



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0054079
(43) 공개일자 2014년05월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7004099
- (22) 출원일자(국제) 2012년07월18일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년02월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/047140
- (87) 국제공개번호 WO 2013/012895
국제공개일자 2013년01월24일
- (30) 우선권주장
61/509,093 2011년07월18일 미국(US)

- (71) 출원인
노보머, 인코포레이티드
미국 14850 뉴욕주 이타카 스위트 198 덴비 로드 950
- (72) 발명자
알렌 스콧 디.
미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 덴비 로드 950 노보머 인코포레이티드
파머 제이 제이.
미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 덴비 로드 950 노보머 인코포레이티드
- (74) 대리인
장훈

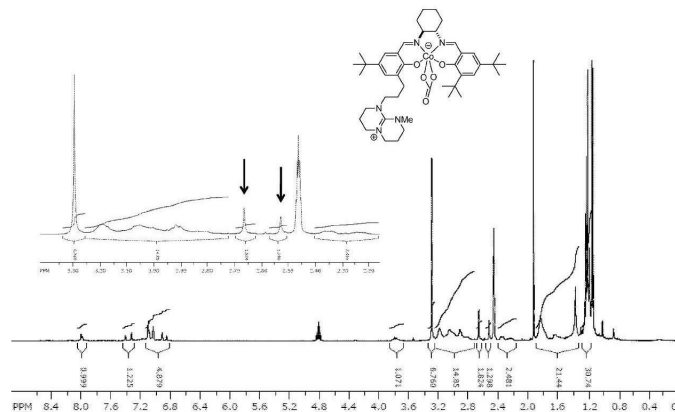
전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 발명의 명칭 금속 착체

(57) 요약

본 발명은 신규한 금속 착체, 이의 제조방법 및 이를 이용하는 방법을 제공한다. 1,5,7-트리아자바이사이클로 [4.4.0]데크-5-엔(TBD)를 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아닌, 이환식 구아니딘 모이어티가 금속 착체에 테더링된 경우, 이환식 구아니딘기의 나머지 2차 아민기는 중합체 사슬과 공유 결합을 형성할 수 있는 가능성이 제안된다.

대표도



특허청구의 범위

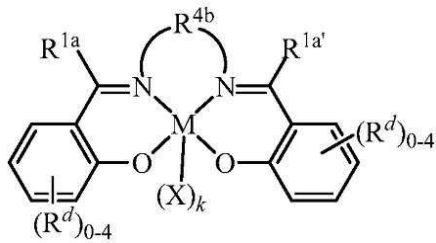
청구항 1

양이온성 이환식 구아니디늄기를 포함하는 메탈로살레네이트 착체로서, 상기 양이온성 이환식 구아니디늄기는 유리 아민들을 지니지 않는 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 메탈로살레네이트 착체는 하기 화학식 I을 지니는 것인 메탈로살레네이트 착체:

[화학식 I]



식 중,

R^{1a} 및 R^{1a'}는 독립적으로 수소, 또는 C₁₋₁₂ 지방족; C₁₋₁₂ 헤테로지방족; 페닐; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환, 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 라디칼이고;

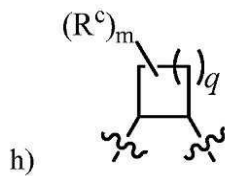
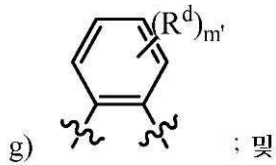
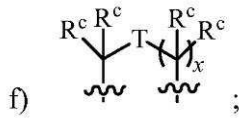
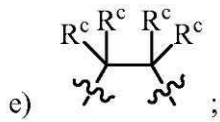
각각의 R^d는 독립적으로 -L-CG기, 할로젠, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂; -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; 또는 C₁₋₂₀ 지방족; C₁₋₂₀ 헤테로지방족; 페닐; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환, 7- 내지 14-원 포화, 부분 불포화 혹은 방향족 다환식 탄소환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 6- 내지 12-원 다환식 포화 혹은 부분 불포화 복소환; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 10-원 이환식 헤테로아릴 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 라디칼이며; 2개 이상의 R^d기는 개재 원소와 함께 합쳐져서 1개 이상의 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 1개 이상의 선택적으로 치환된 고리를 형성하되, 적어도 하나의 경우의 R^d는 -L-CG기이고;

각각의 L은 독립적으로 공유 결합 또는 선택적으로 치환된, 포화 혹은 불포화, 직쇄 혹은 분지쇄의, 2가의 C₁₋₁₂ 탄화수소 사슬이되, L의 1개 이상의 메틸렌 단위는 -Cy-, -CR₂-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO₂-, -SO₂N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR₂-, -S-, -SO- 또는 -SO₂-로 선택적으로 그리고 독립적으로 교체되며;

각각의 CG는 독립적으로 유리 아민을 지니지 않는 양이온성 이환식 구아니디늄기이고;

각각의 Cy는 독립적으로 페닐렌, 3 내지 7원 포화 혹은 부분 불포화 카보사이클릴렌, 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2개의 헤테로원자를 지니는 3 내지 7원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 헤테로사이클릴렌, 또는 질소, 산소로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 5 내지 6원 헤테로아릴렌으로부터 선택된 선택적으로 치환된 2가 고리이며;

R^{4b}는



로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R^c는 각 경우에 독립적으로 수소, 할로젠, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂; -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; 또는 C₁₋₂₀ 지방족; C₁₋₂₀ 헤테로지방족; 페닐; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환, 7- 내지 14-원 포화, 부분 불포화 혹은 방향족 다환식 탄소환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 6- 내지 12-원 다환식 포화 혹은 부분 불포화 복소환; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 10-원 이환식 헤테로아릴 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 라디칼이되; 2개 이상의 R^c기는 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의의 개재 원소와 함께 합쳐져서 1개 이상의 선택적으로 치환된 고리를 형성할 수 있으며;

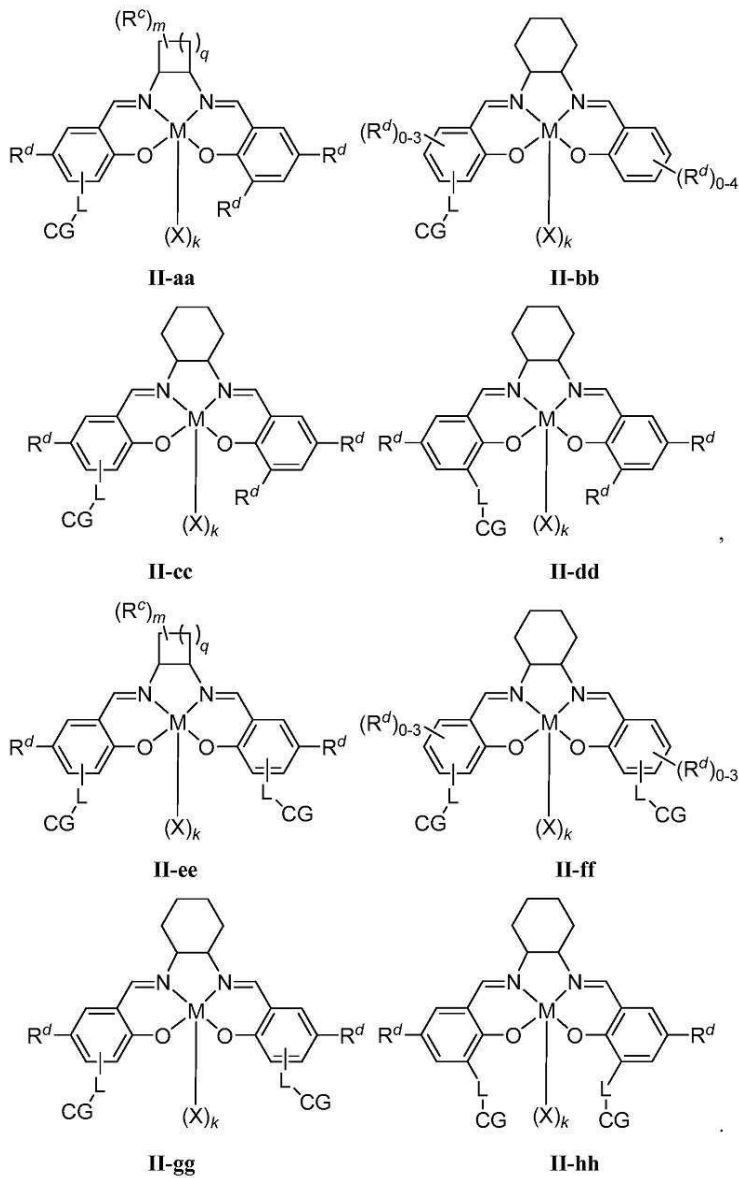
R은 각 경우에 독립적으로 수소, 또는 아실; C₁₋₂₀ 지방족; C₁₋₂₀ 헤테로지방족; 카바모일; 아릴알킬; 페닐; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환, 7- 내지 14-원 포화, 부분 불포화 혹은 방향족 다환식 탄소환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 6- 내지 12-원 다환식 포화 혹은 부분 불포화 복소환; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 10-원 이환식 헤테로아릴 고리; 산소 보호기; 및 질소 보호기로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 라디칼이되, 동일한 질소 원자 상의 2개의 R기는 선택적으로 함께 합쳐져서 선택적으로 치환된 3- 내지 7-원 고리를 형성할 수 있으며;

T는 -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)NR-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SiR₂-, -C(=S)-, -C(=NR)- 또는 -N=N-; 폴리테터; C₃ 또는 C₈ 치환 혹은 비치환된 탄소환; 및 C₁ 내지 C₈ 치환 혹은 비치환된 복소환으로 이루어진 군으로부터 선택된 2개의 링커이고;

M은 금속 원자이며;

각각의 X는 독립적으로 적절한 반대이온이고;

k는 0과 2를 포함하여 0 내지 2이며;



청구항 5

제1항에 있어서, R^{1a} 및 R^{1a'}는 수소인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 6

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, M은 Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 7

제6항에 있어서, 하나의 경우의 R^d는 -L-CG기이고, 다른 쪽 R^d기는 선택적으로 치환된 C₁₋₂₀ 지방족 기 또는 선택적으로 치환된 페닐기인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 8

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, -L-은 선택적으로 치환된, 포화 혹은 불포화, 직쇄 혹은 분지쇄의, 2가의 C₁₋₆ 탄화수소 사슬이되, L의 1개, 2개 혹은 3개의 메틸렌 단위는 -Cy-, -CR₂-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO₂-, -SO₂N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR₂-, -S-,

-SO- 또는 -SO₂-로 선택적으로 또한 독립적으로 교체되는 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 9

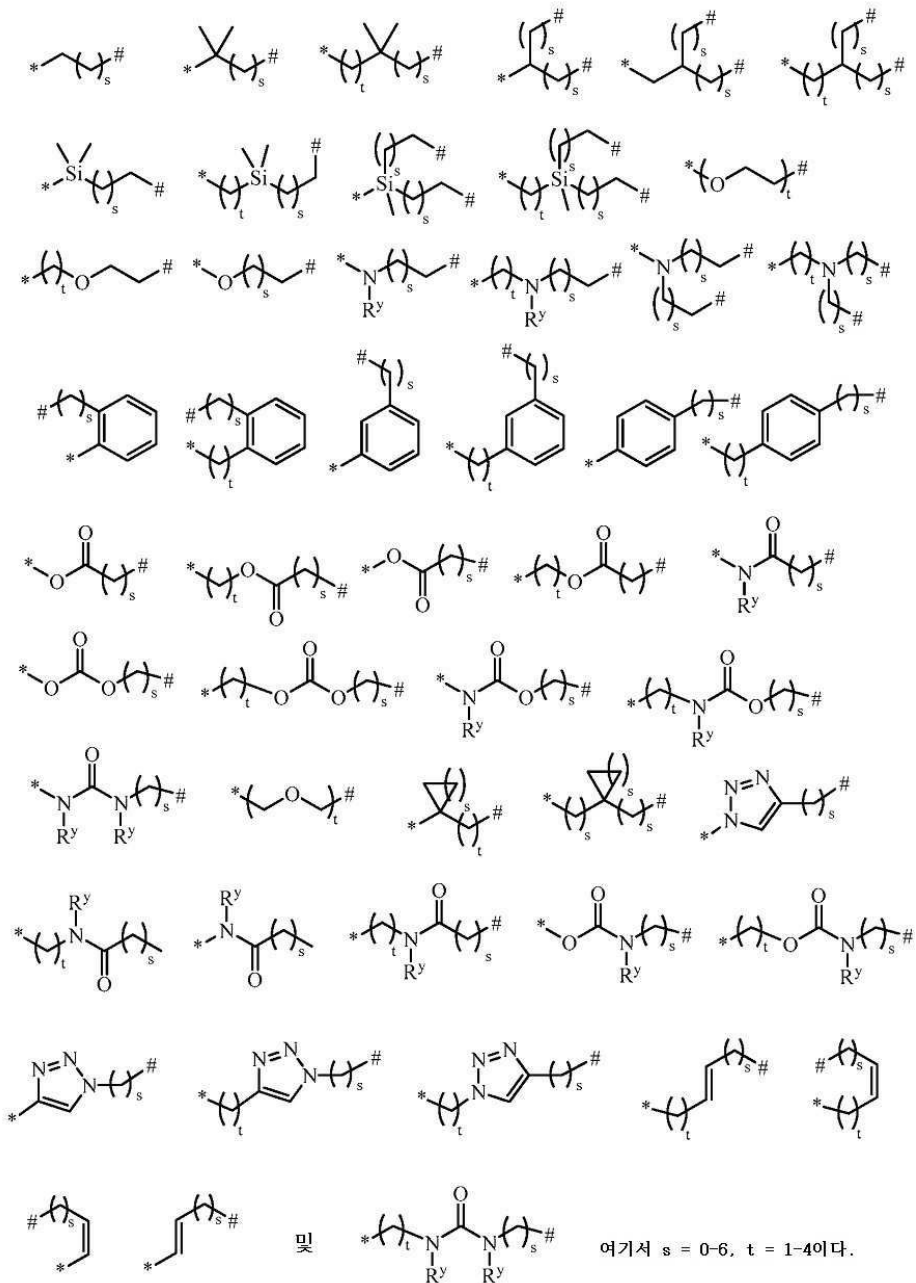
제8항에 있어서, -L-은 선택적으로 치환된, 포화 혹은 불포화, 직쇄 혹은 분지쇄의, 2가의 C₁₋₆ 탄화수소 사슬이 되, L의 1개 혹은 2개의 메틸렌 단위는 -NR-, -O- 또는 -C(O)-로 선택적으로 또한 독립적으로 교체되는 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 10

제9항에 있어서, -L-은 -(CH₂)₁₋₆-인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 11

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, -L-은 이하로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 메탈로살레네이트 착체:

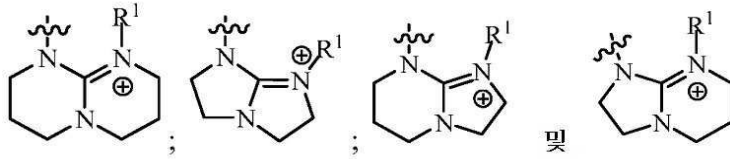


식 중, *는 살렌 리간드에 대한 부착 부위를 나타내고, 각각의 #는 구아니디늄기 부착 부위를 나타내며, R^y는

-H, 또는 C₁₋₆ 지방족, 3- 내지 7-원 복소환식, 페닐 및 8- 내지 10-원 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 라디칼이다.

청구항 12

제8항에 있어서, CG는 이하로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 메탈로살레네이트 착체:



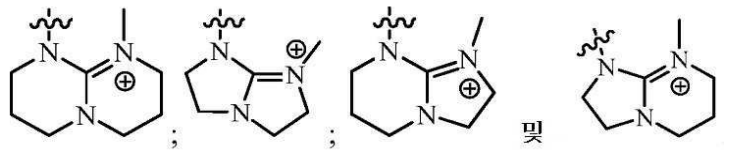
식 중,

R¹은 -S(O)R, -S(O)₂R, -CO₂R, -C(O)R, -C(O)NR₂, -C(O)SR 또는 R이고;

각각의 R은 독립적으로 C₁₋₂₀ 지방족; C₁₋₂₀ 헤테로지방족; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환; 7- 내지 14-원 포화, 부분 불포화 혹은 방향족 다환식 탄소환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 6- 내지 12-원 다환식 포화 혹은 부분 불포화 복소환; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 10-원 이환식 헤테로아릴 고리; 산소 보호기; 및 질소 보호기로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 모이어티이되, 동일한 질소 원자 상의 2개의 R기는 선택적으로 함께 합해져서 선택적으로 치환된 3- 내지 7-원 고리를 형성할 수 있다.

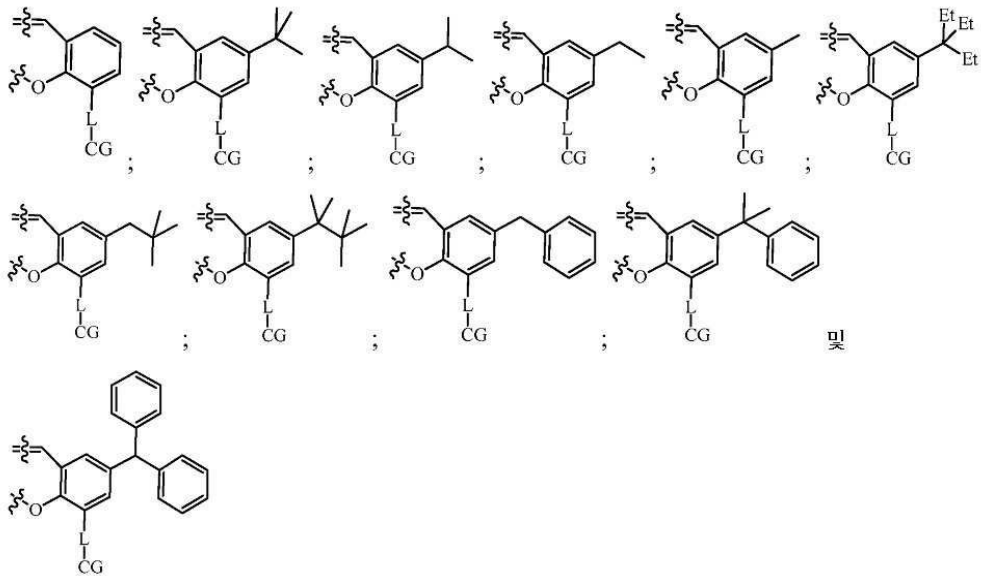
청구항 13

제12항에 있어서, CG는 이하로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 메탈로살레네이트 착체:



청구항 14

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 착체의 리간드 부분은,

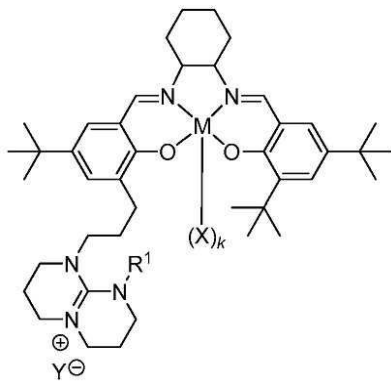


로 이루어진 군으로부터 선택된 하위구조를 포함하는 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 15

제2항에 있어서, 상기 금속 착체는 하기 화학식 III을 지니는 것인 메탈로살레네이트 착체:

[화학식 III]



식 중,

R¹은 -S(O)R, -S(O)₂R, -CO₂R, -C(O)R, -C(O)NR₂, -C(O)SR 또는 R이고;

각각의 R은 독립적으로 C₁₋₂₀ 지방족; C₁₋₂₀ 헤테로지방족; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환; 7- 내지 14-원 포화, 부분 불포화 혹은 방향족 다환식 탄소환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 6- 내지 12-원 다환식 포화 혹은 부분 불포화 복소환; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 10-원 이환식 헤테로아릴 고리; 산소 보호기; 및 질소 보호기로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 모이티이되, 동일한 질소 원자 상의 2개의 R기는 선택적으로 함께 합쳐져서 선택적으로 치환된 3- 내지 7-원 고리를 형성할 수 있으며;

각각의 X는 독립적으로 적절한 반대이온이고;

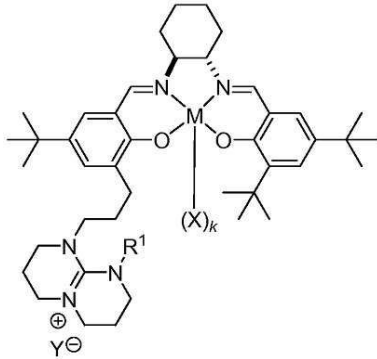
Y는, 존재할 경우, 적절한 반대이온이며;

k가 2일 경우, Y는 존재하지 않고, X는 2개의 한자리 모이어티 혹은 단일의 두자리 모이어티를 포함하거나, 또는 X와 Y는 함께 합쳐져서 적절한 2가 음이온을 포함하는 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 금속 착체는 하기 화학식 III-a를 지니는 것인 메탈로살레네이트 착체:

[화학식 III-a]



청구항 17

제15항에 있어서, R¹은 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, 아이소펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 아이소헥실 및 네오헥실로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 18

제17항에 있어서, R¹은 메틸인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 19

제15항에 있어서, Y는 할라이드, 하이드록사이드, 카복실레이트, 설페이트, 포스페이트, 나이트레이트, 알킬 설풀레이트 및 아릴 설풀레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 20

제19항에 있어서, Y는 클로로, 브로모 또는 요오도인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 21

제20항에 있어서, Y는 클로로인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 22

제2항 내지 제4항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, X는 -OR^x, -O(C=O)R^x, -O(C=O)OR^x, -O(C=O)N(R^x)₂, -NC, -CN, -NO₃, 할로젠, -N₃, -O(SO₂)R^x 및 -OPR^x₃으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 각각의 R^x는, 독립적으로, 수소, 선택적으로 치환된 지방족, 선택적으로 치환된 헤테로지방족, 선택적으로 치환된 아릴 및 선택적으로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 23

제2항 내지 제4항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, k는 1인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 24

제2항 내지 제4항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, k는 2인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 25

제24항에 있어서, X는 카보네이트인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 26

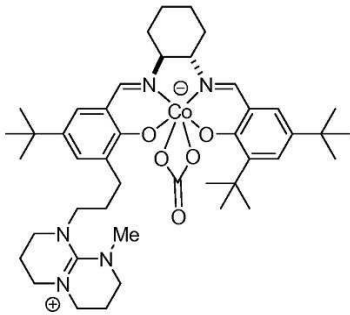
제15항에 있어서, R¹은 메틸이고, X는 카보네이트이며, k는 2인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 27

제2항 내지 제4항 및 제15항 중 어느 한 항에 있어서, M은 코발트인 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 28

제15항에 있어서, 이하의 구조를 지니는 것인 메탈로살레네이트 착체:

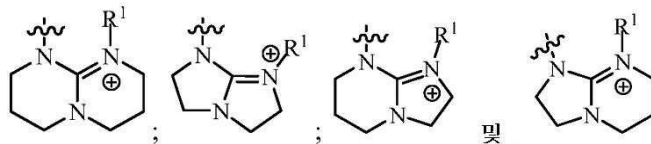


청구항 29

양이온성 이환식 구아니디늄기를 포함하는 메탈로살레네이트 착체로서, 상기 양이온성 이환식 구아니디늄기는 유리 아민을 지니지 않으며, 상기 구아니디늄기는 중합체에 공유 결합되는 것인 메탈로살레네이트 착체.

청구항 30

제29항에 있어서, 양이온성 이환식 구아니디늄기는 이하로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 메탈로살레네이트 착체:



식 중, R¹은 중합체이다.

청구항 31

에폭사이드 및 이산화탄소를 제1항 내지 제30항 중 어느 한 항의 메탈로살레네이트 착체와 접촉시켜 폴리카보네이트 중합체 조성물을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 폴리카보네이트 중합체 조성물은 공유-결합된 금속 착체 또는 그의 임의의 구아니딘-함유 부분이 실질적으로 없는 것인 방법.

청구항 32

- i. 에폭사이드 및 이산화탄소를 제1항 내지 제30항 중 어느 한 항의 금속 착체와 접촉시켜 폴리카보네이트 중합체 조성물을 형성하는 단계; 및
- ii. 크로마토그래피를 실시하여 단리된 폴리카보네이트 중합체 조성물을 얻는 단계를 포함하는 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 단리된 폴리카보네이트 중합체 조성물은 순수한 것인 방법.

청구항 34

제32항에 있어서, 상기 단리된 폴리카보네이트 중합체 조성물은 상기 금속 착체 또는 또는 그의 임의의 구아니딘-함유 부분이 실질적으로 없는 것인 방법.

청구항 35

i. 에폭사이드 및 이산화탄소를 제1항 내지 제30항 중 어느 한 항의 금속 착체와 접촉시켜 폴리카보네이트 중합체 조성물을 형성하는 단계; 및

ii. 크로마토그래피를 실시하여 실질적으로 단리된 온전한(intact) 금속 착체를 얻는 단계를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] **관련 출원에 대한 교차참조**

[0002] 본 출원은 미국 특허 가출원 제61/509,093호(출원일: 2011년 7월 18일)에 대한 우선권을 주장하며, 이 기초출원의 전체 내용은 참조로 본 명세서에 병합된다.

[0003] **정부 지원**

[0004] 본 발명은 미국 에너지부에 의해 수여된 허가 DE-FE0002474 하에 미국 정부 지원으로 부분적으로 이루어졌다. 미국 정부는 본 발명에 일정 권리를 지닌다.

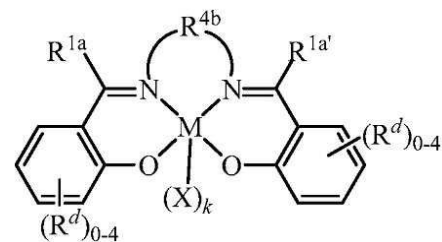
배경 기술

[0005] 각종 상이한 금속 착체는, 아연 혹은 알루미늄염에 기초한 착체, 이중 금속 사이안화물 착체, 및 더욱 최근에는 전이 금속 배위 착체에 기초한 것들(예컨대, 포르피린 착체, 살렌 착체 등)을 비롯하여, 지방족 폴리카보네이트(aliphatic polycarbonate: APC)를 형성하기 위하여 에폭사이드와 이산화탄소의 공중합을 실시함에 있어서 유용성을 나타내었다. 후자의 유형은, 높은 카보네이트 함량을 지니는 폴리카보네이트의 생산, 보다 용이한 촉매 제조 및 중합 전 저장된 유도 시간을 비롯한 수개의 이점을 제공한다. 그러나, 이들 촉매의 몇몇은 중합 동안 중합체 사슬에 결합되는 경향이 있고, 이것은 중합체 생성물로부터 촉매의 분리를 복잡하게 만들 수 있다. 따라서, 향상된 반응 및/또는 생성물 순도 특성을 지니는 신규한 금속 착체의 계속된 개발에 대한 요구는 여전히 남아있다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은, 특히, 양이온성 이환식 구아니디늄기를 포함하는 메탈로살레네이트 착체(metallosalenate complex)를 제공하되, 여기서 양이온성 이환식 구아니디늄기는 유리 아민을 지니지 않는다. 몇몇 실시형태에 있어서, 이러한 메탈로살레네이트 착체는 하기 화학식 I을 지닌다:

[0007] [화학식 I]



[0008]

[0009] 식 중, R^{1a}, R^{1a'}, R^d, R^{4b}, k, M 및 X의 각각은 본 명세서에 기재된 바와 같다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 화학식 I의 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼도;

도 2는 중간생성물 화합물 6의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도;

도 3 및 도 4는, 실시예 2에 기재된 바와 같은, 실리카겔 칼럼 상에 펌핑되어 용리되는 촉매 A로부터의 실리카겔 크로마토그래피 중합체 도핑의 사진;

도 5는 실리카겔 크로마토그래피로부터 회수된 촉매 A(비스- BF_4^- 염)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도;

도 6 및 도 7은, 실시예 2에 기재된 바와 같은, 실리카겔 칼럼 상에 펌핑되어 용리되는 촉매 B로부터의 실리카겔 크로마토그래피 중합체 도핑의 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 정의

[0012] 특정 작용기 및 화학 용어의 정의를 이하에 더욱 상세히 설명한다. 본 발명의 목적을 위하여, 화학 원소는 문헌[CAS version, Handbook of Chemistry and Physics, 75th Ed.]의 속표지의 원소 주기율표에 따라 확인되고, 특정 작용기는 일반적으로 본 명세서에 기재된 바와 같이 정의된다. 추가로, 유기 화학의 일반 원리뿐만 아니라 특정 작용성 모이어티 및 반응성은 문헌[*Organic Chemistry*, Thomas Sorrel, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3rd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987]에 기재되어 있고; 이들 각각의 전체 내용은 참조로 본 명세서에 병합된다.

[0013] 본 발명의 특정 화합물은 하나 이상의 비대칭 중심을 포함할 수 있으며, 따라서 다양한 입체이성질체 형태로, 예컨대, 거울상이성질체 및/또는 부분입체이성질체로 존재할 수 있다. 따라서, 본 발명의 화합물 및 그의 조성물은 개별적인 거울상이성질체, 부분입체이성질체 또는 기하 이성질체의 형태로 존재할 수 있거나, 입체이성질체들의 혼합물 형태일 수 있다. 소정의 실시형태에 있어서, 본 발명의 화합물은 거울상순수(enantiopure) 화합물이다. 소정의 실시형태에 있어서, 거울상이성질체들 또는 부분입체이성질체들의 혼합물이 제공된다.

[0014] 또한, 본원에 기재된 특정 화합물은, 달리 지시되지 않는 한, Z 또는 E 이성질체로서 존재할 수 있는 하나 이상의 이중 결합을 가질 수 있다. 본 발명은 기타 이성질체가 실질적으로 없는 개별적인 이성질체로서, 그리고 대안적으로는 다양한 이성질체의 혼합물, 예를 들면, 거울상이성질체들의 라세미 혼합물로서의 화합물을 추가로 포함한다. 위에서 언급된 화합물 자체 이외에, 본 발명은 또한 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 포함한다.

[0015] 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, "이성질체"란 용어는 임의의 및 모든 기하 이성질체 및 입체이성질체를 포함한다. 예를 들어, "이성질체"는 본 발명의 범주 내에 속하는, 시스- 및 트랜스-이성질체, E- 및 Z-이성질체, R- 및 S-거울상이성질체, 부분입체이성질체, (D)-이성질체, (L)-이성질체, 이들의 라세미 혼합물 및 이들의 기타 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 입체이성질체는, 몇몇 실시형태에 있어서, 하나 이상의 상응하는 입체이성질체가 실질적으로 없이 제공될 수 있으며, 또한 "입체화학적으로 풍부한" 것으로 지칭될 수도 있다.

[0016] 특정 거울상이성질체가 바람직한 경우, 이는 몇몇 실시형태에 있어서 반대 거울상이성질체가 실질적으로 없이 제공될 수 있으며, 또한 "광학적으로 풍부한" 것으로 지칭될 수도 있다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같은, "광학적으로 풍부한"이란, 화합물 혹은 중합체가 현저하게 큰 비율의 하나의 거울상이성질체로 구성됨을 의미한다. 소정의 실시형태에 있어서, 화합물은 적어도 약 90중량%의 거울상이성질체로 구성된다. 다른 실시형태에 있어서, 화합물은 적어도 약 95중량%, 98중량% 또는 99중량%의 거울상이성질체로 구성된다. 바람직한 거울상이성질체는 카이럴 고압 액체 크로마토그래피(HPLC) 및 카이럴 염의 형성과 결정화를 포함하는, 당업자에게 공지된 어떠한 방법에 의해서라도 라세미 혼합물로부터 분리될 수 있거나, 비대칭 합성에 의하여 제조될 수 있다. 이에 대해서는, 예를 들어, 문헌[*Jacques, et al., Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S.H., et al., *Tetrahedron* 33:2725 (1977); Eliel, E.L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* p. 268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972)]을 참조할 수 있다.

[0017] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "에폭사이드"란 용어는 치환되거나 치환되지 않은(즉, 비치환된) 옥시란

(oxirane)을 지칭한다. 이러한 치환된 옥시란으로는 일치환된 옥시란, 이치환된 옥시란, 삼치환된 옥시란 및 사치환된 옥시란을 들 수 있다. 이러한 에폭사이드는 본 명세서에서 정의된 바와 같이 추가로 선택적으로 치환될 수 있다. 소정의 실시형태에 있어서, 에폭사이드는 단일 옥시란 모이어티를 포함한다. 소정의 실시형태에 있어서, 에폭사이드는 2개 이상의 옥시란 모이어티를 포함한다.

[0018] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "중합체"란 용어는, 그의 구조가 비교적 저분자량의 분자로부터 실제로 또는 개념적으로 유도된 단위의 다수의 반복을 포함하는, 비교적 고분자량의 분자를 지칭한다. 소정의 실시형태에 있어서, 중합체는 CO₂와 에폭사이드로부터 유도된 실질적으로 교번하는 단위(예컨대, 폴리(에틸렌 카보네이트))로 구성된다. 소정 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 2종 이상의 상이한 에폭사이드 단량체를 내포하는 공중합체, 삼원공중합체, 헤테로중합체, 블록 공중합체 또는 테이퍼링된(tapered) 헤테로중합체이다.

[0019] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 용어 "할로" 및 "할로젠"은 불소(플루오로, -F), 염소(클로로, -Cl), 브롬(브로모, -Br) 및 요오드(요오도, -I)로부터 선택된 원자를 지칭한다.

[0020] 본원에서 사용되는 바와 같은 "지방족" 또는 "지방족 기"란 용어는 직쇄(즉, 비분지형), 분지쇄 또는 환식(융합, 브리징 및 스피로-융합 다환식을 포함함)일 수 있는 탄화수소 모이어티를 나타내며, 완전히 포화되어 있을 수 있거나 또는 방향족이 아닌 하나 이상의 불포화 단위를 함유할 수 있다. 달리 특정되어 있지 않는 한, 지방족 기는 1 내지 40개의 탄소 원자를 함유한다. 소정의 실시형태에 있어서, 지방족 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. 소정의 실시형태에 있어서, 지방족 기는 3 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. 소정의 실시형태에 있어서, 지방족 기는 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 소정의 실시형태에 있어서, 지방족 기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다. 소정의 실시형태에 있어서, 지방족 기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 지방족 기는 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유하고, 몇몇 실시형태에 있어서, 지방족 기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하며, 또 다른 실시형태에 있어서, 지방족 기는 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 실시형태에 있어서, 지방족 기는 1 내지 2개의 탄소 원자를 함유한다. 적절한 지방족 기로는 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬, 알케닐 및 알키닐기, 및 이들의 하이브리드, 예컨대, (사이클로알킬)알킬, (사이클로알케닐)알킬 또는 (사이클로알킬)알케닐을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "헤테로지방족"이란 용어는, 하나 이상의 탄소 원자가 산소, 황, 질소 또는 인으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원자로 독립적으로 대체된 지방족 기를 지칭한다. 소정의 실시형태에 있어서, 1 내지 6개의 탄소 원자는 산소, 황, 질소 또는 인 중 하나 이상으로 독립적으로 대체된다. 헤테로지방족 기는 치환 혹은 비치환된 분지 혹은 비분지쇄의 환식 혹은 비환식(acyclic)일 수 있고, 포화, 불포화 혹은 부분 불포화 기를 포함한다.

[0022] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "불포화"란 용어는, 하나의 모이어티가 1개 이상의 이중 혹은 삼중 결합을 지니는 것을 의미한다.

[0023] 단독으로 혹은 커다란 모이어티의 일부로서 이용되는, "지환식", "탄소환" 또는 "탄소환식"이란 용어는, 3 내지 12원(membered)을 지니는, 본 명세서에 기재된 바와 같은, 포화 혹은 부분 불포화 환식 지방족 단환식 혹은 다환식 고리를 지칭하되, 여기서 지방족 고리계는 위에서 정의되고 본 명세서에 기재된 바와 같이 선택적으로 치환된다. 지환식기는, 제한 없이, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥세닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐, 사이클로헵틸, 사이클로헵테닐, 사이클로옥틸, 사이클로옥테닐, 노보닐, 아다만틸 및 사이클로옥타다이에닐을 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 사이클로알킬은 3 내지 6개의 탄소를 지닌다. "지환식", "탄소환" 또는 "탄소환식"이란 용어는 또한 1개 이상의 방향족 혹은 비방향족 고리에 융합된 지방족 고리, 예컨대, 데카하이드로나프틸 혹은 테트라하이드로나프틸 등을 포함하며, 여기서, 라디칼 혹은 부착점은 지방족 고리 상에 있다. 소정의 실시형태에 있어서, "3- 내지 7-원 탄소환"이란 용어는 3- 내지 7-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환식 고리를 지칭한다.

[0024] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "알킬"이란 용어는, 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 모이어티로부터 단일 수소 원자를 제거하여 유도된 포화 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 달리 특정되어 있지 않는 한, 알킬기는 1 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 소정의 실시형태에 있어서, 알킬기는 1 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 소정의 실시형태에 있어서, 알킬기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 알킬기는 1 내지 5개의 탄소 원자를 포함하고, 몇몇 실시형태에 있어서, 알킬기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하며, 또 다른 실시형태에 있어서, 알킬기는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하고, 또 다른 실시형태에 있어서, 알킬기는 1 내지 2개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬 라디칼의 예로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소-부틸, sec-부틸, sec-펜틸, 아이소-펜틸, tert-부틸, n-펜틸, 네오펜틸,

n-헥실, sec-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-운데실, 도데실 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "알케닐"이란 용어는 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 지니는 직쇄 혹은 분지쇄 지방족 모이어티로부터 단일의 수소 원자를 제거하여 유도된 1가 기를 나타낸다. 달리 특정되어 있지 않는 한, 알케닐기는 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 소정의 실시형태에 있어서, 알케닐기는 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 소정의 실시형태에 있어서, 알케닐기는 2 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 알케닐기는 2 내지 5개의 탄소 원자를 포함하고, 몇몇 실시형태에 있어서, 알케닐기는 2 내지 4개의 탄소 원자를 포함하며, 또 다른 실시형태에 있어서, 알케닐기는 2 내지 3개의 탄소 원자를 포함하고, 또 다른 실시형태에 있어서, 알케닐기는 2개의 탄소 원자를 포함한다. 알케닐기로는, 예를 들어, 에테닐, 프로페닐, 뷰테닐, 1-메틸-2-뷰텐-1-일 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "알킬닐"이란 용어는, 적어도 1개의 탄소-탄소 삼중 결합을 지니는 직쇄 혹은 분지쇄 지방족 모이어티로부터 단일의 수소 원자를 제거하여 유도된 1가 기를 지칭한다. 달리 특정되어 있지 않는 한, 알킬닐기는 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다. 소정의 실시형태에 있어서, 알킬닐기는 2 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다. 소정의 실시형태에 있어서, 알킬닐기는 2 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 알킬닐기는 2 내지 5개의 탄소 원자를 포함하고, 몇몇 실시형태에 있어서, 알킬닐기는 2 내지 4개의 탄소 원자를 포함하며, 또 다른 실시형태에 있어서, 알킬닐기는 2 내지 3개의 탄소 원자를 포함하고, 또 다른 실시형태에 있어서, 알킬닐기는 2개의 탄소 원자를 포함한다. 대표적인 알킬닐기로는, 에틸닐, 2-프로피닐(프로파길), 1-프로피닐 등을 들 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "알콕시"란 용어는, 산소 원자를 통해서 모 분자에 부착된, 앞서 정의된 바와 같은 알킬기를 지칭한다. 알콕시의 예로는, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 아이소프로폭시, n-뷰톡시, tert-뷰톡시, 네오뷰톡시 및 n-헥소키를 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "아실"이란 용어는, 카보닐-함유 작용기, 예컨대, -C(=O)R 를 지칭하되, 여기서 R 는 수소 또는 선택적으로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 복소환식, 아릴, 헤테로아릴기이거나, 또는 (예컨대, 수소, 혹은 지방족, 헤테로지방족, 아릴, 또는 헤테로아릴 모이어티로) 치환된 산소 혹은 질소 함유 작용기(예컨대, 카복실산, 에스터 혹은 아마이드 작용기를 형성함)이다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "아실 옥시"란 용어는, 산소 원자를 통해서 모 분자에 부착된 아실기를 지칭한다.

[0029] 단독으로 혹은 "아르알킬", "아르알콕시" 또는 "아릴옥시알킬"에서처럼 커다란 모이어티의 일부로서 이용되는 "아릴"이란 용어는, 총 5 내지 20개의 고리 원(ring member)을 지니는 단환식 및 다환식 고리계를 지칭하되, 여기서, 해당 계 내의 적어도 하나의 고리는 방향족이며, 해당 계 내의 각 고리는 3 내지 12개의 고리 원을 포함한다. "아릴"이란 용어는 "아릴 고리"란 용어와 호환적으로 이용될 수 있다. 본 발명의 소정의 실시형태에 있어서, "아릴"이란, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트라실 등을 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아닌 방향족 고리계를 지칭하며, 이는 하나 이상의 치환체를 보유할 수 있다. 또, 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "아릴"이란 용어의 범위 내에 포함되는 것은, 방향족 고리가 벤조퓨라닐, 인다닐, 프탈이미딜, 나프티미딜, 페난트리이디닐 또는 테트라하이드로나프틸 등과 같은 하나 이상의 추가의 고리에 융합된 기이다. 소정의 실시형태에 있어서, "6- 내지 10-원 아릴"이란 용어는 페닐 또는 8- 내지 10-원 다환식 아릴 고리를 지칭한다.

[0030] 단독으로, 혹은 예컨대, "헤테로아르알킬" 혹은 "헤테로아르알콕시" 등과 같은 보다 큰 모이어티의 일부로서 이용되는, "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"란 용어는, 5 내지 14개의 고리 원자, 바람직하게는 5, 6 또는 9개의 고리 원자를 지니는; 환식 배열에서 공유된 6, 10 또는 14개의 π 전자를 지니는; 그리고 탄소 원자에 부가해서, 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 기를 지칭한다. "헤테로원자"란 용어는 질소, 산소 또는 황을 지칭하고, 질소 혹은 황의 임의의 산화된 형태 및 염기성 질소의 임의의 4차화된 형태를 포함한다. 헤테로아릴기로는, 제한 없이, 티에닐, 퓨라닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 옥사졸릴, 아이소옥사졸릴, 옥사다리아졸릴, 티아졸릴, 아이소티아졸릴, 티아다리아졸릴, 피리디닐, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 인돌리지닐, 퓨리닐, 나프티리디닐, 벤조퓨라닐 및 프테리디닐을 들 수 있다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"란 용어는, 또한, 헤테로방향족 고리가 하나 이상의 아릴, 지환식 혹은 복소환식 고리에 융합되고, 라디칼 혹은 부착점이 헤테로방향족 고리 상에 있는 기를 포함한다. 비제한적인 예로는, 인돌릴, 아이소인돌릴, 벤조티에닐, 벤조퓨라닐, 다이벤조퓨라닐, 인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴, 퀴놀릴, 아이소퀴놀릴, 신놀리닐, 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 4H-퀴놀리지닐, 카바졸릴, 아크리디닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로아이소퀴놀리닐 및 피리도[2,3-

b]-1,4-옥사진-3(4H)-온을 들 수 있다. 헤테로아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있다. "헤테로아릴"이란 용어는, "헤테로아릴 고리", "헤테로아릴기" 또는 "헤테로방향족"이란 용어와 호환가능하게 이용될 수 있고, 이들 중 어느 것에 있어서도 상기 용어는 선택적으로 치환된 고리를 포함한다. "헤테로아르알킬"이란 용어는 헤테로아릴에 의해 치환된 알킬기를 지칭하되, 여기서, 알킬 및 헤테로아릴 부분은 독립적으로 선택적으로 치환된다. 소정의 실시형태에 있어서, "5- 내지 12-원 헤테로아릴"이란 용어는, 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 12-원 이환식 헤테로아릴 고리를 지칭한다.

[0031] 본 명세서에서 이용되는 바와 같이, "복소환", "복소환식", "복소환 라디칼" 및 "복소환 고리"란 용어는 호환가능하게 이용되고, 포화 혹은 부분 불포화되고, 또한, 탄소 원자에 부가해서, 위에서 정의된 바와 같은, 1개 이상, 바람직하게는 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 안정적인 5- 내지 7-원 단환식 또는 7 내지 14-원 이환식 복소환 모이어티를 지칭한다. 복소환의 고리 원자와 관련하여 이용될 경우, "질소"란 용어는 치환된 질소를 포함한다. 일례로서, 산소, 황 또는 질소로부터 선택된 0 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 포화 혹은 부분 불포화 고리에서, 질소는 N(3,4-다이하이드로-2H-피롤릴에서처럼), NH(피롤리디닐에서처럼), 또는 ⁺NR(N-치환된 피롤리디닐에서처럼)일 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, "3- 내지 7-원 복소환"이란 용어는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 7-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 복소환 고리를 지칭한다.

[0032] 복소환 고리는 선택적으로 치환될 수 있는 고리 원자의 어느 하나 및 안정한 구조로 되는 임의의 헤테로원자 혹은 탄소 원자에서 그의 펜던트기(pendant group)에 부착될 수 있다. 이러한 포화 혹은 부분 불포화 복소환 라디칼의 예로는, 제한 없이, 테트라하이드로퓨라닐, 테트라하이드로티에닐, 피롤리디닐, 피롤리도닐, 피페리디닐, 피롤리닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로아이스퀴놀리닐, 데카하이드로퀴놀리닐, 옥사졸리디닐, 피페라지닐, 다이옥사닐, 다이옥솔라닐, 다이아제피닐, 옥사제피닐, 티아제피닐, 몰폴리닐 및 퀴누클리디닐을 들 수 있다. "복소환", "복소환식", "복소환식 고리", "복소환 기", "복소환 모이어티" 및 "복소환 라디칼"이란 용어는, 본 명세서에서 호환가능하게 이용되며, 또한 복소환식 고리가 1개 이상의 아릴, 헤테로아릴, 또는 지환식 고리에 융합된 기, 예컨대, 인돌리닐, 3H-인돌릴, 크로마닐, 페난트리디닐 혹은 테트라하이드로퀴놀리닐을 들 수 있고, 여기서 라디칼 혹은 부착점은 복소환식 고리 상에 있다. 복소환식 기는 단환식 혹은 이환식일 수 있다. "복소환식알킬"이란 용어는, 복소환식으로 치환된 알킬기를 지칭하며, 여기서 알킬 부분과 복소환식 부분은 독립적으로 선택적으로 치환된다.

[0033] 명세서에서 이용되는 바와 같이, "부분 불포화"란 용어는 적어도 하나의 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 고리 모이어티를 지칭한다. "부분 불포화"란 용어는, 다수의 불포화 부위들을 갖는 고리를 포함하도록 의도되지만, 본 명세서에서 정의된 바와 같은, 아릴 또는 헤테로아릴 모이어티를 포함하도록 의도되지는 않는다.

[0034] 본 명세서에 기재된 바와 같이, 본 발명의 화합물은 "선택적으로 치환된" 모이어티를 함유할 수 있다. 일반적으로, "치환된"이란 용어는, "선택적으로"란 용어가 선행하던 하지 않는지 간에, 지정된 모이어티의 하나 이상의 수소가 적합한 치환체로 대체됨을 의미한다. 달리 나타내지 않는 한, "선택적으로 치환된" 기는 해당 기의 각각의 치환가능한 위치에서 적합한 치환체를 가질 수 있고, 임의의 주어진 구조에서 하나보다 많은 위치가 특정된 기로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있는 경우, 치환체는 모든 위치에서 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명에 의하여 상정된 치환체들의 조합은 바람직하게는 안정적이거나 화학적으로 실행 가능한 화합물의 형성을 발생시키는 것이다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "안정적인"이란 용어는 그의 생성, 검출 및 소정의 실시형태에서는, 그의 회수, 정제 및 본 명세서에 기재된 하나 이상의 목적에 대한 용도를 고려한 조건으로 처리 시 실질적으로 변경되지 않는 화합물들을 지칭한다.

[0035] "선택적으로 치환된" 기의 치환가능한 탄소 원자 상의 적합한 1가 치환체는 독립적으로 할로겐; $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$; $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; R° 로 치환될 수 있는 $-(CH_2)_{0-4}Ph$; R° 로 치환될 수 있는 $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$; R° 로 치환될 수 있는 $-CH=CHPh$; $-NO_2$; $-CN$; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(RR^\circ)C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$; $-C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$;

-OC(O)(CH₂)₀₋₄SR[○], SC(S)SR[○]; -(CH₂)₀₋₄SC(O)R[○]; -(CH₂)₀₋₄C(O)NR[○]₂; -C(S)NR[○]₂; -C(S)SR[○]; -SC(S)SR[○]; -(CH₂)₀₋₄OC(O)NR[○]₂; -C(O)N(OR[○])R[○]; -C(O)C(O)R[○]; -C(O)CH₂C(O)R[○]; -C(NOR[○])R[○]; -(CH₂)₀₋₄SSR[○]; -(CH₂)₀₋₄S(O)₂R[○]; -(CH₂)₀₋₄S(O)₂OR[○]; -(CH₂)₀₋₄OS(O)₂R[○]; -S(O)₂NR[○]₂; -(CH₂)₀₋₄S(O)R[○]; -N(R[○])S(O)₂NR[○]₂; -N(R)S(O)₂R[○]; -N(OR[○])R[○]; -C(NH)NR[○]₂; -P(O)₂R[○]; -P(O)R[○]₂; -OP(O)R[○]; -OP(O)(OR[○])₂; SiR[○]₃; -(C₁₋₄ 직쇄 혹은 분지쇄 알킬렌)O-N(R[○])₂; 또는 -(C₁₋₄ 직쇄 혹은 분지쇄 알킬렌)C(O)O-N(R[○])₂이며, 여기서, 각각의 R[○]는 아래에 정의된 바와 같이 치환될 수 있고, 독립적으로 수소, C₁₋₈ 지방족, -CH₂Ph, -O(CH₂)₀₋₁Ph, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5 내지 6-원 포화, 부분 불포화, 또는 아릴 고리이거나, 또는 위의 정의에도 불구하고, R[○]의 2개의 독립적인 존재는 개재 원자 (intervening atom)(들)와 함께 합쳐져서, 질소, 산소 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 3 내지 12-원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 단환식 또는 다환식 고리를 형성하며, 이는 아래에 정의된 바와 같이 치환될 수 있다.

[0036] R[○] 상의 적절한 1가 치환체(또는 그의 개재 원자들과 함께 R[○]의 2개의 독립적인 경우를 취함으로써 형성된 고리)는, 독립적으로 할로젠, -(CH₂)₀₋₂R[●], -(할로R[●]), -(CH₂)₀₋₂OH, -(CH₂)₀₋₂OR[●], -(CH₂)₀₋₂CH(OR[●])₂; -O(할로R[●]), -CN, -N₃, -(CH₂)₀₋₂C(O)R[●], -(CH₂)₀₋₂C(O)OH, -(CH₂)₀₋₂C(O)OR[●], -(CH₂)₀₋₄C(O)N(R[○])₂; -(CH₂)₀₋₂SR[●], -(CH₂)₀₋₂SH, -(CH₂)₀₋₂NH₂, -(CH₂)₀₋₂NHR[●], -(CH₂)₀₋₂NR[●]₂, -NO₂, -SiR[●]₃, -OSiR[●]₃, -C(O)SR[●], -(C₁₋₄ 직쇄 혹은 분지쇄 알킬렌)C(O)OR[●] 또는 -SSR[●]이며, 여기서, 각각의 R[●]는 치환되지 않거나 "할로"에 의하여 선행되는 경우, 하나 이상의 할로젠으로 치환되고, 독립적으로 C₁₋₄ 지방족, -CH₂Ph, -O(CH₂)₀₋₁Ph, 또는 질소, 산소 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 고리로부터 선택된다. R[○]의 포화된 탄소 원자 상의 적절한 2가 치환체는 =O 및 =S를 포함한다.

[0037] "선택적으로 치환된" 기의 포화된 탄소 원자 상의 적절한 2가 치환체로는 다음과 같은 것을 들 수 있다: =O, =S, =NR^{*}₂, =NNHC(O)R^{*}, =NHC(O)OR^{*}, =NHS(O)₂R^{*}, =NR^{*}, =NOR^{*}, -O(C(R^{*})₂)₂₋₃O- 또는 -S(C(R^{*})₂)₂₋₃S-(여기서 각각 독립적인 경우의 R^{*}은 수소, 아래에 정의된 바와 같이 치환될 수 있는 C₁₋₆ 지방족, 또는 질소, 산소 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 비치환 5 내지 6-원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 고리로부터 선택된다). "선택적으로 치환된" 기의 인접한 치환가능한 탄소에 결합된 적합한 2가 치환체로는 -O(CR^{*})₂₋₃O-를 들 수 있고, 여기서 각각 독립적인 경우의 R^{*}은 수소, 아래에 정의된 바와 같이 치환될 수 있는 C₁₋₆ 지방족, 또는 질소, 산소 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 비치환 5 내지 6-원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 고리로부터 선택된다.

[0038] R^{*}의 지방족 기 상의 적절한 치환체로는 할로젠, -R^{*}, -(할로R^{*}), -OH, -OR^{*}, -O(할로R^{*}), -CN, -C(O)OH, -C(O)OR^{*}, -NH₂, -NHR^{*}, -NR^{*}₂ 또는 -NO₂를 들 수 있고, 여기서 각각의 R^{*}은 치환되지 않거나 "할로"에 의하여 선행되는 경우, 하나 이상의 할로젠으로 치환되고, 독립적으로 C₁₋₄ 지방족, -CH₂Ph, -O(CH₂)₀₋₁Ph, 또는 질소, 산소 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 고리로부터 선택된다.

[0039] "선택적으로 치환된" 기의 적절한 질소 상의 적절한 치환체로는 -R[†], -NR[†]₂, -C(O)R[†], -C(O)OR[†], -C(O)C(O)R[†], -C(O)CH₂C(O)R[†], -S(O)₂R[†], -S(O)₂NR[†]₂, -C(S)NR[†]₂, -C(NH)NR[†]₂ 또는 -N(R[†])S(O)₂R[†]를 들 수 있고; 여기서 각각의 R[†]는 독립적으로 수소, 아래에 정의된 바와 같이 치환될 수 있는 C₁₋₆ 지방족, 비치환 -OPh 또는 질소, 산소 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 비치환 5 내지 6-원 포화, 부분 불포화 또는

아릴 고리이거나, 또는 위의 정의에도 불구하고, 2개의 독립적인 경우의 R[†]은 개재 원자(들)와 함께, 질소, 산소 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 3 내지 12-원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 단환식 또는 다환식 고리를 형성한다. 치환가능한 질소는 3개의 R[†] 치환체로 치환되어 하진된 암모늄 모이어티 -N[†](R[†])₃(여기서, 암모늄 모이어티는 적합한 반대이온(counterion)으로 더욱 착체화됨)을 제공할 수 있다.

[0040] R[†]의 지방족 기 상의 적절한 치환체는 독립적으로 할로젠, -R[•], -(할로R[•]), -OH, -OR[•], -O(할로R[•]), -CN, -C(O)OH, -C(O)OR[•], -NH₂, -NHR[•], -NR[•]₂ 또는 -NO₂이고, 여기서 R[•]의 각각은 치환되지 않거나 "할로"에 의하여 선행되는 경우, 하나 이상의 할로젠으로 치환되고, 독립적으로 C₁₋₄ 지방족, -CH₂Ph, -O(CH₂)₀₋₄Ph, 또는 질소, 산소 및 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 고리로부터 선택된다.

[0041] 치환체가 본원에 기재되는 경우, 용어 "라디칼" 또는 "선택적으로 치환된 라디칼"이란 용어가 때때로 이용된다. 이러한 맥락에서, "라디칼"은 치환체가 결합된 구조에 대한 이용 가능한 부착 위치를 갖는 모이어티 또는 작용기를 의미한다. 일반적으로 부착점은 치환체가 하나의 치환체보다 오히려 독립적인 중성 분자인 경우, 수소 원자를 보유할 것이다. 이 맥락에서, "라디칼" 또는 "선택적으로 치환된 라디칼"이란 용어는 이와 같이 해서 "기" 또는 "선택적으로 치환된 기"와 호환가능하다.

[0042] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은, 물질 및/또는 실체(entity)는, 다른 성분이 실질적으로 없다면 "순수"하다. 성분들의 이러한 상대적 평가는 몰비, 건조 중량, 부피, 각종 분석 수법(예컨대, 측광(photometry), 분광분석, 분광측광, 분광법) 등에 의해 결정될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 약 75%보다 많은 특정 물질 및/또는 실체를 함유하는 제제는 순수한 제제인 것으로 여겨진다. 몇몇 실시형태에 있어서, 물질 및/또는 실체는 적어도 80%, 85%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% 또는 99% 순수하다.

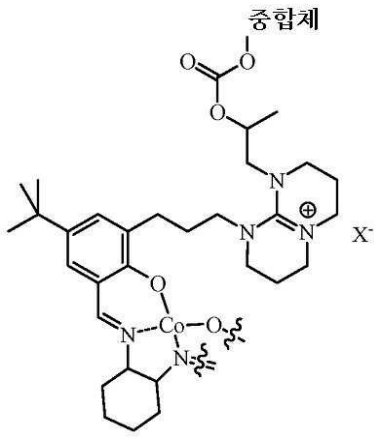
[0043] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은, "단리된"이란 용어는 초기에 생성될 경우 연관된 적어도 일부의 성분으로부터 분리된 물질 혹은 실체(속성이든 실험 세팅이든)를 지칭한다. 단리된 물질 및/또는 실체는, 이들이 초기에 연관되는 다른 성분의 적어도 약 10%, 약 20%, 약 30%, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 약 95%, 약 99% 이상으로부터 분리될 수 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 단리된 제제는 약 80% 이상, 약 85%, 약 90%, 약 91%, 약 92%, 약 93%, 약 94%, 약 95%, 약 96%, 약 97%, 약 98%, 약 99% 또는 약 99% 이상 순수하다.

[0044] 본 명세서에서 이용되는 바와 같은, "촉매"란 용어는, 그 존재 하에 화학 반응의 속도 및/또는 정도를 증가시키는 한편, 영구적인 화학 반응 자체가 행해지거나 소비되지 않는 물질을 지칭한다.

[0045] **소정의 실시형태의 상세한 설명**

[0046] 본 발명은 개선된 반응 및/또는 생성물 순도 특성을 지니는 금속 착체의 요구를 유지하고 있다는 인식을 망라한다. 본 발명은, 특히, 중합체 생성물과 영구적인 공유 결합을 형성하지 않는 신규한 금속 착체를 제공한다. 이와 같이 해서, 본 발명은, 소정의 공지된 금속 착체와 비교해서, 중합 생성물로부터 더욱 용이하게 분리되는 금속 착체를 제공한다.

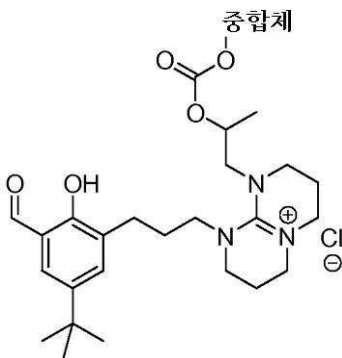
[0047] 살렌형 리간드 및 테더링된(tethered) 이환식 구아니딘기를 지니는 소정의 전이 금속 착체는 에폭사이드와 이산화탄소의 공중합용의 우수한 촉매인 것으로 제시된 바 있다(WO2010/022388). 출원인 등에 의하면, 이러한 착체 혹은 그 부분이 중합 동안 중합체 사슬과 공유 결합을 형성하여 중합체 생성물의 정제를 복잡하게 하는 경향이 있는 것을 관찰하였다. 임의의 특정 이론에 얽매이길 원치 않지만, 출원인은, 1,5,7-트리아자바이사이클로 [4.4.0]데크-5-엔(TBD)를 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아닌, 이환식 구아니딘 모이어티가 금속 착체에 테더링된 경우, 이환식 구아니딘기의 나머지 2차 아민기가 중합체 사슬과 공유 결합을 형성할 수 있는 가능성을 제안한다. 얻어지는 공유 결합 착체의 한가지 가능성은 다음과 같다:



[0048]

[0049]

출원인은, 소정의 중합 프로세스(예컨대, 2차 아민기를 지니는 금속 착체에 의해 촉매된 것들)를 중지시키고 설펜산 이온 교환 수지로 처리할 때, 촉매 단편들이 중합체 사슬에 결합될 수 있는 것 또한 관찰하였다. 이러한 결합된 단편들은, 황변을 포함하지만 이들로 제한되는 것은 아닌, 중합체 조성물에 바람직하지 않은 특성을 부여할 수도 있다. 몇몇 실시형태에 있어서, 이러한 결합된 단편들은 금속 착체 리간드의 일부분이다. 이러한 결합된 리간드 단편의 하나의 가능한 묘사는 다음과 같다:



[0050]

[0051]

출원인은 본 명세서에서 이차 아민기의 치환이 중합체에 금속 착체(또는 그의 단편화된 리간드)의 바람직하지 않은 공유 결합을 방지하는 것을 기술하고 있다. 본 발명은, 따라서, 몇몇 실시형태에 있어서, 이전에 알려져 있지 않은 문제의 근원의 확인을 제공한다.

[0052]

본 명세서에 기재된 교시들 전에, 당업자라면, 테더링된 TBD 모이어티를 함유하는 금속 촉매가 폴리카보네이트의 합성을 위한 소정의 이점을 제공하는 것을 알고 있었을 것이다. 이 배경에 대해서, 본 발명은 TBD 모이어티, 또는 기타 양이온성 이환식 구아니디늄기를 변경하는 유용성 및 효율성의 놀라운 증거를 제시하므로, 중합체에 대한 공유 결합이 방지된다.

[0053]

본 발명은, 특히, 제공된 금속 착체를 이용해서 에폭사이드와 이산화탄소를 중합시켜 폴리카보네이트 중합체 조성물을 형성하는 방법을 제공하되, 여기서 폴리카보네이트 중합체 조성물은 공유-결합된 금속 착체 또는 또는 그의 임의의 구아니딘-함유 부분이 실질적으로 없다. 몇몇 실시형태에 있어서, 크로마토그래피는 단리된 폴리카보네이트 중합체 조성물을 얻는데 이용된다. 몇몇 실시형태에 있어서, 단리된 폴리카보네이트 중합체 조성물은 금속 착체 또는 또는 그의 임의의 구아니딘-함유 부분이 실질적으로 없다.

[0054]

본 발명은 본 명세서에서 제공되는 메탈로살레네이트 착체의 중합체-결합된 변이체가 유용할 수 있다는 인식을 망라한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 본 발명은 화학식 I의 메탈로살레네이트 착체를 제공하되, 메탈로살레네이트 착체는 구아니딘 모이어티 상에 질소 원자를 통해서 중합체 사슬에 공유 결합된다. 몇몇 실시형태에 있어서, 이러한 메탈로살레네이트 착체는 고체-상태 촉매이다.

[0055]

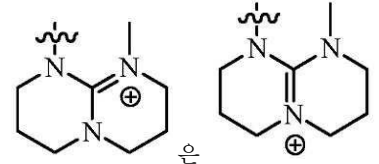
본 발명은, 특히, 제공된 금속 착체를 이용해서 에폭사이드와 이산화탄소의 중합을 수반하는 본 발명의 실질적으로 단리된 온전한(intact) 금속 착체를 얻는 방법을 제공한다.

[0056]

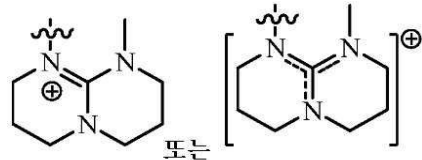
몇몇 실시형태에 있어서, 본 발명은 양이온성 이환식 구아니디늄기를 포함하는 메탈로살레네이트 착체를 제공하되, 양이온성 이환식 구아니디늄기는 유리 아민을 지니지 않는다. 본 명세서에서 이용되는 바와 같은 "유리 아민"이란 용어는, 어떠한 호변이성질체 혹은 공명 형태로 수소를 보유하는 질소 원자를 지니지 않는 구아니디늄

기를 지칭한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 질소 원자를 지니지 않는 구아니디늄기는 각각 3개의 비수소 치환체를 보유하는 2개의 질소 원자와, 4개의 비수소 치환체에 대한 결합을 지니는 제3의 질소 원자를 지닌다. 몇몇 실시형태에 있어서, 이러한 비수소치환체는 지방족 치환체이다. 몇몇 실시형태에 있어서, 유리 아민을 지니지 않는 구아니디늄기는 유리 아민을 지니는 중성의 구아니디늄기와 비교해서 양이온성이다.

[0057] 구아니디늄 양이온이 본 명세서에서 특정 방식으로 그려질 경우, 모든 공명 혹은 호변이성체 형태는 본 발명의



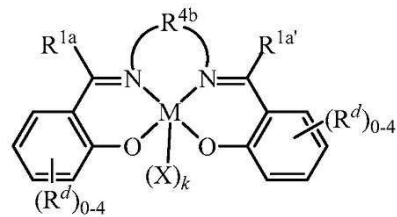
개시내용에 의해 상정되고 망라되는 것임을 이해할 것이다. 예를 들어, 기:



로서 묘사될 수도 있다.

[0058] 몇몇 실시형태에 있어서, 본 발명은 하기 화학식 I의 메탈로살레네이트 착체를 제공한다:

[0059] [화학식 I]



[0060]

[0061] 식 중,

[0062] R^{1a} 및 $R^{1a'}$ 는 독립적으로 수소, 또는 C_{1-12} 지방족; C_{1-12} 헤테로지방족; 페닐; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환, 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 라디칼이고;

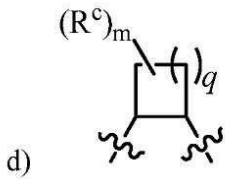
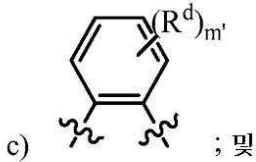
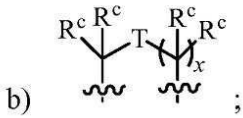
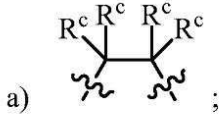
[0063] 각각의 R^d 는 독립적으로 -L-CG기, 할로젠, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂; -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; 또는 C_{1-20} 지방족; C_{1-20} 헤테로지방족; 페닐; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환, 7- 내지 14-원 포화, 부분 불포화 혹은 방향족 다환식 탄소환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 6- 내지 12-원 다환식 포화 혹은 부분 불포화 복소환; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 10-원 이환식 헤테로아릴 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 라디칼이며; 2개 이상의 R^d 기는 개재 원소와 함께 합쳐져서 1개 이상의 헤테로원자를 선택적으로 함유하는 1개 이상의 선택적으로 치환된 고리를 형성하되, 여기서 적어도 하나의 경우의 R^d 는 -L-CG기이며;

[0064] 각각의 L은 독립적으로 공유 결합 또는 선택적으로 치환된, 포화 혹은 불포화, 직쇄 혹은 분지쇄의, 2가의 C_{1-12} 탄화수소 사슬이되, 여기서 L의 1개 이상의 메틸렌 단위는 -Cy-, -CR₂-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO₂-, -SO₂N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR₂-, -S-, -SO- 또는 -SO₂-로 선택적으로 또한 독립적으로 교체되고;

[0065] 각각의 CG는 독립적으로 유리 아민을 지니지 않는 양이온성 이환식 구아니디늄기이며;

[0066] 각각의 Cy는 독립적으로 페닐렌, 3 내지 7원 포화 혹은 부분 불포화 카보사이클릴렌, 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2개의 헤테로원자를 지니는 3 내지 7원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 헤테로사이클릴렌, 또는 질소, 산소로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 5 내지 6원 헤테로아릴렌 으로부터 선택된 선택적으로 치환된 2가 고리이고;

[0067] R^{4b}는



[0068]

[0069] 로 이루어진 군으로부터 선택되되, 여기서,

[0070] R^c는, 각 경우에, 독립적으로 수소, 할로젠, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂; -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; 또는 C₁₋₂₀ 지방족; C₁₋₂₀ 헤테로지방족; 페닐; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환, 7- 내지 14-원 포화, 부분 불포화 혹은 방향족 다환식 탄소환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 6- 내지 12-원 다환식 포화 혹은 부분 불포화 복소환; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 10-원 이환식 헤테로아릴 고리로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 라디칼이며; 여기서 2개 이상의 R^c기는 이들이 부착되는 탄소 원자 및 임의의 개재 원소와 함께 합쳐져서 1개 이상의 선택적으로 치환된 고리를 형성할 수 있고;

[0071] R은 각 경우에 독립적으로 수소, 또는 아실; C₁₋₂₀ 지방족; C₁₋₂₀ 헤테로지방족; 카바모일; 아릴알킬; 페닐; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환, 7- 내지 14-원 포화, 부분 불포화 혹은 방향족 다환식 탄소환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 6- 내지 12-원 다환식 포화 혹은 부분 불포화 복소환; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 10-원 이환식 헤테로아릴 고리; 산소 보호기; 및 질소 보호기로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 라디칼이되, 여기서 동일 질소 원자 상의 2개의 R기는 선택적으로 함께 합쳐져서 선택적으로 치환된 3- 내지 7-원 고리를 형성할 수 있으며;

[0072] T는 -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)NR-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SiR₂-, -C(=S)-, -C(=NR)- 또는 -N=N-; 폴리에터; C₃ 내지 C₈ 치환 혹은 비치환된 탄소환; 및 C₁ 내지 C₈ 치환 혹은 비치환된 복소환으로 이루어진 군으로부터 선택된 2가의 링커이고;

[0073] M은 금속 원자이며;

[0074] 각각의 X는 독립적으로 적절한 반대이온이고;

[0075] k는 0과 2를 포함하여 0 내지 2이며;

[0076] m은 0과 6을 포함하여 0 내지 6이고;

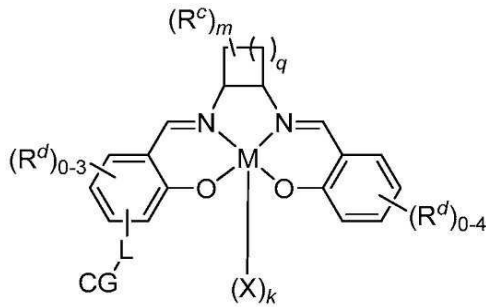
[0077] m'는 0과 4를 포함하여 0 내지 4이며;

[0078] q는 0과 4를 포함하여 0 내지 4이고;

[0079] x는 0과 2를 포함하여 0 내지 2이다.

[0080] 소정의 실시형태에 있어서, 본 발명은 하기 화학식 II의 메탈로살레네이트 착체를 제공한다:

[0081] [화학식 II]

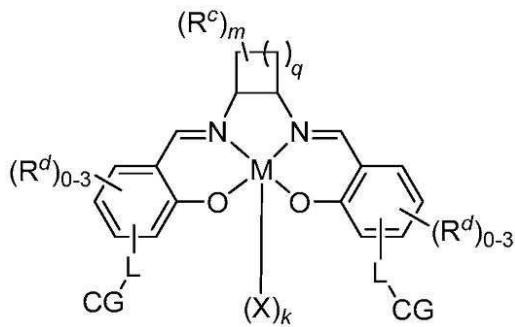


[0082]

[0083] 식 중, k, m, q, L, CG, R^c, R^d, M 및 X의 각각은 위에서 정의되고, 단독으로 혹은 조합하여 본 명세서에서의 부류 및 하위부류에 기재된 바와 같다.

[0084] 소정의 실시형태에 있어서, 본 발명은 하기 화학식 II-a의 메탈로살레네이트 착체를 제공한다:

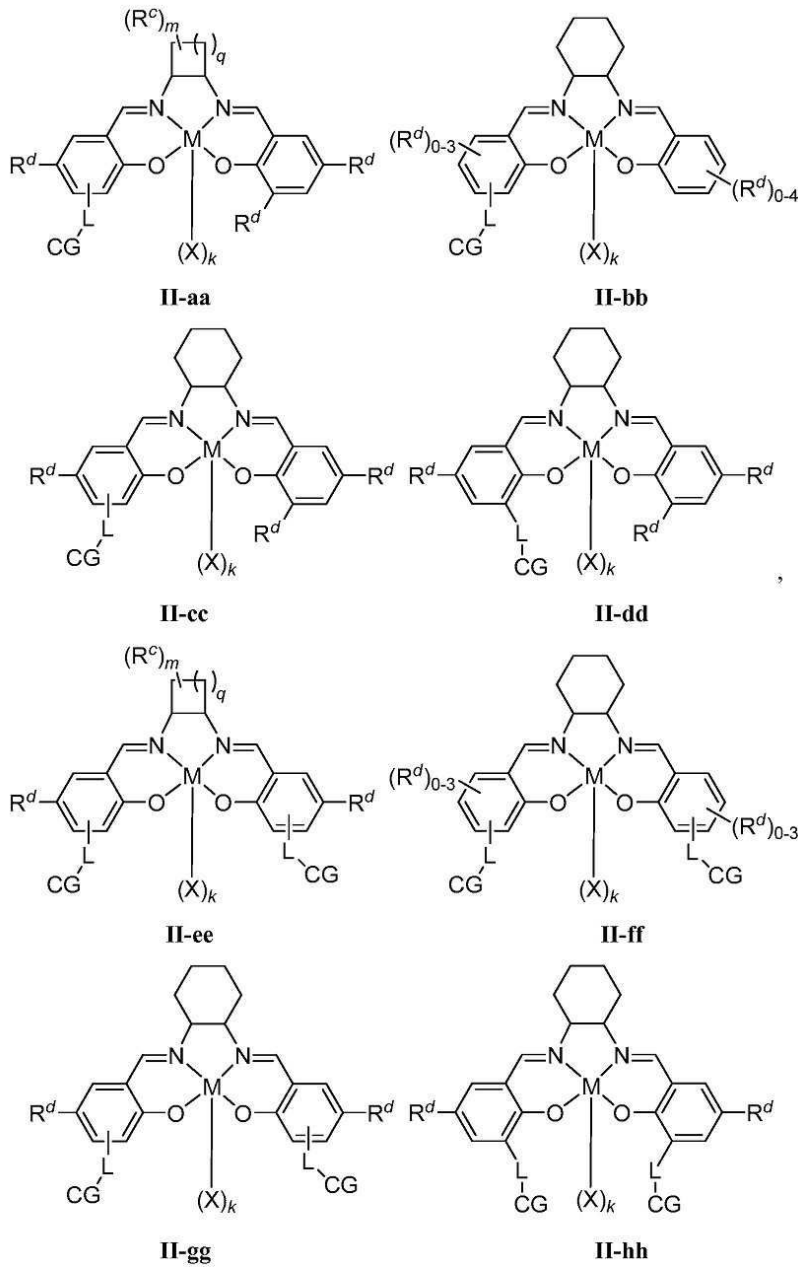
[0085] [화학식 II-a]



[0086]

[0087] 식 중, k, m, q, L, CG, R^c, R^d, M 및 X의 각각은 위에서 정의되고, 단독으로 혹은 조합하여 본 명세서에서의 부류 및 하위부류에 기재된 바와 같다.

[0088] 소정의 실시형태에 있어서, 본 발명은 하기 화학식 II-aa, II-bb, II-cc, II-dd, II-ee, II-ff, II-gg 또는 II-hh의 메탈로살레네이트 착체를 제공한다:

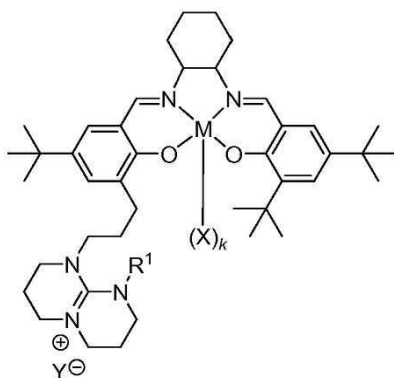


[0089]

[0090] 식 중, k , m , q , L , CG , R^c , R^d , M 및 X 의 각각은 위에서 정의되고, 단독으로 혹은 조합하여 본 명세서에서의 부류 및 하위부류에 기재된 바와 같다.

[0091] 소정의 실시형태에 있어서, 본 발명은 하기 화학식 III의 메탈로살레네이트 착체를 제공한다:

[0092] [화학식 III]



[0093]

[0094] 식 중, k , M 및 X 의 각각은 위에서 정의되고, 단독으로 혹은 조합하여 본 명세서에서의 부류 및 하위부류에 기재된 바와 같으며;

[0095] R^1 은 $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-C(O)NR_2$, $-C(O)SR$ 또는 R 이고;

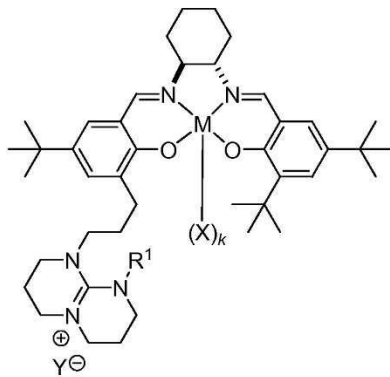
[0096] 각각의 R 은 독립적으로 C_{1-20} 지방족; C_{1-20} 헤테로지방족; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환; 7- 내지 14-원 포화, 부분 불포화 혹은 방향족 다환식 탄소환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 복소환식 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 6- 내지 12-원 다환식 포화 혹은 부분 불포화 복소환; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 10-원 이환식 헤테로아릴 고리; 산소 보호기; 및 질소 보호기로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 모이어티이되, 여기서 동일 질소 원자 상의 2개의 R 기는 선택적으로 함께 합쳐져서 선택적으로 치환된 3- 내지 7-원 고리를 형성할 수 있으며;

[0097] Y 는, 존재할 경우, 적절한 반대이온이고;

[0098] 여기서, k 가 2인 경우, Y 는 존재하지 않고 X 는 2개의 한자리 모이어티(monodentate moiety) 혹은 단일의 두자리 모이어티(bidentate moiety)를 포함하거나, 또는 X 와 Y 는 함께 합쳐져서 적절한 2가 음이온을 포함한다.

[0099] 몇몇 실시형태에 있어서, 본 발명은 하기 화학식 III-a의 메탈로살레네이트 착체를 제공한다:

[0100] [화학식 III-a]

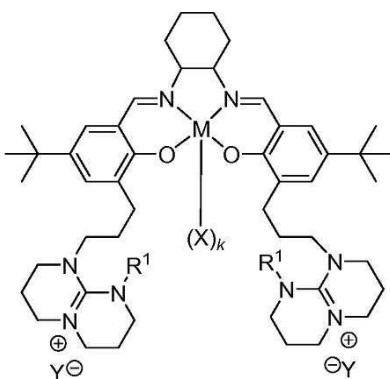


[0101]

[0102] 식 중, k , M , X , Y 및 R^1 의 각각은 위에서 정의되고, 단독으로 혹은 조합하여 본 명세서에서의 부류 및 하위부류에 기재된 바와 같다.

[0103] 소정의 실시형태에 있어서, 본 발명은 하기 화학식 IV의 메탈로살레네이트 착체를 제공한다:

[0104] [화학식 IV]

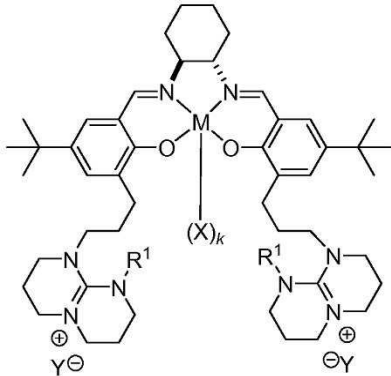


[0105]

[0106] 식 중, k , M , X , Y 및 R^1 의 각각은 위에서 정의되고, 단독으로 혹은 조합하여 본 명세서에서의 부류 및 하위부류에 기재된 바와 같다.

[0107] 소정의 실시형태에 있어서, 본 발명은 하기 화학식 IV-a의 메탈로살레네이트 착체를 제공한다:

[0108] [화학식 IV-a]



[0109]

[0110] 식 중, k , M , X , Y 및 R^1 의 각각은 위에서 정의되고, 단독으로 혹은 조합하여 본 명세서에서의 부류 및 하위부류에 기재된 바와 같다.

[0111] 몇몇 실시형태에 있어서, 금속 원자 M 은 주기율표의 3 내지 13족(3족 및 13족을 포함함)으로부터 선택된다. 소정의 실시형태에 있어서, M 은 주기율표의 5 내지 12족(5족과 12족을 포함함)으로부터 선택된 전이 금속이다. 몇몇 실시형태에 있어서, M 은 주기율표의 4 내지 11족(4족과 11족을 포함함)으로부터 선택된 전이 금속이다. 소정의 실시형태에 있어서, M 은 주기율표의 5 내지 10족(5족과 10족을 포함함)으로부터 선택된 전이 금속이다. 소정의 실시형태에 있어서, M 은 주기율표의 7 내지 9족(7족과 9족을 포함함)으로부터 선택된 전이 금속이다. 몇몇 실시형태에 있어서, M 은 Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 실시형태에 있어서, M 은 코발트; 크롬; 알루미늄; 티타늄; 루테튬; 및 망간으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 원자이다. 몇몇 실시형태에 있어서, M 은 코발트이다. 몇몇 실시형태에 있어서, M 은 크롬이다. 몇몇 실시형태에 있어서, M 은 알루미늄이다. 메탈로살레네이트 착체가 코발트 착체인 소정의 실시형태에 있어서, 코발트 금속은 +3(즉, Co(III))의 산화 상태를 지닌다. 다른 실시형태에 있어서, 코발트 금속은 +2(즉, Co(II))의 산화 상태를 지닌다.

[0112] 몇몇 실시형태에 있어서, R^{1a} 및 $R^{1a'}$ 는 수소이다.

[0113] 몇몇 실시형태에 있어서, 하나의 경우의 R^d 는 -L-CG기이고, 임의의 다른 쪽 R^d 기는 선택적으로 치환된 C_{1-20} 지방족 기 또는 선택적으로 치환된 페닐기이다.

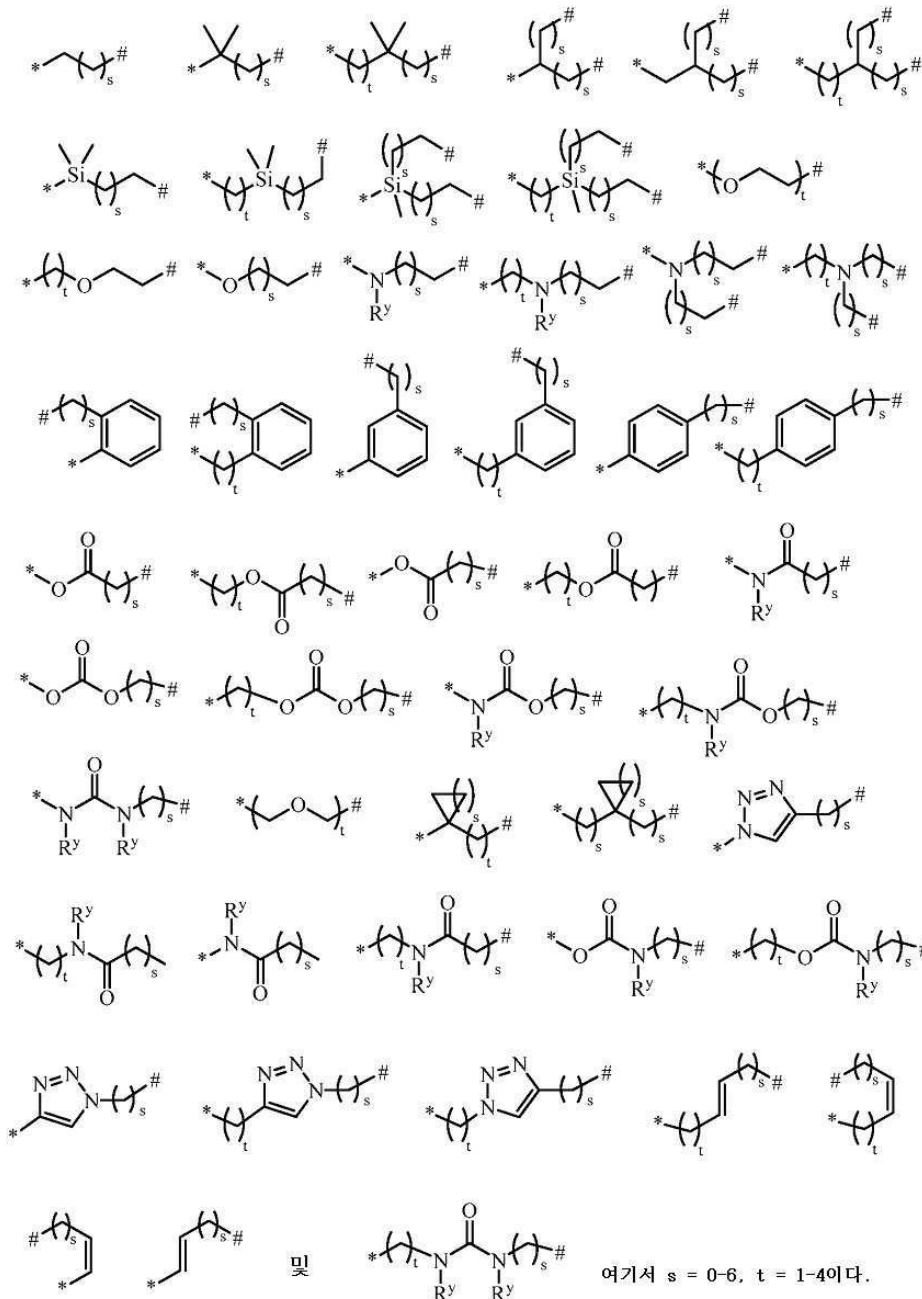
[0114] 몇몇 실시형태에 있어서, 두 경우의 R^d 는 -L-CG기이고, 임의의 다른 쪽 R^d 기는 선택적으로 치환된 C_{1-20} 지방족 기 또는 선택적으로 치환된 페닐기이다. 소정의 실시형태에 있어서, 2개의 -L-CG기는 동일한 살리실알데하이드 아릴 고리에 부착된다. 소정의 실시형태에 있어서, 2개의 -L-CG기는 상이한 살리실알데하이드 아릴 고리에 부착된다. 소정의 실시형태에 있어서, 2개의 -L-CG기는 얻어지는 착체가 C2-대칭이 되도록 상이한 살리실알데하이드 아릴 고리에 부착된다. 몇몇 실시형태에 있어서, 금속 착체가 다수의 -L-CG기를 지닐 경우, 각각의 -L-CG기는 동일하다. 몇몇 실시형태에 있어서, 금속 착체가 다수의 -L-CG기를 지닐 경우, 적어도 하나의 -L-CG기는 다른 쪽 -L-CG기와는 상이하다.

[0115] 소정의 실시형태에 있어서, -L-는 선택적으로 치환된, 포화 혹은 불포화, 직쇄 혹은 분지쇄의, 2가의 C_{1-12} 탄화수소 사슬이되, 여기서, L의 1개, 2개 혹은 3개의 메틸렌 단위는 -Cy-, -CR₂-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO₂-, -SO₂N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR₂-, -S-, -SO- 또는 -SO₂-에 의해 선택적으로 또한 독립적으로 교체된다. 소정의 실시형태에 있어서, -L-은 선택적으로 치환된, 포화 혹은 불포화, 직쇄 혹은 분지쇄의, 2가의 C_{1-6} 탄화수소 사슬이되, 여기서, L의 1개, 2개 혹은 3개의 메틸렌 단위는 -Cy-, -CR₂-, -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)N(R)-, -N(R)SO₂-, -SO₂N(R)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -C(O)O-, -N(R)C(O)O-, -SiR₂-, -S-, -SO- 또는 -SO₂-로 선택적으로 또한 독립적으로 교체된다. 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 선택적으로 치환된, 포화 혹은 불포화, 직쇄 혹은 분지쇄의, 2가의 C_{1-6} 탄화수소 사슬이되,

여기서 L의 1개 혹은 2개의 메틸렌 단위는 -NR-, -O- 또는 -C(O)-로 선택적으로 또한 독립적으로 교체된다.

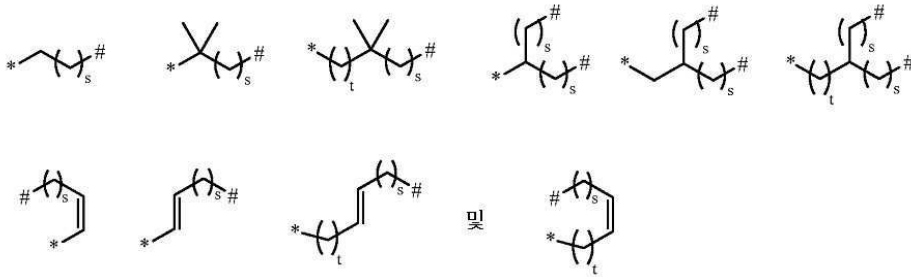
[0116] 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 직쇄 혹은 분지쇄, 포화 혹은 불포화, 2가의 C₁₋₁₂ 탄화수소 사슬이다. 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 직쇄 혹은 분지쇄, 포화 혹은 불포화, 2가의 C₁₋₆ 탄화수소 사슬이다. 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 -(CH₂)₆-이다. 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 -(CH₂)₅-이다. 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 -(CH₂)₄-이다. 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 -(CH₂)₃-이다. 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 -(CH₂)₂-이다. 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 -(CH₂)-이다.

[0117] 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:



[0118] 여기서 *는 살렌 리간드에 대한 부착 위치를 나타내고, 각각의 #는 구아니디늄기의 부착 부위를 나타내며, R^y는 -H이거나, 또는 C₁₋₆ 지방족, 3- 내지 7-원 보속환식, 페닐 및 8- 내지 10-원 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 라디칼이다. 소정의 실시형태에 있어서, R^y는 -H 이외의 것이다.

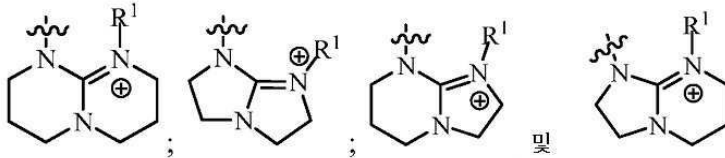
[0120] 몇몇 실시형태에 있어서, -L-은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:



[0121]

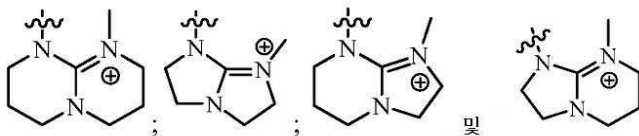
[0122] 여기서 s , t , * 및 #는 각각 위에서 정의된 바와 같다.

[0123] 소정의 실시형태에 있어서, -CG는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:



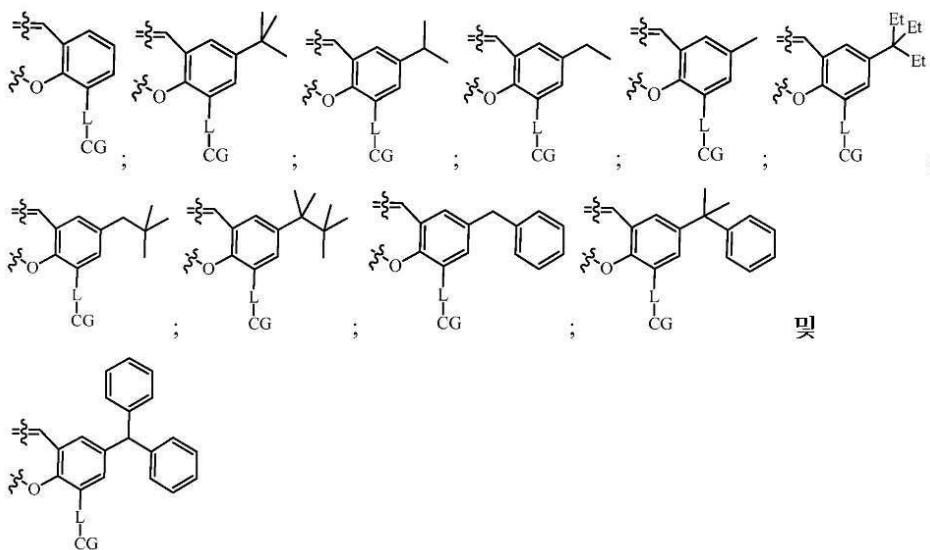
[0124]

[0125] 여기서 R^1 은 위에서 정의되고 본 명세서에서의 부류 및 하위부류에 기재된 바와 같다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 메틸이고, -CG는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:



[0126]

[0127] 소정의 실시형태에 있어서, 제공된 메탈로살레네이트 착체의 리간드 부분은 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 하위 구조를 포함한다:



[0128]

[0129] 여기서 -L-CG는 위에서 정의되고, 본 명세서에서의 부류 및 하위부류에 기재된 바와 같다.

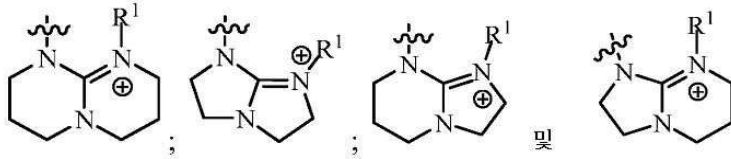
[0130] 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 R이되, 여기서 R은 C_{1-20} 지방족; C_{1-20} 헤테로지방족; 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화 단환식 탄소환; 7- 내지 14-원 포화, 부분 불포화 혹은 방향족 다환식 탄소환; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 지니는 5- 내지 6-원 단환식 헤테로아릴 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 지니는 3- 내지 8-원 포화 혹은 부분 불포화

복소환식 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 6- 내지 12-원 다환식 포화 혹은 부분 불포화 복소환; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 5개의 헤테로원자를 지니는 8- 내지 10-원 이환식 헤테로아릴 고리; 산소 보호기; 및 질소 보호기로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 모이어티이되, 여기서 동일 질소 원자 상의 2개의 R기는 선택적으로 함께 합쳐져서 선택적으로 치환된 3- 내지 7-원 고리를 형성할 수 있다.

- [0131] 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 C_{1-20} 지방족, C_{1-20} 헤테로지방족, 3- 내지 7-원 복소환식, 3- 내지 7-원 탄소환식, 6- 내지 10-원 아릴 및 5- 내지 12-원 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 모이어티이다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 선택적으로 치환된 C_{1-20} 지방족이다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 선택적으로 치환된 C_{1-12} 지방족이다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 선택적으로 치환된 C_{1-8} 지방족이다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 선택적으로 치환된 C_{1-6} 지방족이다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 선택적으로 치환된 C_{1-6} 알킬이다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-뷰틸, sec-뷰틸, t-뷰틸, n-펜틸, 아이소펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 아이소헥실 및 네오헥실로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 메틸이다.
- [0132] 소정의 실시형태에 있어서, R^1 은 1개 이상의 플루오로기로 치환된 C_{1-20} 지방족이다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 퍼플루오로 C_{1-20} 지방족 기이다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 퍼플루오로 C_{1-20} 알킬기이다. 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 $-C_nF_{(2n+1)}$ 이되, 여기서 n은 1 내지 40이다.
- [0133] 몇몇 실시형태에 있어서, R^1 은 $-S(O)R$, $-S(O)_2R$, $-CO_2R$, $-C(O)R$, $-C(O)NR_2$, 또는 $-C(O)SR$ 이다.
- [0134] 몇몇 실시형태에 있어서, k는 0이다. 몇몇 실시형태에 있어서, k는 1이다. 몇몇 실시형태에 있어서, k는 2이다.
- [0135] 몇몇 실시형태에 있어서, X와 Y는 독립적으로 적절한 반대이온이다. 이러한 금속 착체에 대한 적절한 반대이온은 당업계에 공지되어 있고, 전하의 균형을 이루는 데 적합한 음이온 혹은 양이온을 지칭한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 적절한 반대이온은 음이온이다. 몇몇 실시형태에 있어서, 적절한 음이온은 할라이드, 착체 무기 이온(예컨대, 퍼클로레이트), 보레이트, 설포네이트, 설페이트, 포스페이트, 페놀레이트, 카보네이트 및 카복실레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 실시형태에 있어서, X와 Y는 독립적으로 할라이드, 하이드록사이드, 카복실레이트, 설페이트, 포스페이트, $-OR^x$, $-O(C=O)R^x$, $-O(C=O)OR^x$, $-O(C=O)N(R^x)_2$, $-NC$, $-CN$, $-NO_3$, $-N_3$, $-O(SO_2)R^x$ 및 $-OP(R^x)_3$ 이되, 여기서 각각의 R^x 는 독립적으로 수소, 선택적으로 치환된 지방족, 선택적으로 치환된 헤테로지방족, 선택적으로 치환된 아릴 및 선택적으로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.
- [0136] 몇몇 경우에, 메탈로살레네이트 착체는 초기에 X 및 Y 반대이온을 둘다 포함하지만, Y 반대이온은 나중에 두자리 X 반대이온 또는 제2의 한자리 X 리간드에 의해 대체됨으로써, 메탈로살레네이트 착체 상의 적절한 전하 균형을 유지하는 것이 이해될 것이다.
- [0137] 몇몇 실시형태에 있어서, k는 2이고, X는 2개의 한자리 모이어티를 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, k는 2이고, X는 단일의 두자리 모이어티를 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, k는 2이고, Y는 존재하지 않으며, X는 단일의 두자리 모이어티를 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, Y는 존재하지 않는다. 몇몇 실시형태에 있어서, X는 카보네이트이다.
- [0138] 몇몇 실시형태에 있어서, X와 Y는 함께 합쳐져서 2가 음이온을 구성한다. 몇몇 실시형태에 있어서, X와 Y는 함께 이산(diacid)을 형성한다. 몇몇 실시형태에 있어서, X와 Y는 함께 다이카복실산을 형성한다.
- [0139] 몇몇 실시형태에 있어서, Y는 할라이드, 하이드록사이드, 카복실레이트, 설페이트, 포스페이트, 나이트레이트, 알킬 설포네이트 및 아릴 설포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0140] 몇몇 실시형태에 있어서, X와 Y는 독립적으로 수소 포스페이트, 설페이트, 할라이드 또는 카보네이트이다. 몇

몇 실시형태에 있어서, X는 카보네이트이다. 몇몇 실시형태에 있어서, Y는 클로로, 브로모 또는 요오도이다. 몇몇 실시형태에 있어서, Y는 클로로이다.

[0141] 몇몇 실시형태에 있어서, M은 코발트이고, -L-은 2가의 C₁₋₆ 탄화수소 사슬이며, -CG는 이하로 이루어진 군으로부터 선택되:



[0142]

[0143] R¹은 메틸이고, X는 카보네이트이며, k는 2이다.

[0144] 화학식 III-a의 화합물의 몇몇 실시형태에 있어서:

[0145] M은 금속 원자이고;

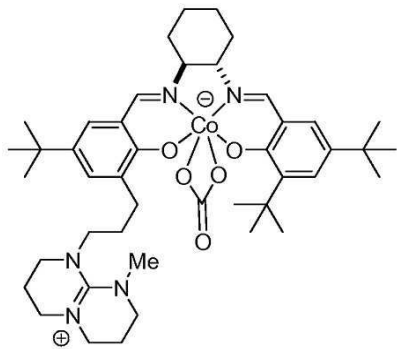
[0146] R¹은 -S(O)R, -S(O)₂R, -CO₂R, -C(O)R, -C(O)NR₂, -C(O)SR, 중합체, 또는 C₁₋₂₀ 지방족, C₁₋₂₀ 헤테로지방족, 3- 내지 7-원 복소환식, 3- 내지 7-원 탄소환식, 6- 내지 10-원 아릴 및 5- 내지 12-원 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 선택적으로 치환된 모이어티이며;

[0147] 각각의 R은 독립적으로 C₁₋₂₀ 지방족, C₁₋₂₀ 헤테로지방족, 3- 내지 7-원 복소환식, 3- 내지 7-원 탄소환식, 6- 내지 10-원 아릴 및 5- 내지 12-원 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0148] k는 0 내지 2이며;

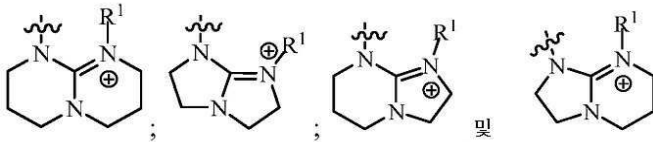
[0149] X 및 Y는 독립적으로 적절한 반대이온이되, 여기서 k는 2이고, X는 2개의 한자리 모이어티 혹은 단일의 두자리 모이어티를 포함하거나; 또는 X와 Y는 함께 합쳐져서 적절한 2가 음이온을 구성한다.

[0150] 소정의 실시형태에 있어서, 제공된 메탈로살레네이트 착체는 하기 구조를 지닌다:



[0151]

[0152] 위에서 논의된 바와 같이, 구아니디늄기의 유리 2차 아민기는 중합체 사슬을 지니는 공유 결합을 형성하는 것이 가능하다. 이와 같이 해서, 이러한 2차 아민기가 유리 아민으로서 남을 경우에, 이러한 중합체-결합된 메탈로살레네이트 착체가 형성될 수 있다. 따라서, 본 발명은 중합체 결합된 이러한 메탈로살레네이트 착체를 제공한다. 소정의 실시형태에 있어서, 본 발명은 양이온성 이환식 구아니디늄기를 포함하는 메탈로살레네이트 착체를 제공하되, 여기서 양이온성 이환식 구아니디늄기는 유리 아민을 지니지 않으며, 구아니디늄기는 중합체에 공유 결합된다. 몇몇 실시형태에 있어서, -CG기의 R¹ 기는 중합체이거나 혹은 중합체를 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 적절한 링커는 R¹을 중합체 골격에 연결하는데 이용될 수 있다. 적절한 중합체는 폴리에터, 폴리올레핀 및 폴리스타이렌을 포함한다. 몇몇 실시형태에 있어서, 중합체는 적절한 용매 중에 가용성(용액 상)이다. 몇몇 실시형태에 있어서, 중합체는 고체 상이다. 소정의 실시형태에 있어서, 양이온성 이환식 구아니디늄기는 이하로 이루어진 군으로부터 선택된다:



[0153]

[0154] 식 중, R¹은 중합체이다. 소정의 실시형태에 있어서, R¹은 폴리카보네이트이다.

[0155] 제공된 금속 착체는 에폭사이드와 이산화탄소의 중합을 허용하는 한편 중합체에 금속 착체의 공유 결합을 회피하거나 줄인다. 몇몇 실시형태에 있어서, 본 발명은 에폭사이드와 이산화탄소를 제공된 메탈로살레네이트 착체와 접촉시켜 폴리카보네이트 중합체 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공하되, 여기서 폴리카보네이트 중합체 조성물은 공유-결합된 메탈로살레네이트 착체 또는 그의 임의의 구아니딘-함유 부분이 실질적으로 없다.

[0156] 소정의 실시형태에 있어서, 본 발명은 이하의 단계들을 포함하는 방법을 제공한다:

[0157] i. 에폭사이드와 이산화탄소를 메탈로살레네이트 착체와 접촉시켜 폴리카보네이트 중합체 조성물을 형성하는 단계; 및

[0158] ii. 크로마토그래피를 수행하여 단리된 폴리카보네이트 중합체 조성물을 얻는 단계.

[0159] 몇몇 실시형태에 있어서, 단리된 폴리카보네이트 중합체 조성물은 순수하다. 몇몇 실시형태에 있어서, 단리된 폴리카보네이트 중합체 조성물은 80%, 85%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% 또는 99% 순수하다. 몇몇 실시형태에 있어서, 단리된 폴리카보네이트 중합체 조성물은 메탈로살레네이트 착체 또는 또는 그의 임의의 구아니딘-함유 부분이 실질적으로 없다.

[0160] 몇몇 실시형태에 있어서, 본 발명은 이하의 단계들을 포함하는 방법을 제공한다:

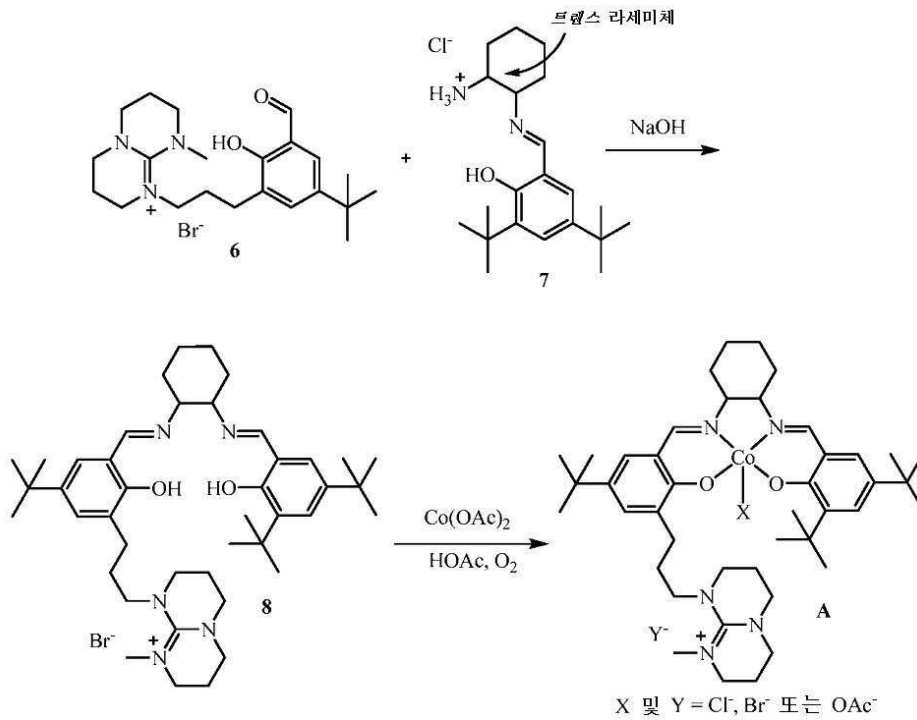
[0161] i. 에폭사이드와 이산화탄소를 메탈로살레네이트 착체와 접촉시켜 폴리카보네이트 중합체 조성물을 형성하는 단계; 및

[0162] ii. 크로마토그래피를 수행하여 실질적으로 단리된 온전한 메탈로살레네이트 착체를 얻는 단계.

[0163] 실시예

[0164] 실시예 1

[0165] 본 실시예는 촉매 A(R¹ = 메틸인 화학식 III의 화합물)의 합성을 기술한다.

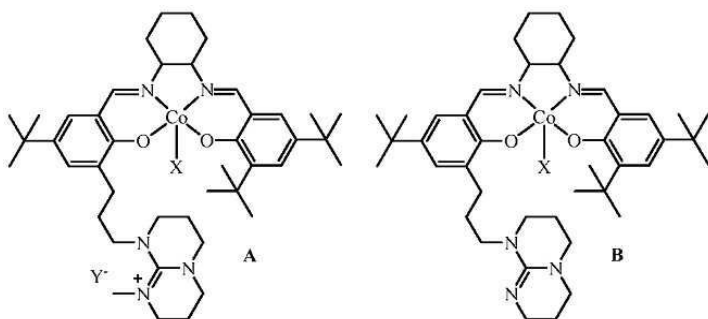


[0166]

[0167] 알데하이드 6(6은 WO 2012/040454의 실시예 9에 따라 제조됨)의 10중량% 에탄올성 용액을 NaOH의 존재 하에 등몰량의 공지된 암모늄염 7(문헌[*Chemical Communications* (2010), 46(17), 2935-2937]에 기재됨)과 접촉시켜 리간드 8을 제공한다. 리간드는 아세트산코발트(II)로 처리하여 코발트(II) 착체를 부여하고, 2당량의 아세트산을 유리시킨다. 이 착체를 공기의 존재 하에 산화시켜 목적으로 하는 촉매를 제공한다. 이 촉매의 그의 카보네이트염으로의 전환 후의 ¹H-NMR 스펙트럼은 도 1에 도시되어 있다. 임의의 특정 이론에 얽매이길 원치 않지만, 촉매 A의 ¹H-NMR 스펙트럼에 묘사된 2개의 메틸기가 화합물의 이성질체들을 나타내는 것으로 여겨진다(도 1의 화살표 참조). 이러한 이성질체 형태는 또한 화합물 6의 ¹H-NMR에서 볼 수 있다(도 2의 화살표 참조).

[0168] 실시예 2

[0169] 본 실시예는 촉매(B) 및 실시예 1에 기재된 촉매(A)를 이용해서 제조된 조질의 중합체 조성물의 중합후 가공성을 비교한다.



[0170]

[0171] i) 중합 과정.

[0172] 2개의 300ml 스테인레스 강제 압력 반응기를, 핫 플레이트(120℃)를 이용해서 진공 중에서 건조시키고, 실온까지 냉각시켰다. 각 반응기에 촉매를 주입하되, 한쪽에는 촉매 A를, 다른 쪽에는 B를 (각각 30mg, 3.7×10⁻⁵ mol) 주입하였다. 반응기들을 15분 동안 진공배기시키고 나서, 질소로 다시 채우고, 이 절차를 2회 이상 반복하였다. 질소의 정방향 흐름 하에, 프로필렌 옥사이드(50ml, 0.71mol) 및 다이프로필렌 글라이콜(2.2g, 0.015 mol)을 각 반응 용기에 주입하였다. 이들 용기를 이산화탄소로 300 psi로 가압하고, 50℃까지 가열하였

다.

[0173] 이 온도에서 8시간 동안 교반 후, 반응 용기를 주위 온도로 냉각시키고, 환기 후, 내용물을 아세트나이트릴(100 ml)의 첨가에 의해 희석시켜, PPC를 대략 30중량% 함유하는 암갈색 중합체 용액을 제공하였다(Mn 2900 내지 3100 g/mol).

[0174] ii) 촉매 제거:

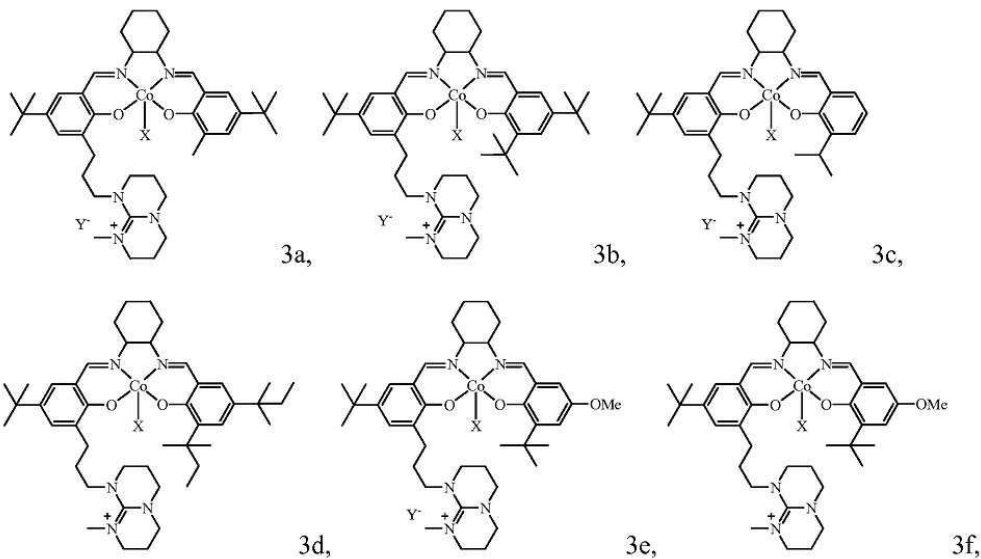
[0175] 각 중합체 용액은 아세트나이트릴로 포화된 실리카겔 12g이 장입된 별도의 15mm×150mm 칼럼 상에 3 ml/분의 속도로 펌핑된다. 일단 각 중합체 용액의 전체가 각 칼럼 상에 펌핑되면, 추가의 아세트나이트릴 50ml에 이어서 아세트나이트릴 중 0.1M NaBF₄ 100ml를 1 ml/분의 속도로 펌핑한다. 초기 장입으로부터의 용리액 및 추가의 아세트나이트릴 세정액은 플라스크에 수집하면서, NaBF₄ 처리로부터의 용리액을 20ml 분획 중에 수집한다.

[0176] iii) 결과: 촉매 A로부터의 중합체 도핑물이 실리카겔 칼럼 상에 펌핑될 때, 촉매의 암흑색 밴드가 칼럼의 상부에 유지되고(도 3 참조), 칼럼을 빠져나오는 중합체 용액은 투명하고 거의 무색이다. NaBF₄ 용액이 이 칼럼을 통해 펌핑될 때, 암흑색 밴드는 실리카겔로부터 용리되어 암갈색 용액의 20ml 분획의 단리를 허용한다(도 4 참조). LCMS 및 NMR에 의한 이 분획의 분석은 촉매 A의 비스-BF₄⁻ 염을 함유하는 것을 나타낸다. 이에 대해서는 도 5를 참조한다. 대략 30mg의 촉매가 회수된다.

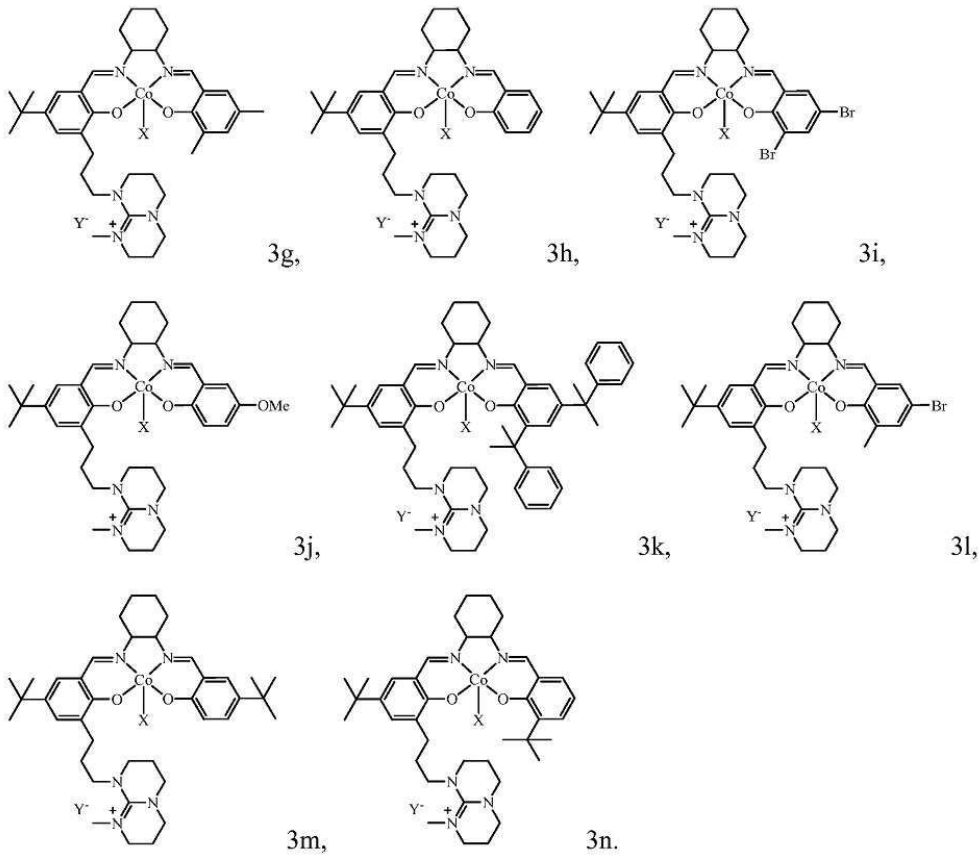
[0177] 촉매 B로부터의 중합체 도핑물이 실리카겔 칼럼 상에 펌핑될 때, 전체 칼럼은 암갈색을 띠고, 칼럼으로부터 빠져나오는 중합체 용액은 또한 착색된다(도 6 참조). NaBF₄ 용액에 의한 후속의 용리는 촉매에 풍부한 식별가능한 분획을 용리시키지 않는다(도 7 참조). NMR 및 LCMS 분석은 이 절차로부터 회수된 촉매 잔사가 폴리(프로필렌 카보네이트) 사슬에 공유 결합된 촉매 B를 함유하는 것을 나타낸다.

[0178] 실시예 3

[0179] 본 실시예는 살사이 리간드의 아릴 고리 상의 교번 치환 패턴을 지니는 본 발명의 부가적인 촉매의 합성을 기술한다. 화합물 3a 내지 3n은, 아릴 고리 상의 교번 치환 패턴을 지니는 암모늄염이 실시예 1에서 이용된 2,4-다이-*t*뷰틸 유사체 7 대신에 이용된 것을 제외하고, 실시예 1의 조건에 따라 합성된다. 요구되는 암모늄염은 2- 및/또는 4-위치에서 목적으로 하는 치환체를 지니는 살리알데하이드 유사체로 라세미 트랜스 1,2 사이클로헥산 다이아민 모노하이드로클로라이드를 축합함으로써 얻어진다. 각 예에 있어서, 촉매는 그의 카보네이트 염(즉, X와 Y는 함께 합쳐져서 CO₃²⁻로 됨)으로서 단리된다.



[0180]



[0181]

[0182]

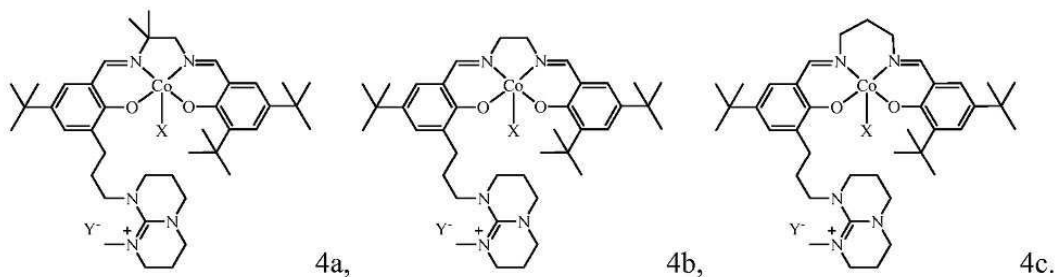
실시예 4

[0183]

본 실시예는 살렌 리간드의 이민 질소 원자들 사이의 교번 브리지 기를 지니는 본 발명의 촉매의 합성을 기술한다. 촉매 4a는, 요구되는 리간드가 3-옥스트롬 분자체의 존재 하에 아이소뷰틸렌 다이아민에 2,4-다이-tert 뷰틸 살리실알데하이드 및 알데하이드 6의 순차적인 첨가에 의해 제조되는 것을 제외하고, 실시예 1의 방법에 따라 제조된다.

[0184]

촉매 4b 및 4c는, 실시예 1에서 이용된 1,2 사이클로헥산 다이아민-유래 염 7과 유사한 적절한 염산염으로 알데하이드 6을 축합함으로써, 실시예 1의 방법에 따라 제조된다. 요구되는 염산염은 에틸렌 다이아민(4b) 혹은 1,3 다이아미노프로판(4c)에 1당량의 HCl, 및 1당량의 2,4-다이-tert 뷰틸 살리실알데하이드의 순차적인 첨가에 의해 개별의 단계에서 생성된다.

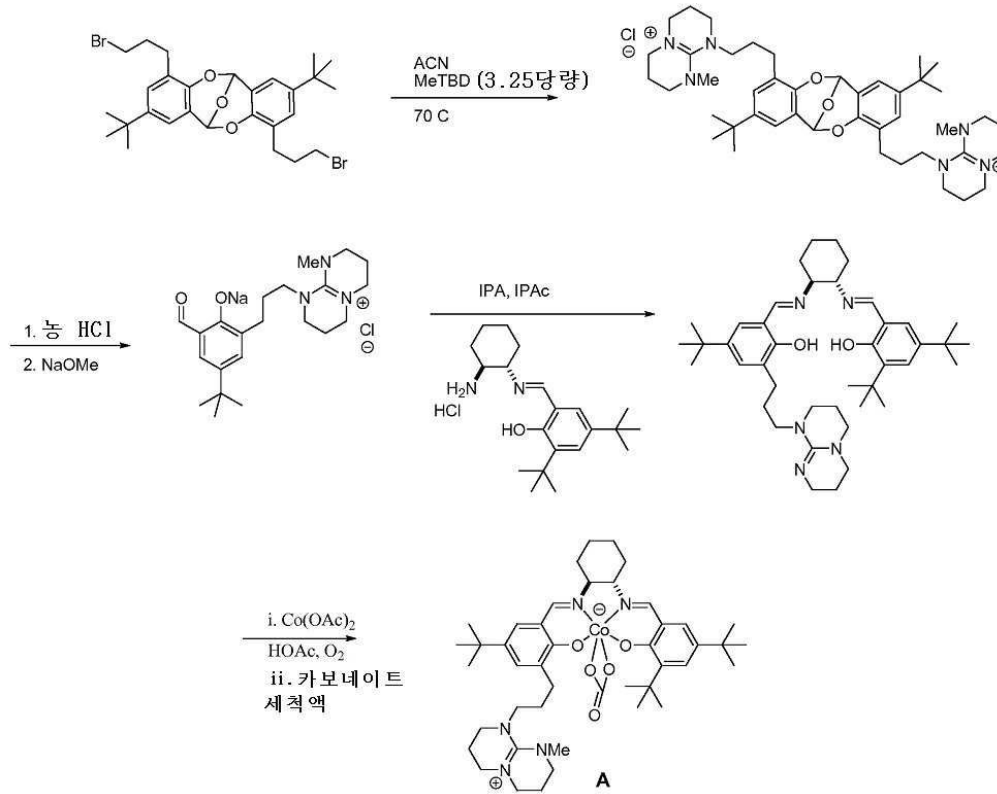


[0185]

[0186]

실시예 5

[0187] 촉매 A의 대안적인 합성은 이하의 반응식으로 묘사된다.



[0188]

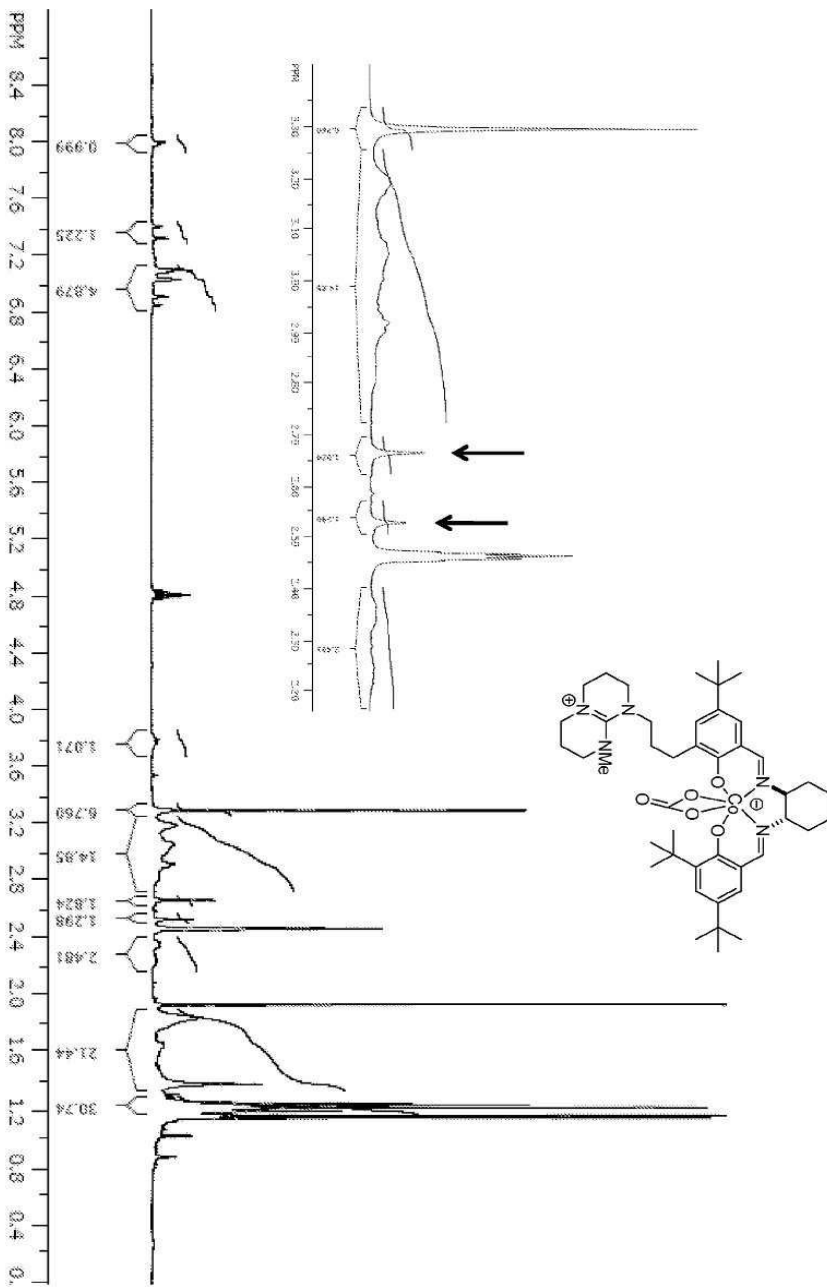
[0189] 기타 실시형태

[0190]

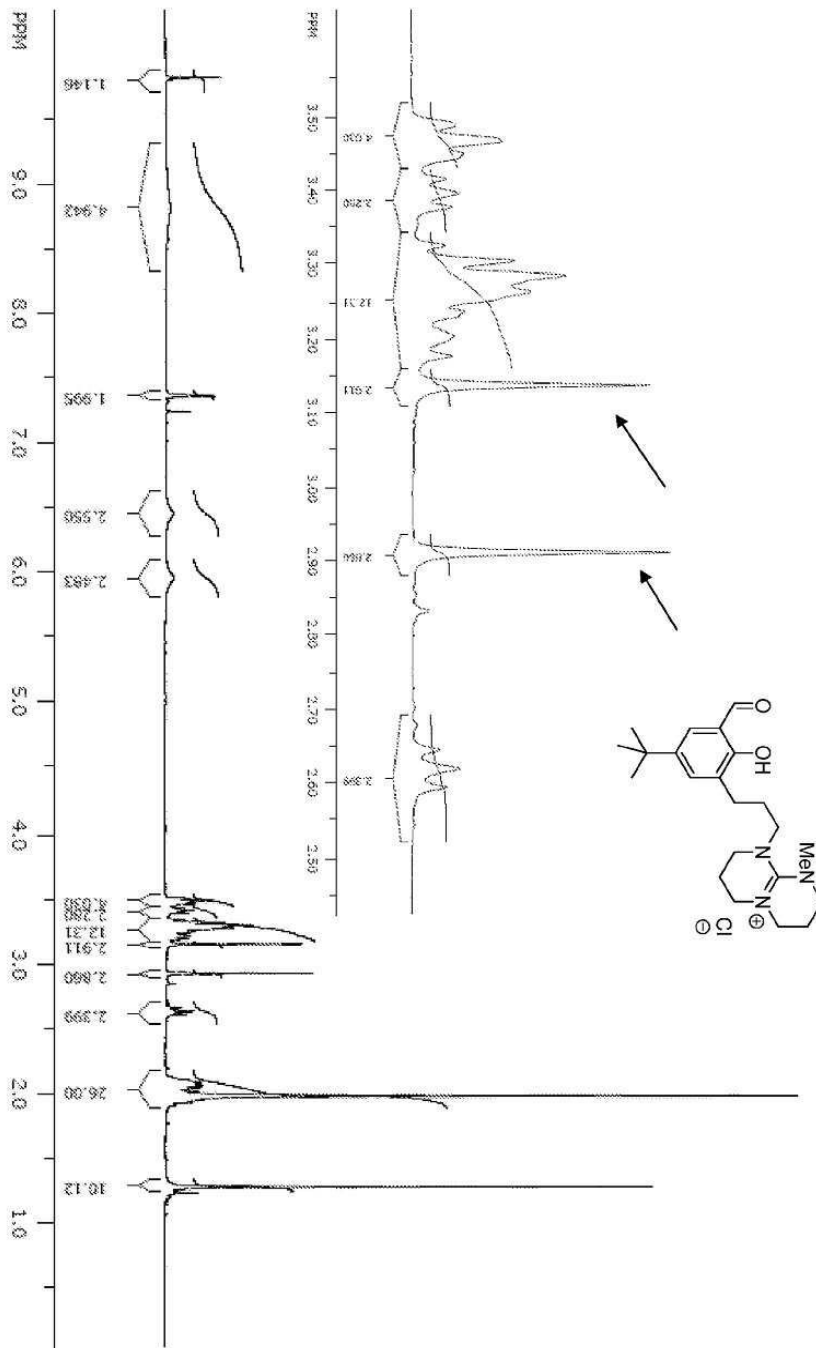
이상의 내용은 본 발명의 소정의 비제한적인 실시형태의 설명이었다. 따라서, 본 명세서에 기재된 본 발명의 실시형태는 본 발명의 원리의 적용의 단순한 예시인 것을 이해할 필요가 있다. 예시된 실시형태의 상세에 대한 본 명세서의 문헌은 특허청구범위의 범주를 제한하도록 의도된 것은 아니며, 특허청구범위 자체는 본 발명에 필수적인 것으로 의도된 특징들을 나열한다.

도면

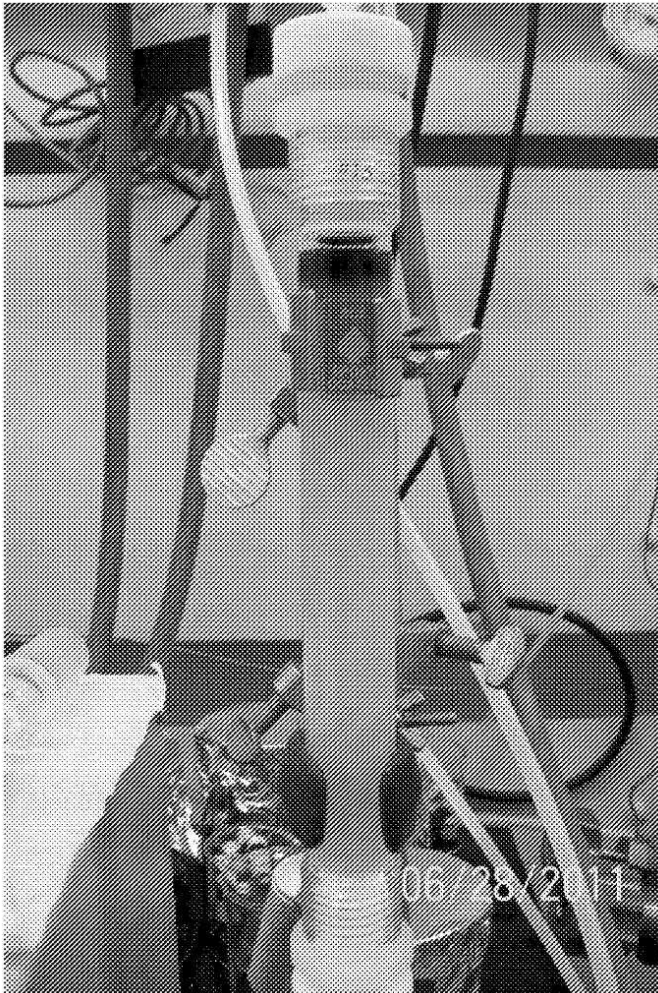
도면1



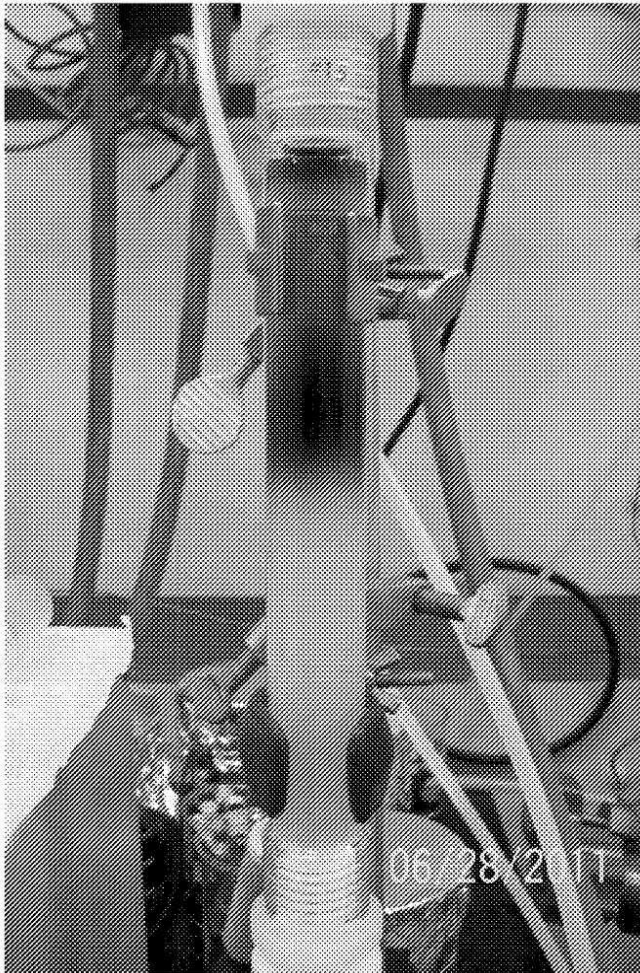
도면2



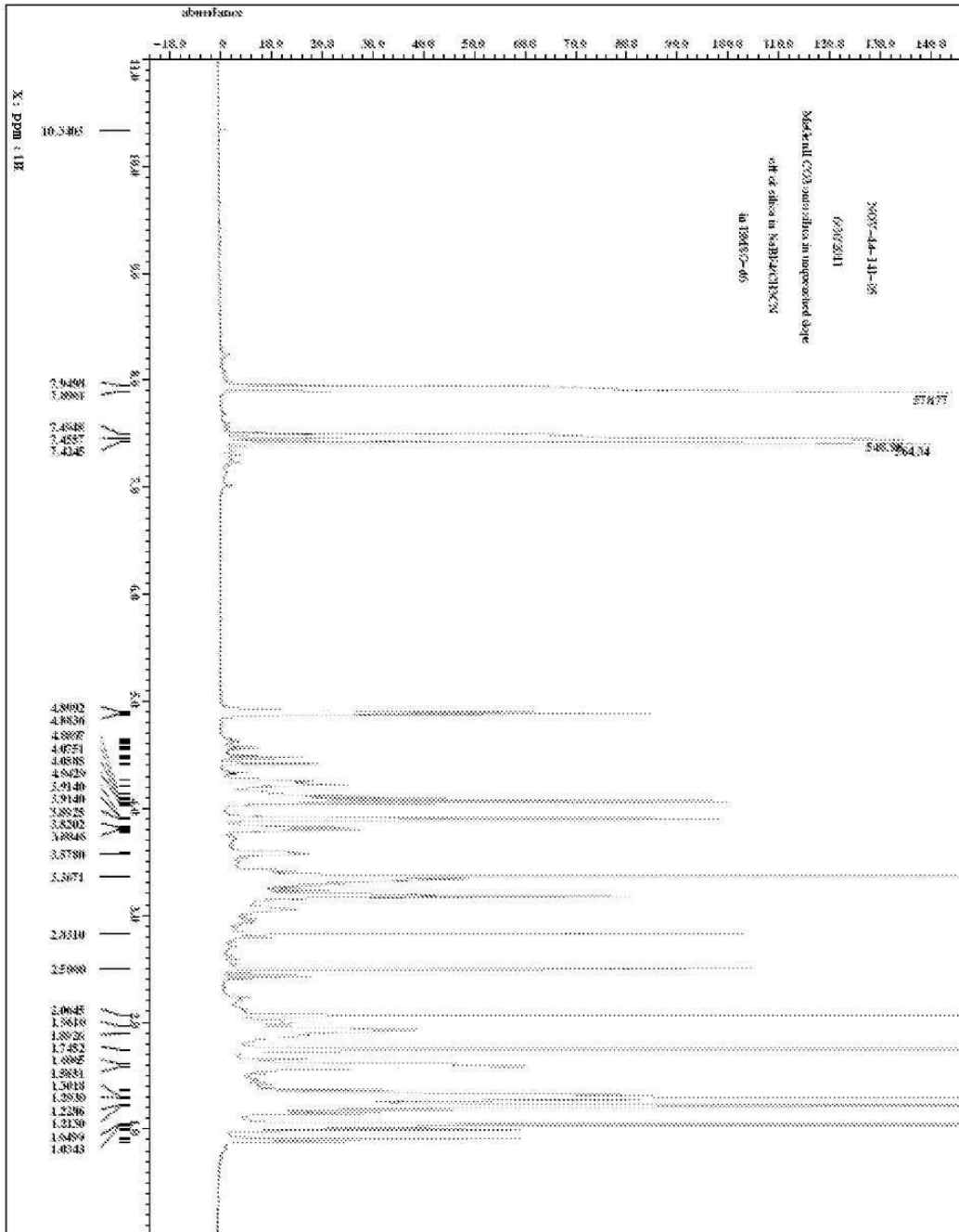
도면3



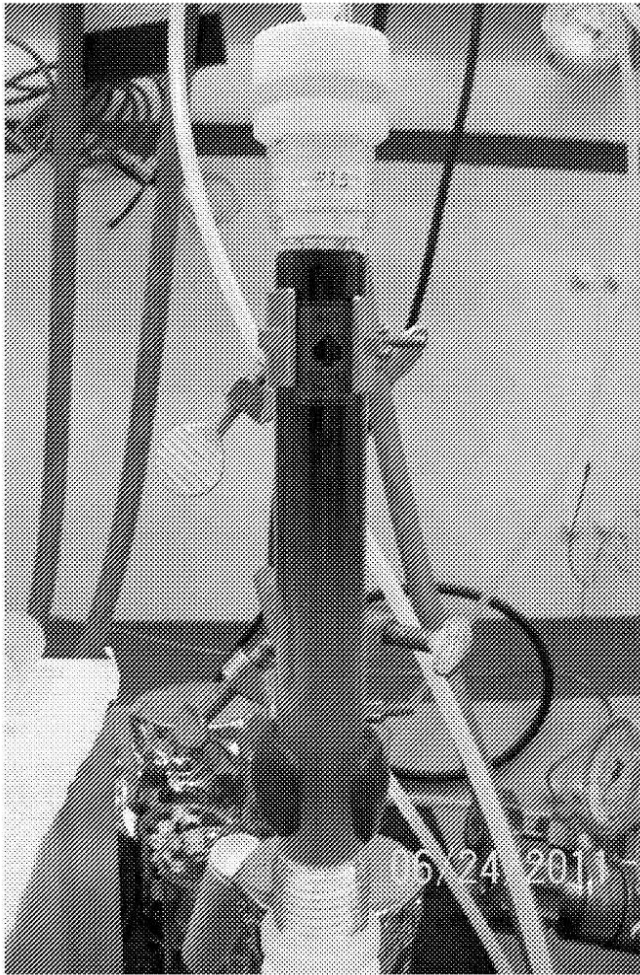
도면4



도면5



도면6



도면7

