서 시스템 중 각 고리는 3 내지 12 개의 고리 맴버를 함유한다. 용어 "아릴"은 용어 "아릴 고리"와 상호교환적으로 사용될 수 있다. 본 발명의 어떤 구현예에서, "아릴"은 방향족 고리 시스템을 의미하고, 비제한적으로, 하나 이상의 치환체를 보유할 수 있는 페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트라실 등을 포함한다. 또한 용어 "아릴"의 범위 내에, 본원에서 사용된 바와 같이, 방향족 고리가 1개 이상의 추가의 고리에 융합된 것이 포함되고, 그 예는 벤조푸라닐, 인다닐, 프탈이미딜, 나프티미딜, 페난트리디닐, 또는 테트라하이드로나프틸, 등이다. 어떤 구현예에서, 용어들 "6- 내지 10-원 아릴" 및 "C<sub>6-10</sub> 아릴"은 페닐 또는 8- 내지 10-원 폴리사이클릭 아릴 고리를 의미한다. 어떤 구현예에서, 용어 "6- 내지 12-원 아릴"은 페닐 또는 8- 내지 12-원 폴리사이클릭 아릴 고리를 의미한다. 어떤 구현예에서, 용어 "C<sub>6-14</sub> 아릴"은 페닐 또는 8- 내지 14-원 폴리사이클릭 아릴 고리를 의미한다.

[0029] 용어들 "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"는, 단독으로 또는 더 큰 모이어티, 예를 들면, "헤테로아랄킬", 또는 "헤테로아르알콕시"의 일부로서 사용되고, 5 내지 14 고리 원자, 바람직하게는 5, 6, 또는 9 개의 고리 원자를 가지며; 환형 배열에서 공유된 6, 10, 또는 14 개의 π 전자를 가지며; 탄소 원자에 추가하여, 1 내지 5 개의 헤테로원자를 갖는 그룹을 의미한다. 용어 "헤테로원자"는 질소, 산소, 또는 황을 의미하고, 임의의 산화된 형태의 질소 또는 황, 및 임의의 사원화된 형태의 염기성 질소를 포함한다. 헤테로아릴 그룹은, 비제한적으로, 하기를 포함한다: 티에닐, 푸라닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 티아디아졸릴, 피리딜, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 인돌리지닐, 퓨리닐, 나프티리디닐, 벤조푸라닐 및 프테리디닐. 용어들 "헤테로아릴" 및 "헤�테로아르-"는, 본원에서 사용된 바와 같이, 또한 헤테로방향족 고리가 1개 이상의 아릴, 치환족, 또는 헤테로사이클릴 고리에 융합된 그룹을 포함하고, 여기서 라디칼 또는 부착점은 헤테로방향족 고리 상에 있다. 비제한 예들은 하기를 포함한다: 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조티에닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 4H-퀴놀리지닐, 카바졸릴, 아크리디닐, 펜아지닐, 페노티아지닐, 펜옥사지닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 및 피리도[2,3-b]-1,4-옥사진-3(4H)-온. 헤테로아릴 그룹은 모노- 또는 바이사이클릭일 수 있다. 용어 "헤테로아릴"은 용어들 "헤테로아릴 고리", "헤테로아릴 그룹", 또는 "헤테로방향족"과 상호교환적으로 사용될 수 있고, 이를 용어의 임의의 것은 임의로 치환된 고리를 포함한다. 용어 "헤테로아랄킬"은 헤테로아릴에 의해 치환된 알킬 그룹을 의미하고, 상기 알킬 및 헤�테로아릴부는 독립적으로 임의로 치환된다. 어떤 구현예에서, 용어 "5- 내지 10-원 헤테로아릴"은 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3 개의 헤�테로원자를 갖는 5- 내지 6-원 헤테로아릴 고리, 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4 개의 헤�테로원자를 갖는 8- 내지 10-원 바이사이클릭 헤�테로아릴 고리를 의미한다. 어떤 구현예에서, 용어 "5- 내지 12-원 헤�테로아릴"은 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3 개의 헤�테로원자를 갖는 5- 내지 6-원 헤�테로아릴 고리, 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4 개의 헤�테로원자를 갖는 8- 내지 12-원 바이사이클릭 헤�테로아릴 고리를 의미한다.

[0030] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어들 "헤테로사이클", "헤테로사이클릴", "헤테로사이클릭 라디칼", 및 "헤테로사이클릭 고리"는 상호교환적으로 사용되고 안정한 5- 내지 7-원 모노사이클릭 또는 7-14-원 폴리사이클릭 헤테로사이클릭 모이어티를 의미하고, 이 모이어티는 포화된 또는 부분적으로 불포화되고, 상기에서 규정된 바와 같이 탄소 원자에 추가하여, 1개 이상, 바람직하게는 1 내지 4 개의, 헤�테로원자를 갖는다. 헤테로사이클의 고리 원자를 참조하여 사용될 때, 용어 "질소"는 치환된 질소를 포함한다. 예로서, 산소, 황 또는 질소로부터 선택된 0-3 개의 헤�테로원자를 갖는 포화된 또는 부분적으로 불포화된 고리에서, 질소는 (3,4-디하이드로-2H-피롤릴에서와 같이) N, (피롤리디닐에서와 같이) NH, 또는 (N-치환된 피롤리디닐에서와 같이 <sup>+</sup>NR)일 수 있다. 일부 구현 예에서, 용어 "3- 내지 7-원 헤�테로사이클릭"은 3- 내지 7-원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리를 의미하고, 이 고리는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2 개의 헤테로원자를 갖는다. 일부 구현예에서, 용어 "3- 내지 8-원 헤테로사이클"은 3- 내지 8-원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리를 의미하고, 이 고리는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2 개의 헤테로원자를 갖는다. 일부 구현예에서, 용어 "3- 내지 12-원 헤�테로사이클릭"은 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2 개의 헤테로원자를 갖는 3- 내지 8-원 포화된 또는

부분적으로 불포화된 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리, 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1-3 개의 헤테로원자를 갖는 7- 내지 12-원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 폴리사이클릭 헤�테로사이클릭 고리를 의미한다. 일부 구현예에서, 용어 "3- 내지 14-원 헤테로사이클"은 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2 개의 헤�테로원자를 갖는 3- 내지 8-원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리, 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1-3 개의 헤�테로원자를 갖는 7- 내지 14-원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 폴리사이클릭 고리를 의미한다.

[0031]

헤테로사이클릭 고리는 안정한 구조를 야기하는 임의의 헤�테로원자 또는 탄소 원자에서 그것의 웨던트 그룹에 부착될 수 있고 고리 원자의 임의의 것은 임의로 치환될 수 있다. 그와 같은 포화된 또는 부분적으로 불포화된 헤�테로사이클릭 라디칼의 예는, 비제한적으로, 하기를 포함한다: 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티에닐, 피롤리디닐, 피롤리도닐, 피페리디닐, 피롤리닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 데카하이드로퀴놀리닐, 옥사졸리디닐, 피페라지닐, 디옥사닐, 디옥소라닐, 디아제피닐, 옥사제피닐, 티아제피닐, 모폴리닐, 및 퀴누클리디닐. 용어들 "헤테로사이클", "헤테로사이클릴", "헤테로사이클릴 고리", "헤테로사이클릭 그룹", "헤테로사이클릭 모이어티", 및 "헤테로사이클릭 라디칼"은, 본원에서 상호교환적으로 사용되고, 또한 헤�테로사이클릴 고리가 1개 이상의 아릴, 헤테로아릴, 또는 지환족 고리에 융합된 그룹을 포함하고, 그 예는 인돌리닐, 3H-인돌릴, 크로마닐, 웬안트리디닐, 또는 테트라하이드로퀴놀리닐이고, 여기서 라디칼 또는 부착점은 헤�테로사이클릴 고리 상에 있다. 헤�테로사이클릴 그룹은 모노- 또는 바이사이클릭일 수 있다. 용어 "헤테로사이클릴알킬"은 헤�테로사이클릴에 의해 치환된 알킬 그룹을 의미하고, 상기 알킬 및 헤�테로사이클릴부는 독립적으로 임의로 치환된다.

[0032]

본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "부분적으로 불포화된"은 적어도 하나의 이중 또는 삼중결합을 포함하는 고리 모이어티를 의미하고. 용어 "부분적으로 불포화된"은 다중 부위의 불포화를 갖는 고리를 포함하는 것으로 의도되지만, 본원에서 규정된 바와 같이 아릴 또는 헤�테로아릴 모이어티를 포함하는 것으로 의도되지 않는다.

[0033]

당해분야의 숙련가는 본원에서 기재된 바와 같은 화합물 및 합성 방법이 다양한 보호 그룹을 이용할 수 있음을 인식할 것이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "보호 그룹"은 특정한 작용성 모이어티, 예를 들면, O, S, 또는 N이 차폐되거나 차단되고, 원한다면, 다작용성 화합물의 또 하나의 반응성 부위에서 선택적으로 수행되는 반응을 허용함을 의미한다. 적당한 보호 그룹은 당해기술에 잘 알려져 있으며, 그 전체가 참고로 본원에 편입된 문헌 (참고: *Protecting Groups in Organic Synthesis*, T. W. Greene and P. G. M. Wuts, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley 및 Sons, 1999)에 상세히 기재된 것들을 포함한다. 어떤 구현예에서, 보호 그룹은 우수한 수율로 선택적으로 반응하여 예상된 반응에 안정한 보호된 기질을 제공하며; 상기 보호 그룹은 바람직하게는 다른 관능 그룹을 공격하지 않는 쉽게 이용가능한, 바람직하게는 비독성 시약에 의해 선택적으로 제거가능하며; 상기 보호 그룹은 분리가능한 유도체 (더 바람직하게는 신규 입체 중심의 발생 없이) 형성하며; 상기 보호 그룹은 바람직하게는 추가 반응 부위를 피하기 위하여 최소의 추가 관능기를 가질 것이다. 본원에 상세히 설명된 바와 같이, 산소, 황, 질소, 및 탄소 보호 그룹이 이용될 수 있다. 비-제한적인 예로서, 하이드록실 보호 그룹은 메틸, 메톡실메틸 (MOM), 메틸티오메틸 (MTM), t-부틸티오메틸, (페닐디메틸실릴)메톡시메틸 (SMOM), 벤질옥시메틸 (BOM), p-메톡시벤질옥시메틸 (PMBM), (4-메톡시페녹시)메틸 (p-AOM), 구아이아콜메틸 (GUM), t-부톡시메틸, 4-펜테닐옥시메틸 (POM), 실록시메틸, 2-메톡시에톡시메틸 (MEM), 2,2,2-트리클로로에톡시메틸, 비스(2-클로로에톡시)메틸, 2-(트리메틸실릴)에톡시메틸 (SEMR), 테트라하이드로파라닐 (THP), 3-브로모테트라하이드로파라닐, 테트라하이드로티오파라닐, 1-메톡시사이클로헥실, 4-메톡시테트라하이드로파라닐 (MTHP), 4-메톡시테트라하이드로티오파라닐, 4-메톡시테트라하이드로티오파라닐 S,S-디옥사이드, 1-[(2-클로로-4-메틸)페닐]-4-메톡시피페리딘-4-일 (CTMP), 1,4-디옥산-2-일, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티오파라닐, 2,3,3a,4,5,6,7,7a-옥타하이드로-7,8,8-트리메틸-4,7-메타노벤조푸란-2-일, 1-에톡시에틸, 1-(2-클로로에톡시)에틸, 1-메틸-1-메톡시에틸, 1-메틸-1-벤질옥시에틸, 1-메틸-1-벤질옥시-2-플루오로에틸, 2,2,2-트리클로로에틸, 2-트리메틸실릴에틸, 2-(페닐셀레닐)에틸, t-부틸, 알릴, p-클로로페닐, p-메톡시페닐, 2,4-디나이트로페닐, 벤질, p-메톡시벤질, 3,4-디메톡시벤질, o-니트로벤질, p-니트로벤질, p-할로벤질, 2,6-디클로로벤질, p-시아노벤질, p-페닐벤질, 2-피콜릴, 4-피콜릴, 3-메틸-2-피콜릴 N-옥시도, 디페닐메틸, p,p'-디나이트로벤즈하이드릴, 5-디벤조수베릴, 트리페닐메틸, a-나프ти디페닐메틸, p-메톡시페닐디페닐메틸, 디(p-메톡시페닐)페닐메틸, 트리(p-메톡시페닐)메틸, 4-(4'-브로모펜아실옥시페닐)디페닐메틸, 4,4',4"-트리(4,5-디클로로프탈이미도페닐)메틸, 4,4',4"-트리스(레불리노일옥시펜일)메틸, 4,4',4"-트리(벤조일옥시페닐)메틸, 3-(이미다졸-1-일)비스(4',4"-디메톡시페닐)메틸, 1,1-비스(4-메톡시페닐)-1'-페레닐메틸, 9-안트릴, 9-(9-페닐)크산테닐, 9-(9-페닐-10-옥소)안트릴, 1,3-벤조디티올란-2-일, 벤즈이소티아졸릴 S,S-디옥시도, 트리메틸실릴 (TMS), 트리에틸실릴 (TES), 트리이소프로필실릴

(TIPS), 디메틸이소프로필실릴 (IPDMS), 디에틸이소프로필실릴 (DEIPS), 디메틸텍실실릴, *t*-부틸디메틸실릴 (TBDMS), *t*-부틸디페닐실릴 (TBDPS), 트리벤질실릴, 트리-*p*-크실릴실릴, 트리페닐실릴, 디페닐메틸실릴 (DPMS), *t*-부틸메톡시페닐실릴 (TBMPs), 포르메이트, 벤조일포르메이트, 아세테이트, 클로로아세테이트, 디클로로아세테이트, 트리클로로아세테이트, 트리플루오로아세테이트, 메톡시아세테이트, 트리페닐메톡시아세테이트, 폐녹시아세테이트, *p*-클로로페녹시아세테이트, 3-페닐프로파오네이트, 4-옥소펜타노에이트 (레볼리네이트), 4,4-(에틸렌디티오)펜타노에이트 (레볼리노일디티오아세탈), 피발로에이트, 아다만토에이트, 크로토네이트, 4-메톡시크로토네이트, 벤조에이트, *p*-페닐벤조에이트, 2,4,6-트리메틸벤조에이트 (메시토에이트), 알킬 메틸 카보네이트, 9-플루오레닐메틸 카보네이트 (Fmoc), 알킬 에틸 카보네이트, 알킬 2,2,2-트리클로로에틸 카보네이트 (Troc), 2-(트리메틸실릴)에틸 카보네이트 (TMSEC), 2-(페닐설포닐)에틸 카보네이트 (Psec), 2-(트리페닐설포스포니오)에틸 카보네이트 (Peoc), 알킬 이소부틸 카보네이트, 알킬 비닐 카보네이트 알킬 알릴 카보네이트, 알킬 *p*-니트로페닐 카보네이트, 알킬 벤질 카보네이트, 알킬 *p*-메톡시벤질 카보네이트, 알킬 3,4-디메톡시벤질 카보네이트, 알킬 *o*-니트로벤질 카보네이트, 알킬 *p*-니트로벤질 카보네이트, 알킬 *S*-벤질 티오카보네이트, 4-에톡시-1-나프탈 카보네이트, 메틸 디티오카보네이트, 2-아이오도벤조에이트, 4-아지도부티레이트, 4-니트로-4-메틸펜타노에이트, *o*-(디브로모메틸)벤조에이트, 2-포르밀벤젠설포네이트, 2-(메틸티오메톡시)에틸, 4-(메틸티오메톡시)부티레이트, 2-(메틸티오메톡시메틸)벤조에이트, 2,6-디클로로-4-메틸페녹시아세테이트, 2,6-디클로로-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시아세테이트, 2,4-비스(1,1-디메틸프로필)페녹시아세테이트, 클로로디페닐아세테이트, 이소부티레이트, 모노석시노에이트, (*E*)-2-메틸-2-부테노에이트, *o*-(메톡시카보닐)벤조에이트, *a*-나프토네이트, 니트레이트, 알킬 *N,N,N',N'*-테트라메틸포스포디아미데이트, 알킬 *N*-페닐카바메이트, 보레이트, 디메틸포스피노티오일, 알킬 2,4-디나이트로페닐설플레이트, 설플레이트, 메탄설플레이트 (메실레이트), 벤질설플레이트, 및 토실레이트 (Ts)를 포함한다. 1,2- 또는 1,3-디올을 보호하기 위해, 보호 그룹은 메틸렌 아세탈, 에틸리덴 아세탈, 1-*t*-부틸에틸리덴 케탈, 1-페닐에틸리덴 케탈, (4-메톡시페닐)에틸리덴 아세탈, 2,2,2-트리클로로에틸리덴 아세탈, 아세토나이드, 사이클로펜틸리덴 케탈, 사이클로헥실리덴 케탈, 사이클로헵틸리덴 케탈, 벤질리덴 아세탈, *p*-메톡시벤질리덴 아세탈, 2,4-디메톡시벤질리덴 케탈, 3,4-디메톡시벤질리덴 아세탈, 2-니트로벤질리덴 아세탈, 메톡시메틸렌 아세탈, 에톡시메틸렌 아세탈, 디메톡시메틸렌 오르토 에스테르, 1-메톡시에틸리덴 오르토 에스테르, 1-에톡시에틸리덴 오르토 에스테르, 1,2-디메톡시에틸리덴 오르토 에스테르, *a*-메톡시벤질리덴 오르토 에스테르, 1-(*N,N*-디메틸아미노)에틸리덴 유도체, *a*-(*N,N'*-디메틸아미노)벤질리덴 유도체, 2-옥사사이클로펜틸리덴 오르토 에스테르, 디-*t*-부틸실릴렌 그룹 (DTBS), 1,3-(1,1,3,3-테트라이소프로필디실록사닐리넨) 유도체 (TIPDS), 테트라-*t*-부톡시디실록산-1,3-디일리덴 유도체 (TBDS), 사이클릭 카보네이트, 사이클릭 보로네이트, 에틸 보로네이트, 및 페닐 보로네이트를 포함한다. 아미노-보호 그룹은 메틸 카바메이트, 에틸 카바메이트, 9-플루오레닐메틸 카바메이트 (Fmoc), 9-(2-설포)플루오레닐메틸 카바메이트, 9-(2,7-디브로모)플루오로에닐메틸 카바메이트, 2,7-디-*t*-부틸-[9-(10,10-디옥소-10,10,10,10-테트라하이드로티옥산틸)]메틸 카바메이트 (DBD-Tmoc), 4-메톡시펜아실 카바메이트 (Phenoc), 2,2,2-트리클로로에틸 카바메이트 (Troc), 2-트리메틸실릴에틸 카바메이트 (Teoc), 2-페닐에틸 카바메이트 (hZ), 1-(1-아다만틸)-1-메틸에틸 카바메이트 (Adpoc), 1,1-디메틸-2-할로에틸 카바메이트, 1,1-디메틸-2,2-디브로모에틸 카바메이트 (DB-*t*-BOC), 1,1-디메틸-2,2,2-트리클로로에틸 카바메이트 (TCBOC), 1-메틸-1-(4-바이페닐일)에틸 카바메이트 (Bpoc), 1-(3,5-디-*t*-부틸페닐)-1-메틸에틸 카바메이트 (*t*-Bumeoc), 2-(2'- 및 4'-파리딜)에틸 카바메이트 (Pyoc), 2-(*N,N*-디사이클로헥실카복사미도)에틸 카바메이트, *t*-부틸 카바메이트 (BOC), 1-아다만틸 카바메이트 (Adoc), 비닐 카바메이트 (Voc), 알릴 카바메이트 (Alloc), 1-이소프로필알릴 카바메이트 (Ipaoc), 신나밀 카바메이트 (Coc), 4-니트로신나밀 카바메이트 (Noc), 8-퀴놀릴 카바메이트, *N*-하이드록시페리디닐 카바메이트, 알킬디티오 카바메이트, 벤질 카바메이트 (Cbz), *p*-메톡시벤질 카바메이트 (Moz), *p*-니트로벤질 카바메이트, *p*-브로모벤질 카바메이트, *p*-클로로벤질 카바메이트, 2,4-디클로로벤질 카바메이트, 4-메틸설플레이트 카바메이트 (Msz), 9-안트릴메틸 카바메이트, 디페닐메틸 카바메이트, 2-메틸티오에틸 카바메이트, 2-메틸설플로닐에틸 카바메이트, 2-(*p*-톨루엔설포닐)에틸 카바메이트, [2-(1,3-디티아닐)]메틸 카바메이트 (Dmoc), 4-메틸티오페닐 카바메이트 (Mtpe), 2,4-디메틸티오페닐 카바메이트 (Bmpc), 2-포스포니오에틸 카바메이트 (Peoc), 2-트리페닐포스포니오이소프로필 카바메이트 (Ppoc), 1,1-디메틸-2-시아노에틸 카바메이트, *m*-클로로-*p*-아실옥시벤질 카바메이트, *p*-(디하이드록시보릴)벤질 카바메이트, 5-벤즈이속사졸릴메틸 카바메이트, 2-(트리플루오로메틸)-6-크로모닐메틸 카바메이트 (Tcro), *m*-니트로페닐 카바메이트, 3,5-디메톡시벤질 카바메이트, *o*-니트로벤질 카바메이트, 3,4-디메톡시-6-니트로벤질 카바메이트, 페닐(*o*-니트로페닐)메틸 카바메이트, 페노티아지닐-(10)-카보닐 유도체, *N'*-*p*-톨루엔설포닐아미노카보닐 유도체, *N'*-페닐아미노티오카보닐 유도체, *t*-아밀카바메이트, *S*-벤질 티오카바메이트, *p*-시아노벤질 카바메이트, 사이클로부틸 카바메이트, 사이클로헥실 카바메이트, 사이클로펜틸 카바메이트, 사이클로프로필메틸 카바메이트, *p*-데실옥시벤질 카바메이트, 2,2-디메톡시카

보닐비닐 카바메이트,  $\sigma$ -( $N,N$ -디메틸카복사미도)벤질 카바메이트, 1,1-디메틸-3-( $N,N$ -디메틸카복사미도)프로필 카바메이트, 1,1-디메틸프로파닐 카바메이트, 디(2-피리딜)메틸 카바메이트, 2-푸라닐메틸 카바메이트, 2-아이오도에틸 카바메이트, 이소보르닐 카바메이트, 이소부틸 카바메이트, 이소니코티닐 카바메이트,  $p$ -( $p'$ -메톡시페닐아조)벤질 카바메이트, 1-메틸사이클로부틸 카바메이트, 1-메틸사이클로헥실 카바메이트, 1-메틸-1-사이클로프로필메틸 카바메이트, 1-메틸-1-(3,5-디메톡시페닐)에틸 카바메이트, 1-메틸-1-( $p$ -페닐아조페닐)에틸 카바메이트, 1-메틸-1-페닐에틸 카바메이트, 1-메틸-1-(4-피리딜)에틸 카바메이트, 페닐 카바메이트,  $p$ -(페닐아조)벤질 카바메이트, 2,4,6-트리- $t$ -부틸페닐 카바메이트, 4-(트리메틸암모늄)벤질 카바메이트, 2,4,6-트리메틸벤질 카바메이트, 포름아미드, 아세트아마이드, 클로로아세트아마이드, 트리클로로아세트아마이드, 트리플루오로아세트아마이드, 페닐아세트아마이드, 3-페닐프로판아미드, 피콜린아마이드, 3-피리딜카복사마이드,  $N$ -벤조일페닐알라닐 유도체, 벤즈아미드,  $p$ -페닐벤즈아미드,  $\sigma$ -니트로페닐아세트아마이드,  $\sigma$ -니트로페녹시아세트아마이드, 아세토아세트아마이드, ( $N'$ -디티오벤질옥시카보닐아미노)아세트아마이드, 3-( $p$ -하이드록시페닐)프로판아미드, 3-( $\sigma$ -니트로페닐)프로판아미드, 2-메틸-2-( $\sigma$ -니트로페녹시)프로판아미드, 2-메틸-2-( $\sigma$ -페닐아조페녹시)프로판아미드, 4-클로로부탄아미드, 3-메틸-3-니트로부탄아미드,  $\sigma$ -니트로신나마이드,  $N$ -아세틸메티오닌 유도체,  $\sigma$ -니트로벤즈아미드,  $\sigma$ -(벤조일옥시메틸)벤즈아미드, 4,5-디페닐-3-옥사졸린-2-온,  $N$ -프탈이마이드,  $N$ -디티아석신이마이드(Dts),  $N$ -2,3-디페닐말레이아미드,  $N$ -2,5-디메틸피롤,  $N$ -1,1,4,4-테트라메틸디실릴아자사이클로펜탄 첨가생성물(STABASE), 5-치환된 1,3-디메틸-1,3,5-트리아자사이클로헥산-2-온, 5-치환된 1,3-디벤질-1,3,5-트리아자사이클로헥산-2-온, 1-치환된 3,5-디나이트로-4-피리돈,  $N$ -메틸아민,  $N$ -알릴아민,  $N$ -[2-(트리메틸실릴)에톡시]메틸아민(SEM),  $N$ -3-아세톡시프로필아민,  $N$ -(1-이소프로필-4-니트로-2-옥소-3-파이로올린-3-일)아민, 사급 암모늄염,  $N$ -벤질아민,  $N$ -디(4-메톡시페닐)메틸아민,  $N$ -5-디벤조수베릴아민,  $N$ -트리페닐메틸아민(Tr),  $N$ -[(4-메톡시페닐)디페닐메틸]아민(MMT),  $N$ -9-페닐플루오레닐아민(PhF),  $N$ -2,7-디클로로-9-플루오레닐메틸렌아민,  $N$ -페로세닐메틸아미노(Fcm),  $N$ -2-피콜릴아미노  $N'$ -옥사이드,  $N$ -1,1-디메틸티오메틸렌아민,  $N$ -벤질리텐아민,  $N$ - $p$ -메톡시벤질리텐아민,  $N$ -디페닐메틸렌아민,  $N$ -[(2-피리딜)메시틸]메틸렌아민,  $N$ -( $N',N'$ -디메틸아미노메틸렌)아민,  $N,N'$ -이소프로필리텐디아민,  $N$ - $p$ -니트로벤질리텐아민,  $N$ -살리실리텐아민,  $N$ -5-클로로살리실리텐아민,  $N$ -보란 유도체,  $N$ -디페닐보란산 유도체,  $N$ -[페닐(펜타카보닐크로뮴- 또는 텅스텐)카보닐]아민,  $N$ -구리킬레이트,  $N$ -아연 킬레이트,  $N$ -니트로아민,  $N$ -니트로소아민, 아민  $N$ -옥사이드, 디페닐포스핀아마이드(Dpp), 디메틸티오포스핀아마이드(Mpt), 디페닐티오포스핀아마이드(Ppt), 디알킬 포스포르아미데이트, 디벤질 포스포르아미데이트, 디페닐 포스포르아미데이트, 벤젠설펜아마이드,  $\sigma$ -니트로벤젠설펜아마이드(Nps), 2,4-디나이트로벤젠설펜아마이드, 웬타클로로벤젠설펜아마이드, 2-니트로-4-메톡시벤젠설펜아마이드, 트리페닐메틸설펜아마이드, 3-니트로피리딘설펜아마이드(Npys),  $p$ -톨루엔설폰아미드(Ts), 벤젠설폰아미드, 2,3,6,-트리메틸-4-메톡시벤젠설폰아미드(Mtr), 2,4,6-트리메톡시벤젠설폰아미드(Mtb), 2,6-디메틸-4-메톡시벤젠설폰아미드(Pme), 2,3,5,6-테트라메틸-4-메톡시벤zen설폰아미드(Mte), 4-메톡시벤zen설폰아미드(Mbs), 2,4,6-트리메틸벤zen설폰아미드(Mts), 2,6-디메톡시-4-메틸벤zen설폰아미드(iMds), 2,2,5,7,8-펜타메틸크로만-6-설폰아미드(Pmc), 메탄설폰아미드(Ms),  $\beta$ -트리메틸실릴에탄설폰아미드(SES), 9-안트라센설폰아미드, 4-(4',8'-디메톡시나프틸메틸)벤zen설폰아미드(DNMBs), 벤질설폰아미드, 트리플루오로메틸설폰아미드, 및 웬아실설폰아미드를 포함한다. 예시적인 보호 그룹은 본원에 상세히 설명되지만, 본 발명이 이를 보호 그룹에 제한되는 것으로 의도되지 않는 것으로 인식될 것이며; 오히려, 다양한 추가의 동등한 보호 그룹이 상기 기준을 사용하여 쉽게 확인되고 본 발명의 방법에 이용될 수 있다. 추가로, 다양한 보호 그룹은 (상기에) Greene 및 Wuts에 의해 기재된다.

## [0034]

본원에서 기재된 바와 같이, 본 발명의 화합물은 "임의로 치환된" 모이어티를 함유할 수 있다. 일반적으로, 용어 "치환된"은, 용어 "임의로"가 선행되는지 여부와 상관 없이, 지정된 모이어티의 1개 이상의 수소가 적당한 치환체로 대체됨을 의미한다. 달리 지적되지 않으면, "임의로 치환된" 그룹은 그룹의 각 치환가능 위치에서 적당한 치환체를 가질 수 있고, 임의 주어진 구조에서 1 초과 위치는 명시된 그룹으로부터 선택된 1 초과 치환체로 치환될 수 있는 경우, 상기 치환체는 모든 위치에서 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명에 의해 구상된 치환체의 조합은 바람직하게는 안정한 또는 화학적으로 실현가능하게 화합물의 형성을 야기하는 것들이다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "안정한"은 그의 생산, 겸출, 및, 어떤 구현예에서, 그의 회수, 정제, 및 본원에 개시된 1개 이상의 목적을 위한 사용을 가능하게 하는 조건에 적용될 때 실질적으로 변경되지 않는 화합물을 나타낸다.

## [0035]

"임의로 치환된" 그룹의 치환가능 탄소 원자 상의 적당한 1가 치환체는 독립적으로 할로겐;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OR}^\circ$ ;  $-0-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{CH}(\text{OR}^\circ)_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SR}^\circ$ ;  $\text{R}^\circ$ 로 치환될 수 있는  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{Ph}$ ;  $\text{R}^\circ$ 로

치환될 수 있는  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ ;  $\text{R}^\circ$ 로 치환될 수 있는  $-\text{CH}=\text{CHPh}$ ;  $-\text{NO}_2$ ;  $-\text{CN}$ ;  $-\text{N}_3$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{S})\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{S})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{S})\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^\circ)_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{SR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OSiR}^\circ_3$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OC}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SR}-$ ,  $\text{SC}(\text{S})\text{SR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SC}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{C}(\text{S})\text{SR}^\circ$ ;  $-\text{SC}(\text{S})\text{SR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OC}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{OR}^\circ)\text{R}^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{NOR}^\circ)\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SSR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OS}(\text{O})_2\text{R}^\circ$ ;  $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\circ_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{OR}^\circ)\text{R}^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{P}(\text{O})_2\text{R}^\circ$ ;  $-\text{P}(\text{O})\text{R}^\circ_2$ ;  $-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^\circ)_2$ ;  $\text{SiR}^\circ_3$ ;  $-(\text{C}_{1-4}\text{ 직선형 또는 분지형 알킬렌})\text{O}-\text{N}(\text{R}^\circ)_2$ ; 또는  $-(\text{C}_{1-4}\text{ 직선형 또는 분지형 알킬렌})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{N}(\text{R}^\circ)_2$ 이고, 여기서 각각의  $\text{R}^\circ$ 는 이하에서 규정된 바와 같이 치환될 수 있고 독립적으로 수소,  $\text{C}_{1-8}$  지방족,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ , 또는 5-6-원 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 고리이고, 이 고리는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-4 개의 헤테로원자를 가지거나, 상기 정의에도 불구하고,  $\text{R}^\circ$ 의 2개의 독립적인 존재는, 그의 개재(intervening) 원자(들)과 함께 취해져서, 3-12-원 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 모노- 또는 폴리사이클릭 고리를 형성하고, 이 고리는 이하에서 규정된 바와 같이 치환될 수 있는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-4 개의 헤테로원자를 갖는다.

[0036]  $\text{R}^\circ$  상의 적당한 1가 치환체 (또는  $\text{R}^\circ$ 의 2 개의 독립적인 존재를 그의 개재 원자들과 함께 취해서 형성된 고리)는, 독립적으로 할로겐,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{R}^\bullet$ ,  $-(\text{ 할로R }^\bullet)$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OR}^\bullet$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{CH}(\text{OR}^\bullet)_2$ ;  $-\text{O}(\text{ 할로R }^\bullet)$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{R}^\bullet$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^\circ)_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SR}^\bullet$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NHR}^\bullet$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NR}^\bullet_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SiR}^\bullet_3$ ,  $-\text{OSiR}^\bullet_3$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^\bullet$ ,  $-(\text{C}_{1-4}\text{ 직선형 또는 분지형 알킬렌})\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$ , 또는  $-\text{SSR}^\bullet$ 이고, 여기서 각각의  $\text{R}^\bullet$ 는 비치환되거나 "할로"에 의해 선행되는 경우 1개 이상의 할로겐으로 치환되고,  $\text{C}_{1-4}$  지방족,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ , 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-4 개의 헤테로원자를 갖는 5-6-원 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 고리로부터 독립적으로 선택된다.  $\text{R}^\circ$ 의 포화된 탄소 원자 상의 적당한 2가 치환체는  $=\text{O}$  및  $=\text{S}$ 를 포함한다.

[0037] "임의로 치환된" 그룹의 포화된 탄소 원자 상의 적당한 2가 치환체는  $=\text{O}$ ,  $=\text{S}$ ,  $=\text{NNR}^*$ ,  $=\text{NNHC(O)R}^*$ ,  $=\text{NNHC(O)OR}^*$ ,  $=\text{NNHS(O)R}^*$ ,  $=\text{NR}^*$ ,  $=\text{NOR}^*$ ,  $=\text{O}(\text{C}(\text{R}^*_2))_{2-3}\text{O}-$ , 또는  $=\text{S}(\text{C}(\text{R}^*_2))_{2-3}\text{S}-$ 를 포함하고, 여기서  $\text{R}^*$ 의 각 독립적인 존재는 수소, 이하에서 규정된 바와 같이 치환될 수 있는  $\text{C}_{1-6}$  지방족, 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-4 개의 헤테로원자를 갖는 비치환된 5-6-원 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 고리로부터 선택된다. "임의로 치환된" 그룹의 근접 치환가능 탄소에 결합된 적당한 2가 치환체는  $=\text{O}(\text{CR}^*_2)_{2-3}\text{O}-$ 를 포함하고, 여기서  $\text{R}^*$ 의 각 독립적인 존재는 수소, 이하에서 규정된 바와 같이 치환될 수 있는  $\text{C}_{1-6}$  지방족, 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-4 개의 헤테로원자를 갖는 비치환된 5-6-원 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 고리로부터 선택된다.

[0038]  $\text{R}^*$ 의 지방족 그룹에 대한 적당한 치환체는 할로겐,  $-\text{R}^\bullet$ ,  $-(\text{ 할로R }^\bullet)$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^\bullet$ ,  $-\text{O}(\text{ 할로R }^\bullet)$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}^\bullet$ ,  $-\text{NR}^\bullet_2$ , 또는  $-\text{NO}_2$ 를 포함하고, 여기서 각각의  $\text{R}^\bullet$ 는 비치환되거나 "할로"에 의해 치환되는 경우 1개 이상의 할로겐에 의해서만 치환되고, 독립적으로  $\text{C}_{1-4}$  지방족,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ , 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-4 개의 헤테로원자를 갖는 5-6-원 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 고리이다.

[0039] "임의로 치환된" 그룹의 치환가능 질소 상의 적당한 치환체는  $-\text{R}^\dagger$ ,  $-\text{NR}^\dagger_2$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\dagger$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\dagger_2$ ,  $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^\dagger_2$ ,  $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^\dagger_2$ , 또는  $-\text{N}(\text{R}^\dagger)\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$ 를 포함하고, 여기서 각각

의  $R^+$ 는 독립적으로 수소, 이하에서 규정된 바와 같이 치환될 수 있는  $C_{1-6}$  지방족, 비치환된  $-OPh$ , 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-4 개의 헤테로원자를 갖는 비치환된 5-6-원 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 고리이거나, 상기의 정의에도 불구하고,  $R^+$ 의 2 개의 독립적인 존재는, 그의 개체 원자(들)과 함께 취해져서 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-4 개의 헤테로원자를 갖는 비치환된 3-12-원 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 모노- 또는 바이사이클릭 고리를 형성한다.

[0040]  $R^+$ 의 지방족 그룹에 대한 적당한 치환체는 독립적으로 할로겐,  $-R^\bullet$ ,  $-(할로R^\bullet)$ ,  $-OH$ ,  $-OR^\bullet$ ,  $-O(할로R^\bullet)$ ,  $-CN$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(O)OR^\bullet$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR^\bullet$ ,  $-NR^\bullet_2$ , 또는  $-NO_2$ 이고, 여기서 각각의  $R^\bullet$ 는 비치환되거나 "할로"에 의해 치환되는 경우 1개 이상의 할로겐에 의해서만 치환되고, 독립적으로  $C_{1-4}$  지방족,  $-CH_2Ph$ ,  $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ , 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-4 개의 헤테로원자를 갖는 5-6-원 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 고리이다.

[0041] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "타우토머"는 수소 원자의 적어도 하나의 형식적인 이동 및 가수의 적어도 하나의 변화 (예를 들면, 단일결합에서 이중 결합, 삼중결합에서 단일결합, 또는 그 반대)를 야기하는 2개 이상의 상호전환가능한 화합물을 포함한다. 타우토머의 정확한 비는 온도, 용매, 및 pH를 포함하는 몇 개의 인자에 의존한다. 타우토머화 (즉, 타우토머 쌍을 제공하는 반응)는 산 또는 염기를 특징으로 할 수 있다. 예시적인 타우토머화는 케토-대-엔올; 아마이드-대-이마이드; 락탐-대-락팀; 에나민-대-이민; 및 에나민-대-(상이한) 에나민 타우토머화를 포함한다.

[0042] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "촉매"는, 그 존재가 화학적 반응의 속도 및/또는 정도를 증가시키지만, 소비되거나 영구적 화학적 변화 자체를 겪지는 않는 물질을 의미한다.

## 도면의 간단한 설명

[0043] 도 IA 및 IB는 하이드록실 말단 그룹을 갖는 폴리프로필렌 카보네이트를 산출하기 위해 탈보호를 겪는 차폐된 하이드록실 그룹의 예를 묘사한다. 폴리머 생성물은 사슬 이동체의 잔유물 (도 IA)을 갖거나 또는 순수한 폴리카보네이트 (도 IB)이다.

## 어떤 구현예의 상세한 설명

### I. 본 발명의 종합 시스템

일 측면에서, 본 발명은 높은 비율의  $-OH$  말단-그룹을 갖는 폴리카보네이트 폴리올 수지를 생산하기 위한  $CO_2$ 와 에폭사이드의 공중합을 위한 종합 시스템을 제공한다. 어떤 구현예에서, 종합 시스템은 하기를 포함한다: 1) 영구적 리간드 세트 및 종합 개시제인 적어도 하나의 리간드를 포함하는 금속 착물, 및 2) 에폭사이드와  $CO_2$ 의 공중합을 개시할 수 있는 1개 이상의 부위를 갖는 사슬 이동체, 상기 사슬 이동체는 1개 이상의 차폐된 하이드록실 그룹을 함유한다. 일부 구현예에서, 종합 시스템은 추가로 공촉매를 포함한다. 어떤 구현예에서, 종합 개시제인 리간드는 복수의 폴리머 개시 부위를 갖는다.

#### I.a. 사슬 이동체

본 발명에 적당한 사슬 이동체는 에폭사이드 및 이산화탄소의 공-중합에서 사슬 성장을 개시할 수 있는 1개 이상의 부위를 갖는 임의 화합물을 포함하며, 상기 사슬 이동체는 1개 이상의 차폐된 하이드록실 그룹을 함유한다. 바람직하게는 그와 같은 화합물은 중합을 방해하는 다른 관능 그룹을 갖지 않는다.

본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "차폐된 하이드록실 그룹"은 적당한 조건에 노출시, 하이드록실 그룹으로 전환되거나 하이드록실 그룹이 "벗겨진" 화학적 모이어티를 나타낸다. 일부 구현예에서, 차폐된 하이드록실 그룹은 보호 그룹을 지닌 하이드록실 그룹이다. 어떤 구현예에서, 그와 같은 차폐된 하이드록실 그룹은 유리 하이드록실 그룹을 제공하기 위해 적당한 탈보호 조건 하에서 벗겨진다.

본 발명은, 1개 이상의 보호된 하이드록실 그룹을 지닌 사슬 이동체가, 중합 및 사슬 이동체의 폴리머로의 편입 후, 유리 하이드록실 그룹을 차폐 해제시키기 위해 탈보호될 수 있다는 인정을 포함한다. 일부 구현예에서, 유리 하이드록실 그룹은 폴리머 사슬 말단에 위치한다. 하나의 그와 같은 예시를 위해, 프로필렌 옥사이드 및  $CO_2$  와의 중합에서 사슬 이동체로서 하나의 하이드록실 그룹,  $HO(CH_2)_2OR^{PG}$  상에 보호 그룹을 지닌 에틸렌 글리콜의

사용은 한쪽 말단 상에 보호된 에틸렌 글리콜 그룹을 지닌 폴리프로필렌 카보네이트 (PPC)를 제공한다. 보호 그룹의 제거는 이러한 말단 상에 유리 하이드록실 그룹을 갖는 PPC를 제공한다 (중합 완료시 다른 말단 또한 마찬가지로 유리 하이드록실 그룹을 지님을 이해할 것이다.) 도 1A 참고.

다른 구현예에서, 차폐된 하이드록실 그룹은 사슬 이동제의 폴리머로의 편입 후 더 쉽게 인정된다. 그와 같은 차폐된 하이드록실 그룹은 "잠재성" 하이드록실 그룹으로 언급될 수 있다. 예를 들면, 프로필렌 옥사이드 및  $\text{CO}_2$  와의 중합에서 사슬 이동제로서 시약 " $\text{HO}-\text{R}^{\text{PG}}$ "을 사용하여 한쪽 말단 상에 "- $\text{OR}^{\text{PG}}$ " 그룹을 지닌 폴리프로필렌 카보네이트 (PPC)를 제공한다. 탈보호가 유리 하이드록실 그룹을 야기할 것이기 때문에, 산소 원자는 지금 "잠재성" 하이드록실 그룹이다. (중합의 완료시 다른 말단 또한 마찬가지로 유리 하이드록실 그룹을 지님을 이해할 것이다.) 도 1B 참고. 보호 그룹의 제거는 이러한 말단 상에 유리 하이드록실 그룹을 갖는 PPC를 제공한다. 또한, 수득한 폴리카보네이트 폴리머는 모든 하이드록실 말단 그룹을 갖고, 포매된 사슬 이동제, 또는 에폭사이드 (들) 및  $\text{CO}_2$  외에 단량체로부터 유도된 다른 단편이 없는 "순수한 폴리카보네이트"이다. 그와 같은 순수한 폴리카보네이트는 신규 조성물이다.

일부 구현예에서, 잠재성 하이드록실 그룹은 벤질 알코올, 메탄올, t-부탄올, 및 알릴 알코올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 사슬 이동제를 사용함으로써 형성된다. 일부 구현예에서, 잠재성 하이드록실 그룹은 카복실산 관능기를 갖는 사슬 이동제를 사용함으로써 형성되고, 여기서 수득한 에스테르는 가수분해되어 폴리머 말단 상의 유리 하이드록실 그룹을 남긴다.

보호된 하이드록실 그룹 대 잠재성 하이드록실 그룹 사이의 차이는 주로 벗겨지는 하이드록실 그룹이 자체로 중합 반응에 참여하는지 여부에 있음이 인식될 것이다. 달리, 상기 개념은, 도 1에서 실증된 바와 같이, 거의 동일하다.

일반적으로, 제공된 중합 시스템에 사용하기 위한 본원에서 기재된 모든 사슬 이동제의 경우, 모든 사슬 이동제는 명백하게 언급되든 되지 않든 1개 이상의 차폐된 하이드록실 그룹을 갖는다.

적당한 사슬 이동제는 광범위한 화학 구조를 가질 수 있다. 일반적으로, 유일한 요건은, 사슬 이동제의 각 분자가 1개 이상의 폴리카보네이트 사슬을 개시할 수 있다는 것이고, 이것은 하기를 포함하는 몇 개의 기전에 의해 일어날 수 있다: 에폭사이드 단량체의 고리-열림, 이산화탄소 분자와의 반응에 의해 폴리머 사슬 성장을 계속할 수 있는 모이어티의 산출, 또는 이들의 조합. 일부 구현예에서, 사슬 이동제는 이산화탄소 또는 에폭사이드와 독립적으로 반응할 수 있는 2개 이상의 관능 그룹을 가질 수 있으며; 이들의 예로는, 비제한적으로 분자 예컨대 이산, 글리콜, 디올, 트리올, 하이드록시산, 아미노산, 아미노 알코올, 디티올, 머캅토 알코올, 사카라이드, 카테콜, 폴리에테르, 등을 포함한다. 일부 구현예에서, 사슬 이동제는 1 초파의 폴리머 사슬을 개시하기 위해 자체가 다수회 반응할 수 있는 다중 활성화 관능 그룹을 포함할 수 있다. 후자의 예로는, 비제한적으로 다수회 반응할 수 있는 단일 원자를 갖는 관능 그룹 예컨대, 암모니아, 일차 아민 및 물, 뿐만 아니라 1 초파의 친핵성 원자를 갖는 관능 그룹 예컨대 카보네이트, 아민딘, 구아닌딘, 포스페이트, 우레아, 보론산, 등을 포함한다.

어떤 구현예에서, 본 개시내용의 사슬 이동제는 구조  $\text{Y}-\text{A}-(\text{Y})_n$ 를 가지며, 여기서:

각각의  $-\text{Y}$  그룹은 독립적으로, 에폭사이드  $\text{CO}_2$  공중합체 또는 보호된 하이드록실 그룹의 사슬 성장을 개시할 수 있는 관능 그룹이고, 여기서 적어도 하나의  $\text{Y}$  그룹은 보호된 하이드록실 그룹이고 보호된 하이드록실 그룹을 포함하는  $\text{Y}$  그룹의 수는  $\text{Y}$  그룹의 총수 미만이고;

$-\text{A}-$ 는 공유 결합 또는 다가 화합물이고;

$n'$ 는 정수 1 내지 10 (1과 10을 포함함)이다.

일부 구현예에서 각각의  $\text{Y}$  그룹은 하기로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다:  $-\text{OR}^{\text{PG}}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{C}(\text{OR}^y)\text{OH}$ ,  $-\text{OC}(\text{R}^y)\text{OH}$ ,  $-\text{NHR}^y$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{R}^y$ ,  $-\text{NHC}=\text{NR}^y$ ;  $-\text{NR}^y\text{C}=\text{NH}$ ;  $-\text{NR}^y\text{C}(\text{NR}^y_2)=\text{NH}$ ;  $-\text{NHC}(\text{NR}^y_2)=\text{NR}^y$ ;  $-\text{NHC}(\text{O})\text{OR}^y$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{NR}^y_2$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^y$ ,  $-\text{C}(\text{S})\text{NHR}^y$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{NHR}^y$ ,  $-\text{OC}(\text{S})\text{NHR}^y$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{SH}$ ,  $-\text{B}(\text{OR}^y)\text{OH}$ ,  $-\text{P}(\text{O})_a(\text{R}^y)_b(\text{OR}^y)_c(\text{O})_d\text{H}$ ,  $-\text{OP}(\text{O})_a(\text{R}^y)_b(\text{OR}^y)_c(\text{OH})_d$ ,  $-\text{N}(\text{R}^y)\text{OH}$ ,  $-\text{ON}(\text{R}^y)\text{H}$ ;  $=\text{NOH}$ ,  $=\text{NN}(\text{R}^y)\text{H}$ , 여기서

$\text{R}^y$ 의 각 존재(occurrence)는 독립적으로  $-\text{H}$ , 또는  $\text{C}_{1-20}$  지방족,  $\text{C}_{1-20}$  헤테로지방족, 3- 내지 12-원 헤테로사이클

릭, 및 6- 내지 12-원 아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이고,

$R^{PG}$ 의 각 존재는 독립적으로 하이드록실 보호 그룹이고, 여기서 단일  $R^{PG}$  모이어티는 다중 하이드록실 그룹을 보호할 수 있고;

$a$  및  $b$  각각은 독립적으로 0 또는 1이고,

$c$ 는 0, 1 또는 2이고,

$d$ 는 0 또는 1이고,

$a$ ,  $b$ , 및  $c$ 의 합은 1 또는 2이다.

어떤 구현예에서, -A-는 공유 결합이다. 예를 들면, Y-A-(Y)<sub>n</sub>가 육살산일 때, -A-는 공유 결합이다.

일부 구현예에서, -A-는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이다: 직선형 또는 분지형 C<sub>2-30</sub> 지방족, 직선형 또는 분지형 C<sub>2-30</sub> 헤테로지방족, 6- 내지 12-원 아릴, 3- 내지 12-원 헤테로사이클릭, 5- 내지 12-원 헤테로아릴, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리옥시메틸렌 및 이들 중 2 개 이상의 조합으.

하이드록실 보호 그룹은 상기에서 규정된 바와 같고 본원의 클래스 및 서브클래스에서 기재된 바와 같은 임의의 적당한 보호 그룹이다. 일부 구현예에서, 하이드록실 보호 그룹은 에테르이다. 일부 구현예에서, 하이드록실 보호 그룹은 에스테르이다. 일부 구현예에서, 보호된 하이드록실 그룹은 지방족 탄소에 부착된다. 일부 구현예에서, 보호된 하이드록실 그룹은 아릴 탄소에 부착된다. 일부 구현예에서, 보호 그룹은 사슬 이동체의 1 초파의 하이드록실 그룹, 예를 들면, 1,2- 또는 1,3- 디올을 보호한다.

일부 구현예에서, 각각의 -OR<sup>PG</sup>는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 지방족 에테르, 치환된 메틸 에테르, 지방족 에테르, 아릴알킬 에테르, 실릴 에테르, 포르메이트 에스테르, 지방족 에스테르, 아릴 에스테르, 카보네이트, 카바메이트, 아세탈, 케탈, 사이클릭 카보네이트, 및 사이클릭 보로네이트.

어떤 구현예에서, 각각의 -OR<sup>PG</sup>는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 메틸 에테르, 메톡시메틸 에테르 (MOM), 메틸티오메틸 에테르 (MTM), 2-메톡시에톡시메틸 에테르 (MEM), 비스(2-클로로에티옥시)메틸 에테르, 테트라하이드로페라닐 에테르 (THP), 테트라하이드로티오페라닐 에테르, 4-메톡시테트라하이드로페라닐 에테르, 4-메톡시테트라하이드로티오페라닐 에테르, 테트라하이드로푸라닐 에테르, 테트라하이드로티오푸라닐 에테르, 1-에톡시에틸 에테르, 1-메틸-1-메톡시에테르 에테르, 2-(페닐셀레닐)에틸 에테르, t-부틸 에테르, 알릴 에테르, 벤질 에테르, o-니트로벤질 에테르, 트리페닐메틸 에테르, 알파-나프틸디페닐메틸 에테르, p-메톡시페닐디페닐메틸 에테르, 9-(9-페닐-10-옥소)안트릴 에테르 (트리틸론), 트리메틸실릴 에테르 (TMS), 이소프로필디메틸실릴 에테르, t-부틸디메틸실릴 에테르 (TBDMS), t--부틸디페닐실릴 에테르, 트리벤질실릴 에테르, 및 트리이소프로필실릴 에테르.

일부 구현예에서, 각각의 -OR<sup>PG</sup>는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 포르메이트 에스테르, 아세테이트 에스테르, 트리클로로아세테이트 에스테르, 폐녹시아세테이트 에스테르, 이소부티레이트 에스테르, 피발로에이트 에스테르, 아다만토에이트 에스테르, 벤조에이트 에스테르, 2,4,6-트리메틸벤조에이트 (메시토에이트) 에스테르, 메틸 카보네이트, 2,2,2-트리클로로에틸 카보네이트, 알릴 카보네이트, p-니트로페닐 카보네이트, 벤질 카보네이트, p-니트로벤질 카보네이트, 벤질 카보네이트, N-페닐카바메이트, 니트레이트 에스테르, 및 2,4-디나이트로페닐설페이트 에스테르.

일부 구현예에서, 각각의 -OR<sup>PG</sup>는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 메틸렌디옥시 유도체, 에틸리덴 아세탈, 아세토나이드, 벤질리텐 아세탈, p-메톡시벤질리텐 아세탈, 메톡시메틸렌 아세탈, 디메톡시메틸렌디옥시 유도체, 사이클릭 카보네이트, 및 사이클릭 보로네이트.

일부 구현예에서, 상기 관능 그룹 중 어느 것에서 결합된 산성 수소 원자는 본 발명을 벗어나지 않으면서 금속 원자 또는 유기 양이온에 의해 대체될 수 있다 (예를 들면 -C(O)OH는 대신에 -C(O)O<sup>-</sup> Na<sup>+</sup>, -C(O)O<sup>-</sup> N<sup>+</sup>(R)<sub>4</sub>, -C(O)O<sup>-</sup> (Ca<sup>2+</sup>)<sub>0.5</sub>, -C(O)O<sup>-</sup> PPN<sup>+</sup>일 수 있거나 -SH는, -S<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> 등일 수 있다) 그와 같은 대안은 본원에서 구체적으로 포함되고 그와 같은 염을 이용하는 대안적인 구현예는 본원의 개시내용 및 실시예에 의해 함축적으로 포함된

다.

어떤 구현예에서, 각각의 Y 그룹은  $-OR^{PG}$ ,  $-OH$ , 및  $-C(O)OH$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. 일부 구현예에서, 1개 이상의 Y 그룹은 하이드록실 또는 하이드록시 염이다. 어떤 구현예에서, 각 하이드록실 그룹은 일차 또는 2차 알코올이다. 다른 구현예에서, 하이드록실 그룹은 방향족 또는 헤테로방향족 고리에 결합된다. 어떤 구현예에서, 하이드록실 그룹은 페놀이다. 일부 구현예에서, 하이드록실 그룹은 벤질, 알릴 또는 프로파르길이다. 다른 구현예에서, 하이드록실 그룹은 탄수화물의 일부이다. 다른 구현예에서, 하이드록실 그룹은 폴리머 또는 올리고머 예컨대 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리비닐 알코올 또는 하이드록시-관능화된 또는 하이드록시-종료된 폴리올레핀의 일부이다.

일부 구현예에서, 사슬 이동체는 다가 알코올이고, 여기서 1개 이상의 하이드록실 그룹은 보호된다. 어떤 구현예에서, 다가 알코올은 디올이지만, 다른 구현예에서 다가 알코올은 아릴트리올, 테트라올 또는 고급 폴리올이다. 어떤 구현예에서,  $n'$ 은 1이고, (즉 2 개의 Y 그룹이 존재하고) 하나의 Y 그룹은 보호된 하이드록실 그룹이다. 일부 구현예에서, 2 개의 하이드록실 그룹은 인접한 탄소 상에 있고 (즉 사슬 이동체는 글리콜이다), 여기서 하나 또는 둘 모두 하이드록실은 보호된다.

일부 구현예에서, 사슬 이동체는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디올, 2-부틸-2-에틸프로판-1,3-디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-디올, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,3-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 1,4-사이클로헥산디에탄올.

어떤 구현예에서, 사슬 이동체는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 고급 폴리(에틸렌 글리콜), 바람직하게는 220 내지 약 2000 g/mol의 수 평균 분자량을 갖는 것들, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 및 고급 폴리(프로필렌 글리콜) 바람직하게는 234 내지 약 2000 g/mol의 수 평균 분자량을 갖는 것들로부터 선택된다.

일부 구현예에서, 2 개의 하이드록실 그룹은 비-인접한 탄소 상에 있고, 여기서 하나 또는 둘 모두 하이드록실은 보호된다. 어떤 구현예에서, 2 개의 하이드록실 그룹은 사슬의 반대 말단 상에 있고 (즉 사슬 이동체는  $\alpha-\omega$  디올이다), 여기서 하나 또는 둘 모두 하이드록실은 보호된다. 어떤 구현예에서, 그와 같은  $\alpha-\omega$  디올은  $C_3$  내지  $C_{20}$  지방족 사슬 (즉  $-A-$ 는 임의로 치환된  $C_{3-20}$  지방족 사슬)을 포함한다. 어떤 구현예에서, 그와 같은  $\alpha-\omega$  디올은 폴리에테르 (즉  $-A-$ 는 폴리에테르 사슬이다)을 포함한다. 어떤 구현예에서, 그와 같은  $\alpha-\omega$  디올은 하이드록시-종료된 폴리올레핀 (즉  $-A-$ 는 폴리올레핀 사슬이다)을 포함한다. 어떤 구현예에서, 그와 같은  $\alpha-\omega$  디올은 파라포름알데하이드 (즉  $-A-$ 는 폴리옥시메틸렌 사슬이다)을 포함한다.

어떤 구현예에서, 디올 사슬 이동체은 하이드록실-종료된 폴리올레핀을 포함한다. 그와 같은 물질은 폴리머 (Sartomer Inc. 시판, 상표명 Krasol®)를 포함한다. 다른 구현예에서, 디올 사슬 이동체는 하이드록실-종료된 폴리이소부틸렌 (PIB-디올 및 아릴트리올) 예컨대 Polytail® H 또는 Polytail® HA (Mitsubishi Chemical Co)를 포함할 수 있다. 다른 예들은 하이드록실-종료된 폴리부타디엔스티렌(HTBS)을 포함한다.

적당한 디올의 또 다른 예는 하기를 포함한다: 4,4'-(1-메틸에틸리텐) 비스[사이클로헥사놀], 2,2'-메틸렌비스[페놀], 4,4'-메틸렌비스[페놀], 4,4'-(페닐메틸렌)비스[페놀], 4,4'-(디페닐메틸렌)비스[페놀], 4,4'-(1,2-에탄디일)비스[페놀], 4,4'-(1,2-사이클로헥산디일)비스[페놀], 4,4'-(1,3-사이클로헥산디일)비스[페놀], 4,4'-(1,4-사이클로헥산디일)비스[페놀], 4,4'-에틸리텐비스[페놀], 4,4'-(1-페닐에틸리텐)비스[페놀], 4,4'-프로필리텐비스[페놀], 4,4'-사이클로헥실리텐비스[페놀], 4,4'-(1-메틸에틸리텐)비스[페놀], 4,4'-(1-메틸프로필리텐)비스[페놀], 4,4'-사이클로헥실리텐비스[페놀], 4,4'-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸-3,9-디일디-2,1-에탄디일)비스[페놀], 1,2-벤젠디메탄올, 1,3-벤젠디메탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리텐)]비스[페놀], 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리텐)]비스[페놀], 페놀프탈레이인, 4,4'-(1-메틸리텐)비스[2-메틸페놀], 4,4'-(1-메틸에틸리텐)비스[2-(1-메틸에틸)페놀], 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(1-메틸에틸)페놀].

어떤 구현예에서, 사슬 이동체는 일보호된 1,3 프로판 디올, 1,4 부탄 디올, 디프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 이소소르바이드로부터 선택된다.

어떤 구현예에서, 사슬 이동체는 다가 폐놀 유도체이다.

일부 구현예에서, 사슬 이동체로서 제공된 다가 알코올은 아릴트리올, 테트라올 또는 고급 폴리올이다. 적당한 아릴트리올은, 비제한적으로 하기를 포함할 수 있다: 500 미만의 분자량을 갖는 지방족 아릴트리올 예컨대 트리메틸롤에탄; 트리메틸롤프로판; 글리세롤; 1,2,4-부탄아릴트리올; 1,2,6-헥산아릴트리올; 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트; 헥사하이드로-1,3,5-트리(하이드록시에틸)-s-트리아진; 6-메틸헵탄-1,3,5-아릴트리올; 폴리프로필렌 옥사이드 아릴트리올; 및 폴리에스테르 아릴트리올.

어떤 다른 구현예에서, 폴리올은 테트라올이다. 적당한 테트라올의 예는, 비제한적으로 하기를 포함한다: 에리트리톨, 펜타에리트리톨; 2,2'-디하이드록시메틸-1,3-프로판디올; 및 2,2'-(옥시디메틸렌) 비스-(2-에틸-1,3-프로판디올).

또 다른 구현예에서, 폴리올은 탄수화물이다. 적당한 탄수화물의 예는 하기를 포함한다: 당 알코올, 모노사카라이드, 디사카라이드, 올리고사카라이드 및 다당류 및 고급 올리고머 예컨대 전분 및 전분 유도체.

일부 구현예에서, 디올의 하나의 -OH 그룹은 폐놀성이고 다른 것은 지방족이고, 여기서 -OH 그룹의 하나는 보호된다. 다른 구현예에서, 각 하이드록시 그룹은 폐놀성이다. 어떤 구현예에서, 사슬 이동체는 임의로 치환된 카테콜, 레조르시놀 또는 하이드로퀴논 유도체이다.

Y-그룹이 -OH인 일부 구현예에서, -OH 그룹은 카보닐 그룹의 예놀 타우토머이다. Y 그룹이 -OH인 일부 구현예에서, -OH 그룹은 카보닐 수화물 또는 헤미아세탈이다.

일부 구현예에서, n'은 1 내지 4이다. 일부 구현예에서, n'은 1이다. 일부 구현예에서, n'은 2이다. 일부 구현예에서, n'은 3이다. 일부 구현예에서, n'은 4이다. 일부 구현예에서, n'은 5이다.

n'가 1인 다른 구현예에서, 단 하나의 Y 그룹은  $-OR^{PG}$ 이고, 다른 Y 그룹은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: -OH,  $-C(O)OH$ ,  $-C(OR^y)OH$ ,  $-OC(R^y)OH$ ,  $-NHR^y$ ,  $-NHC(O)R^y$ ,  $-NHC(O)OR^y$ ,  $-C(O)NHR^y$ ,  $-C(S)NHR^y$ ,  $-OC(O)NHR^y$ ,  $-OC(S)NHR^y$ , -SH,  $-C(O)SH$ ,  $-B(OR^y)OH$ ,  $-P(O)_a(R^y)_b(OR^y)_cOH$ ,  $-OP(O)_a(R^y)_b(OR^y)_cOH$ ,  $-N(R^y)OH$ ,  $-ON(R^y)H$ ;  $=NOH$ ,  $=NN(R^y)H$ . 특정한 구현예에서, n'은 1이고, 하나의 Y 그룹은  $-OR^{PG}$ 이고, 다른 Y 그룹은 -OH, -SH,  $-C(O)OH$ ,  $-NHR^y$ , 및  $-C(O)NHR^y$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 어떤 구현예에서, n'은 1이고, 하나의 Y 그룹은  $-OR^{PG}$ 이고, 다른 Y 그룹은 -OH. 어떤 구현예에서, n'은 1이고, 하나의 Y 그룹은  $-OR^{PG}$ 이고, 다른 Y 그룹은  $-C(O)OH$ 이다. n'가 1인 다른 구현예에서, 하나의 Y 그룹은  $-OR^{PG}$ 이고 다른 Y 그룹은 -SH이다. n'가 1인 다른 구현예에서, 하나의 Y 그룹은  $-OR^{PG}$ 이고 하나의 Y 그룹은  $-NHR^y$ 이다. 어떤 구현예에서, n'은 2이고, 1 또는 2 개의 Y 그룹은  $-OR^{PG}$  (즉 사슬 이동체는 아릴트리올)이다. n'가 2인 일부 구현예에서, 2 개의 Y 그룹은  $-OR^{PG}$ 이고, 제3 Y 그룹은 -OH, -SH,  $-C(O)OH$ ,  $-NHR^y$ , 및  $-C(O)NHR^y$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. n'가 2인 다른 구현예에서, 단 하나의 Y 그룹은  $-OR^{PG}$ 이지만, 다른 2 개의 Y 그룹은 하기로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다: -OH, -SH,  $-C(O)OH$ ,  $-NHR^y$ , 및  $-C(O)NHR^y$ .

일부 구현예에서, 폴리알코올 사슬 이동체는 하기를 포함한다: 자연 존재 물질 예컨대 당 알코올, 탄수화물, 사카라이드, 다당류, 전분, 전분 유도체, 리그닌, 리그난, 부분적으로 가수분해된 트리글리세라이드, 등, 뿐만 아니라 공지된 이들 물질의 임의의 것의 유도체. 어떤 구현예에서, 사슬 이동체는 전분을 포함한다. 어떤 구현예에서, 사슬 이동체는 이소소르바이드를 포함한다.

다른 구현예에서, 사슬 이동체의 적어도 하나의 Y 그룹은 아민이다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 일차 아민이다. 다른 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 2차 아민이다. 어떤 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 아닐린 또는 아닐린 유도체이다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 헤테로사이클의 일부인 N-H 그룹이다.

어떤 구현예에서, 사슬 이동체는 폴리아민을 포함한다. 일부 구현예에서, 사슬 이동체는 디아민을 포함한다. 다른 구현예에서, 사슬 이동체는 트리아민, 테트라아민 또는 고급 아민 올리고머를 포함한다.

어떤 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 아민이고 1개 이상의 추가의 Y 그룹은 하기로 이루어진 그룹으로부터

독립적으로 선택된다:  $-OR^{PG}$ ,  $-OH$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(OR^y)OH$ ,  $-OC(R^y)OH$ ,  $-NHC(O)R^y$ ,  $-NHC(O)OR^y$ ,  $-C(S)NHR^y$ ,  $-OC(O)NHR^y$ ,  $-OC(S)NHR^y$ ,  $-SH$ ,  $-C(O)SH$ ,  $-B(OR^y)OH$ ,  $-P(O)_a(R^y)_b(OR^y)_cOH$ ,  $-OP(O)_a(R^y)_b(OR^y)_cOH$ ,  $-N(R^y)OH$ ,  $-ON(R^y)H$ ;  $=NOH$ ,  $=NN(R^y)H$ . 어떤 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 아민이고 1개 이상의 추가의 Y 그룹은 하기로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다:  $-OR^{PG}$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-C(O)OH$ , 및  $-C(O)NHR^y$ .

일부 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 카복실산 또는 그의 염이다. 일부 구현예에서, 존재하는 모든 Y 그룹은 그의 카복실산 염이지만, 다른 구현예에서, 1개 이상의 카복실산 Y 그룹은 공중합을 개시할 수 있는 1개 이상의 다른 관능 그룹과 함께 존재한다. 어떤 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 벤조산 유도체이다.

어떤 구현예에서, 사슬 이동체는 이산, 3가산 또는 고급 다중산이다. 일부 구현예에서, 사슬 이동체는 이산이다. 어떤 구현예에서,  $n'$ 은 1이고, 존재하는 둘 모두의 Y 그룹은 카복실산이다. 어떤 구현예에서, 이산은 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산이다. 어떤 구현예에서, 이산은 말레산, 석신산, 말론산, 글루타르산, 아디프산, 피넬산, 수베르산, 또는 아젤라산이다. 일부 구현예에서, 사슬 이동체는 3가산이다. 어떤 구현예에서, 3가산은 시트르산, 이소시트르산, 시스- 또는 트랜스-아코니트산, 프로판-1,2,3-트리카복실산 또는 트리메스산이다.

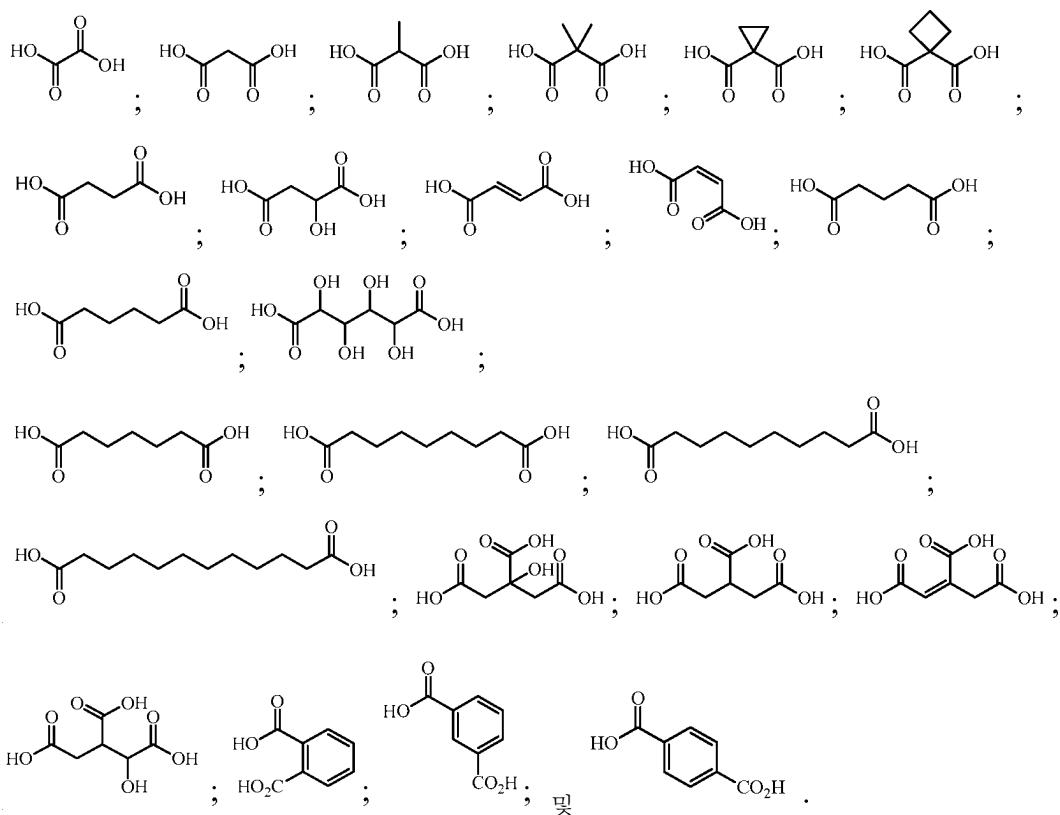
어떤 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 카복실산 또는 카복실레이트이고 1개 이상의 추가의 Y 그룹은 하기로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다:  $-OH$ ,  $-OR^{PG}$ ,  $-C(OR^y)OH$ ,  $-OC(R^y)OH$ ,  $-NHR^y$ ,  $-NHC(O)R^y$ ,  $-NHC(O)OR^y$ ,  $-C(O)NHR^y$ ,  $-C(S)NHR^y$ ,  $-OC(O)NHR^y$ ,  $-OC(S)NHR^y$ ,  $-SH$ ,  $-C(O)SH$ ,  $-B(OR^y)OH$ ,  $-P(O)_a(R^y)_b(OR^y)_cOH$ ,  $-OP(O)_a(R^y)_b(OR^y)_cOH$ ,  $-N(R^y)OH$ ,  $-ON(R^y)H$ ;  $=NOH$ ,  $=NN(R^y)H$ . 어떤 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 카복실산이고 1개 이상의 추가의 Y 그룹은 하기로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다:  $-OR^{PG}$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NHR^y$ , 및  $-C(O)NHR^y$ .

일부 구현예에서, 사슬 이동체는 차폐된 하이드록실 그룹을 함유하는 아미노산이다. 어떤 구현예에서, 그와 같은 아미노산 사슬 이동체는 자연 존재 아미노산을 포함한다. 어떤 구현예에서, 아미노산 사슬 이동 산은 웨타이드를 포함한다. 일부 구현예에서, 웨타이드는 2 내지 약 20 개의 아미노산 잔기를 함유한다. 다른 구현예에서, 사슬 이동체는 티올 산이다.

일부 구현예에서, 사슬 이동체는 하이드록시산이고, 여기서 하이드록실산의 적어도 하나의 하이드록실 그룹은 보호된다. 일부 구현예에서, 하이드록시산은 알파-하이드록시산이다. 어떤 구현예에서 알파 하이드록시산은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 글리콜산, DL-락트산, D-락트산, L-락트산, 시트르산 및 만델산. 일부 구현예에서, 하이드록시산은 베타-하이드록시산이다. 어떤 구현예에서, 베타 하이드록시산은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 3-하이드록시프로파온산, DL 3-하이드록시부티르산, D-3 하이드록시부티르산, L 3-하이드록시부티르산, DL-3-하이드록시 발레르산, D-3-하이드록시 발레르산, L-3-하이드록시 발레르산, 살리실산, 및 살리실산의 유도체. 일부 구현예에서, 하이드록시산은  $\alpha$ - $\omega$  하이드록시산이다. 어떤 구현예에서,  $\alpha$ - $\omega$  하이드록시산은 임의로 치환된  $C_{3-20}$  지방족  $\alpha$ - $\omega$  하이드록시산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 어떤 구현예에서,  $\alpha$ - $\omega$  하이드록시산은 폴리에스테르 올리고머 에스테르이다.

일부 구현예에서, 사슬 이동체는 에폭사이드 및 이산화탄소의 공중합에서 사슬 성장을 개시하는 1개 이상의 카복실산 그룹을 포함하고, 수득한 에스테르 그룹은 폴리머 사슬 말단에 유리 하이드록실 그룹을 제공하기 위해 중합 다음에 가수분해될 수 있다. 일부 구현예에서, 폴리카복실산은 사슬 이동체로서 사용되고, 가수분해 다음에, 수득한 폴리머 사슬의 분자량은 가수분해 후 및 전에 폴리머 사슬의 비에 의존적인 바와 같이 상응하여 더 낮다.

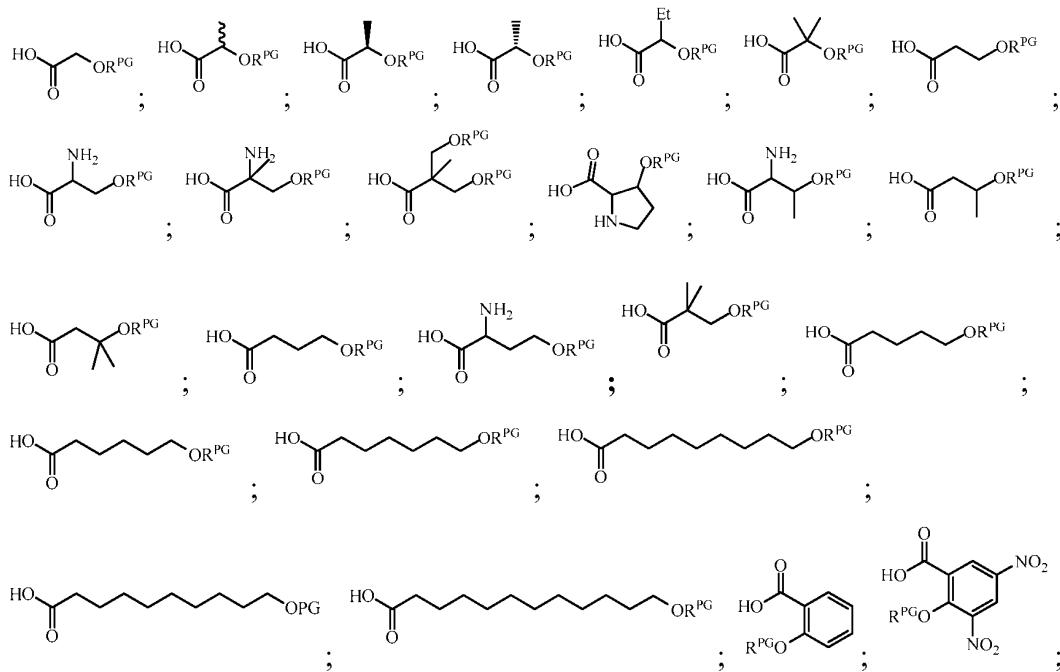
일부 구현예에서, 사슬 이동체는 폴리카복실산이다. 어떤 구현예에서, 사슬 이동체는 이산을 포함한다. 어떤 구현예에서, 사슬 이동체는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물을 포함한다:

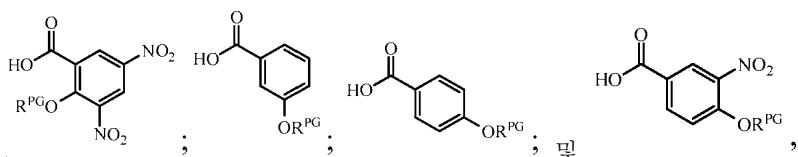


어떤 구현예에서, 이산 사슬 이동체는 카복시 종료된 폴리올레핀 폴리머를 포함한다. 어떤 구현예에서, 카복시 종료된 폴리올레핀은 물질 예컨대 NISSO-PB C-시리즈 수지 (Nippon Soda Co. Ltd 생산)을 포함한다.

일부 구현 예에서, 사슬 이동제는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 말레산, 석신산, 말론산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 및 아젤라산.

어떤 구현 예에서, 사슬 이동제는 하이드록시산이다. 어떤 구현 예에서, 하이드록시산은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:





여기서 각각의  $R^{PG}$ 는 독립적으로, 하이드록실 보호 그룹이다.

제공된 사슬 이동제가 산성 관능 그룹을 포함하는 어떤 구현예에서, 화합물은 염으로서 제공된다. 어떤 구현예에서 카복실 사슬 이동제는 암모늄 염으로서 제공되다.

일부 구현예에서, 1개 이상의 Y 그룹이 카복실 그룹인 경우, 사슬 이동제는 카복실레이트 염으로서 제공된다. 어떤 구현예에서, 카복실레이트 염은 I 또는 II 족 금속 염이다. 일부 구현예에서, 카복실레이트 염은 암모늄 염이다. 어떤 구현예에서, 암모늄 양이온은  $NH_4^+$ 이다. 일부 구현예에서, 암모늄 양이온은 양성자첨가된 일차, 2차, 또는 3차 아민이다. 일부 구현예에서, 염은 사급 암모늄 염이다. 일부 구현예에서, 염의 사급 암모늄 양이온은 테트라메틸, 테트라부틸, 또는 트라헥실암모늄 암모늄이다. 어떤 구현예에서, 카복실레이트 염은 포스포늄 카복실레이트이다.

다른 구현예에서, 사슬 이동제의 적어도 하나의 Y 그룹은 티올이다. 일부 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 일차 티올이다. 다른 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 2차 또는 3차 티올이다. 어떤 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 티오페놀 또는 티오페놀 유도체이다.

어떤 구현예에서, 사슬 이동제는 적어도 하나의 차폐된 하이드록실 그룹을 갖는 폴리티올이다. 일부 구현예에서, 사슬 이동제는 디티올이다. 일부 구현예에서, 사슬 이동제는 트리티올 또는 고급 티올 올리고머이다.

어떤 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 티올이고 1개 이상의 추가의 Y 그룹은 하기로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다:  $-OR^{PG}$ ,  $-OH$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(OR^Y)OH$ ,  $-OC(R^Y)OH$ ,  $-NHR^Y$ ,  $-NHC(O)R^Y$ ,  $-NHC(O)OR^Y$ ,  $-C(O)NHR^Y$ ,  $-C(S)NHR^Y$ ,  $-OC(O)NHR^Y$ ,  $-OC(S)NHR^Y$ ,  $-C(O)SH$ ,  $-B(OR^Y)OH$ ,  $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ ,  $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ ,  $-N(R^Y)OH$ ,  $-ON(R^Y)H$ ;  $=NOH$ ,  $=NN(R^Y)H$ . 어떤 구현예에서, 적어도 하나의 Y 그룹은 티올이고 1개 이상의 추가의 Y 그룹은 하기로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다:  $-OR^{PG}$ ,  $-OH$ ,  $-NHR^Y$ ,  $-C(O)OH$ , 및  $-C(O)NHR^Y$ . 일부 구현예에서, 사슬 이동제는 보호된 하이드록실 그룹을 갖는 티오 알코올이다.

어떤 구현예에서, 사슬 이동제의 Y 그룹은 활성 NH-함유 관능 그룹이다. 어떤 구현예에서, NH-함유 관능 그룹의 질소 원자는 친핵성이다. 어떤 구현예에서, 활성 NH-함유 관능 그룹은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: C-연결된 아마이드, N-연결된 아마이드, O-연결된 카바메이트 N-연결된 카바메이트, 우레아, 구아니딘, 아미딘, 하이드라존, 및 N- 또는 C-연결된 티오아미드. 어떤 구현예에서, 1개 이상의 Y 그룹은 일차 아마이드이다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 중합 시스템은 단 하나의 사슬 이동제를 포함하지만, 다른 구현예에서, 2개 이상의 사슬 이동제의 혼합물이 사용된다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 중합 시스템은 사슬 이동제가 용해되는 용매를 포함한다. 어떤 구현예에서, 사슬 이동제는 에폭사이드에서 난용성이지만, 반응 혼합물에 부가된 또 하나의 용매 및 에폭사이드의 혼합물에서 가용성이다. 어떤 구현예에서, 중합 시스템에 부가된 용매는 에스테르, 니트릴, 케톤, 방향족 탄화수소, 에테르, 아민 및 이들의 2개 이상의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

일부 구현예에서, 사슬 이동제는 단일 다중 활성화 관능 그룹을 함유할 수 있다. 일부 구현예에서, 사슬 이동제는 상기 기재된 Y-그룹 중 1개 이상에 추가하여 단일 다중 활성화 관능 그룹을 함유할 수 있다. 어떤 구현예에서, 사슬 이동제는 2개 이상의 다중 활성화 관능 그룹을 함유할 수 있다. 어떤 구현예에서, 사슬 이동제는 상기 기재된 Y-그룹 중 1개 이상에 추가하여 2개 이상의 다중 활성화 관능 그룹을 함유할 수 있다.

### I.b 금속 중심의 촉매

일부 구현예에서, 본 발명의 중합 시스템은 이산화탄소 및 에폭사이드의 공중합을 촉진할 수 있는 임의의 전이 금속을 편입한다. 어떤 구현예에서, 중합 시스템은 하기에서 개시된 임의의 촉매를 포함한다: US 특허 번호

7,304,172, 및 6,870,004; PCT 공보 번호 WO2008136591A1, WO2008150033A1, WO2009137540, WO2010028362, WO2010022388, 및 WO2012037282, 및 중국 특허 출원 번호 CN200710010706, 및 CN200810229276, 이들 각각의 전체는 본원에 참고로 편입되어 있다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 중합 시스템은  $L_p\text{-}M\text{-}(L_i)_n$ 로 나타낸 금속 착물을 포함하고 여기서  $L_p$ 는 영구적 리간드 세트이고, M은 금속 원자이고,  $L_i$ 는 중합 개시제인 리간드이고,  $n$ 은 존재하는 개시 리간드의 수를 나타내는 정수 0 내지 2 (0과 2를 포함함)이다.

### I.b.1 금속 원자

상기에서 기재된 바와 같이, 이산화탄소 및 에폭사이드의 공중합을 촉진하는 금속 착물은 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 원자, M은, 주기율표 족 3-13 (포함)로부터 선택된다. 어떤 구현예에서, M은 주기율표 족 5-12 (포함)로부터 선택된 전이금속이다. 일부 구현예에서, M은 주기율표 족 4-11 (포함)로부터 선택된 전이금속이다. 어떤 구현예에서, M은 주기율표 족 5-10 (포함)로부터 선택된 전이금속이다. 어떤 구현예에서, M은 주기율표 족 7-9 (포함)로부터 선택된 전이금속이다. 일부 구현예에서, M은 Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al, 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, M은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속 원자이다: 코발트; 크로뮴; 알루미늄; 티타늄; 루테늄, 및 망간. 일부 구현예에서, M은 코발트이다. 일부 구현예에서, M은 크로뮴이다. 일부 구현예에서, M은 알루미늄이다.

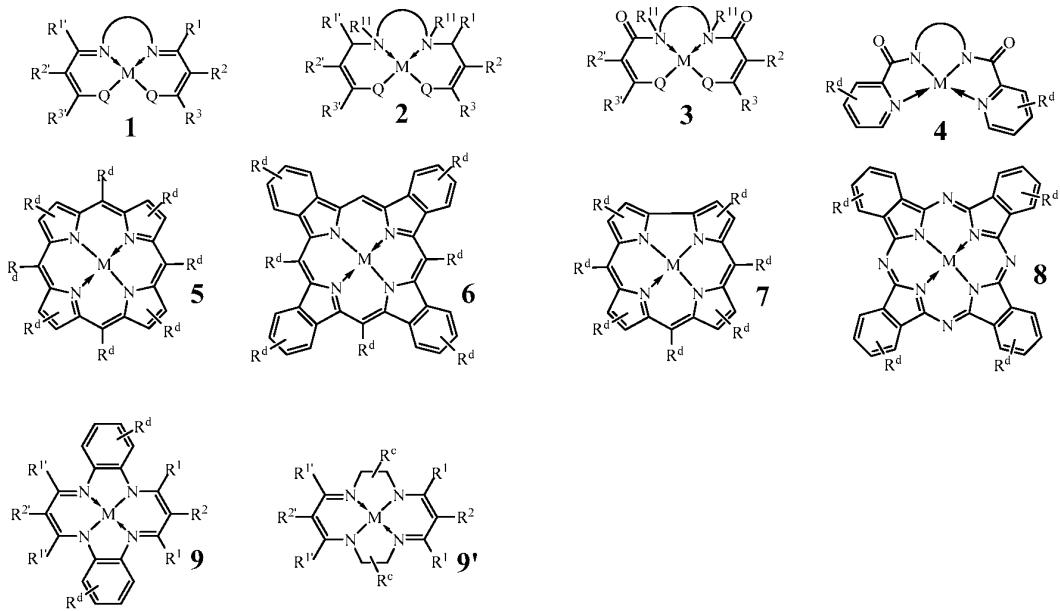
어떤 구현예에서, 금속 착물은 아연, 코발트, 크로뮴, 알루미늄, 티타늄, 루테늄, 또는 망간 착물이다. 어떤 구현예에서, 금속 착물은 알루미늄 착물이다. 다른 구현예에서, 금속 착물은 크로뮴 착물이다. 또 다른 구현예에서, 금속 착물은 아연 착물이다. 어떤 다른 구현예에서, 금속 착물은 티타늄 착물이다. 또 다른 구현예에서, 금속 착물은 루테늄 착물이다. 어떤 구현예에서, 금속 착물은 망간 착물이다. 어떤 구현예에서, 금속 착물은 코발트 착물이다. 어떤 구현예에서 금속 착물이 코발트 착물인 경우, 코발트 금속은 +3 (즉, Co(III))의 산화 상태를 갖는다. 다른 구현예에서, 코발트 금속은 +2 (즉, Co(II))의 산화 상태를 갖는다.

### I.b.2 영구적 리간드 세트

영구적 리간드 세트 ' $L_p$ '는 촉매적 사이클을 통해 금속 중심과 배위된 채로 있는 1개 이상의 리간드를 포함한다. 이것은, 다른 리간드 예컨대 중합 개시제, 모노머 분자, 폴리머 사슬, 및 촉매 사이클에 참여할 수 있거나 중합 조건 하에서 교환될 수 있는 용매 분자와는 반대이다.

어떤 구현예에서, 영구적 리간드 세트는 촉매작용 동안에 금속 중심과 연관된 채로 있는 단일 다중텐테이트 리간드를 포함한다. 일부 구현예에서, 영구적 리간드 세트는 촉매작용 동안 금속 중심과 연관된 채로 있는 2개 이상의 리간드를 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 착물은 단일 테트라덴테이트 리간드에 배위된 금속 원자를 포함하고, 한편, 다른 구현예에서, 금속 착물은 복수의 개별적인 영구적 리간드를 함유하는 킬레이트를 포함한다. 어떤 구현예에서, 금속 착물은 2 개의 이좌배위자 리간드를 함유한다. 일부 구현예에서, 금속 착물은 트리텐테이트 리간드를 함유한다.

다양한 구현예에서, 본 발명의 금속 착물에 적당한 테트라덴테이트 리간드는, 비제한적으로 하기를 포함할 수 있다: 살렌 유도체 1, 살란 리간드 2의 유도체, 비스-2-하이드록시벤즈아미도 유도체 3, 트로스트(Trost) 리간드 4의 유도체, 포르피린 유도체 5, 테트라벤조포르피린 리간드 6의 유도체, 코롤 리간드 7의 유도체, 프탈로시아니네이트 유도체 8, 및 디벤조테트라메틸테트라아자[14]아눌렌(tmtaa) 유도체 9 또는 9'.



여기서,

$Q$ 는, 각 존재시, 독립적으로 O 또는 S이고;

$R^1$  및  $R^{1'}$ 은  $-H$ , 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤테로사이클; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고;

$R^2$  및  $R^{2'}$ 은  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클;  $R^{14}$ ;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고;

$R^3$  및  $R^{3'}$ 은  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클, 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고;

$R^c$ 는, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14 원 헤�테로사이클;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 2개 이상의  $R^c$  그룹은, 개별 원자들과 함께 취해져서, 1개 이상의 임의로 치환된 고리를 형성할 수 있고, 2 개의  $R^c$  그룹이 동일한 탄소 원자에 부착될 때, 2 개의  $R^c$  그룹은, 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 취해져서, 임의로 치환된 3- 내지 8-원 스피로사이클릭 고리, 카보닐, 옥심, 하이드라존, 및 이민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 모이어티를 형성할 수 있고;

$R^d$ 는, 각 존재시, 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 2개 이상의  $R^d$  그룹은, 개별 원자들과 함께 취해져서, 1개 이상의 임의로 치환된 고리를 형성할 수 있고;

( $\curvearrowright$ )는 2 개의 질소 원자에 공유 결합에 의해 연결된(covalently linking) 임의로 치환된 모이어티를 나타내고,

여기서  $[R^{2'} 및 R^{3'}]$ ,  $[R^2 및 R^3]$ ,  $[R^1 및 R^2]$ , 및  $[R^{1'} 및 R^{2'}]$ 의 어느 것은 개별 원자들과 임의로 함께 취해져서, 1개 이상의 고리를 형성할 수 있고, 이 고리는 다시  $R^{14}$ ;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로부터 선택된 1개 이상의 그룹으로 치환될 수 있고; 여기서

$R^{14}$ 는, 각 존재시,  $\overbrace{\cdots}^{\sim\sim\sim}(Z)p$  그룹; 할로겐; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤테로사이클;  $-OR^{10}$ ;  $-OC(O)R^{13}$ ;  $-OC(O)OR^{13}$ ;  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-CN$ ;  $-CNO$ ;  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ;  $-C(O)R^{13}$ ;  $-C(O)OR^{13}$ ;  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-NR^{11}R^{12}$ ;  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ;  $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ;  $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ;  $-NR^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ;  $-P^+(R^{11})_3X^-$ ;  $-P(R^{11})_3=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ;  $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ;  $-NCO$ ;  $-N_3$ ;  $-NO_2$ ;  $-S(O)_xR^{13}$ ; 및  $-SO_2NR^{11}R^{12}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{20}$ 은, 각 존재시,  $\overbrace{\cdots}^{\sim\sim\sim}(Z)p$  그룹; 할로겐;  $-OR^{10}$ ;  $-OC(O)R^{13}$ ;  $-OC(O)OR^{13}$ ;  $-N^+(R^{11})_3X^-$ ;  $-P^+(R^{11})_3X^-$ ;  $-P(R^{11})_3=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ;  $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ;  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-CN$ ;  $-CNO$ ;  $-C(O)R^{13}$ ;  $-C(O)OR^{13}$ ;  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ;  $-NR^{11}R^{12}$ ;  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ;  $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ;  $-NCO$ ;  $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ;  $-S(O)_xR^{13}$ ;  $-S(O)_2NR^{11}R^{12}$ ;  $-NO_2$ ;  $-N_3$ ; 및  $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_kR^{14}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{21}$ 은, 각 존재시,  $\overbrace{\cdots}^{\sim\sim\sim}(Z)p$  그룹;  $-(CH_2)_kR^{20}$ ;  $-(CH_2)_k-Z''-(CH_2)_kR^{20}$ ;  $-C(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ;  $-(CH_2)_kC(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ;  $-(CH_2)_m-Z''-(CH_2)_mC(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ;  $-(CH_2)_k-Z''-R^{16}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고;

$X^-$ 는 임의의 음이온이고,

$Z''$ 는  $-(CH=CH)_a-$ ;  $-(CH\equiv CH)_a-$ ;  $-C(O)-$ ;  $-C(=NOR^{11})-$ ;  $-C(=NNR^{11}R^{12})-$ ;  $-O-$ ;  $-OC(O)-$ ;  $-C(O)O-$ ;  $-OC(O)O-$ ;  $-N(R^{11})-$ ;  $-N(C(O)R^{13})-$ ;  $-C(O)NR^{13}$ ;  $-N(C(O)R^{13})O-$ ;  $-NR^{13}C(O)R^{13}N-$ ;  $-S(O)_x-$ ; 폴리에테르; 및 폴리아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 링커이고,

$R^{10}$ 은, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_{1-12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤테로사이클  $-S(O)_2R^{13}$ ;  $-Si(R^{15})_3$ ;  $-C(O)R^{13}$ ; 및 하이드록실 보호 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{11}$  및  $R^{12}$ 는, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고; 여기서 2개 이상의  $R^{11}$  또는  $R^{12}$  그룹은, 개별 원자들과 함께 임의로 취해져서, 임의로 치환된 3- 내지 10-원 고리를 형성할 수 있고,

$R^{13}$ 은, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 동일한 분자 상의 2개 이상의  $R^{13}$  그룹은 임의로 함께 취해져서, 고리를 형성할 수 있다.

$R^{15}$ 는, 각 존재시, 임의로 치환된  $C_{1-12}$  지방족, 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{16}$ 은, 각 존재시, 임의로 치환된  $C_{1-C_{12}}$  지방족, 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클; 및  $-C(R^{17})_zH_{(3-z)}$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

$R^{17}$ 은, 각 존재시,  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3- 내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 14-원 헤�테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

각  $\overbrace{\cdots}^{\sim\sim\sim}(Z)p$  그룹은, 공유 결합 링커(covalent linker) "—"를 포함하고, 이 링커는 C, O, N, S, 및 Si로

이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 원자를 함유하고; "Z"는 에폭사이드 CO<sub>2</sub> 공중합에서 공-촉매 활성을 갖는 활성화 관능 그룹이고,  $p$ 는, 주어진  $\text{---}^{\sim\sim}(Z)_p$  그룹 상에 존재하는 개별적인 활성화 관능 그룹 Z의 수를 나타내는 정수 1 내지 4이고,

$a$ 은 1이고, 2, 3, 또는 4이고,

$k$ 는 독립적으로 각 존재시, 정수 1 내지 8 (1과 8을 포함함)이고,

$m$ 은 0 또는 정수 1 내지 8 (1과 8을 포함함)이고,

$q$ 는 0 또는 정수 1 내지 5 (1과 5를 포함함)이고,

$x$ 는 0, 1, 또는 2이고,

$z$ 은 1이고, 2, 또는 3이다.

복합체 1 내지 4의 어떤 구현예에서, 는 C<sub>3-14</sub> 카보사이클, C<sub>6-10</sub> 아릴 그룹, 3- 내지 14-원 헤테로사이클, 및 5- 내지 10-원 헤테로아릴 그룹; 폴리에테르 그룹, 또는 임의로 치환된 C<sub>2-20</sub> 지방족 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서 1개 이상의 메틸렌 단위는 임의로 및 독립적으로 -NR<sup>y</sup>-، -N(R<sup>y</sup>)C(O)-, -C(O)N(R<sup>y</sup>)-, -OC(O)N(R<sup>y</sup>)-, -N(R<sup>y</sup>)C(O)O-, -OC(O)O-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(=S)-, -C(=NR<sup>y</sup>)-, -C(=NOR<sup>y</sup>)- 또는 -N=N-에 의해 치환된다.

일부 구현예에서, 금속 착물 1 내지 9' 상의 치환체의 1개 이상은 활성 모이어티  $\text{---}^{\sim\sim}(Z)_p$ 이고, 여기서 " $\text{---}^{\sim\sim}$ "는 C, O, N, S, 및 Si로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 원자를 함유하는 공유 링커를 나타내고; "Z"는 에폭사이드 CO<sub>2</sub> 공중합에서 공-촉매 활성을 갖는 활성화 관능 그룹이고,  $p$ 는, 활성 모이어티 상에 존재하는 개별적인 활성화 관능 그룹의 수를 나타내는 정수 1 내지 4이다.

일부 구현예에서, 활성 모이어티 상에 존재하는 1개 이상의 Z 그룹(들)는 PPN<sup>+</sup> 유도체 (-PR<sub>2</sub>=N<sup>+</sup>=PR<sub>3</sub>); 암모늄 염; 포스포늄 염; 또는 임의로 치환된 이미다졸륨, 티아졸륨, 또는 옥사졸륨 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. 어떤 구현예에서, Z 그룹은 임의로 치환된 N-연결된 피페리딘 또는 N-연결된 피롤리딘이다.

일부 구현예에서, Z 그룹은 임의로 치환된 구아니딘이다. 다른 구현예에서, Z 그룹은 WO2010022388에서 기재된 것들 중 임의의 것이다. 어떤 구현예에서, Z-그룹은 아미딘, 및 아미디늄, 구아니딘, 구아니디늄, 임의로 치환된 피리디늄, 또는 아르소늄 그룹이다.

어떤 구현예에서, 링커  $\text{---}^{\sim\sim}$ 는 결합을 포함할 수 있다. 이 경우에, 양이온성 관능 그룹 Z는 리단드에 직접적으로 결합된다. 리간드가 종료되고 테더(tether)가 시작되는 경우를 임의로 규정할 필요를 피하기 위해, Z가 리간드의 모 구조의 일부로서 전형적으로 간주되는 원자에 직접적으로 결합되면, 이때 상기 링커  $\text{---}^{\sim\sim}$ 는 결합을 포함하는 것으로 간주되어야 하는 것으로 이해된다. 어떤 구현예에서,  $\text{---}^{\sim\sim}$ 가 결합을 포함할 때,  $b$ 는 1이다.

어떤 구현예에서, 각 링커  $\text{---}^{\sim\sim}$ 는 적어도 하나의 탄소 원자, 및 임의로 N, O, S, Si, B, 및 P로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 원자를 포함하는 1-30 개의 원자를 함유한다.

어떤 구현예에서, 링커는 임의로 치환된 C<sub>2-30</sub> 지방족 그룹이고 여기서 1개 이상의 메틸렌 단위는 임의로 및 독립적으로 -Cy-, -NR<sup>y</sup>-, -N(R<sup>y</sup>)C(O)-, -C(O)N(R<sup>y</sup>)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(=S)-, -C(=NR<sup>y</sup>)-, 또는 -N=N-에 의해 치환되고, 여기서:

각각의 -Cy-은 독립적으로, 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-4 개의 헤테로원자를 갖는 임의로 치환된 5-8 원 2가, 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 고리, 또는 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0-5 헤테로원자를 갖는 임의로 치환된 8-10 원 2가 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 아릴 바

이사이클릭 고리이고;

각각의  $R^y$ 은 독립적으로 -H, 또는  $C_{1-6}$  지방족, 페닐, 3-7 원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 카보사이클릭 고리, 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1-2 개의 헤테로원자를 갖는 3-7 원 포화된 또는 부분적으로 불포화된 모노사이클릭 헤테로사이클릭 고리, 질소, 산소, 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1-3 개의 헤테로원자를 갖는 5-6 원 헤테로아릴 고리, 및 8- 내지 10- 원 아릴으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이다.

어떤 구현예에서, 링커  $\text{---}\sim\sim\sim\text{---}$ 는 할로겐,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SR}^y$ ,  $-\text{S(O)R}^y$ ,  $-\text{S(O)}_2\text{R}^y$ ,  $-\text{NR}^y\text{C(O)R}^y$ ,  $-\text{OC(O)R}^y$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^y$ ,  $-\text{NCO}$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{OR}^4$ ,  $-\text{OC(O)N(R}^y)_2$ ,  $-\text{N(R}^y)_2$ ,  $-\text{NR}^y\text{C(O)R}^y$ , 및  $-\text{NR}^y\text{C(O)OR}^y$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 모이어티로 치환된  $\text{C}_{4-12}$  지방족 그룹이고, 여기서 각각의  $R^y$  및  $R^4$ 은 독립적으로 상기에서 규정된 바와 같고 본 원의 클래스 및 서브클래스에 기재되어 있다.

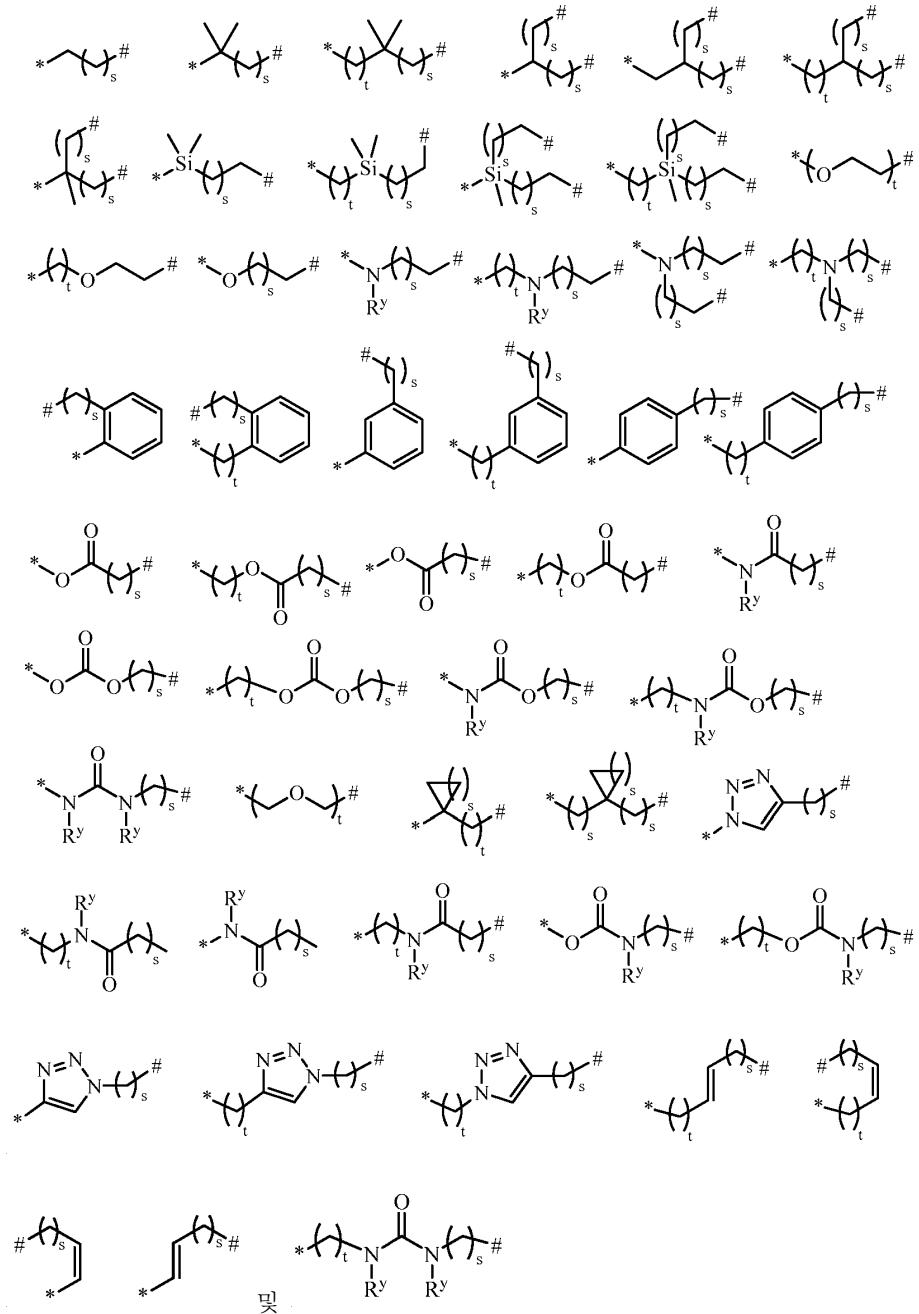
어떤 구현예에서, 링커  $\text{---}\sim\sim\sim\text{---}$ 는 임의로 치환된  $\text{C}_{3-30}$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커는 임의로 치환된  $\text{C}_{4-24}$  지방족 그룹. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 임의로 치환된  $\text{C}_{4-20}$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 임의로 치환된  $\text{C}_{4-12}$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커는 임의로 치환된  $\text{C}_{4-10}$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커는 임의로 치환된  $\text{C}_{4-8}$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 임의로 치환된  $\text{C}_{4-6}$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 임의로 치환된  $\text{C}_{6-12}$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 임의로 치환된  $\text{C}_7$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 임의로 치환된  $\text{C}_8$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 임의로 치환된  $\text{C}_6$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 임의로 치환된  $\text{C}_5$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 임의로 치환된  $\text{C}_4$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 임의로 치환된  $\text{C}_3$  지방족 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티 중 지방족 그룹은 임의로 치환된 직선형 알킬 사슬이다. 어떤 구현예에서, 지방족 그룹은 임의로 치환된 분지형 알킬 사슬이다. 일부 구현예에서, 링커 모이어티는  $-\text{C(R}^\circ)_2-$  (여기서,  $\text{R}^\circ$ 는 상기에서 규정된 바와 같다)에 의해 치환된 1개 이상의 메틸렌 그룹을 갖는  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_{20}$  알킬 그룹이다. 어떤 구현예에서, 링커  $\text{---}\sim\sim\sim\text{---}$ 는 1개 이상의  $\text{C}_{1-4}$  알킬 치환된 탄소 원자를 포함하는 4 내지 30 개의 탄소를 갖는 2가지방족 그룹으로 이루어진다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 1개 이상의 gem-디메틸 치환된 탄소 원자를 포함하는 4 내지 30 개의 탄소를 갖는 2가지방족 그룹으로 이루어진다.

어떤 구현예에서, 링커  $\text{---}\sim\sim\sim\text{---}$ 는 포화된 또는 부분적으로 불포화된 카보사이클릭, 아릴, 헤�테로사이클릭, 또는 헤테로아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 임의로 치환된 사이클릭 요소를 포함한다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 치환된 사이클릭 요소로 이루어지고, 일부 구현예에서 사이클릭 요소는 링커 모이어티의 다른 부분을 포함하는 임의로 치환된 지방족 그룹 또는 1개 이상의 비-고리 헤�테로원자를 갖는 일커의 부분이다.

일부 구현예에서, 링커 모이어티는 금속 착물의 금속 원자 근처에 배치될 양이온성 관능 그룹 내에서 (전체적으로 또는 공명 구조를 통해) 양성을 보유하는 원자를 허용하는데 충분한 길이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티는 약  $6\text{\AA}$ , 약  $5\text{\AA}$ , 약  $4\text{\AA}$ , 약  $3.5\text{\AA}$ , 또는 약  $3\text{\AA}$  내에서 배치될 양이온성 관능 그룹 내에 양성을 보유하는 원자를 허용하기 위한 충분한 길이이다. 어떤 구현예에서, 구조적 제약은 금속 착물의 금속 중심 근처의 1개 이상의 양이온성 관능 그룹의 성향 및 배향을 제어하기 위해 링커 모이어티로 만들어진다. 어떤 구현예에서, 그와 같은 구조적 제약은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 사이클릭 모이어티, 바이사이클릭 모이어티, 다리 걸친 사이클릭 모이어티 및 트리사이클릭 모이어티. 일부 구현예에서, 그와 같은 구조적 제약은 비환식 입체 상호작용의 결과이다. 어떤 구현예에서, 링커 모이어티 중 신-펜탄, 고슈아-부탄, 및/또는 알릴 무리로 인한 입체 상호작용은, 링커 및 1개 이상의 양이온성 그룹의 배향에 영향을 미치는 구조적 제약을 낳는다. 어떤 구현예에서, 구조적 제약은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 시스 이중 결합, 트랜스 이중 결합, 시스 알렌, 트랜스 알렌, 및 삼중결합. 일부 구현예에서, 구조적 제약은 하기를 포함하는 치환된 탄소로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 같은자리에 2치환된 그룹 예컨대 스피로사이클릭 고리, gem 디메틸 그룹, gem 디에틸 그룹 및 gem

디페닐 그룹. 어떤 구현예에서, 구조적 제약은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 혼합화원자-함유 관능그룹 예컨대 셀록사이드, 아마이드, 및 옥심.

어떤 구현 예에서, 링커 모이어티는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:

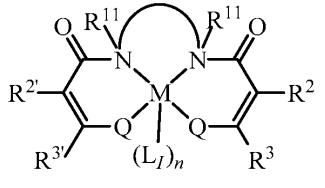
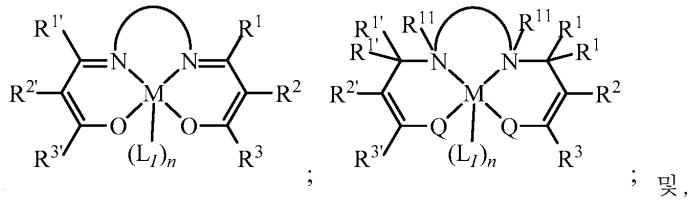


여기서 각  $s$ 은 독립적으로 0-6이고,  $t$ 는 0-4이고,  $R^y$ 는 상기에서 규정된 바와 같고 본원의 클래스 및 서브클래스에서 기재되어 있고, \*는 리간드에 대한 부착 부위를 나타내고, 각 #는 Z 그룹의 부착 부위를 나타낸다.

일부 구현 예에서,  $s$ 는 0이다. 일부 구현 예에서,  $s$ 는 1이다. 일부 구현 예에서,  $s$ 는 2이다. 일부 구현 예에서,  $s$ 는 3이다. 일부 구현 예에서,  $s$ 는 4이다. 일부 구현 예에서,  $s$ 는 5이다. 일부 구현 예에서,  $s$ 는 6이다.

일부 구현 예에서,  $t$ 는 1이다. 일부 구현 예에서,  $t$ 는 2이다. 일부 구현 예에서,  $t$ 는 3이다. 일부 구현 예에서,  $t$ 는 4이다.

일부 구현예에서, 제공된 금속 착물은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 구조를 갖는다:

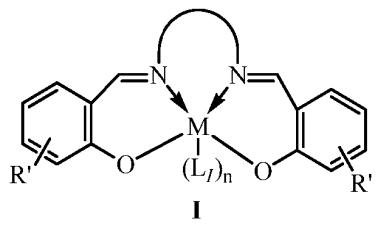


여기서:

$M$ ,  $L_1$ ,  $n$ ,  $R^1$ ,  $R^{11}$ ,  $R^2$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^3$ ,  $R^{3'}$  및  $R^{11}$ 은 상기에서 규정된 바와 같다.

일부 구현예에서, 영구적 리간드 세트는 살렌 리간드이다. 어떤 구현예에서, 금속 착물은 메탈로살레네이트이다. 어떤 구현예에서, 금속 착물은 코발트 살렌 착물이다. 어떤 구현예에서, 금속 착물은 크로뮴 살렌 착물이다. 다른 구현예에서, 금속 착물은 알루미늄 살렌 착물이다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 금속 착물은 하기 화학식을 갖는다:

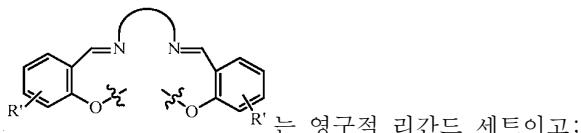


여기서:

$M$ 은 금속 원자이고;

$L_1$ 은 에폭사이드를 개환할 수 있는 친핵체이고;

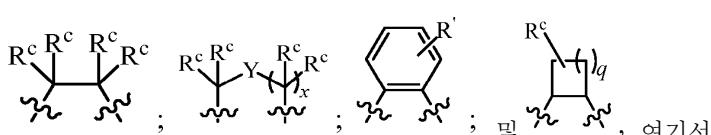
$n$ 은 정수 0-2 (0과 2를 포함함)이고;



여기서 은 이전에 규정된 바와 같고 각각의  $R'$ 는 독립적으로 폐닐 고리 상에 임의로 존재하는 하나 이상의 치환체를 나타낸다.

어떤 구현예에서, 각각의  $R'$ 는 독립적으로  $R^d$  그룹 또는  $\text{---}(Z)_p$  그룹이고, 여기서 2개 이상의 인접한  $R'$  그룹은, 함께 취해져서, 0 내지 4 개의 헤테로원자를 함유하는 임의로 치환된 포화된, 부분적으로 불포화된, 또는 방향족 3- 내지 12-원 고리를 형성할 수 있고,

어떤 구현예에서, 모이어티는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:

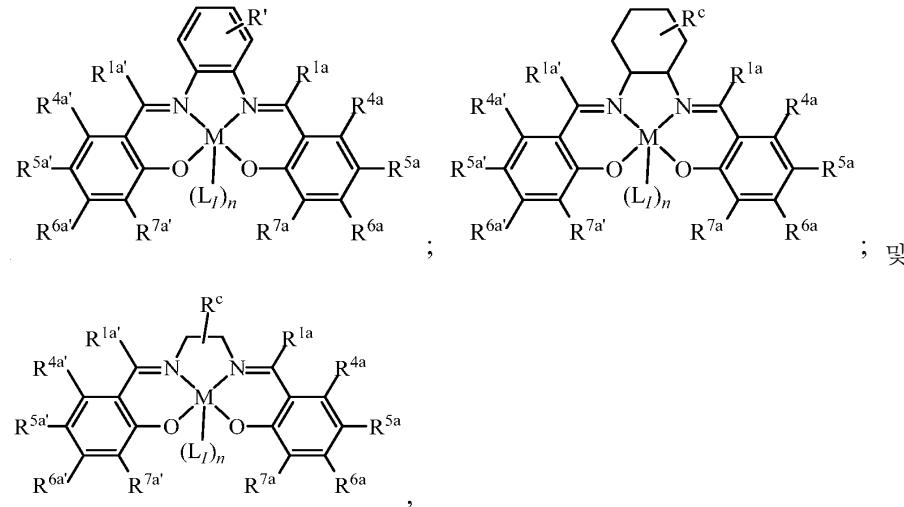


$R^c$  및  $R'$ 는 이전에 규정된 바와 같고,

$Y$ 는  $-N(R^{11})-$ ;  $-O-$ ;  $-S(O)_x-$ ;  $-(CH_2)_k-$ ;  $-C(O)-$ ;  $-C(=NOR^{10})-$ ;  $-C(R^c)_xH_{2-x}-$ ; 폴리에테르; 임의로 치환된 3- 내지 8-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3- 내지 8-원 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 링커이고,  $q$ 는 0 또는 정수 1 내지 5 (1과 5를 포함함)이고,

$x$ 는 0, 1, 또는 2이고,

어떤 구현예에서 제공된 금속 착물은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 구조를 갖는다:



여기서:

$M$ ,  $R^c$ ,  $R'$ ,  $L_I$ , 및  $n$ 은 상기에서 규정된 바와 같고;

$R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{6a}$ ,  $R^{6a'}$ ,  $R^{7a}$ , 및  $R^{7a'}$ 는 각각 독립적으로, 수소,  $\text{---}(Z)p$  그룹, 할로겐,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-SR^{13}$ ,  $-S(O)R^{13}$ ,  $-S(O)_2R^{13}$ ,  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ,  $-OC(O)R^{13}$ ,  $-CO_2R^{13}$ ,  $-NCO$ ,  $-N_3$ ,  $-OR^{10}$ ,  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-Si(R^{13})_3$ ,  $-NR^{11}R^{12}$ ,  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ , 및  $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ; 또는 임의로 치환된 라디칼로서,  $C_{1-20}$  지방족;  $C_{1-20}$  헤테로지방족; 6-내지 10-원 아릴; 5- 내지 10-원 헤테로아릴; 및 3- 내지 7-원 헤테로사이클릭으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이고, 여기서  $[R^{1a} \text{ 및 } R^{4a}]$ ,  $[R^{1a'} \text{ 및 } R^{4a'}]$  및 임의의 2 개의 인접한  $R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{6a}$ ,  $R^{6a'}$ ,  $R^{7a}$ , 및  $R^{7a'}$  그룹은, 개개 원자들과 함께 취해져서, 1개 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 1개 이상의 임의로 치환된 고리를 형성할 수 있고;

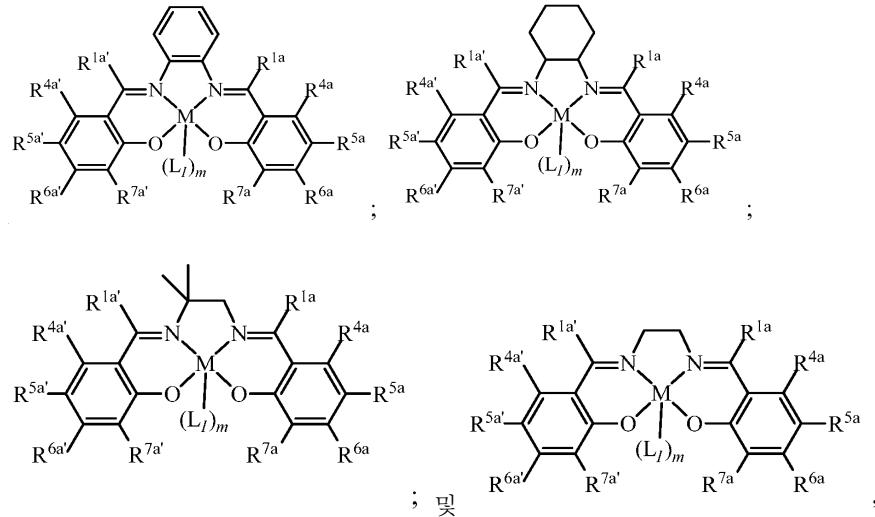
$n$ 은 0 또는 정수 1 내지 8 (1과 8을 포함함)이고;

$p$ 는 0 또는 정수 1 내지 4 (1과 4를 포함함)이다.

일부 구현예에서,  $R^{1a}$ ,  $R^{1a'}$ ,  $R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{6a}$ , 및  $R^{6a'}$  각각은  $-H$ 이다. 일부 구현예에서,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$  각각은 임의로 치환된  $C_{1-C_{12}}$  지방족이다. 일부 구현예에서,  $R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{6a}$ ,  $R^{6a'}$ ,  $R^{7a}$ , 및  $R^{7a'}$  각각은  $-H$ ,  $-SiR_3$ ; 메틸, 에틸,  $n$ -프로필,  $i$ -프로필,  $n$ -부틸,  $sec$ -부틸,  $t$ -부틸, 이소아밀,  $t$ -아밀, 텍실, 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. 일부 구현예에서,  $R^{1a}$ ,  $R^{1a'}$ ,  $R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{6a}$ , 및  $R^{6a'}$  각각은  $-H$ 이다. 일부 구현예에서,  $R^{7a}$ 는  $-H$ ; 메틸; 에틸;  $n$ -프로필;  $i$ -프로필;  $n$ -부틸;  $sec$ -부틸;  $t$ -부틸; 이소아밀;  $t$ -아밀; 텍실; 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 구현예에서,  $R^{5a}$  및  $R^{7a}$ 는  $-H$ ; 메틸; 에틸;  $n$ -프로필;  $i$ -프로필;  $n$ -부틸;  $sec$ -부틸;  $t$ -부틸; 이소아밀;  $t$ -아밀; 텍실; 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. 어떤 구현예에서,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 는 중 하나 이상은  $\text{---}(Z)p$  그룹이다. 일부 구현예에서,  $R^{5a}$

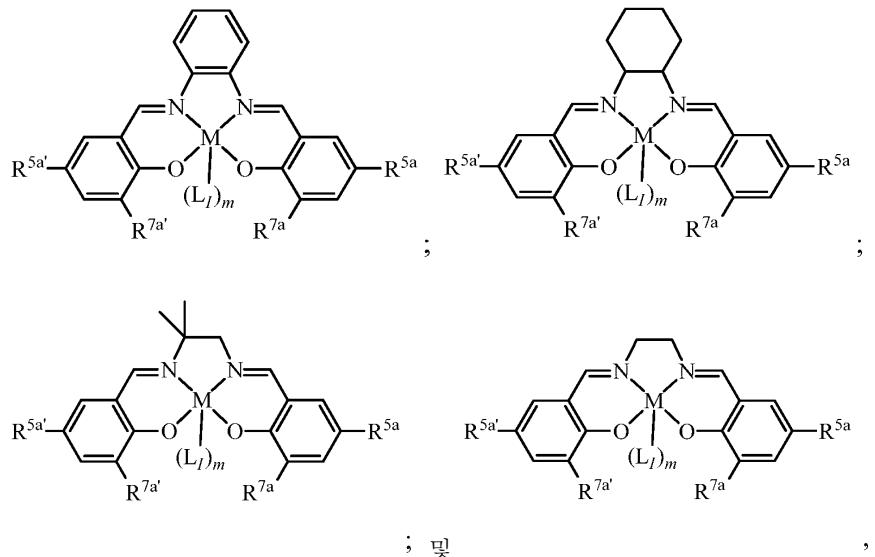
및  $R^{5a'}$  각각은  $\text{---}(Z)_p$  그룹이다. 일부 구현예에서,  $R^{5a}$ 는  $\text{---}(Z)_p$  그룹이고  $R^{5a'}$ 는  $C_{1-8}$  지방족이다. 일부 구현예에서,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$  각각은  $\text{---}(Z)_p$  그룹이다. 일부 구현예에서,  $R^{7a}$ 는  $\text{---}(Z)_p$  그룹이고  $R^{7a'}$ 는  $C_{1-8}$  지방족이다.

어떤 구현예에서, 제공된 금속 착물은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 구조를 갖는다:



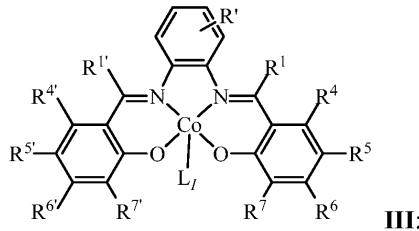
여기서  $R^{1a}$  내지  $R^{7a'}$ 는 상기에서 규정된 바와 같다.

어떤 구현예에서, 제공된 금속 착물은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 구조를 갖는다:

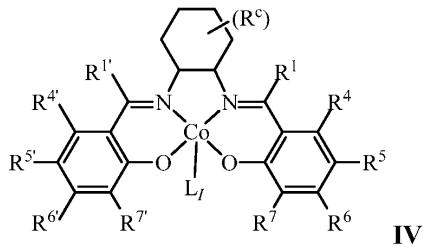


여기서  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{7a}$ , 및  $R^{7a'}$ 는 상기에서 규정된 바와 같다. 어떤 구현예에서, 상기 복합체의 살리알데하이드부상의 치환체의 각 쌍은 동일하다 (즉  $R^{5a}$  및  $R^{5a'}$ 은 동일하고  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 은 동일하다). 다른 구현예에서,  $R^{5a}$  및  $R^{5a'}$  또는  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$  중 적어도 하나는 서로 상이하다.

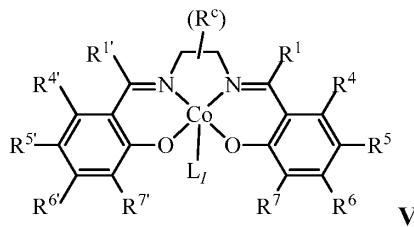
어떤 구현예에서, 금속 착물은 식 III을 갖는다:



어떤 구현예에서, 금속 착물은 식 IV를 갖는다:



어떤 구현예에서, 금속 착물이 식 V를 갖는 경우:



여기서:

$R^c$ ,  $R^d$ ,  $L_1$ , 및  $q$ 는 상기에서 기재된 바와 같고,

$R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$ , 및  $R^{7'}$  각각은  $-H$ ;  $-R^{20}$ ;  $-R^{21}$ ; 임의로 치환된  $C_1-C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3-내지 14-원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3-내지 14-원 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고;

여기서  $[R^1$  및  $R^{4'}]$ ,  $[R^{1'}$  및  $R^{4'}$ ] 및 임의의 2 개의 인접한  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$ , 및  $R^{7'}$  그룹은, 개별 원자들과 함께 임의로 취해져서, 1개 이상의  $R^{20}$  그룹으로 임의로 치환된 1개 이상의 고리를 형성할 수 있다.

어떤 구현예에서, 금속 착물이 식 III를 갖는 경우,  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^6$ , 및  $R^{6'}$  각각은  $-H$ 이다. 어떤 구현예에서, 금속 착물이 식 III을 갖는 경우,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$  각각은 임의로 치환된  $C_1-C_{12}$  지방족이다.

어떤 구현예에서, 금속 착물이 식 III을 갖는 경우,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$ , 및  $R^{7'}$  각각은  $-H$ ,  $-Si(R^{13})_3$ ;  $-Si[(CH_2)_kR^{22}]_z(R^{13})_{(3-z)}$ ; 메틸, 애틸,  $n$ -프로필,  $i$ -프로필,  $n$ -부틸,  $sec$ -부틸,  $t$ -부틸, 이소아밀,  $t$ -아밀, 텍실, 트리틸,  $-C(CH_3)Ph_2$ ,  $-(CH_2)_pC[(CH_2)_kR^{22}]_zH_{(3-z)}$ , 및  $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_kR^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서  $p$ 는 정수 0 내지 12 (0과 12를 포함함)이고  $R^{22}$ 는 헤테로사이클; 아민; 구아니딘;  $-N^+(R^{11})_3X^-$ ;  $-P^+(R^{11})_3X^-$ ;  $-P(R^{11})_2=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ;  $-As^+(R^{11})_3X^-$ , 및 임의로 치환된 피리디늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

어떤 구현예에서, 금속 착물이 식 III을 갖는 경우,  $R^7$ 은  $-H$ ; 메틸; 애틸;  $n$ -프로필;  $i$ -프로필;  $n$ -부틸;  $sec$ -부

틸; *t*-부틸; 이소아밀; *t*-아밀; 텍실; 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고; R<sup>5</sup>는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>(3-z)</sub><sub>z</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>R<sup>22</sup>]<sub>z</sub> 및 -Si(R<sup>13</sup>)<sub>(3-z)</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>22</sup>]<sub>z</sub>로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

어떤 구현예에서, 금속 촉물은 식 IV를 가지며, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>6</sup>, 및 R<sup>6'</sup> 각각은 -H이다. 어떤 구현예에서, 상기 촉물이 식 IV의 메탈로살레네이트 촉물인 경우, R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>7'</sup> 각각은 임의로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 지방족이다.

어떤 구현예에서, 금속 촉물이 식 IV를 갖는 경우, R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7</sup>, 및 R<sup>7'</sup> 각각은 -H, -Si(R<sup>13</sup>)<sub>3</sub>; -Si(R<sup>13</sup>)<sub>(3-z)</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>22</sup>]<sub>z</sub>; 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, *t*-부틸, 이소아밀, *t*-아밀, 텍실, 트리틸, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>C[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>R<sup>22</sup>]<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다.

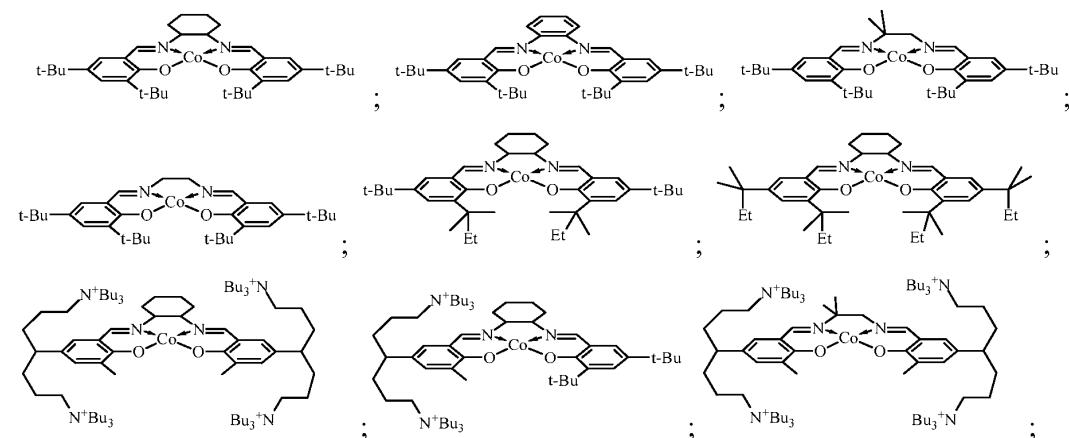
어떤 구현예에서, 금속 촉물이 식 IV를 갖는 경우, R<sup>7</sup>은 -H; 메틸; 에틸; *n*-프로필; *i*-프로필; *n*-부틸; *sec*-부틸; *t*-부틸; 이소아밀; *t*-아밀; 텍실; 및 트리틸; 및 R<sup>5</sup>는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>(3-z)</sub><sub>z</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>R<sup>22</sup>]<sub>z</sub> 및 -Si(R<sup>13</sup>)<sub>(3-z)</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>22</sup>]<sub>z</sub>로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

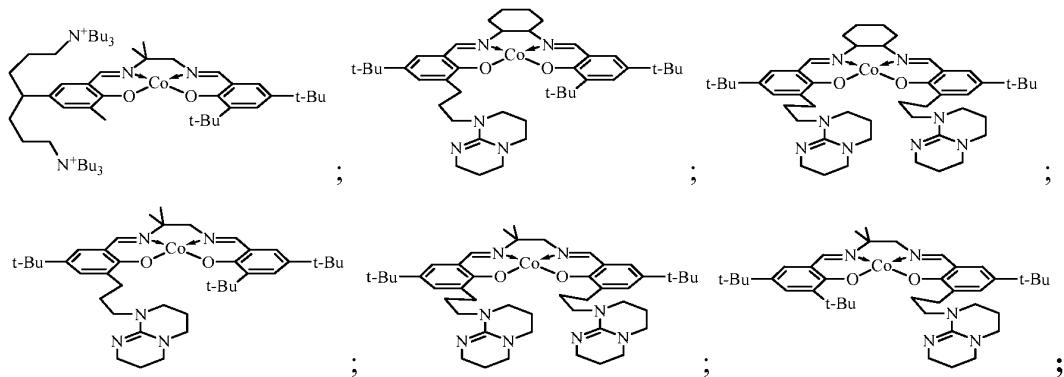
어떤 구현예에서, 금속 촉물이 식 V를 갖는 경우, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>6</sup>, 및 R<sup>6'</sup> 각각은 -H이다. 어떤 구현예에서, 촉물이 식 V의 메탈로살레네이트 촉물인 경우, R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>7'</sup> 각각은 임의로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 지방족이다.

어떤 구현예에서, 금속 촉물이 식 V를 갖는 경우, R<sup>4</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7</sup>, 및 R<sup>7'</sup> 각각은 -H, -Si(R<sup>13</sup>)<sub>3</sub>; -Si[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>21</sup>]<sub>z</sub>(R<sup>13</sup>)<sub>(3-z)</sub>; 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, *t*-부틸, 이소아밀, *t*-아밀, 텍실, 트리틸, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>(3-z)</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>R<sup>22</sup>]<sub>z</sub> 및 -Si(R<sup>13</sup>)<sub>(3-z)</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>22</sup>]<sub>z</sub>로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다.

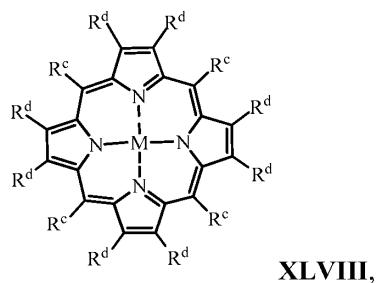
어떤 구현예에서, 금속 촉물이 식 V를 갖는 경우, R<sup>7</sup>은 -H; 메틸; 에틸; *n*-프로필; *i*-프로필; *n*-부틸; *sec*-부틸; *t*-부틸; 이소아밀; *t*-아밀; 텍실; 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고; R<sup>5</sup>는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CH<sub>(3-z)</sub><sub>z</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>R<sup>22</sup>]<sub>z</sub> 및 -Si(R<sup>13</sup>)<sub>(3-z)</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>22</sup>]<sub>z</sub>로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

일부 구현예에서, 금속 촉물은 구조 L<sub>p</sub>-M-(L<sub>I</sub>)<sub>n</sub>를 가지며, 여기서 L<sub>p</sub>-M은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:





다른 구현예에서, 영구적 리간드 세트는 포르피린 고리를 포함하고  $L_p\text{-M}$ 은 하기 구조를 갖는다:

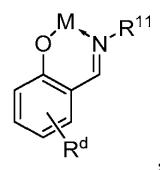


여기서:

$M$ ,  $L_1$ ,  $R^c$ , 및  $R^d$ 는 상기에서 규정된 바와 같고 임의의 2 개의 인접한  $R^c$  또는  $R^d$  그룹은, 함께 취해져서, 1개 이상의  $R^{20}$  그룹으로 임의로 치환된 1개 이상의 고리를 형성할 수 있다.

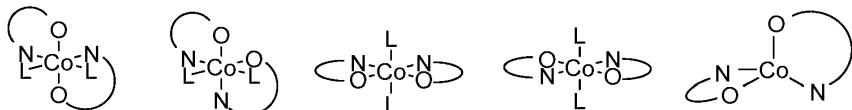
영구적 리간드 세트가 포르피린 고리를 포함하는 어떤 구현예에서,  $M$ 은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속 원자이다: 코발트; 크로뮴; 알루미늄; 티타늄; 루테늄, 및 망간.

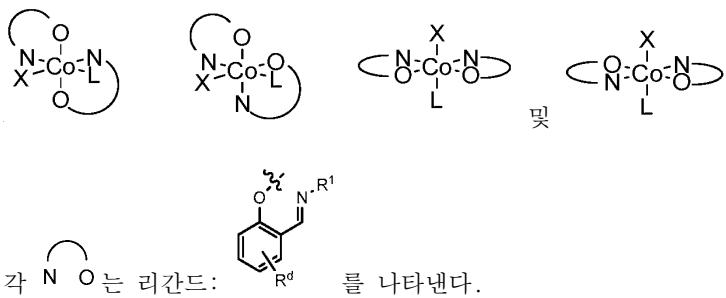
상기에서 언급 바와 같이, 본원의 일부 구현예에서, 영구적 리간드 세트는 복수의 별개의 리간드를 포함할 수 있다. 어떤 구현예에서 영구적 리간드 세트는 2 개의 이좌배위자 리간드를 포함한다. 어떤 구현예에서, 그와 같은 이좌배위자 리간드는 하기 구조를 가질 수 있다:



여기서  $R^d$  및  $R^{11}$ 은 상기에 정의된 바와 같다. 2 개의 그와 같은 리간드를 갖는 금속 착물은 몇 개의 기하학적 구조 중의 하나를 선택할 수 있고, 본 개시내용은 가능한 기하학적 구조의 임의의 것, 뿐만 아니라 2개 이상의 기하 이성질체의 혼합물을 갖는 착물을 포함한다.

어떤 구현예에서, 2 개의 이좌배위자 리간드를 포함하는 금속 착물은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 구조를 가질 수 있다:





### I.a.3 개시 리간드

본원의 상기에서 기재된 금속 원자 및 영구적 리간드 세트에 추가하여, 본 발명의 종합 시스템에 적당한 금속 착물은 임의로 1개 이상의 개시 리간드  $-L_i$ 를 포함한다. 일부 구현예에서, 이들 리간드는 종합 개시제로서 작용하고 성장하는 폴리머 사슬의 부분이 된다. 어떤 구현예에서, 하나의 개시 리간드가 존재한다 (즉  $n = 1$ ). 다른 구현예에서, 2 개의 개시 리간드가 존재한다 (즉  $n = 2$ ). 어떤 구현예에서, 개시 리간드가 부재할 수 있다 (즉  $n = 0$ ). 어떤 구현예에서, 금속 착물은 개시 리간드 없이 반응 혼합물에 부가될 수 있지만, 1 또는 2 개의 개시 리간드를 포함하는 원위치의 종을 형성할 수 있다. 어떤 구현예에서, 개시 리간드는 차폐된 하이드록실 그룹을 함유한다.

어떤 구현예에서,  $-L_i$ 는 임의의 음이온이다. 어떤 구현예에서,  $-L_i$ 는 친핵체이다. 일부 구현예에서, 개시 리간드  $-L_i$ 는 에폭사이드를 개환할 수 있는 친핵체들이다. 일부 구현예에서, 종합 개시제  $L_i$ 는 아자이드, 할라이드, 알킬 설포네이트, 카복실레이트, 알콕사이드, 및 페놀레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

일부 구현예에서, 개시 리간드는, 비제한적으로,  $-OR^x$ ,  $-SR^x$ ,  $-OC(O)R^x$ ,  $-OC(O)OR^x$ ,  $-OC(O)N(R^x)_2$ ,  $-NR^xC(O)R^x$ ,  $-CN$ , 할로 (예를 들면,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-Cl$ ),  $-N_3$ , 및  $-OSO_2R^x$ 를 포함하고, 여기서 각각의  $R^x$ 는, 독립적으로, 수소, 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴 및 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택되고 여기서 2 개의  $R^x$  그룹은, 함께 취해져서, 1개 이상의 추가의 헤테로원자를 임의로 함유하는 임의로 치환된 고리를 형성할 수 있다.

일부 구현예에서, 금속 착물  $L_p-M-(L_i)_n$ 은, 1개 이상의 개시 리간드  $-L_i$ 를 포함하고, 각 리간드가 2개 이상의 폴리머 사슬을 개시할 수 있는 것을 특징으로 한다. 일부 구현예에서, 개시 리간드는 사슬 이동제로서 적당한 바와 같이 상기에서 기재된 문자 중 임의의 것이다. 어떤 구현예에서, 개시 리간드는 본원의 상기에서 기재된 사슬 이동제의 임의의 것으로부터 유도된 음이온이다.

일부 구현예에서, 본 발명의 종합 시스템은 추가로 적어도 하나의 공촉매를 포함한다. 일부 구현예에서, 공촉매는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 아민, 구아니딘, 아미딘, 포스핀, 질소-함유 헤테로사이클, 암모늄 염, 포스포늄 염, 아르소늄 염, 비스포스핀 암모늄 염, 및 상기의 임의의 2개 이상의 조합. 어떤 구현예에서, 공촉매는 금속 착물의 영구적 리간드 세트에 공유 결합된다.

어떤 구현예에서, 종합 시스템은 촉매 및 공촉매를 포함하고, 이로써 양이온성 공촉매의 전하를 균형 맞추기 위해 존재하는 금속 착물 및 음이온 상의 개시 리간드는 동일한 문자이다.

공촉매가 '오늄' 염인 구현예에서, 염의 전하를 균형 맞추기 위해 존재하는 음이온이 필연적으로 있다. 어떤 구현예에서, 이것은 임의의 음이온이다. 어떤 구현예에서, 음이온은 친핵체. 일부 구현예에서, 음이온은 에폭사이드를 개환할 수 있는 친핵체이다. 일부 구현예에서, 음이온은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 아자이드, 할라이드, 알킬 설포네이트, 카복실레이트, 알콕사이드, 및 페놀레이트. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은 차폐된 하이드록실 그룹을 함유한다.

일부 구현예에서, 이온성 공촉매는  $-OR^x$ ,  $-SR^x$ ,  $-OC(O)R^x$ ,  $-OC(O)OR^x$ ,  $-OC(O)N(R^x)_2$ ,  $-NR^xC(O)R^x$ ,  $-CN$ , 할로 (예를 들면,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-Cl$ ),  $-N_3$ , 및  $-OSO_2R^x$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 음이온을 포함하고 여기서 각각의  $R^x$ 는, 독립적으로, 수소, 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴 및 임의로 치

환된 헤테로아릴로부터 선택되고 여기서 2 개의  $R^x$  그룹은, 함께 취해져서, 1개 이상의 추가의 헤테로원자를 임의로 함유하는 임의로 치환된 고리를 형성할 수 있다.

어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서  $R^x$ 는 임의로 치환된 지방족, 플루오르화된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴, 플루오르화된 아릴, 및 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.

어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서  $R^x$ 는 임의로 치환된 지방족이다. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서  $R^x$ 는 임의로 치환된 알킬 및 플루오로알킬이다. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)CH_3$  또는  $-OC(O)CF_3$ 이다.

더욱이, 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서  $R^x$ 는 임의로 치환된 아릴, 플루오로아릴, 또는 헤테로아릴이다. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서  $R^x$ 는 임의로 치환된 아릴이다. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서  $R^x$ 는 임의로 치환된 페닐이다. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)C_6H_5$  또는  $-OC(O)C_6F_5$ 이다.

어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OR^x$ 이고, 여기서  $R^x$ 는 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴, 및 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.

예를 들면, 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OR^x$ 이고, 여기서  $R^x$ 는 임의로 치환된 아릴이다. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OR^x$ 이고, 여기서  $R^x$ 는 임의로 치환된 페닐이다. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-OC_6H_5$  또는  $-OC_6H_2(2,4-NO_2)$ 이다.

어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은 할로이다. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-Br$ 이다. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-Cl$ 이다. 어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-I$ 이다.

어떤 구현예에서, 공촉매 음이온은  $-O(SO_2)R^x$ 이다. 어떤 구현예에서 공촉매 음이온은  $-OTs$ 이다. 어떤 구현예에서 공촉매 음이온은  $-OSO_2Me$ 이다. 어떤 구현예에서 공촉매 음이온은  $-OSO_2CF_3$ 이다. 일부 구현예에서, 공촉매 음이온은 2,4-디나이트로페놀레이트 음이온이다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 중합 시스템은 반대이온을 갖는 양이온성 공촉매를 포함하고, 반대이온이 2개 이상 부위에서 중합을 개시할 수 있는 것을 특징으로 한다. 일부 구현예에서, 반대이온은 개시 리간드 ( $L_1$ )로서 적당한 바와 같이 상기 기재된 분자의 임의의 것이다. 어떤 구현예에서, 음이온은 본원의 상기에서 기재된 사슬 이동체의 임의의 것으로부터 유도된다.

### Ic. 중합 시스템의 화학양론

중합 시스템의 각 성분을 상세히 기재하였기 때문에, 이제 각 성분들의 상대적인 비이 의지한다. 어떤 구현예에서, 금속 착물  $L_p-M-(L_1)_n$  및 사슬 이동체  $Y-A-(Y)_n$ 는 원하는 분자량 폴리카보네이트 폴리올을 달성하면서 에폭사이드 모노머의 전환을 최대화하기 위해 선택된 규전된 비로 존재한다. 구현예에서, 공촉매가 존재하는 경우, 금속 착물, 공촉매 및 사슬 이동체 사이의 비는 선택된 원하는 분자량 폴리카보네이트 폴리올을 달성하면서 에폭사이드 모노머의 전환을 최대화하도록 선택된다.

일부 구현예에서, 금속 착물 및 사슬 이동체는 1:10 초과의 몰비로 존재한다. 일부 구현예에서, 금속 착물 및 사슬 이동체는 1:100 초과의 몰비로 존재한다. 일부 구현예에서, 금속 착물 및 사슬 이동체는 1:1000 초과의 몰비로 존재한다. 일부 구현예에서, 금속 착물 및 사슬 이동체는 약 1:10 내지 약 1:1000 범위의 몰비로 존재한다. 일부 구현예에서, 금속 착물 및 사슬 이동체는 약 1:10 내지 약 1:10000 범위의 몰비로 존재한다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:1000 내지 약 1:5000이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:1000 내지 약 1:3000이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:1000 내지 약 1:2000이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:2000 내지 약 1:4000이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:50 내지 약 1:5000이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:50 내지 약 1:1000이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:250 내지 약 1:1000이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:50 내지 약 1:500이다. 어떤 구현

예에서, 비는 약 1:20 내지 약 1:500이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:50 내지 약 1:250이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:20 내지 약 1:100이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:100 내지 약 1:250이다. 일부 구현예에서, 금속 착물 및 사슬 이동제는 1:1000 미만의 몰비로 존재한다.

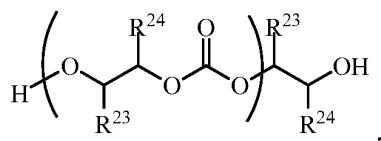
일부 구현예에서, 금속 착물 및 공촉매는 약 0.1:1 내지 약 1:10 범위의 몰비로 존재한다. 어떤 구현예에서, 비는 약 0.5:1 내지 약 5:1이다. 다른 구현예에서, 비는 약 1:1 내지 약 4:1이다. 어떤 구현예에서 금속 착물과 공촉매 사이의 비는 약 1:1이다. 다른 구현예에서, 금속 착물 및 공촉매 사이의 몰비는 약 1:2이다.

에폭사이드에 대해 낮은 수준으로 중합에서 금속 착물의 농도를 유지하는 것이 일반적으로 바람직하다. 어떤 구현예에서, 금속 착물 대 에폭사이드의 몰비는 약 1:100 내지 약 1:1,000,000의 범위이다. 어떤 구현예에서, 비는 약 1:5,000 내지 약 1:500,000의 범위이다. 일부 구현예에서, 비는 약 1:10,000 내지 약 1:200,000의 범위이다. 다른 구현예에서, 비는 약 1:20,000 내지 약 1:100,000의 범위이다.

## II. 폴리카보네이트 폴리올 조성물

상기에서 기재된 바와 같이, 고 카보네이트 결합 함량, 높은 백분율의 하이드록실 말단 그룹 및 저분자량 (예를 들면 약 20 kg/mol 미만)의 특징을 조합하는 지방족 폴리카보네이트 폴리올 수지를 생산하기 위해 지금까지는 이용가능한 방법은 없었고, 여기서 하이드록실 말단 그룹들을 갖는 실질적으로 모든 폴리카보네이트 사슬들은 포매된 사슬 이동제를 갖지 않는다. 일 측면에서, 본 발명은 이를 신규 물질을 포함한다.

어떤 구현예에서, 그와 같은 물질은 하기 구조와 일치한다:



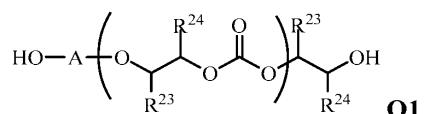
여기서 각각의  $\text{R}^{23}$ , 및  $\text{R}^{24}$ 는  $-\text{H}$ ; 및  $\text{C}_{1-30}$  지방족으로부터 선택된 임의로 치환된 그룹;  $\text{C}_{6-14}$  아릴; 3- 내지 12-원 헤테로사이클, 및 5- 내지 12-원 헤테로아릴로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서  $\text{R}^{23}$  및  $\text{R}^{24}$  중 임의의 2 개 이상은, 개별 원자들과 함께 취해져서, 1개 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 1개 이상의 임의로 치환된 3- 내지 12-원 고리를 형성할 수 있다.

본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "실질적으로 모든"이란 측정 가능한 정도로 거의 모든, 또는 모든을 의미한다. 일부 구현예에서, "실질적으로 모든"은 적어도 95%, 적어도 96%, 적어도 97%, 적어도 98%, 적어도 99%, 또는 적어도 99.9%를 의미한다.

일부 구현예에서, 본 발명은 약 400 내지 약 20,000의 분자량 수치를 갖는 에폭사이드  $\text{CO}_2$  공중합체를 포함하고, 폴리머 사슬이 >90%의 카보네이트 함량을 갖는 것을 특징으로 하고 말단 그룹들의 적어도 90%는 하이드록실 그룹이고, 여기서 하이드록실 말단 그룹들을 갖는 실질적으로 모든 폴리카보네이트 사슬들은 포매된 사슬 이동제를 갖지 않는다. 일부 구현예에서, 폴리카보네이트 폴리올의 말단 그룹들의 적어도 95%는 OH 그룹이다. 일부 구현예에서, 폴리카보네이트 폴리올의 말단 그룹들의 적어도 97%는 OH 그룹이다. 일부 구현예에서, 폴리카보네이트 폴리올의 말단 그룹들의 적어도 98%는 OH 그룹이다. 일부 구현예에서, 폴리카보네이트 폴리올의 말단 그룹들의 적어도 99%는 OH 그룹이다.

어떤 구현예에서, 본 발명은 카보네이트의 하나의 말단에 부착된 단편을 갖는 하이드록실-종료된 지방족 폴리카보네이트 사슬을 포함하는 물질의 신규 조성물을 포함하고 여기서 단편은 또한 하이드록실 그룹을 포함한다.

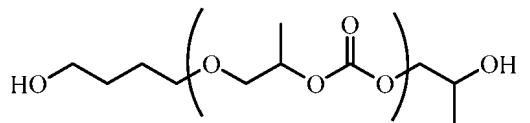
어떤 구현예에서, 그와 같은 물질은 구조 Q1과 일치한다:



여기서 각각의  $-\text{A}-$ ,  $\text{R}^{23}$ , 및  $\text{R}^{24}$ 는 본원의 상기 및 클래스 및 서브클래스에서 규정된 바와 같다.

예를 들면, 본 발명의 폴리머가 모노-OH-보호된 1,4-부탄디올을 사슬 이동제로서 사용하여 프로필렌 옥사이드

및  $\text{CO}_2$ 의 공중합으로 만들어졌다면 이때, 식 Q1의 수득한 폴리머에 대해,  $\text{R}^{23}$ 은  $-\text{H}$ 이고,  $\text{R}^{24}$ 는  $-\text{CH}_3$ 이고, (또는 그 반대),  $-\text{A}-$ 는  $-(\text{CH}_2)_4-$ 이고, 폴리머는 하기 구조를 갖는다:



본 발명에 의해 포함된 다른 폴리머는 상기에서 기재된 사슬 이동제  $\text{Y-A-(Y)}_n$ 의 존재에서 본원에서 기재된 에폭사이드의 임의의 하나 이상과  $\text{CO}_2$ 와의 공중합으로 얻은 유사한 물질을 고려함으로써 이해될 수 있다. 본 발명은 모든 이를 조합 및 변화를 개별적으로 및 조합하여 고려한다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 에폭사이드  $\text{CO}_2$  공중합체의 폴리카보네이트 사슬의 카보네이트 결합 함량은 적어도 90%이다. 일부 구현예에서 연결의 92% 초과는 카보네이트 연결이다. 어떤 구현예에서, 연결의 적어도 95%는 카보네이트 연결이다. 어떤 구현예에서, 연결의 적어도 97%는 카보네이트 연결이다. 일부 구현예에서, 연결의 98% 초과는 카보네이트 연결이다. 일부 구현예에서 연결의 적어도 99%는 카보네이트 연결이다. 일부 구현예에서 본 질적으로 모든 연결은 카보네이트 연결이다 (즉 전형적인 방법 예컨대  $^1\text{H}$  또는  $^{13}\text{C}$  NMR 분광계에 의해 검출가능한 본질적으로 유일한 카보네이트 연결이 있다).

어떤 구현예에서, 본 발명의 에폭사이드  $\text{CO}_2$  공중합체의 폴리카보네이트 사슬의 에테르 결합 함량은 10% 미만이다. 일부 구현예에서, 연결의 8% 미만은 에테르 연결이다. 어떤 구현예에서, 연결의 5% 미만은 에테르 연결이다. 어떤 구현예에서, 연결의 3% 이하는 에테르 연결이다. 일부 구현예에서, 연결의 2% 미만은 에테르 연결이다. 일부 구현예에서 연결의 1% 미만은 에테르 연결이다. 일부 구현예에서 본질적으로 없는 연결은 에테르 연결이다 (즉 전형적인 방법 예컨대  $^1\text{H}$  또는  $^{13}\text{C}$  NMR 분광계에 의해 검출가능한 에테르 연결은 본질적으로 없다).

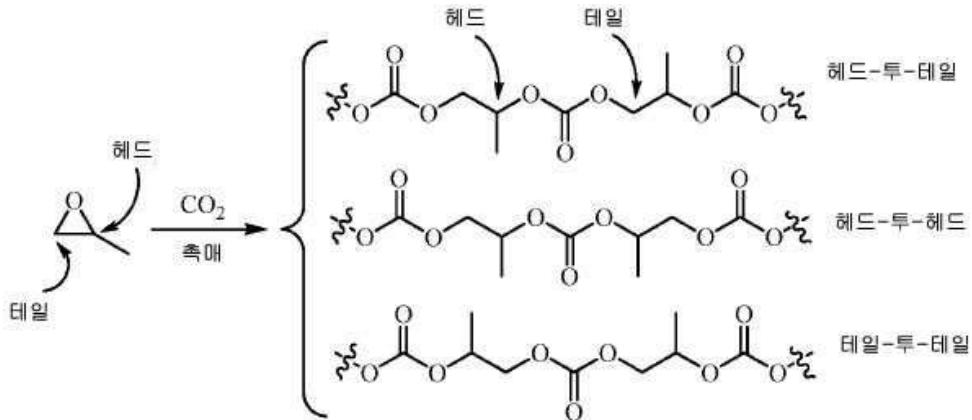
일부 구현예에서, 본 발명의 에폭사이드  $\text{CO}_2$  공중합체는 약 400 내지 약 400,000 g/mol 범위의 평균 분자량 수치를 갖는다. 일부 구현예에서, 본 발명의 에폭사이드  $\text{CO}_2$  공중합체는 약 300 내지 약 20,000 g/mol 범위의 평균 분자량 수치를 갖는다. 일부 구현예에서, 본 발명의 에폭사이드  $\text{CO}_2$  공중합체는 약 400 내지 약 20,000 g/mol 범위의 평균 분자량 수치를 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 500 내지 약 15,000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 500 내지 약 5,000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 Mn 약 500 내지 약 1,500 g/mol을 갖는다. 다른 구현예에서, 본 공중합체는 약 800 내지 약 4,000 g/mol의 Mn을 갖는다. 다른 구현예에서, 본 공중합체는 약 800 내지 약 5,000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 1,000 내지 약 3,000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 700 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 1,000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 2,000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 3,000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 4000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 5000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 6000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 7000 g/mol의 Mn을 갖는다. 일부 구현예에서, 본 공중합체는 약 8000 g/mol의 Mn을 갖는다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 에폭사이드  $\text{CO}_2$  공중합체는 약 10 내지 약 200 반복 단위를 갖는다. 다른 구현예에서, 본 공중합체는 약 20 내지 약 100 반복 단위를 갖는다.

일부 구현예에서, 본 발명의  $\text{CO}_2$  에폭사이드 공중합체는  $\text{CO}_2$  및 하나의 유형의 에폭사이드로부터 형성된다. 다른 구현예에서, 공중합체는 2개 이상 유형의 에폭사이드를 편입한다. 일부 구현예에서, 공중합체는 주로 더 적은 양의 1개 이상의 추가의 에폭사이드와 함께 하나의 에폭사이드를 편입한다. 2개 이상의 에폭사이드가 존재하는 어떤 구현예에서, 공중합체는 사슬 내의 에폭사이드 모이어티의 위치에 대해 랜덤이다. 2개 이상의 에폭사이드가 존재하는 다른 구현예에서, 공중합체는 상이한 에폭사이드의 편입에 대해 테이퍼 공중합체이다. 2개 이상의 에폭사이드가 존재하는 일부 구현예에서, 공중합체는 상이한 에폭사이드의 편입에 대해 블록 공중합체이다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 좁은 다분산성을 갖는 것을 추가로 특징으로 한다. 어떤 구현예에서, 제공된 폴리머 조성물의 PDI는 2 미만이다. 일부 구현예에서, PDI는 1.6 미만이다. 일부 구현예에

서, PDI는 1.5 미만이다. 다른 구현예에서, PDI는 약 1.4 미만이다. 어떤 구현예에서, PDI는 약 1.2 미만이다. 다른 구현예에서, PDI는 약 1.1 미만이다. 어떤 구현예에서, 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 유니모달 분자량 분포를 갖는 것을 추가로 특징으로 한다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 C2 대칭이 아닌 에폭사이드로부터 유도된 반복 단위를 함유한다. 이들 경우에, 에폭사이드는 몇 개의 배향 중의 하나에서 성장하는 폴리머 사슬로 편입될 수 있다. 인접한 모노머 그와 같은 경우에 인접한 모노머의 속박의 위치화학은 조성물의 헤드-투-테일 비를 특징으로 한다. 본원에서 사용된 바와 같이 용어 "헤드-투-테일"은 프로필렌 옥사이드에 대해 이하의 도에서 보여진 바와 같이 폴리머 사슬에서 치환된 에폭사이드의 속박의 위치화학을 의미한다:

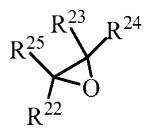


어떤 구현예에서 개시내용은 폴리카보네이트 폴리올 조성물을 포함하고, 평균적으로, 인접한 에폭사이드 모노머 단위 사이의 연결의 약 80% 초과가 헤드-투-테일 연결인 것을 특징으로 한다. 어떤 구현예에서, 평균적으로, 인접한 에폭사이드 모노머 단위 사이의 연결의 약 85% 초과는 헤드-투-테일 연결이다. 어떤 구현예에서, 평균적으로, 인접한 에폭사이드 모노머 단위 사이의 연결의 약 90% 초과는 헤드-투-테일 연결이다. 어떤 구현예에서, 인접한 에폭사이드 모노머 단위 사이의 연결의 약 95% 초과는 헤드-투-테일 연결이다. 어떤 구현예에서, 인접한 에폭사이드 모노머 단위 사이의 연결의 약 99% 초과는 헤드-투-테일 연결이다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 키랄 중심을 함유하는 에폭사이드로부터 유도된 반복 단위를 함유한다. 이들 경우에, 에폭사이드는 인접한 모노머 단위에 대해 규정된 배향으로 성장하는 폴리머 사슬에 편입될 수 있다. 어떤 구현예에서, 인접한 입체중심은 폴리머 사슬 내에서 무작위로 배열된다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 혼성배열이다. 다른 구현예에서, 인접한 모노머 단위의 약 60% 초과는 동일한 입체화학을 갖는다. 어떤 구현예에서, 인접한 모노머 단위의 약 75% 초과는 동일한 입체화학을 갖는다. 어떤 구현예에서, 인접한 모노머 단위의 약 85% 초과는 동일한 입체화학을 갖는다. 어떤 구현예에서, 인접한 모노머 단위의 약 95% 초과는 동일한 입체화학을 갖는다. 어떤 구현예에서 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 아이소택틱. 다른 구현예에서, 인접한 모노머 단위의 약 60% 초과는 반대 입체화학을 갖는다. 어떤 구현예에서, 인접한 모노머 단위의 약 75% 초과는 반대 입체화학을 갖는다. 어떤 구현예에서, 인접한 모노머 단위의 약 85% 초과는 반대 입체화학을 갖는다. 어떤 구현예에서, 인접한 모노머 단위의 약 95% 초과는 반대 입체화학을 갖는다. 어떤 구현예에서 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 신디오택틱이다.

어떤 구현예에서, 키랄 에폭사이드가 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올 조성물에 편입되는 경우, 폴리머는 에난티오-풍부하다. 다른 구현예에서, 키랄 에폭사이드가 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올 조성물에 편입되는 경우, 폴리머는 에난티오-풍부하지 않다.

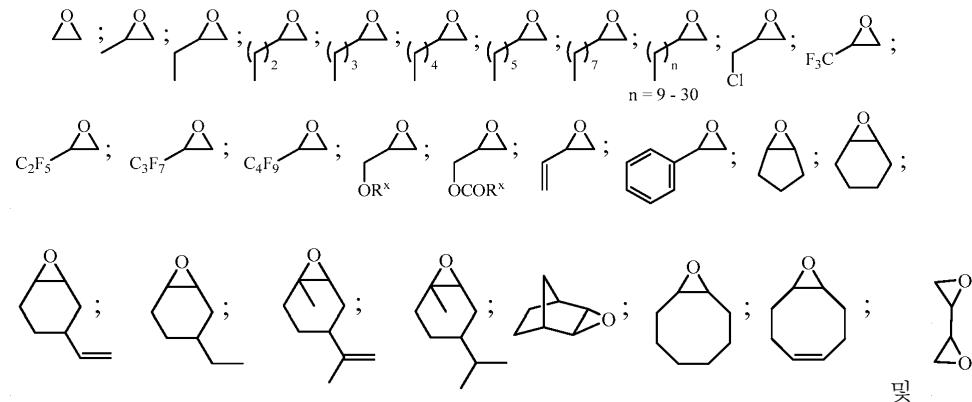
어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올에 편입된 에폭사이드 모노머는 하기 구조를 갖는다:



여기서,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ , 및  $R^{25}$  각각은  $-H$ ; 및  $C_{1-30}$  지방족으로부터 선택된 임의의 치환된 그룹;  $C_{6-14}$  아릴; 3- 내지 12-원 헤테로사이클, 및 5- 내지 12-원 헤테로아릴로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서

$R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ , 및  $R^{25}$  중 임의의 2개 이상은, 개별 원자들과 함께 취해져서, 1개 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 1개 이상의 임의로 치환된 3- 내지 12-원 고리를 형성할 수 있다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1개 이상의 에폭사이드를 편입한다:



여기서 각각의  $R^x$ 는, 독립적으로, 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴 폴루오로알킬, 및 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.

어떤 구현예에서, 에폭사이드는 에틸렌 옥사이드이다. 다른 구현예에서, 에폭사이드는 프로필렌 옥사이드이다. 다른 구현예에서, 에폭사이드는 사이클로헥센 옥사이드이다. 다른 구현예에서, 에폭사이드는 에피클로로히드린이다. 어떤 구현예에서, 선택된 에폭사이드 모노머는 글리시딜 에테르 또는 글리시딜 에스테르를 포함한다. 어떤 구현예에서, 선택된 에폭사이드 모노머는 페닐 글리시딜 에테르를 포함한다. 어떤 구현예에서, 선택된 에폭사이드 모노머는 *t*-부틸 글리시딜 에테르를 포함한다. 어떤 구현예에서, 선택된 에폭사이드 모노머는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 포함한다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 폴리(에틸렌 카보네이트)를 포함한다. 다른 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 폴리(프로필렌 카보네이트)를 포함한다. 다른 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 폴리(사이클로헥센 카보네이트)를 포함한다. 다른 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 폴리(에피클로로히드린 카보네이트)를 포함한다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 글리시딜 에테르 또는 글리시딜 에스테르를 편입한다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 페닐 글리시딜 에테르를 편입한다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 *t*-부틸 글리시딜 에테르를 편입한다.

어떤 구현예에서, 에폭사이드는 자연 존재 물질 예컨대 에폭시화된 수지 또는 오일로부터 유도된다. 그와 같은 에폭사이드의 예는, 비제한적으로 하기를 포함한다: 에폭시화된 대두 오일; 에폭시화된 아마인 오일; 에폭시화된 옥틸 소이에이트; 에폭시화된 PGDO; 메틸 에폭시 소이에이트; 부틸 에폭시 소이에이트; 에폭시화된 옥틸 소이에이트; 메틸 에폭시 린시데이트; 부틸 에폭시 린시데이트; 및 옥틸 에폭시 린시데이트. 이들 및 유사한 물질은 Arkema Inc. (상표명 Vikoflex®)로부터 상업적으로 이용가능하다. 그와 같은 시판되는 Vikoflex® 물질의 예는 하기를 포함한다: Vikoflex 7170 에폭시화된 대두 오일, Vikoflex 7190 에폭시화된 아마인, Vikoflex 4050 에폭시화된 옥틸 소이에이트, Vikoflex 5075 에폭시화된 PGDO, Vikoflex 7010 메틸 에폭시 소이에이트, Vikoflex 7040 부틸 에폭시 소이에이트, Vikoflex 7080 에폭시화된 옥틸 소이에이트, Vikoflex 9010 메틸 에폭시 린시데이트, Vikoflex 9040 부틸 에폭시 린시데이트, 및 Vikoflex 9080 옥틸 에폭시 린시데이트. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 에폭시화된 지방산을 편입한다.

어떤 구현예에서, 에폭사이드는 알파 올레핀류로부터 유도된다. 그와 같은 에폭사이드의 예는, 하기로부터 유도된 것들을 비제한적으로 포함한다:  $C_{10}$  알파 올레핀,  $C_{12}$  알파 올레핀,  $C_{14}$  알파 올레핀,  $C_{16}$  알파 올레핀,  $C_{18}$  알파 올레핀,  $C_{20}-C_{24}$  알파 올레핀,  $C_{24}-C_{28}$  알파 올레핀 및  $C_{30+}$  알파 올레핀류. 이들 및 유사한 물질은 Arkema Inc. (상표명 Vikolox®)로부터 시판된다. 어떤 구현예에서, 알파 올레핀류를 포함하는 에폭사이드 혼합물을 또한 다른 더 간단한 에폭사이드 모노머를 포함하고, 이 모노머를, 비제한적으로 하기를 포함한다: 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 헥센 옥사이드, 사이클로펜텐 옥사이드 및 사이클로헥센 옥사이드.

일부 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 폴리(프로필렌-코-에틸렌 카보네이트)를 포함한다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 에폭사이드의 약 0.1 내지 약 10%를 편입하는 폴리(프로필렌 카보네이트)를 포함한다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 글리시딜 에테르의 약 0.1 내지 약 10%를 편입하는 폴리(프로필렌 카보네이트)를 포함한다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 글리시딜 에스테르의 약 0.1 내지 약 10%를 편입하는 폴리(프로필렌 카보네이트)를 포함한다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 글리시딜 에테르의 약 0.1 내지 약 10%를 편입하는 폴리(에틸렌 카보네이트)를 포함한다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 글리시딜 에스테르의 약 0.1 내지 약 10%를 편입하는 폴리(에틸렌 카보네이트)를 포함한다. 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 에폭사이드의 약 0.1 내지 약 10%를 편입하는 폴리(에틸렌 카보네이트)를 포함한다.

어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올에 편입된 에폭사이드 모노머는 자연 존재 물질로부터 유도된 에폭사이드 예컨대 에폭시화된 수지 또는 오일을 포함한다. 본 발명의 어떤 구현예에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 알파 올레핀류으로부터 유도된 에폭사이드를 편입한다.

또 하나의 측면에서, 본 발명은 상기 폴리카보네이트 폴리올 폴리머의 임의의 것을 가교결합하여 만들어진 물질을 포함한다. 어떤 구현예에서, 그와 같은 가교결합된 물질은 폴리우레탄을 포함한다. 어떤 구현예에서 그와 같은 폴리우레탄은 열가소성물질, 포ーム, 코팅물 및 접착제를 포함한다.

### **III. 폴리카보네이트 폴리올의 제조 방법**

제3 측면에서, 본 발명은 폴리카보네이트 폴리올을 제조하는 방법을 포함한다.

일부 구현예에서, 상기 방법은 하기의 단계를 포함한다:

- a) 이산화탄소의 존재하에 1개 이상의 에폭사이드를 포함하는 반응 혼합물을 본원에서 기재된 중합 시스템과 접촉시키는 단계;
- b) 원하는 분자량 지방족 폴리카보네이트 폴리올이 형성될 때까지 상기 중합 반응이 진행되도록 하는 단계,
- c) 상기 중합을 종결하는 단계; 및
- d) 적당한 조건 하에서 상기 지방족 폴리카보네이트 폴리올을 처리하여 1개 이상의 차폐된 하이드록실 그룹을 차폐 해제시키는 단계로서, 상기 1개 이상의 차폐된 하이드록실 그룹은 하이드록실 보호 그룹 또는 잠재성 하이드록실 그룹인, 단계.

#### **III.a. 에폭사이드**

일부 구현예에서, 단계 (a)에서 제공된 에폭사이드 모노머는 물질의 폴리머 조성물에 대해 상기에서 기재된 에폭사이드의 임의의 것을 포함한다.

#### **III.b. 사슬 이동제**

어떤 구현예에서, 상기 방법의 단계 (a)의 중합 시스템에서 제공된 사슬 이동제는 본원의 상기에서 기재된 사슬 이동제의 임의의 것 또는 이를 중 2개 이상의 혼합물이다.

##### **III.b.1. 차폐된 하이드록실 그룹의 제거**

상기에서 기재된 바와 같이, 어떤 구현예에서 차폐된 하이드록실 그룹은 보호된 하이드록실 그룹이다. 보호 그룹의 탈보호 화학은 당해기술에 공지되어 있고 숙련가에게 친숙하다. 임의의 특정한 이론에 의해 구속되기를 바라지 않으면서, 특정한 탈보호 조건은 폴리카보네이트의 문맥에서 유리하고, 그 예는 열, 수소화, 산성 조건, 또는 이들의 조합인 것으로 믿는다. 일부 구현예에서, 숙련가는 적절한 보호 그룹을 선택할 것이고, 이로써 탈보호는 폴리카보네이트 폴리머의 온전성을 유지하면서 달성을 수 있다.

일부 구현예에서, 보호 그룹은 산성 조건 하에서 제거된다. 일부 구현예에서, 산성 조건은 수성이다. 일부 구현예에서, 산성 조건은 비-수성이다. 일부 구현예에서, 산성 조건은 무기산, 유기산, 및/또는 루이스산을 포함한다. 일부 구현예에서, 산성 조건은 열을 포함한다.

일부 구현예에서, 보호 그룹은 열 조건 하에서 제거된다. 일부 구현예에서, 열 조건은 가열 내지 용매 환류 온도를 포함한다. 일부 구현예에서, 열 조건은 가열 내지 50 °C 또는 그 초과를 포함한다. 일부 구현예에서, 열 조건은 가열 내지 75 °C 또는 그 초과를 포함한다. 일부 구현예에서, 열 조건은 가열 내지 100 °C 또는 그 초과

를 포함한다. 일부 구현예에서, 열 조건은 가열 내지 150 °C 또는 그 초과를 포함한다.

일부 구현예에서, 보호 그룹은 수소화 조건 하에서 제거된다. 일부 구현예에서, 수소화 조건은 수소 가스 및 라니 니켈을 포함한다. 일부 구현예에서, 수소화 조건은 수소 가스 및 백금을 포함한다. 일부 구현예에서, 수소화 조건은 수소 가스 및 팔라듐을 포함한다. 일부 구현예에서, 수소화 조건은 수소 가스 및 린들러 촉매를 포함한다. 일부 구현예에서, 수소화 조건은 수소 가스 및 로듐을 포함한다. 일부 구현예에서, 수소화 조건은 열을 포함한다. 일부 구현예에서, 수소화 조건은 산성 pH를 포함한다. 일부 구현예에서, 수소화 조건은 하이드라진을 포함한다.

일부 구현예에서, 보호 그룹을 제거하기 위한 상기에서 기재된 조건은 잠재성 하이드록실 그룹을 노출시키는데 유용하다. 다른 구현예에서, 잠재성 하이드록실 그룹은 전통적 보호 그룹을 고려한 것의 제거에 의해서가 아니라, 오히려 관능 그룹을 하이드록실 그룹으로 전환시켜서 노출된다. 하이드록실 그룹으로의 그와 같은 전환은 당해기술에 공지되어 있고, 당해분야에서 공지된 임의의 이용가능한 기술은 잠재성 하이드록실 그룹에 적용될 수 있다. 참고, 예를 들면, March, *supra*.

어떤 구현예에서, 잠재성 하이드록실 그룹은 알킬 할라이드, 카복실 에스테르, 무기 에스테르, 오르토에스테르, 또는 셀론산 에스테르의 가수분해에 의해 만들어진다. 어떤 구현예에서, 잠재성 하이드록실 그룹은 리튬 알루미늄 하이드라이드 또는 또 하나의 적당한 환원제를 사용하여 카복실 에스테르 그룹의 환원에 의해 만들어진다 (참고 March, *supra*). 일부 구현예에서, 잠재성 하이드록실 그룹은 알켄 또는 보란의 산화에 의해 만들어진다 (참고 March, *supra*).

### **III.c. 중합 촉매**

일부 구현예에서, 제공된 금속 착물은 중합 촉매이다. 어떤 구현예에서, 반응 혼합물이 상기-기재된 방법의 단계 (a)의 중합 시스템에서 접촉된 중합 촉매는 이전에 본원에서 기재된 임의의 하나 이상의 촉매를 포함한다.

### **III.d. 공촉매**

일부 구현예에서, 본 발명의 방법은 적어도 하나의 공촉매의 사용을 포함한다. 일부 구현예에서, 공촉매는 단계 (b)에서 존재한다. 어떤 구현예에서, 공촉매는 본 발명의 중합 시스템의 설명에서 상기에서 기재된 임의의 하나 이상의 공-촉매적 종이다.

### **III.e. 반응 조건**

어떤 구현예에서, 상기 방법들 중 임의의 것의 단계는 1개 이상의 용매를 추가로 포함한다. 어떤 다른 구현예에서, 중합 단계는 용매의 부가 없이 순수한 에폭사이드에서 수행된다.

어떤 방법에서, 중합 용매가 존재하면, 용매는 유기 용매이다. 어떤 구현예에서, 용매는 탄화수소이다. 어떤 구현예에서, 용매는 방향족 탄화수소이다. 어떤 구현예에서, 용매는 지방족 탄화수소이다. 어떤 구현예에서, 용매는 할로겐화된 탄화수소이다.

어떤 구현예에서, 용매는 에테르이다. 어떤 구현예에서, 용매는 에스테르이다. 어떤 구현예에서 용매는 케톤이다.

어떤 구현예에서 적당한 용매는, 비제한적으로 하기를 포함한다: 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 프로필렌 카보네이트, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 설폭사이드, 니트로메탄, 카프로락톤, 1,4-디옥산, 및 1,3-디옥산.

어떤 다른 구현예에서, 적당한 용매는, 비제한적으로 하기를 포함한다: 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 프로필렌 옥사이드, 테트라하이드로푸란, 모노글라임 트라이글라임, 프로피오니트릴, 1-니트로프로판, 사이클로헥사논.

어떤 구현예에서, 상기 방법들 중 임의의 것은 약 0.5 M 내지 약 20 M의 농도 또는 지방족 옥사이드의 순농도의 양으로 존재하는 지방족 옥사이드를 포함한다. 어떤 구현예에서, 지방족 옥사이드는 약 0.5 M 내지 약 2 M의 양으로 존재한다. 어떤 구현예에서, 지방족 옥사이드는 약 2 M 내지 약 5 M의 양으로 존재한다. 어떤 구현예에서, 지방족 옥사이드는 약 5 M 내지 약 20 M의 양으로 존재한다. 어떤 구현예에서, 지방족 옥사이드는 약 20 M의 양으로 존재한다. 어떤 구현예에서, 액체 지방족 옥사이드는 반응 용매를 포함한다.

어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 약 30 psi 내지 약 800 psi의 압력에서 존재한다. 어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 약 30 psi

내지 약 500 psi의 압력에서 존재한다. 어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 약 30 psi 내지 약 400 psi의 압력에서 존재한다. 어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 약 30 psi 내지 약 300 psi의 압력에서 존재한다. 어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 약 30 psi 내지 약 200 psi의 압력에서 존재한다. 어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 약 30 psi 내지 약 100 psi의 압력에서 존재한다. 어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 약 30 psi 내지 약 80 psi의 압력에서 존재한다. 어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 약 30 psi의 압력에서 존재한다. 어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 약 50 psi의 압력에서 존재한다. 어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 약 100 psi의 압력에서 존재한다. 어떤 구현예에서, CO<sub>2</sub>는 초임계이다.

상기 방법의 어떤 구현예에서 반응은 약 0 °C 내지 약 150 °C의 온도에서 수행된다. 어떤 구현예에서, 반응은 약 23 °C 내지 약 100 °C의 온도에서 수행된다. 어떤 구현예에서, 반응은 약 23 °C 내지 약 80 °C의 온도에서 수행된다. 어떤 구현예에서, 반응은 약 23 °C 내지 약 50 °C의 온도에서 수행된다.

어떤 구현예에서, 상기 방법들 중 임의의 것의 중합 단계는 부산물로서 사이클릭 카보네이트를 약 20% 미만의 양으로 생산한다. 어떤 구현예에서, 사이클릭 카보네이트는 약 15% 미만의 양으로 부산물로서 생산된다. 어떤 구현예에서, 사이클릭 카보네이트는 약 10% 미만의 양으로 부산물로서 생산된다. 어떤 구현예에서, 사이클릭 카보네이트는 약 5% 미만의 양으로 부산물로서 생산된다. 어떤 구현예에서, 사이클릭 카보네이트는 약 1% 미만의 양으로 부산물로서 생산된다. 어떤 구현예에서, 반응은 (예를 들면, <sup>1</sup>H-NMR 및/또는 액체 크로마토그래피 (LC)로 검출가능한 바와 같이) 임의의 검출가능한 부산물을 생산하지 않는다.

어떤 구현예에서, 중합 시간은 약 30 분 내지 약 48 시간이다. 일부 구현예에서, 반응은 24 시간 미만 동안에 공정이 허용된다. 일부 구현예에서, 반응은 12 시간 미만 동안에 공정이 허용된다. 일부 구현예에서, 반응은 약 4 내지 약 12 시간 동안에 공정이 허용된다.

어떤 구현예에서, 중합 반응은, 형성된 폴리머의 수평균 분자량이 폴리카보네이트 폴리올 조성물에 대해 본원에서 기재된 평균 분자량이 될 때까지 진행이 허용된다.

어떤 구현예에서, 제공된 방법은 추가로, 반응을 샘플링하고 주어진 시간에서 폴리머의 분자량을 측정하는 단계를 포함한다. 어떤 구현예에서, 이러한 샘플링 및 분자량 측정은 2개 이상 시간 간격으로 수행된다. 어떤 구현예에서 분자량 획득의 플롯은 경시적으로 구성되고 본 방법은 추가로, 원하는 분자량 폴리머가 존재할 시간을 이러한 플롯으로부터 측정하는 단계를 포함한다. 어떤 구현예에서, 중합이 종료되는 시간은 이러한 방법으로 측정된다.

어떤 구현예에서, 중합 반응은, 제공된 에폭사이드의 약 20% 내지 약 100%가 소비될 때까지 진행된다. 어떤 구현예에서, 전환율은 약 40% 내지 약 90%이다. 어떤 구현예에서, 전환율은 적어도 50%이다. 다른 구현예에서, 전환율은 적어도 60%, 적어도 80% 또는 적어도 85%이다. 어떤 구현예에서, 제공된 에폭사이드의 적어도 80%가 폴리머로 전환된다.

#### IV. 고급 폴리머

본 개시내용은 상기 본원에서 기재된 폴리카보네이트 폴리올로부터 유도된 고급 폴리머를 포함한다. 어떤 구현예에서, 그와 같은 고급 폴리머는 폴리올을 적당한 가교결합제와 반응시켜서 형성된다. 본 발명의 폴리올 뿐만 아니라 적당한 시약, 조건, 처리 방법 및 제형을 사용하여 만들어질 수 있는 고급 폴리머의 예는 WO 2011/163250에서 개시되어 있다.

어떤 구현예에서, 하이드록실 그룹에 대해 반응성이 있는 관능 그룹을 포함하는 가교결합제는, 예를 들면, 에폭시 및 이소시아네이트 그룹으로부터 선택된다. 어떤 구현예에서, 그와 같은 가교결합제는 폴리이소시아네이트이다.

일부 구현예에서, 2관능성 또는 고급-관능성 이소시아네이트는 디-이소시아네이트, 뷰렛 및 디이소시아네이트의 시아누레이트, 및 디이소시아네이트의 폴리올로의 첨가생성물로부터 선택된다. 적당한 디이소시아네이트는 일반적으로 4 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는다. 디이소시아네이트는 전형적으로 하기로부터 선택된다: 지방족, 지환족 및 방향족 디이소시아네이트, 예를 들면 1,4-디이소시아네이트부탄, 1,6-디이소시아네이트헥산, 1,6-디이소시아네이트-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아네이트-2,4,4-트리메틸헥산, 1,2-, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이토사이클로헥산, 2,4- 및 2,6-디이소시아네이토-1-메틸사이클로헥산, 4,4'-비스(이소시아네이토사이클로헥실)메탄, 이소포론 디이소시아네이트 (=1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸사이클로헥산), 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌-p-크실릴렌 디이소시아네이트 (=1,4-비스(2-이소시아네이

토프로프-2-일)벤젠), 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 바람직하게는 1,6-디이소시아네이토헥산 디이소시아네이토헥산 및 이소포론 디이소시아네이트, 및 그의 혼합물.

어떤 구현예에서, 가교결합 화합물은 시아누레이트 및 지방족 디이소시아네이트의 뷰렛을 포함한다. 어떤 구현예에서, 가교결합 화합물은 디-이소시아누레이트 및 이소포론 디이소시아네이트의 뷰렛, 및 이소시아네이트 및 1,6-디이소시아네이토헥산의 뷰렛이다. 디이소시아네이트의 폴리올에의 첨가생성물의 예는 하기이다: 상기 언급된 디이소시아네이트의 글리세롤, 트리메틸롤에탄 및 트리메틸롤프로판에의 첨가생성물, 예를 들면 톨릴렌 디이소시아네이트의 트리메틸롤프로판 및/또는 글리세롤에의 첨가생성물.

일부 구현예에서, 사용된 폴리이소시아네이트는, 예를 들면, 하기일 수 있다: 방향족 폴리이소시아네이트 예컨대 톨릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 예컨대 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트, 라이신 디이소시아네이트 또는 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트 예컨대 이소포론 디이소시아네이트, 또는 그의 변형된 생성물.

일부 구현예에서, 폴리이소시아네이트의 변형된 생성물은 저분자량 디올과 저분자량 아릴트리올과의 반응 생성물인 예비중합체 변형된 생성물, 물과의 반응 생성물인 뷰렛 생성물, 또는 이소시아누레이트 골격을 갖는 삼량체이다.

이소시아네이트 그룹-종료된 예비중합체는 폴리올 조성물에 대한화학양론적 과잉 양의 폴리이소시아네이트를 반응시켜서 생산될 수 있다. 60 내지 100 °C의 온도에서 1 내지 30 시간 동안 건조 질소 스트림에서 용매의 존재 또는 부재에서 및 임의로 우레탄-형성 촉매의 존재에서 폴리올 조성물을 폴리이소시아네이트과 열적으로 반응시켜서 생산될 수 있다. 일부 구현예에서, 우레탄-형성 촉매는 주석, 납 또는 티타늄의 유기금속 화합물이다. 일부 구현예에서 우레탄-형성 촉매는 유기 주석 화합물, 예컨대 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디옥토에이트 또는 제1 주석 옥토에이트이다.

본 발명의 이소시아네이트 그룹-종료된 예비중합체는 당해기술에서 공지되어 있고 숙련가에게 친숙한 용도를 위해 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 공기 중의 수분과의 반응에 의해 경화되는 습도 경화성 조성물 경화제 예컨대 폴리아민, 폴리올 또는 저분자량 폴리올, 캐스팅 폴리우레탄 엘라스토머, 또는 다른 적용물과 반응될 2-파트 경화성 조성물을 위해 사용될 수 있다.

본 발명은 또한 상기 폴리올 조성물을 폴리이소시아네이트와 반응시켜 수득된 폴리우레탄 수지를 제공한다. 그와 같은 폴리우레탄 수지는 공지된 방법에 의해 생산될 수 있고, 경화제 예컨대 폴리아민 또는 저분자 폴리올, 또는 상기 언급된 우레탄-형성 촉매가 임의로 사용될 수 있다.

폴리우레탄의 생산에서, 본 발명의 폴리올은 선행기술에서 완전해 기재되었던 종래의 기술을 사용하여 폴리이소시아네이트와 반응될 수 있다. 생성물이 균질 또는 초미세 엘라스토머, 가요성 또는 경질 폼, 접착제, 코팅 또는 다른 형태인 지에 따라, 반응 혼합물은 하기를 함유할 수 있다: 다른 종래의 첨가물, 예컨대 사슬-익스텐더, 예를 들면 1,4-부탄디올 또는 하이드라진, 촉매, 예를 들면 3차 아민 또는 주석 화합물, 계면활성제, 예를 들면 실록산-옥시알킬렌 공중합체, 발포제, 예를 들면 물 및 트리클로로플루오로메탄, 가교결합제, 예를 들면 트리에탄올아민, 충전제, 색소, 난연제 등.

폴리올 수지의 이소시아네이트-반응성 그룹 및 가교결합제의 이소시아네이트 그룹 사이의 반응을 가속화하기 위해, 공지된 촉매, 예를 들면, 디부틸주석 디라우레이트, 주석(II) 옥토에이트, 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]-옥탄, 또는 아민 예컨대 트리에틸아민을 사용할 수 있다. 이들은 가교결합제의 중량을 기준으로  $10^{-5}$  내지  $10^{-2}$  g의 양으로 전형적으로 사용된다.

가교결합 밀도는 폴리이소시아네이트의 관능성, 폴리이소시아네이트 대 폴리올 수지의 몰비를 변화시키거나, 또는 1가 알코올, 예를 들면 에틸헥사놀 또는 프로필헵타놀과 같은 이소시아네이트 그룹에 대해 반응성이 있는 단일관능성 화합물의 추가의 사용에 의해 조절될 수 있다.

가교결합제는 0.5 내지 2, 바람직하게는 0.75 내지 1.5 및 가장 바람직하게는 0.8 내지 1.2의 NCO:OH 당량비에 해당하는 양으로 일반적으로 사용된다.

적당한 가교결합제는 또한 분자 중 적어도 2 개의 에폭사이드 그룹을 갖는 에폭시 화합물, 및 예비 확대에 의해 형성된 그의 확대 생성물이다 (하기 예에서 기재된 에폭시 수지용 예비중합체: Ullmann's Encyclopedia of

Industrial Chemistry, 6th edition, 2000, Electronic Release, "Epoxy Resins" 챕터에서). 분자 중 적어도 2 개의 에폭사이드 그룹을 갖는 에폭시 화합물은, 특히 하기를 포함한다:

(i) 적어도 2 개의 카복실 그룹, 예컨대 지방족 또는 방향족 폴리카복실산을 갖는 화합물을, 에피클로로히드린 또는 베타-메틸에피클로로히드린과 반응시켜서 얻을 수 있는 폴리글리시딜 및 폴리(β-메틸글리시딜) 에스테르. 반응은, 바람직하게는, 염기의 존재 하에서 영향을 받는다. 적당한 지방족 폴리카복실산은 옥살산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멘산, 아젤라산, 이량체화된 또는 삼량체화된 리놀렌산, 테트라하이드로프탈산, 핵사하이드로프탈산 또는 4-메틸핵사하이드로프탈산이다. 적당한 방향족 폴리카복실산은, 예를 들면, 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산이다.

(ii) 예를 들면, 비환식 알코올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리(옥시에틸렌) 글리콜, 프로판-1,2-디올, 폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜, 웬탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,4,6-아릴트리올, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸톨프로판, 웬타에리트리톨, 소르비톨; 또는 사이클릭 알코올 예컨대 1,4-사이클로헥산디메탄올, 비스(4-하이드록시사이클로헥실)메탄 또는 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판으로부터 유도되거나; 또는 방향족 고리, 예컨대 N,N-비스(2-하이드록시에틸)아닐린 또는 p,p-비스(2-하이드록시에틸아미노)디페닐메탄을 포함하는 폴리글리시딜 또는 폴리(β-메틸글리시딜) 에테르. 글리시딜 에테르 하기로부터 또한 유도될 수 있다: 모노사이클릭 폐놀 예컨대 레조르시놀 또는 하이드로퀴논, 또는 폴리사이클릭 폐놀, 예컨대 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 4,4'-디하이드록시바이페닐, 비스(4-하이드록시페닐) 셀폰, 1,1,2,2-테트라카이스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)프로판, 또는 알데하이드, 예컨대 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 클로랄 또는 푸르푸랄을, 폐놀, 예컨대 폐놀, 4-클로로페놀, 2-메틸페놀, 4-tert-부틸페놀 또는 비스페놀로 축합시켜서 얻을 수 있는 노볼락.

(iii) 에피클로로히드린과, 적어도 2 개의 아민 수소 원자를 갖는 아민, 예컨대 아닐린, n-부틸아민, 비스(4-아미노웬일)메탄, m-크실릴렌디아민 또는 비스(4-메틸아미노웬일)메탄과의 반응 생성물을 탈수소염소화하여 얻을 수 있는 폴리(N-글리시딜) 화합물. 폴리(N-글리시딜) 화합물은 또한 트리글리시딜 이소시아누레이트, 알킬렌우레아 예컨대 에틸렌우레아 또는 1,3-프로필렌우레아의 N,N'-디글리시딜 유도체, 및 디글리시딜 유도체 또는 히단토인 예컨대 5,5-디메틸히단토인을 포함한다.

(iv) 디티올, 예컨대 에탄-1,2-디티올 또는 비스(4-머캅토메틸페닐) 에테르로부터 유도된 폴리(S-글리시딜) 화합물 예컨대 디-S-글리시딜 유도체.

(v) 지환족 에폭시 화합물 예컨대 비스(2,3-에폭시사이클로펜틸) 에테르, 2,3-에폭시사이클로펜틸 글리시딜 에테르, 1,2-비스(2,3-에폭시사이클로펜틸옥시)에탄 또는 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3',4'-에폭시사이클로헥산 카복실레이트; 또는 혼합된 지환족-지방족 에폭시 화합물 예컨대 라이모넨 디에폭사이드.

일부 구현예에서, 본 개시내용은 (메트)아크릴로일 및/또는 비닐방향족 단위를 포함하는 보강 폴리머를 추가로 포함하는 본 발명의 폴리올 수지로 형성된 고급 폴리머를 포함한다. 보강은 (메트)아크릴 모노머 또는 비닐방향족 모노머를 유리 라디칼로 중합하여 얻을 수 있다. 적당한 모노머의 예는 스티렌, 바람직하게는 알킬 라디칼 중 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 C<sub>1-4</sub> 알킬 라디칼 예컨대 a-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드, 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 특히 메틸 메타크릴레이트를 갖는 고리-알킬화된 스티렌이다. 선호되는 것은 +20 °C 초과 및 바람직하게는 +50 °C 초가의 유리전이 온도를 갖는 폴리머 또는 공중합체를 얻는 모노머 및 모노머 혼합물을 사용하는 것이다.

보강 폴리머는 (메트)아크릴 모노머 또는 비닐방향족 모노머 이외에, 다양한 모노머를 포함할 수 있다. (메트)아크릴 모노머 또는 비닐방향족 모노머는 구성요소 모노머의 일반적으로 적어도 20중량 %, 바람직하게는 적어도 50중량 %, 특히 적어도 70중량 %를 만든다.

포함된 고급 폴리머 조성물은 추가로 관례적 보조제 예컨대 충전제, 회석제 또는 안정제를 추가로 포함할 수 있다.

적당한 충전제는, 예를 들면, 실리카, 콜로이드 실리카, 칼슘 카보네이트, 카본블랙, 티타늄 디옥사이드, 마이카 등이다.

적당한 회석제는, 예를 들면, 폴리부텐, 액체 폴리부타디엔, 수소첨가된 폴리부타디엔, 파라핀 오일, 나프텐네이트, 혼성배열 폴리프로필렌, 디알킬 프탈레이트, 반응성 회석제, 예를 들면, 알코올 및 올리고이소부텐이다.

적당한 안정제는, 예를 들면, 2-벤조티아졸릴 설파이드, 벤조티아졸, 티아졸, 디메틸 아세틸렌디카복실레이트, 디에틸 아세틸렌디카복실레이트, BHT, 부틸하이드록시아니솔, 비타민 E이다.

본 발명의 폴리올로부터 수득될 수 있는 추가의 고급 폴리머 물질은 폴리올의 에틸렌성으로 불포화된 유도체를 중합하여 만들어진 비닐형 폴리머를 포함한다. 그와 같은 유도체는, 예를 들면, 폴리올을 에틸렌성으로 불포화된 카복실산, 예를 들면 아크릴, 메타크릴ic 및 이타콘산 또는 에스테르-형성 그의 유도체와 반응시켜서 수득될 수 있다.

폴리올의 에틸렌성으로 불포화된 유도체를 형성하는 또 하나의 유용한 방법은 상기 폴리올을 유기 폴리이소시아네이트, 예를 들면 상기에서 언급된 것들과 반응시키고, 그 다음 수득된 이소시아네이트 그룹 종료된 생성물을 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들면 2-하이드록시에틸 또는 2-하이드록시프로필 화합물과 반응시키는 것이다. 대안적으로, 폴리올은 디이소시아네이트를 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 반응시켜서 수득된 이소시아네이트-아크릴레이트와 반응될 수 있다.

플루오르화된 폴리올의 에틸렌성으로 불포화된 유도체는, 비닐 중합에 대해 선행기술에서 완전히 기재되었던 조건을 사용하여, 바람직하게는 코-모노머 예컨대 아크릴로니트릴, 스티렌, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트의 존재에서 중합될 수 있다. 유용한 성형된 플라스틱 물품이 이런 식으로 만들어질 수 있다.

본 발명의 폴리올로부터 수득될 수 있는 추가의 고급 폴리머 물질은 폴리올의 에폭시 유도체로부터 종래의 방식으로 제조된 에폭시 수지를 포함한다. 그와 같은 유도체는, 예를 들면, 염기의 존재에서 폴리올을 에피클로로히드린과 반응시켜서 수득될 수 있다.

제공된 폴리카보네이트 폴리올 및/또는 폴리우레탄 조성물을 포함하는 제조 물품은 당해기술에서 기재된 공지된 방법 및 절차를 사용하여 만들어질 수 있다. 숙련가는, 판독 본 개시내용을 판독한 후에, 잘 알려진 프로토콜 및 기술을 사용하여 그와 같은 물품을 제조할 수 있다.

### 다른 구현예

전술된 것은 본 발명의 어떤 비제한적인 구현예의 설명이었다. 따라서, 기재된 본 발명의 구현예는 본 발명의 원리의 적용을 단지 설명하는 것으로 이해되어야 한다. 실증된 구현예의 세부사항에 대한 본원의 언급은 본 발명에 대해 필수적인 것으로 간주된 특징을 자체적으로 인용한 특허청구범위를 제한하려는 의도는 아니다.

## 도면

## 도면 1

