



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0917785-0 B1



(22) Data do Depósito: 24/08/2009

(45) Data de Concessão: 04/08/2020

(54) Título: CATALISADORES E MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE POLÍMEROS

(51) Int.Cl.: C08G 64/34; B01J 31/22.

(30) Prioridade Unionista: 11/09/2008 US 61/096,313; 19/09/2008 US 61/098,739; 22/08/2008 US 61/091,013.

(73) Titular(es): SAUDI ARAMCO TECHNOLOGIES COMPANY.

(72) Inventor(es): SCOTT D. ALLEN; ANNA E. CHERIAN; CHRIS A. SIMONEAU; JAY J. FARMER; GEOFFREY W. COATES; ALEXEI GRIDNEV; ROBERT E. LAPOINTE.

(86) Pedido PCT: PCT US2009054773 de 24/08/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/022388 de 25/02/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/02/2011

(57) Resumo: CATALISADORES E MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE POLÍMEROS A presente invenção fornece complexos de metal unimolecular que têm atividade aumentada na copolimerização de dióxido de carbono e epóxidos. Também são fornecidos métodos de uso de tais complexos de metal na síntese de polímeros. De acordo com um aspecto, a presente invenção fornece complexos de metal que compreendem uma espécie de ativação com co-atividade catalítica presa a um ligante multidentado que é coordenado ao centro de metal ativo do complexo.

CATALISADORES E MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE POLÍMEROS**Reivindicação de prioridade**

Este pedido reivindica prioridade para Pedido de Patente Provisória United States N° de Série 61/091.013, depositado em 22 de agosto de 2008; Pedido de Patente Provisória United States N° de Série 61/096.313, depositado em 11 de setembro de 2008; e Pedido de Patente Provisória United States N° de Série 61/098.739, depositado em 19 de setembro de 2008. Os conteúdos inteiros de cada um desses pedidos de prioridade são aqui incorporados por referência.

Fundamento

Catalisadores capazes de efetuar a copolimerização de epóxidos e dióxido de carbono para formar policarbonatos alifáticos (APCs) são conhecidos na técnica desde os anos 60. Os catalisadores prévios foram baseados em compostos de zinco heterogêneos e sofriam de baixa reatividade, uma ausência de seletividade para formação de polímero vs. formação de carbonato cíclico, e uma tendência a produzir policarbonatos contaminados com ligações de éter.

Melhores catalisadores baseados em metais de transição foram descobertos na última década. Esses catalisadores mais novos têm reatividade aumentada e melhor seletividade.

Todavia, mesmo com o uso de catalisadores altamente ativos como aqueles revelados na Patente US 7.304.172, os tempos de reação necessários para confeccionar polímero de alto peso molecular são tipicamente bastante longos. Em adição, os catalisadores de melhor atuação revelados na patente 172 requerem a adição de um cocatalisador separado para atingir atividade ótima.

Tentativas para sobrepor essas dificuldades foram

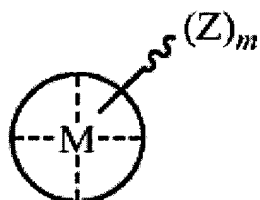
feitas. Catalisadores descritos por Nozaki e colaboradores (Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7274-7277) prendem um cocatalisador de amina a um ligante do catalisador. Esses sistemas catalíticos de geração posterior sofrem de síntese longa e complicada e tempos de indução indesejáveis antes do início da polimerização. Permanece uma necessidade por catalisadores que tenham atividade aumentada que também reduzam o tempo de polimerização necessário para produzir APCs de alto peso molecular.

10 Sumário

A presente invenção fornece, entre outras coisas, sistemas de catalisador unimolecular que têm atividade na copolimerização de dióxido de carbono e epóxidos e métodos de uso dos mesmos. Em algumas modalidades, a presente invenção fornece complexos de metal que têm uma espécie de ativação com atividade cocatalítica presos a um ligante multidentado que é coordenado a um centro de metal ativo de um complexo de metal.

Em certas modalidades, a presente invenção fornece complexos de metal unimolecular e métodos para uso dos mesmos na copolimerização de dióxido de carbono e epóxidos. Em algumas modalidades, os complexos de metal fornecidos têm a estrutura:

25



em que:

30

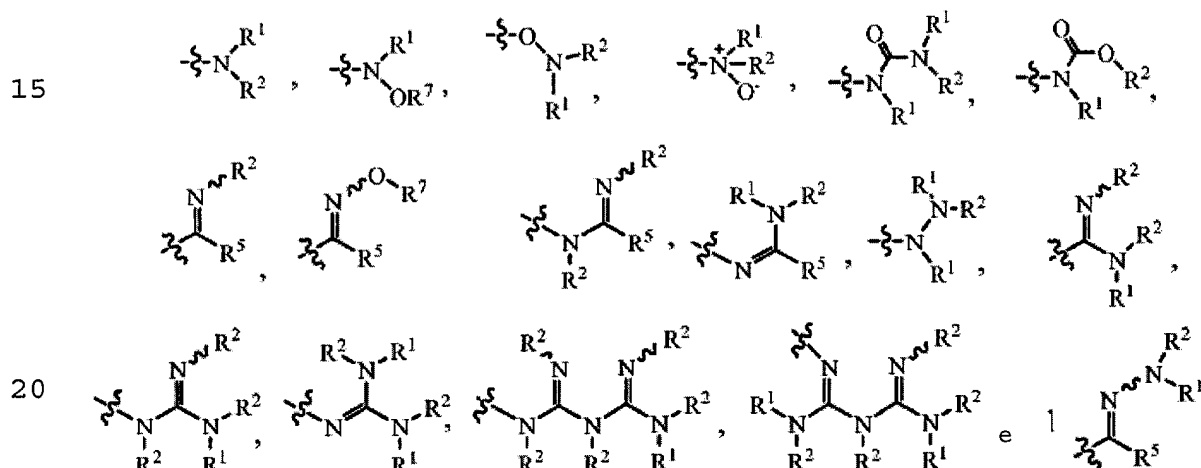
M é um átomo de metal;



compreende um ligante multidentado;

$\text{---}\text{~}\text{~}\text{~}(\text{Z})_m$ representa uma ou mais porções de ativação anexadas ao ligante multidentado, em que $\text{---}\text{~}\text{~}\text{~}$ é uma porção de ligante covalentemente ligada ao ligante, cada Z é um grupo funcional de ativação; e m é um número inteiro de 1 a 4 que representa o número de grupos Z presentes em uma porção de ligante individual.

Em algumas modalidades, grupos funcionais de ativação presos (Z) são porções neutras que contêm nitrogênio. Em certas modalidades, as porções neutras que contêm nitrogênio são selecionadas do grupo que consiste em:



ou uma combinação de dois ou mais destes,

em que:

25 cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo

30 policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático

de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que grupos R^1 e R^2 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos que contêm opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais;

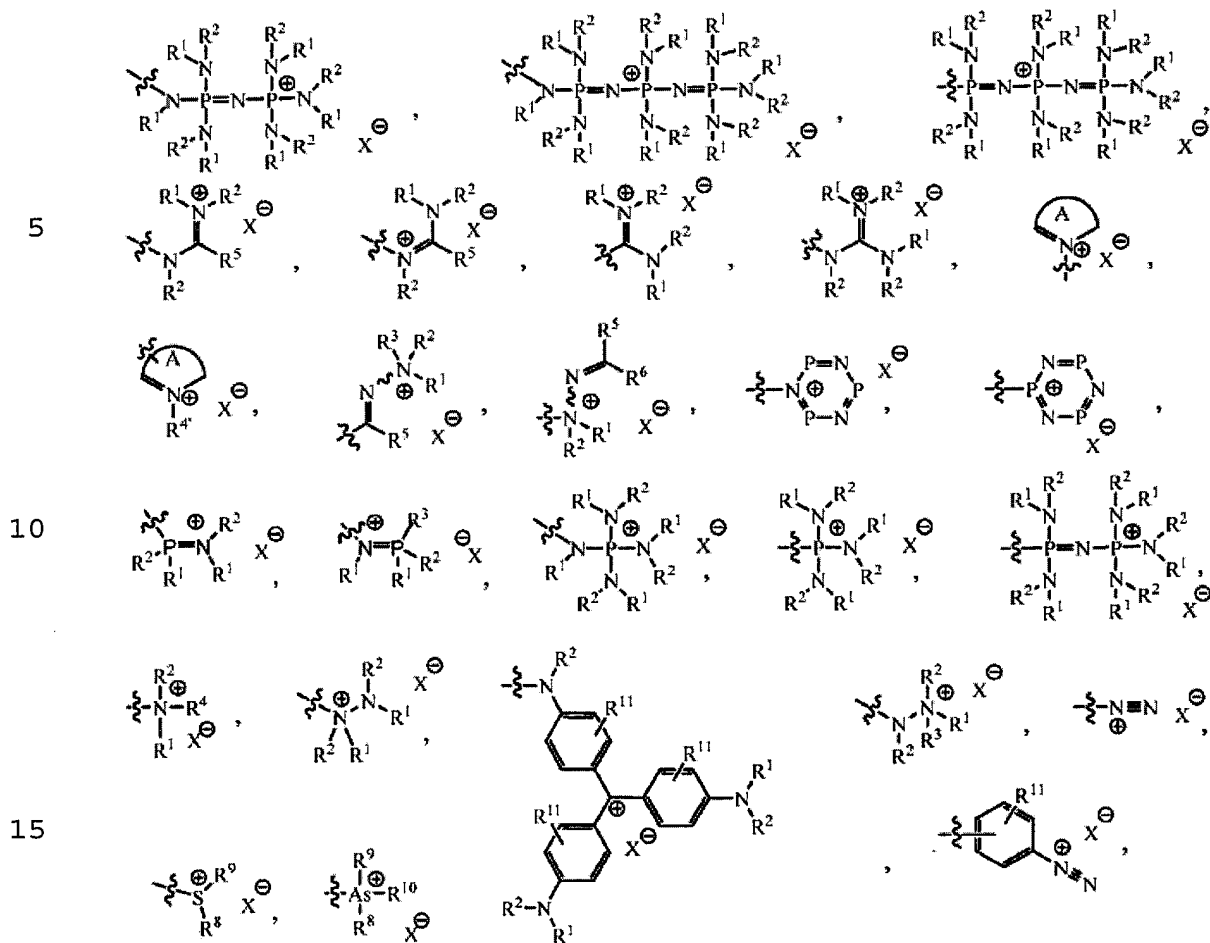
cada ocorrência de R^5 é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado policíclico de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril

bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que um grupo R^5 pode ser unido a um grupo R^1 ou R^2 para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos;

5 e

cada ocorrência de R^7 é independentemente hidrogênio, um grupo de proteção de hidroxil, ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} acil; C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; 10 um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de 15 nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que 20 tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

25 Em algumas modalidades, grupos funcionais de ativação presos (Z) são porções catiônicas. Em certas modalidades, porções catiônicas são selecionadas do grupo que consiste em:



ou uma combinação de dois ou mais destes,

em que:

- 20 cada ocorrência de R^1 , R^2 , e R^3 é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo
- 25 policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8
- 30 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente

selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que quaisquer dois ou mais grupos R^1 , R^2 e R^3 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos que contêm opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais;

R^4 é hidrogênio ou $-OR^7$;

$R^{4'}$ é hidrogênio, hidroxil ou C_{1-20} alifático opcionalmente substituído;

cada ocorrência de R^5 e R^6 é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros

que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que R^5 e R^6 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos contendo opcionalmente um ou mais heteroátomos, e um grupo R^5 ou R^6 pode ser unido com um grupo R^1 ou R^2 para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos;

cada ocorrência de R^7 é independentemente hidrogênio, um grupo de proteção de hidroxil, ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} acil; C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre;

cada ocorrência de R^8 , R^9 e R^{10} é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado

ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que quaisquer dois ou mais grupos R^8 , R^9 e R^{10} podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos;

cada ocorrência de R^{11} é independentemente selecionada do grupo que consiste em: halogênio, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SR}^Y$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^Y$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^Y$, $-\text{NR}^Y\text{C}(\text{O})\text{R}^Y$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^Y$, $-\text{CO}_2\text{R}^Y$, $-\text{NCO}$, $-\text{N}_3$, $-\text{OR}^7$, $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^Y)_2$, $-\text{N}(\text{R}^Y)_2$, $-\text{NR}^Y\text{C}(\text{O})\text{R}^Y$, $-\text{NR}^Y\text{C}(\text{O})\text{OR}^Y$; ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3

heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado policíclico de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que cada ocorrência de R^Y é independentemente - H, ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-6} alifático, heterocíclico de 3 a 7 membros, fenil e aril de 8 a 10 membros, e em que dois ou mais grupos R^{11} adjacentes podem ser unidos para formar um anel saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 5 a 12 membros opcionalmente substituído contendo 0 a 4 heteroátomos;

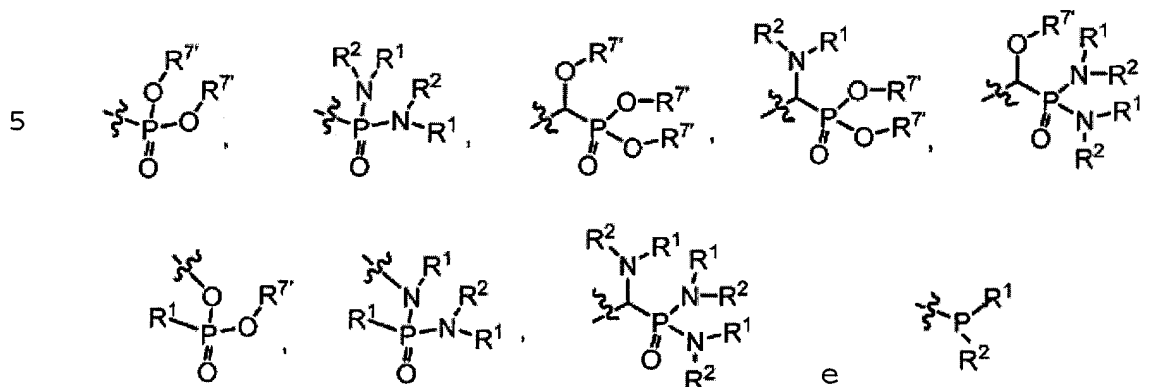
X^- é qualquer ânion, e

anel A é um grupo heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação (Z) é um grupo funcional que contém fósforo.

Em certas modalidades, um grupo funcional que contém fósforo é escolhido do grupo que consiste em: fosfinos ($-PR^Y_2$); fosfinos óxidos $-P(O)R^Y_2$; fosfinitos $P(OR^7)R^Y_2$; fosfonitos $P(OR^7)_2R^Y$; fosfitos $P(OR^7)_3$; fosfinatos $OP(OR^7)R^Y_2$; fosfonatos; $OP(OR^7)_2R^Y$; fosfatos $-OP(OR^7)_3$; sais de fosfônio ($[-PR^Y_3]^+$) em que o grupo funcional que contém fósforo pode ser ligado a um complexo de metal através de qualquer posição disponível (por exemplo, ligação direta por meio do átomo de fósforo, ou em alguns casos por meio de um átomo de oxigênio).

Em certas modalidades, um grupo funcional que contém fósforo é escolhido do grupo que consiste em:



ou uma combinação de dois ou mais destes;

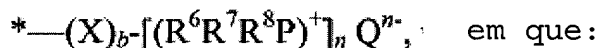
em que R^1 e R^2 são como acima definido; e

cada $R^{7'}$ é independentemente hidrogênio, um grupo de proteção de hidroxil, ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} acil; C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; e em que

dois grupos R^7 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um anel opcionalmente substituído que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos, e um grupo R^7 pode ser unido com um grupo R^1 ou R^2 a um anel opcionalmente substituído;

Em algumas modalidades, grupos funcionais que contêm fósforo incluem aqueles revelados em "The Chemistry of Organofosforus Compounds". Volume 4. *Ter- and Quinquevalent Phosphorus Acids and their Derivatives*. The Chemistry of Functional Group Series Editado por Frank R. Hartley (Cranfield University, Cranfield, U.K.). Wiley: New York. 1996. ISBN 0-471-95706-2, cuja totalidade é aqui incorporada por referência.

Em certas modalidades, um grupo funcional que contém fósforo tem a estrutura



X é -O-, -N= ou -NR^z-,

b é 1 ou 0,

cada um de R^6 , R^7 e R^8 é independentemente presente ou ausente e, se presente, é independentemente selecionado do grupo que consiste em C1-C20 alifático opcionalmente substituído, C₆-C₁₄ aril opcionalmente substituído, heterocíclico de 3 a 14 membros opcionalmente substituído, heteroaril de 5 a 14 membros opcionalmente substituído, halogênio, =O, -OR^z, =NR^z e N(R^z)₂, em que R^z é hidrogênio, ou um C1-C20 alifático opcionalmente substituído, aril de 6 a 14 membros opcionalmente substituído, heterocíclico de 3 a 14 membros opcionalmente substituído ou heteroaril de 5 a 14 membros opcionalmente substituído,

Q é qualquer ânion, e

n é um número inteiro entre 1 e 4.

Em algumas modalidades, a presente revelação engloba métodos para a copolimerização de epóxidos e dióxido de carbono, e tais métodos compreendem o contato de um ou mais epóxidos com um catalisador acima descrito na presença de dióxido de carbono.

Em algumas modalidades, a presente revelação engloba métodos para a formação de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e dióxido de carbono, tais métodos compreendendo o contato de um ou mais epóxidos com um catalisador acima descrito na presença de dióxido de carbono.

Em algumas modalidades, a presente revelação engloba métodos para a formação de poliéteres, tais métodos compreendendo o contato de um ou mais epóxidos com um catalisador acima descrito.

Definições

Definições de grupos funcionais específicos e termos químicos são descritos em maiores detalhes abaixo. Para os objetivos desta invenção, os elementos químicos são identificados de acordo com a Tabela Periódica dos Elementos, versão CAS, "Handbook of Chemistry and Physics", 75ª Ed., contra-capá, e os grupos funcionais específicos são geralmente definidos como ali descrito. Adicionalmente, princípios gerais de química orgânica, bem como porções funcionais específicas e reatividade, são descritas em "Organic Chemistry", Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March "March's Advanced Organic Chemistry", 5ª edição, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, "Comprehensive Organic Transformações", VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, "Some

Modern Methods of Organic Synthesis", 3ª Edição, Cambridge University Press, Cambridge, 1987; cujos conteúdos são aqui incorporados por referência.

Certos compostos da presente invenção podem compreender um ou mais centros assimétricos, e assim podem existir em várias formas estereoisoméricas, por exemplo, enantiômeros e/ou diastereômeros. Portanto, os compostos da invenção e composições destes podem estar na forma de um enantiômero, diastereômero ou isômero geométrico individual, ou podem estar na forma de uma mistura de estereoisômeros. Em certas modalidades, os compostos da invenção são compostos enantiopuros. Em certas modalidades, misturas de enantiômeros ou diastereômeros são fornecidas.

Além disso, certos compostos, como aqui descrito, podem ter uma ou mais ligações duplas que podem existir como um isômero Z ou E, a menos que indicado de outro modo. A invenção engloba adicionalmente os compostos como isômeros individuais substancialmente livres de outros isômeros e, alternativamente, como misturas de vários isômeros, por exemplo, misturas racêmicas de enantiômeros. Além dos compostos acima mencionados por si, esta invenção também engloba composições que compreendem um ou mais compostos.

Como aqui usado, o termo "isômeros" inclui qualquer e todos os isômeros geométricos e estereoisômeros. Por exemplo, "isômeros" incluem isômeros cis- e trans-, isômeros E- e Z-, enantiômeros R- e S-, diastereômeros, (D)-isômeros, (L)-isômeros, misturas racêmicas destes, e outras misturas destes, como dentro do escopo da invenção.

Por exemplo, um composto pode, em algumas modalidades, ser

fornecido substancialmente livre de um ou mais estereoisômeros correspondentes, e também pode ser referido como "estereoquimicamente enriquecido."

Quando um enantiômero particular é preferido, ele pode, em algumas modalidades, ser fornecido substancialmente livre do enantiômero oposto, e também pode ser referido como "oticamente enriquecido". "Oticamente enriquecido", como aqui usado, significa que o composto é feito de uma proporção significativamente maior de um enantiômero. Em certas modalidades, o composto é feito de pelo menos cerca de 90% por peso de um enantiômero. Em algumas modalidades, o composto é feito de pelo menos cerca de 95%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,7%, 99,8% ou 99,9% por peso de um enantiômero. Em algumas modalidades, o excesso enantiomérico dos compostos fornecidos é pelo menos cerca de 90%, 95%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,7%, 99,8% ou 99,9%. Em algumas modalidades, enantiômeros podem ser isolados de misturas racêmicas por qualquer método conhecido por aqueles habilitados na técnica, incluindo cromatografia líquida de alta pressão quiral (HPLC) e a formação e cristalização de sais quirais ou preparados por síntese assimétrica. Veja, por exemplo, Jacques, e cols., "Enantiomers, Racemates and Resolutions" (Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S.H., e cols., 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).

Os termos "halo" e "halogênio" como aqui usados

referem-se a um átomo selecionado de flúor (flúor, -F), cloro (cloro, -Cl), bromo (bromo, -Br) e iodo (iodo, -I).

O termo "alifático" ou "grupo alifático", como aqui usado, denota uma porção de hidrocarboneto que pode ser de cadeia linear (ou seja, não ramificada), ramificada ou cíclica (incluindo policíclica fundida, em ponte e espiro-fundida) e pode ser completamente saturada ou pode conter uma ou mais unidades de instauração, mas que não é aromática. A menos que especificado em contrário, grupos alifáticos contêm 1-30 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alifáticos contêm 1-12 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alifáticos contêm 1-8 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alifáticos contêm 1-6 átomos de carbono. Em algumas modalidades, grupos alifáticos contêm 1-5 átomos de carbono, em algumas modalidades, grupos alifáticos contêm 1-4 átomos de carbono, ainda em outras modalidades, grupos alifáticos contêm 1-3 átomos de carbono, e ainda em outras modalidades, grupos alifáticos contêm 1-2 átomos de carbono. Grupos alifáticos adequados incluem, sem limitação, grupos alquil, alquenil e alquinil lineares ou ramificados, e híbridos destes como (cicloalquil)alquil, (cicloalquenil)alquil ou (cicloalquil)alquenil. Em certas modalidades, o termo grupo alifático engloba grupos alifáticos em que um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos com um átomo de halogênio. Em certas modalidades, o termo grupo alifático engloba grupos alifáticos clorinados ou fluorinados incluindo compostos perfluorinados.

O termo "epóxido", como aqui usado, refere-se a um oxirano

substituído ou não substituído. Tais oxiranos substituídos incluem oxiranos monossustituídos, oxiranos dissustituídos, oxiranos trissustituídos e oxiranos tetrassustituídos. Tais epóxidos também podem ser
5 opcionalmente substituídos como aqui definido. Em certas modalidades, epóxidos compreendem uma porção de oxirano único. Em certas modalidades, epóxidos compreendem duas ou mais porções de oxirano.

O termo "polímero", como aqui usado, refere-se a uma
10 molécula de massa molecular relativa alta, cuja estrutura compreende a repetição múltipla de unidades derivadas, realmente ou conceitualmente, de moléculas de massa molecular relativa baixa. Em certas modalidades, um polímero compreende apenas uma espécie de monômero (por
15 exemplo, óxido de polietileno). Em certas modalidades, um polímero da presente invenção é um copolímero, terpolímero, heteropolímero, copolímero em bloco, ou heteropolímero estreitado de um ou mais epóxidos.

O termo "insaturado", como aqui usado, significa que
20 uma porção tem uma ou mais ligações duplas ou triplas.

Os termos "cicloalifático", "carbociclo", ou "carbocíclico", usado isoladamente ou como parte de uma porção maior, refere-se a um sistema de anel saturado ou parcialmente insaturado, cíclico, alifático, monocíclico,
25 bicíclico, ou policíclico, como aqui descrito, que tem de 3 a 12 membros, em que o sistema de anel alifático é opcionalmente substituído como acima definido e aqui descrito. Grupos cicloalifáticos incluem, sem limitação, ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil, ciclopentenil,
30 ciclohexil, ciclohexenil, cicloheptil, cicloheptenil,

ciclooctil, ciclooctenil, e ciclooctadienil. Em algumas modalidades, o cicloalquil tem 3-6 carbonos. Os termos "cicloalifático", "carbociclo" ou "carbocíclico" também incluem anéis alifáticos que são fundidos a um ou mais
5 anéis aromáticos ou não aromáticos, como decahidronaftil ou tetrahidronaftil, em que o radical ou ponto de anexação é no anel alifático. Em algumas modalidades, um grupo carbocíclico é bicíclico. Em algumas modalidades, um grupo carbocíclico é tricíclico. Em algumas modalidades, um grupo
10 carbocíclico é policíclico.

O termo "alquil," como aqui usado, refere-se a radicais de hidrocarboneto de cadeia linear ou ramificada saturados derivados por remoção de um átomo de hidrogênio único de uma porção alifática. A menos que especificado em
15 contrário, grupos alquil contêm 1-12 átomos de carbono. Em certas modalidades, os grupos alquil contêm 1-8 átomos de carbono. Em certas modalidades, os grupos alquil contêm 1-6 átomos de carbono. Em algumas modalidades, os grupos alquil contêm 1-5 átomos de carbono, em algumas modalidades, os
20 grupos alquil contêm 1-4 átomos de carbono, ainda em outra modalidades os grupos alquil contêm 1-3 átomos de carbono, e ainda em outras modalidades os grupos alquil contêm 1-2 átomos de carbono. Exemplos de radicais alquil incluem, sem limitação, metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, iso-
25 butil, sec-butil, sec-pentil, iso-pentil, tert-butil, n-pentil, neopentil, n-hexil, sec-hexil, n-heptil, n-octil, n-decil, n-undecil, dodecil, e outros.

O termo "alquenil," como aqui usado, denota um grupo monovalente derivado pela remoção de um átomo de hidrogênio
30 único a partir de uma porção alifática de cadeia a linear

ou ramificada que tem pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. A menos que especificados de outro modo, os grupos alquênil contêm 2-12 átomos de carbono. Em certas modalidades, os grupos alquênil contêm 2-8 átomos de carbono. Em certas modalidades, os grupos alquênil contêm 2-6 átomos de carbono. Em algumas modalidades, os grupos alquênil contêm 2-5 átomos de carbono, em algumas modalidades, os grupos alquênil contêm 2-4 átomos de carbono, ainda em outras modalidades os grupos alquênil contêm 2-3 átomos de carbono, e ainda em outras modalidades os grupos alquênil contêm 2 átomos de carbonos. Os grupos alquênil incluem, por exemplo, etenil, propenil, alil, 1,3-butadienil, butenil, 1-metil-2-buten-1-il, alil, 1,3-butadienil, alenil, e outros.

O termo "alquinil", como aqui usado, refere-se a um grupo monovalente derivado pela remoção de um átomo de hidrogênio único de uma porção alifática de cadeia linear ou ramificada que tem pelo menos uma ligação tripla carbono-carbono. A menos que especificado em contrário, os grupos alquinil contêm 2-12 átomos de carbono. Em certas modalidades, os grupos alquinil contêm 2-8 átomos de carbono. Em certas modalidades, os grupos alquinil contêm 2-6 átomos de carbono. Em algumas modalidades, os grupos alquinil contêm 2-5 átomos de carbono, em algumas modalidades, os grupos alquinil contêm 2-4 átomos de carbono, ainda em outras modalidades os grupos alquinil contêm 2-3 átomos de carbono, e ainda em outras modalidades os grupos alquinil contêm 2 átomos de carbono. Grupos alquinil representativos incluem, sem limitação, etinil, 2-propinil (propargil), 1-propinil, e outros.

Os termos "carbociclo" e "anel carbocíclico" como aqui usados, referem-se a porções monocíclicas e policíclicas em que os anéis contêm apenas átomos de carbono. A menos que especificado de outro modo, os carbociclos podem ser saturados, parcialmente insaturados ou aromáticos, e contêm 3 a 20 átomos de carbono. Carbociclos representativos incluem ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, biciclo[2,2,1]heptano, norborneno, fenil, ciclohexeno, naftaleno, e espiro[4.5]decano, entre outros.

O termo "aril" usado isoladamente ou como parte de uma porção maior como em "aralquil", "aralcoxi", ou "ariloxialquil", refere-se a sistemas de anel monocíclico e policíclico que têm um total de seis a 20 membros de anel, em que pelo menos um anel no sistema é aromático e em que cada anel no sistema contém três a doze membros de anel. O termo "aril" pode ser usado de modo intercambiável com o termo "anel aril". Em certas modalidades da presente invenção, "aril" refere-se a um sistema de anel aromático que inclui, sem limitação, fenil, bifenil, naftil, anthracil e outros, que podem ter um ou mais substituintes. Também está incluído dentro do escopo do termo "aril", como aqui usado, um grupo em que um anel aromático é fundido a um ou mais anéis adicionais, como benzofuranil, indanil, ftalimidil, naftimidil, fenantriidinil, ou tetrahidronaftil, e outros.

O termo "heteroalifático," como aqui usado, refere-se a grupos alifáticos em que um ou mais átomos de carbono são independentemente substituídos por um ou mais átomos selecionados do grupo que consiste em oxigênio, enxofre, nitrogênio, fosforo ou boro. Em certas modalidades, um a

seis átomos de carbono são independentemente substituídos por um ou mais de oxigênio, enxofre, nitrogênio, ou fósforo. Grupos heteroalifáticos podem ser substituídos ou não substituídos, ramificados ou não ramificados, cíclicos ou acíclicos, e incluem grupos saturados, insaturados ou parcialmente insaturados.

Os termos "heteroaril" e "heteroar-", usados isoladamente ou como parte de uma porção maior, por exemplo, "heteroaralquil" ou "heteroaralcoxi", referem-se a grupos que têm 5 a 14 átomos de anel, preferivelmente 5, 6 ou 9 átomos de anel; que têm 6, 10 ou 14 π elétrons partilhados em um arranjo cíclico; e que têm, além dos átomos de carbono, de um a cinco heteroátomos. O termo "heteroátomo" refere-se a nitrogênio, oxigênio ou enxofre, e inclui qualquer forma oxidada de nitrogênio ou enxofre, e qualquer forma quaternizada de um nitrogênio básico. Grupos heteroaril incluem, sem limitação, tienil, furanil, pirrolil, imidazolil, pirazolil, triazolil, tetrazolil, oxazolil, isoxazolil, oxadiazolil, tiazolil, isotiazolil, tiadiazolil, piridil, piridazinil, pirimidinil, pirazinil, indolizinil, purinil, naftiridinil, benzofuranil e pteridinil. Os termos "heteroaril" e "heteroar-", como aqui usados, também incluem grupos em que um anel heteroaromático é fundido a um ou mais anéis aril, cicloalifático ou heterociclil, em que o radical ou ponto de anexação é no anel heteroaromático. Exemplos não limitantes incluem indolil, isoindolil, benzotienil, benzofuranil, dibenzofuranil, indazolil, benzimidazolil, benzotiazolil, quinolil, isoquinolil, cinolinil, ftalazinil, quinazolinil, quinoxalinil, 4H-quinolizinil, carbazolil,

acridinil, fenazinil, fenotiazinil, fenoxazinil, tetrahydroquinolinil, tetrahydroisoquinolinil e pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Um grupo heteroaril pode ser mono- ou policíclico. O termo "heteroaril" pode ser usado de modo
5 intercambiável com os termos "anel heteroaril", "grupo heteroaril" ou "heteroaromático", e qualquer desses termos inclui anéis que são opcionalmente substituídos. O termo "heteroaralquil" refere-se a um grupo alquil substituído por um heteroaril, em que as porções alquil e heteroaril
10 são independentemente opcionalmente substituídas.

Como aqui usado, os termos "heterociclo", "heterociclil", "radical heterocíclico" e "anel heterocíclico" são usados de modo intercambiável e se referem a uma porção de 5 a 7 membros monocíclica ou 7-14
15 membros heterocíclica que é saturada, parcialmente insaturada ou aromática e que tem, além de átomos de carbono, um ou mais, preferivelmente um a quatro, heteroátomos, como acima definido. Quando usado em referência a um átomo de anel de um heterociclo, o termo
20 "nitrogênio" inclui um nitrogênio substituído. Como um exemplo, em um anel saturado ou parcialmente insaturado que tem 0-3 heteroátomos selecionados de oxigênio, enxofre ou nitrogênio, o nitrogênio pode ser N (como em 3,4-dihidro-2H-pirrolil), NH (como em pirrolidinil) ou ⁺NR (como em
25 pirrolidinil N-substituído).

Um anel heterocíclico pode ser anexado a seu grupo pendente em qualquer heteroátomo ou átomo de carbono que resulte em uma estrutura estável e qualquer um dos átomos de anel pode ser opcionalmente substituído. Exemplos de
30 tais radicais heterocíclicos saturados ou parcialmente

insaturados incluem, sem limitação, tetrahydrofuranil, tetrahydrothienil, pirrolidinil, pirrolidonil, piperidinil, pirrolinil, tetrahydroquinolinil, tetrahydroisoquinolinil, decahydroquinolinil, oxazolidinil, piperazinil, dioxanil, dioxolanil, diazepinil, oxazepinil, tiazepinil, morfolinil e quinuclidinil. Os termos "heterociclo", "heterociclil", "anel heterociclil", "grupo heterocíclico", "porção heterocíclica" e "radical heterocíclico" são usados de modo intercambiável nesta especificação, e também incluem grupos em que um anel heterociclil é fundido a um ou mais anéis aril, heteroaril ou cicloalifático, como indolinil, 3H-indolil, cromanil, fenantridinil ou tetrahydroquinolinil, em que o radical ou ponto de anexação é no anel heterociclil. Um grupo heterociclil pode ser mono- ou bicíclico. O termo "heterociclilalquil" refere-se a um grupo alquil substituído por um heterociclil, em que as porções alquil e heterociclil são independentemente opcionalmente substituídas.

O termo "acil" como aqui usado refere-se a um grupo que tem uma fórmula $-C(O)R$ em que R é hidrogênio ou um grupo aril, ou heterocíclico alifático opcionalmente substituído.

Como aqui usado, o termo "parcialmente insaturado" refere-se a uma porção de anel que inclui pelo menos uma ligação dupla ou tripla. O termo "parcialmente insaturado" deve englobar anéis que têm múltiplos sítios de insaturação, mas não deve incluir porções aril ou heteroaril, como aqui definido.

Uma pessoa de habilidade comum na técnica perceberá que os métodos sintéticos, como aqui descritos, utilizam

uma variedade de grupos de proteção. Pelo termo "grupo de proteção" como aqui usado, entende-se que uma porção funcional particular, por exemplo, O, S ou N, é mascarada ou bloqueada, permitindo, se desejado, que seja realizada uma reação seletivamente em outro local reativo em um composto multifuncional. Em modalidades preferidas, um grupo de proteção reage seletivamente em bom rendimento para gerar um substrato protegido que é estável para as reações projetadas; o grupo de proteção é preferivelmente seletivamente removível por reagentes preferivelmente não tóxicos prontamente disponíveis que não atacam os outros grupos funcionais; o grupo de proteção forma um derivado separável (mais preferivelmente sem a geração de novos centros estereogênicos); e o grupo de proteção terá preferivelmente um mínimo de funcionalidade adicional para evitar sítios adicionais de reação. Como aqui detalhado, grupos de proteção de oxigênio, enxofre, nitrogênio e carbono podem ser utilizados. Como um exemplo não limitante, grupos de proteção de hidroxil incluem metil, metoxilmetil (MOM), metiltiometil (MTM), t-butiltiometil, (fenildimetilsilil)metoximetil (SMOM), benziloximetil (BOM), p-metoxibenziloximetil (PMBM), (4-metoxifenoxi)metil (p-AOM), guaiacolmetil (GUM), t-butoximetil, 4-penteniloximetil (POM), siloximetil, 2-metoxietoximetil (MEM), 2,2,2-tricloroetoximetil, bis(2-cloroetoxi)metil, 2-(trimetilsilil)etoximetil (SEMOR), tetrahidropiranil (THP), 3-bromotetrahidropiranil, tetrahidrotiopiranil, 1-metoxiciclohexil, 4-metoxitetrahidropiranil (MTHP), 4-metoxitetrahidrotiopiranil, 4-metoxitetrahidrotiopiranil S,S-dióxido, 1-[(2-cloro-4-metil)fenil]-4-metoxipiperidin-

4-il (CTMP), 1,4-dioxan-2-il, tetrahidrofuranil,
 tetrahidrotiofuranil, 2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahidro-7,8,8-
 trimetil-4,7-metanobenzofuran-2-il, 1-etoxietil, 1-(2-
 cloroetoxi)etil, 1-metil-1-metoxietil, 1-metil-1-
 5 benziloxietil, 1-metil-1-benziloxi-2-fluoretal, 2,2,2-
 tricloroetil, 2-trimetilsililetil, 2-(fenilselenil)etil, t-
 butil, alil, p-clorofenil, p-metoxifenil, 2,4-
 dinitrofenil, benzil, p-metoxibenzil, 3,4-dimetoxibenzil,
 o-nitrobenzil, p-nitrobenzil, p-halobenzil, 2,6-
 10 diclorobenzil, p-cianobenzil, p-fenilbenzil, 2-picolil, 4-
 picolil, 3-metil-2-picolil-N-óxido, difenilmetil, p,p'-
 dinitrobenzidril, 5-dibenzosuberil, trifenilmetil, α-
 naftildifenilmetil, p-metoxifenildifenilmetil, di(p-
 metoxifenil)fenilmetil, tri(p-metoxifenil)metil, 4-(4'-
 15 bromofenaciloxifenil)difenilmetil, 4,4',4"-tris(4,5-
 dicloroftalimidofenil)metil, 4,4',4"-
 tris(levulinoloxifenil)metil, 4,4',4"-tris
 (benzoioloxifenil)metil, 3-(imidazol-1-il)bis(4',4"-
 dimetoxifenil)metil, 1,1-bis(4-metoxifenil)-1'-
 20 pirenilmetil, 9-antril, 9-(9-fenil)xantenil, 9-(9-fenil-10-
 oxo)antril, 1,3-benzoditiolan-2-il, benzisotiazolil S,S-
 dióxido, trimetilsilil (TMS), trietilsilil (TES),
 triisopropilsilil (TIPS), dimetilisopropilsilil (IPDMS),
 dietilisopropilsilil (DEIPS), dimetilhexilsilil, t-
 25 butildimetilsilil (TBDMS), t-butildifenilsilil (TBDPS),
 tribenzilsilil, tri-p-xililsilil, trifenilsilil,
 difenilmetilsilil (DPMS), t-butilmetoxifenilsilil (TBMPS),
 formato, benzoilformato, acetato, cloroacetato,
 dicloroacetato, tricloroacetato, trifluoracetato,
 30 metoxiacetato, trifenilmetoxiacetato, fenoxiacetato, p-

clorofenoxiacetato, 3-fenilpropionato, 4-oxopentanoato
 (levulinato), 4,4-(etilenoditio)pentanoato
 (levulinoilditioacetal), pivaloato, adamantato, crotonato,
 4-metoxicrotonato, benzoato, p-fenilbenzoato, 2,4,6-
 5 trimetilbenzoato (mesitoato), alquil metil carbonato, 9-
 fluorenilmetil carbonato (Fmoc), alquil etil carbonato,
 alquil 2,2,2-tricloroetil carbonato (Troc), 2-
 (trimetilsilil)etil carbonato (TMSEC), 2-(fenilsulfonil)
 etil carbonato (Psec), 2-(trifenilfosfônio) etil carbonato
 10 (Peoc), alquil isobutil carbonato, alquil vinil carbonato
 alquil alil carbonato, alquil p-nitrofenil carbonato,
 alquil benzil carbonato, alquil p-metoxibenzil carbonato,
 alquil 3,4-dimetoxibenzil carbonato, alquil o-nitrobenzil
 carbonato, alquil p-nitrobenzil carbonato, alquil S-benzil
 15 tiocarbonato, 4-etoxi-1-naftil carbonato, metil
 ditiocarbonato, 2-iodobenzoato, 4-azidobutirato, 4-nitro-4-
 metilpentanoato, o-(dibromometil)benzoato, 2-
 formilbenzenossulfonato, 2-(metiltiometoxi)etil, 4-
 (metiltiometoxi)butirato, 2-(metiltiometoximetil)benzoato,
 20 2,6-dicloro-4-metilfenoxiacetato, 2,6-dicloro-4-(1,1,3,3-
 tetrametilbutil)fenoxiacetato, 2,4-bis(1,1-dimetilpropil)
 fenoxiacetato, clorodifenilacetato, isobutirato,
 monosuccinato, (E)-2-metil-2-butenato, o-
 (metoxicarbonil)benzoato, α -naftoato, nitrato, alquil
 25 N,N,N',N'-tetrametilfosforodiamidato, alquil N-
 fenilcarbamato, borato, dimetilfosfinotioil, alquil 2,4-
 dinitrofenilsulfenato, sulfato, metanossulfonato
 (mesilato), benzilsulfonato e tosilato (Ts). Para proteção
 de 1,2- ou 1,3-dióis, os grupos de proteção incluem
 30 metileno acetal, etilideno acetal, 1-t-butiletideno

cetal, 1-feniletilideno cetal, (4-metoxifenil)etilideno
 acetal, 2,2,2-tricloroetilideno acetal, acetona,
 ciclopentilideno cetal, ciclohexilideno cetal,
 cicloheptylideno cetal, benzilideno acetal, p-
 5 metoxibenzilideno acetal, 2,4-dimetoxibenzilideno cetal,
 3,4-dimetoxibenzilideno acetal, 2-nitrobenzilideno acetal,
 metoximetileno acetal, etoximetileno acetal,
 dimetoximetileno orto éster, 1-metoxietilideno orto éster,
 1-etoxietilidina orto éster, 1,2-dimetoxietilideno orto
 10 éster, α -metoxibenzilideno orto éster, derivado de 1-(N,N-
 dimetilamino)etilideno, derivado de α -(N,N'-
 dimetilamino)benzilideno, 2-oxaciclopentilideno orto éster,
 grupo di-t-butilsilileno (DTBS), derivado de 1,3-(1,1,3,3-
 tetraisopropildisiloxanilideno) (TIPDS), derivado de tetra-
 15 t-butoxidissiloxane-1,3-5 diilideno (TBDS), carbonatos
 cíclicos, boronatos cíclicos, etil boronato e fenil
 boronato. Grupos de proteção de amino incluem metil
 carbamato, etil carbamato, 9-fluorenilmetil carbamato
 (Fmoc), 9-(2-sulfo)fluorenilmetil carbamato, 9-(2,7-
 20 dibromo)fluorenilmetil carbamato, 2,7-di-t-butil-[9-
 (10,10-dioxo-10,10,10-tetrahidrotioxantil)]metil
 carbamato (DBD-Tmoc), 4-metoxifenacil carbamato (Fenoc),
 2,2,2-tricloroetil carbamato (Troc), 2-trimetilsililetil
 carbamato (Teoc), 2-feniletil carbamato (hZ), 1-(1-
 25 adamantil)-1-metiletil carbamato (Adpoc), 1,1-dimetil-2-
 haloetil carbamato, 1,1-dimetil-2,2-dibromoetil carbamato
 (DB-t-BOC), 1,1-dimetil-2,2,2-tricloroetil carbamato
 (TCBOC), 1-metil-1-(4-bifenilil)etil carbamato (Bpoc), 1-
 (3,5-di-t-butilfenil)-1-metiletil carbamato (t-Bumeoc), 2-
 30 (2'- e 4'-piridil)etil carbamato (Pyoc), 2-(N,N-

diciclohexilcarboxamido)etil carbamato, t-butil carbamato
 (BOC), 1-adamantil carbamato (Adoc), vinil carbamato (Voc),
 alil carbamato (Alloc), 1-isopropilalil carbamato (Ipaoc),
 cinamil carbamato (Coc), 4-nitrocinaamil carbamato (Noc), 8-
 5 quinolil carbamato, N-hidroxipiperidinil carbamato,
 alquilditio carbamato, benzil carbamato (Cbz), p-
 metoxibenzil carbamato (Moz), p-nitobenzil carbamato, p-
 bromobenzil carbamato, p-clorobenzil carbamato, 2,4-
 diclorobenzil carbamato, 4-metilsulfinilbenzil carbamato
 10 (Msz), 9-antrilmetil carbamato, difenilmetil carbamato, 2-
 metiltioetil carbamato, 2-metilsulfoniletil carbamato, 2-
 (p-toluenossulfonil)etil carbamato, [2-(1,3-ditianil)]metil
 carbamato (Dmoc), 4-metiltiofenil carbamato (Mtpc), 2,4-
 dimetiltiofenil carbamato (Bmpc), 2-fosfonioetil carbamato
 15 (Peoc), 2-trifenilfosfonioisopropil carbamato (Ppoc), 1,1-
 dimetil-2-cianoetil carbamato, m-cloro-p-aciloxibenzil
 carbamato, p-(dihidroxiboril)benzil carbamato, 5-
 benzisoxazolilmetil carbamato, 2-(trifluormetil)-6-
 cromonilmetil carbamato (Tcroc), m-nitrofenil carbamato,
 20 3,5-dimetoxibenzil carbamato, o-nitrobenzil carbamato, 3,4-
 dimetoxi-6-nitrobenzil carbamato, fenil(o-nitrofenil)metil
 carbamato, derivado de fenotiazinil-(10)-carbonil, derivado
 de N'-p-toluenossulfonilaminocarbonil, derivado de N'-
 fenilaminotiocarbonil, t-amil carbamato, S-benzil
 25 tiocarbamato, p-cianobenzil carbamato, ciclobutil
 carbamato, ciclohexil carbamato, ciclopentil carbamato,
 ciclopropilmetil carbamato, p-deciloxibenzil carbamato,
 2,2-dimetoxicarbonilvinil carbamato, o-(N,N-
 dimetilcarboxamido)benzil carbamato, 1,1-dimetil-3-(N,N-
 30 dimetilcarboxamido)propil carbamato, 1,1-dimetilpropinil

carbamato, di(2-piridil)metil carbamato, 2-furanilmetil
 carbamato, 2-iodoetil carbamato, isoborinil carbamato,
 isobutil carbamato, isonicotinil carbamato, p-(p'-
 metoxifenilazo)benzil carbamato, 1-metilciclobutil
 5 carbamato, 1-metilciclohexil carbamato, 1-metil-1-
 ciclopropilmetil carbamato, 1-metil-1-(3,5-
 dimetoxifenil)etil carbamato, 1-metil-1-(p-
 fenilazofenil)etil carbamato, 1-metil-1-fenilet
 carbamato, 1-metil-1-(4-piridil)etil carbamato, fenil
 10 carbamato, p-(fenilazo)benzil carbamato, 2,4,6-tri-t-
 butilfenil carbamato, 4-(trimetilammonium)benzil carbamato,
 2,4,6-trimetilbenzil carbamato, formamida, acetamida,
 cloroacetamida, tricloroacetamida, trifluoroacetamida,
 fenilacetamida, 3-fenilpropanamida, picolinamida, 3-
 15 piridilcarboxamida, derivado de N-benzoilfenilalanil,
 benzamida, p-fenilbenzamida, o-nitrofenilacetamida, o-
 nitrofenoxiacetamida, acetoacetamida, (N'-
 ditiobenziloxicarbonilamino)acetamida, 3-(p-
 hidroxifenil)propanamida, 3-(o-nitrofenil)propanamida, 2-
 20 metil-2-(o-nitrofenoxi)propanamida, 2-metil-2-(o-
 fenilazofenoxi)propanamida, 4-clorobutanamida, 3-metil-3-
 nitrobutanamida, o-nitrocinnamida, derivado de N-
 acetilmetionina, o-nitrobenzamida, o-
 (benzoiloximetil)benzamida, 4,5-difenil-3-oxazolin-2-ona,
 25 N-ftalimida, N-ditiassuccinimida (Dts), N-2,3-
 difenilmaleimida, N-2,5-dimetilpirrol, aduto de N-1,1,4,4-
 tetrametildisililazaciclo (STABASE), 1,3-dimetil-1,3,5-
 triazaciclohexan-2-ona 5-substituída, 1,3-dibenzil-1,3,5-
 triazaciclohexan-2-ona 5-substituída, 3,5-dinitro-4-
 30 piridona 1-substituída, N-metilamina, N-alilamina, N[2-

(trimetilsilil)etoxil]metilamina (SEM), N-3-acetoxipropilamina, N-(1-isopropil-4-nitro-2-oxo-3-pirolin-3-il)amina, sais de amônio quaternário, N-benzilamina, N-di(4-metoxifenil)metilamina, N-5-dibenzosuberilamina, N-trifenilmetilamina (Tr), N-[(4-metoxifenil)difenilmetil]amina (MMTr), N-9-fenilfluorenilamina (PhF), N-2,7-dicloro-9-fluorenilmetilenoamina, N-ferrocenilmetilamino (Fcm), N-2-picolilamino N'-óxido, N-1,1-dimetiltiometilenoamina, N-benzilidenoamina, N-p-metoxibenzilidenoamina, N-difenilmetilenoamina, N-[(2-piridil)mesitil]metilenoamina, N-(N',N'-dimetilaminometileno)amina, N,N'-isopropilidenodiamina, N-p-nitrobenzilidenoamina, N-salicilidenoamina, N-5-clorosalicilidenoamina, N-(5-cloro-2-hidroxifenil)fenilmetilenoamina, N-ciclohexilidenoamina, N-(5,5-dimetil-3-oxo-1-ciclohexenil)amina, derivado de N-borano, derivado de ácido N-difenilborínico, N-[fenil(pentacarbonilcromo- ou tungstênio)carbonil]amina, N-cobre quelato, N-zinco quelato, N-nitroamina, N-nitrosoamina, amina N-óxido, difenilfosfinamida (Dpp), dimetiltiofosfinamida (Mpt), difeniltiofosfinamida (Ppt), dialquil fosforamidatos, dibenzil fosforamidato, difenil fosforamidato, benzenossulfenamida, o-nitrobenzenossulfenamida (Nps), 2,4-dinitrobenzenossulfenamida, pentaclorobenzenossulfenamida, 2-nitro-4-metoxibenzenossulfenamida, trifenilmetilssulfenamida, 3-nitropiridinassulfenamida (Npys), p-toluenossulfonamida (Ts), benzenossulfonamida, 2,3,6,-trimetil-4-metoxibenzenossulfonamida (Mtr), 2,4,6-trimetoxibenzenossulfonamida (Mtb), 2,6-dimetil-4-metoxibenzenossulfonamida (Pme), 2,3,5,6-tetrametil-4-

metoxibenzenossulfonamida (Mte), 4-
 metoxibenzenossulfonamida (Mbs), 2,4,6-
 trimetilbenzenossulfonamida (Mts), 2,6-dimetoxi-4-
 metilbenzenossulfonamida (iMds), 2,2,5,7,8-
 5 pentametilcroman-6-sulfonamida (Pmc), metanossulfonamida
 (Ms), β -trimetilsililetanossulfonamida (SES), 9-
 antracenossulfonamida, 4-(4',8'-dimetoxinaftilmetil)
 benzenossulfonamida (DNMBS), benzilsulfonamida,
 trifluormetilsulfonamida e fenacilsulfonamida.

10 Grupos de proteção de exemplo são aqui detalhados; no
 entanto, deve-se perceber que a presente invenção não deve
 ser limitada a esses grupos de proteção; ao contrário, uma
 variedade de grupos de proteção equivalentes adicionais
 pode ser prontamente identificada com o uso dos critérios
 15 acima e utilizada no método da presente invenção.
 Adicionalmente, vários grupos de proteção são descritos em
Protecting Groups in Organic Synthesis, T. W. Greene and P.
 G. M. Wuts, 3ª edição, John Wiley & Sons, 1999, cuja
 totalidade é aqui incorporada por referência.

20 Quando os substituintes são aqui descritos, o termo
 "radical" ou "radical opcionalmente substituído" é algumas
 vezes usado. Nesse contexto, "radical" significa uma porção
 ou grupo funcional que tem uma posição disponível para
 anexação à estrutura em que o substituinte é ligado. Em
 25 geral, o ponto de anexação deve portar um átomo de
 hidrogênio se o substituinte for uma molécula neutra
 independente em vez de um substituinte. Os termos "radical"
 ou "radical opcionalmente-substituído" nesse contexto são
 assim intercambiáveis com "grupo" ou "grupo opcionalmente-
 30 substituído".

Como aqui descrito, os compostos da invenção podem conter porções "opcionalmente substituídas". Em geral, o termo "substituído", seja precedido pelo termo "opcionalmente" ou não, significa que um ou mais 5 hidrogênios da porção designada são substituídos com um substituinte adequado. A menos que indicado de outro modo, um "grupo opcionalmente substituído" ou "radical opcionalmente substituído" pode ter um substituinte adequado em cada posição substituível do grupo, e quando 10 mais de uma posição em qualquer estrutura dada pode ser substituída com mais de um substituinte selecionado de um grupo especificado, o substituinte pode ser o mesmo ou diferente em cada posição. Combinações de substituintes previstas por esta invenção são preferivelmente aquelas que 15 resultam na formação de compostos estáveis ou quimicamente possíveis. O termo "estável", como aqui usado, refere-se a compostos que não são substancialmente alterados quando submetidos a condições para permitir sua produção, detecção, e, em certas modalidades, sua recuperação, 20 purificação, e uso para um ou mais dos objetivos aqui revelados.

Em algumas estruturas químicas nesta especificação, os substituintes são mostrados anexados a uma ligação que possui uma ligação em um anel da molécula mostrada. Essa 25 convenção indica que um ou mais dos substituintes podem ser anexados ao anel em qualquer posição disponível (comumente no lugar de um átomo de hidrogênio da estrutura parente). Em casos em que um átomo de um anel assim substituído tem duas posições substituíveis, dois grupos podem estar 30 presentes no mesmo átomo de anel. A menos que indicado de

outro modo, quando mais de um substituinte é presente, cada um é definido independentemente dos outros, e cada um pode ter uma estrutura diferente. Em casos em que o substituinte mostrado cruzando uma ligação do anel é -R, este tem o mesmo significado como se o anel fosse dito como sendo "opcionalmente substituído" como descrito no parágrafo anterior.

Substituintes monovalentes adequados em um átomo de carbono substituível de um grupo "opcionalmente substituído" são independentemente halogênio; $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$; $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}Ph$, que pode ser substituído com R° ; $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$, que pode ser substituído com R° ; $-CH=CHPh$, que pode ser substituído com R° ; $-NO_2$; $-CN$; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$; $-C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$; $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; $-SC(S)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$; $-C(S)NR^\circ_2$; $-C(S)SR^\circ$; $-SC(S)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$; $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(O)C(O)R^\circ$; $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$; $-C(NOR^\circ)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^\circ$; $-S(O)_2NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$; $-N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(NH)NR^\circ_2$; $-P(O)_2R^\circ$; $-P(O)R^\circ_2$; $-OP(O)R^\circ_2$; $-OP(O)(OR^\circ)_2$; SiR°_3 ; $-(C_{1-4}$ alquilenos linear ou ramificados) $O-N(R^\circ)_2$; ou $-(C_{1-4}$ alquilenos linear ou ramificados) $C(O)O-N(R^\circ)_2$, em que cada R° pode ser substituído como abaixo definido e é independentemente hidrogênio, C_{1-8} alifático, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, ou um anel

saturado, parcialmente insaturado, ou aril de 5 a 6 membros que tem 0-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, ou, não obstante a definição acima, duas ocorrências independentes de R° ,
 5 juntas com átomos intervenientes, formam um anel saturado, parcialmente insaturado, ou aril mono- ou policíclico de 3 a 12 membros que tem 0-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, que pode ser substituído como abaixo definido.

- 10 Substituintes monovalentes adequados em R° (ou o anel formado por duas ocorrências independentes de R° juntas com seus átomos intervenientes), são independentemente halogênio, $-(CH_2)_{0-2}R^\circ$, $-(haloR^\circ)$, $-(CH_2)_{0-2}OH$, $-(CH_2)_{0-2}OR^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\circ)_2$, $-O(haloR^\circ)$, $-CN$, $-N_3$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\circ$,
 15 $(CH_2)_{0-2}C(O)OH$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\circ$, $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-2}SR^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}SH$, $-(CH_2)_{0-2}NH_2$, $-(CH_2)_{0-2}NHR^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}NR^\circ_2$, $-NO_2$, $-SiR^\circ_3$, $-OSiR^\circ_3$, $-C(O)SR^\circ$, $-(C_{1-4}$ alquilenos lineares ou ramificados) $C(O)OR^\circ$ ou $-SSR^\circ$, em que cada R° é não substituído ou, quando precedido por "halo", é substituído
 20 apenas com um ou mais halogênios, e é independentemente selecionado de C_{1-4} alifático, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, ou um anel saturado, parcialmente insaturado de 5 a 6 membros, ou aril que tem 0-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.
 25 Substituintes divalentes adequados em um átomo de carbono saturado de R° incluem $=O$ e $=S$.

Substituintes divalentes adequados em um átomo de carbono saturado de um grupo "opcionalmente substituído" incluem os seguintes: $=O$, $=S$, $=NNR^{*}_2$, $=NNHC(O)R^*$,
 30 $=NNHC(O)OR^*$, $=NNHS(O)_2R^*$, $=NR^*$, $=NOR^*$, $-O(C(R^{*}_2))_{2-3}O-$ ou -

$S(C(R^*_2))_{2-3}S-$, em que cada ocorrência independente de R^* é selecionada de hidrogênio, C_{1-6} alifático que pode ser substituído como abaixo definido, ou um anel aril não substituído saturado, parcialmente insaturado, de 5-6
 5 membros que tem 0-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Substituintes divalentes adequados que são ligados a carbonos substituíveis vicinais de um grupo "opcionalmente substituído" incluem: $-O(CR^{\circ}_2)_{2-3}O-$, em que cada ocorrência
 10 independente de R^* é selecionada de hidrogênio, C_{1-6} alifático que pode ser substituído como abaixo definido, ou um anel aril não substituído saturado, parcialmente insaturado, de 5-6 membros que tem 0-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou
 15 enxofre.

Substituintes adequados no grupo alifático de R^* incluem halogênio, $-R^{\circ}$, $-(haloR^{\circ})$, $-OH$, $-OR^{\circ}$, $-O(haloR^{\circ})$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR^{\circ}$, $-NH_2$, $-NHR^{\circ}$, $-NR^{\circ}_2$ ou $-NO_2$, em que cada R° é não substituído ou em que, quando precedido por
 20 "halo", é substituído apenas com um ou mais halogênios, e é independentemente C_{1-4} alifático, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ ou um anel aril saturado, parcialmente insaturado, de 5 a 6 membros que tem 0-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

25 Substituintes adequados em um nitrogênio substituível de um grupo "opcionalmente substituído" incluem $-R$, $-NR^{\dagger}_2$, $-C(O)R^{\dagger}$, $-C(O)OR^{\dagger}$, $-C(O)C(O)R^{\dagger}$, $-C(O)CH_2C(O)R^{\dagger}$, $-S(O)_2R^{\dagger}$, $-S(O)_2NR^{\dagger}_2$, $-C(S)NR^{\dagger}_2$, $-C(NH)NR^{\dagger}_2$ ou $-N(R^{\dagger})S(O)_2R^{\dagger}$; em que cada $R^{\dagger}$ é independentemente hidrogênio, C_{1-6} alifático que pode
 30 ser substituído como abaixo definido, $-OPh$ não substituído,

ou um anel não substituído saturado, parcialmente insaturado de 5-6 membros, ou aril que tem 0-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, ou, não obstante a definição acima, duas
 5 ocorrências independentes de R^+ , junto com átomos intervenientes, formam um anel não substituído saturado, parcialmente insaturado de 3-12-membros, ou aril mono- ou bicíclico que tem 0-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Um
 10 nitrogênio substituível pode ser substituído com três substituintes de R^+ para fornecer uma porção de amônio carregada $-N^+(R^+)_3$, em que a porção amônio também forma complexos com um contraíon adequado.

Substituintes adequados no grupo alifático de R^+ são
 15 independentemente halogênio, $-R^\circ$, $-(\text{halo}R^\circ)$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^\circ$, $-\text{O}(\text{halo}R^\circ)$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^\circ$, $-\text{NR}_2^\circ$ ou $-\text{NO}_2$, em que cada R° é não substituído ou em que, quando precedido por "halo", é substituído apenas com um ou mais halogênios, e é independentemente C_{1-4} alifático, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$, ou um anel saturado, parcialmente insaturado de
 20 5-6 membros, ou aril que tem 0-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Como aqui usado, o termo "catalisador" refere-se a uma
 25 substância cuja presença aumenta a taxa e/ou extensão de uma reação química, embora não seja consumido ou sofrendo uma alteração química permanente em si.

Como aqui usado, o termo "multidentado" refere-se a ligantes que têm múltiplos sítios capazes de coordenar a um
 30 centro de metal único.

Como aqui usado, o termo "porção de ativação" refere-se a uma porção que compreende um ou mais grupos funcionais de ativação. Em certas modalidades, uma porção de ativação melhora a atividade catalítica de um complexo de metal. Em algumas modalidades, tal atividade catalítica melhorada é caracterizada por maior conversão de materiais de iniciação comparada a um complexo de metal desprovido de uma porção de ativação. Em algumas modalidades, tal atividade catalítica melhorada é caracterizada por maior taxa de conversão de materiais de iniciação comparada a um complexo de metal desprovido de uma porção de ativação. Em algumas modalidades, tal atividade catalítica melhorada é caracterizada por maior rendimento de produto comparado a um complexo de metal desprovido de uma porção de ativação.

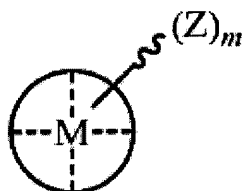
15 Descrição detalhada de certas modalidades

A presente invenção fornece, entre outras coisas, complexos de metal unimolecular para a copolimerização de dióxido de carbono e epóxidos e métodos de uso dos mesmos. Em certas modalidades, os complexos de metal fornecidos contêm uma porção de ligante de metal presa a uma ou mais porções de ativação. Em algumas modalidades, uma porção de ativação compreende um vinculador e um ou mais grupos funcionais de ativação. Em algumas modalidades, os complexos de metal fornecidos agem como catalisadores de polimerização. Em certas modalidades, pelo menos um grupo funcional de ativação presente na porção presa pode agir como um co-catalisador de polimerização e assim aumentar a taxa da copolimerização.

Em certas modalidades, os complexos de metal fornecidos incluem um átomo de metal coordenado a um

ligante multidentado e pelo menos uma porção de ativação presa ao ligante multidentado. Em certas modalidades, os complexos de metal fornecidos têm a estrutura:

5



Em que:

10

M é um átomo de metal;



compreende um ligante multidentado;



representa uma ou mais porções de ativação anexadas ao ligante multidentado, em que  é uma porção vinculadora covalentemente ligada ao ligante, cada Z é um grupo funcional de ativação; e m é um número inteiro de 1 a 4 que representa o número de grupos Z presentes em uma porção vinculadora individual.

15

Em certas modalidades, os complexos de metal fornecidos incluem um átomo de metal coordenado a um ligante multidentado e pelo menos uma porção de ativação presa ao ligante multidentado. Em algumas modalidades, há 1 a 10 porções de ativação  (Z)_m presas ao ligante multidentado. Em certas modalidades, há 1 a 8 porções de ativação presas ao ligante multidentado. Em certas modalidades, há 1 a 4 de tais porções de ativação presas ao ligante multidentado.

20

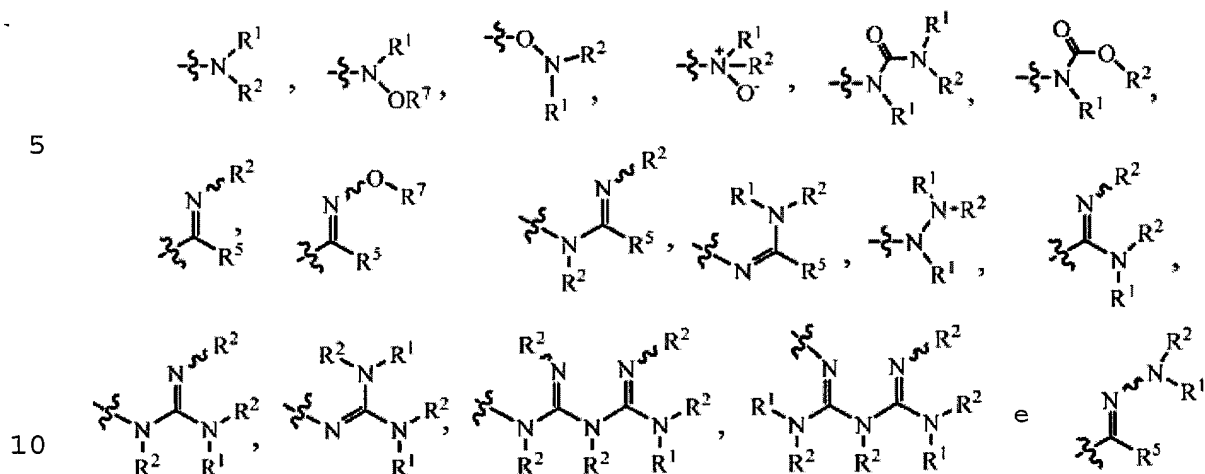
25

1. Grupos funcionais de ativação

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é selecionado do grupo que consiste em grupos funcionais que contêm nitrogênio neutro, porções catiônicas, grupos

30

funcionais que contêm fósforo, e combinações de dois ou mais destes.



ou uma combinação de dois ou mais destes,

Tabela Z-1

Em que:

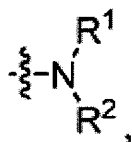
- 15 cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo
- 20 policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8
- 25 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado policíclico de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou
- 30 enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros

que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que dois ou mais grupos R^1 e R^2 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos que
5 contêm opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais; cada ocorrência de R^5 é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado
10 de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 membros; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou
15 parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio,
20 oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que um grupo R^5 pode ser unido com um grupo R^1 ou R^2 para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos;

25 cada ocorrência de R^7 é independentemente hidrogênio, um grupo de proteção de hidroxil, ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} acil; C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente
30 insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico

saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre;

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é um grupo amino ligado em N



em que R^1 e R^2 são como acima definido.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos hidrogênio. Em algumas modalidades, apenas um de R^1 e R^2 é hidrogênio. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são cada um independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático, heteroaril de 5 a 14 membros, fenil, aril de 8 a 10 membros e heterocíclico de 3 a 7 membros. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são cada um independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo

policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado policíclico de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são cada um independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um aril opcionalmente substituído

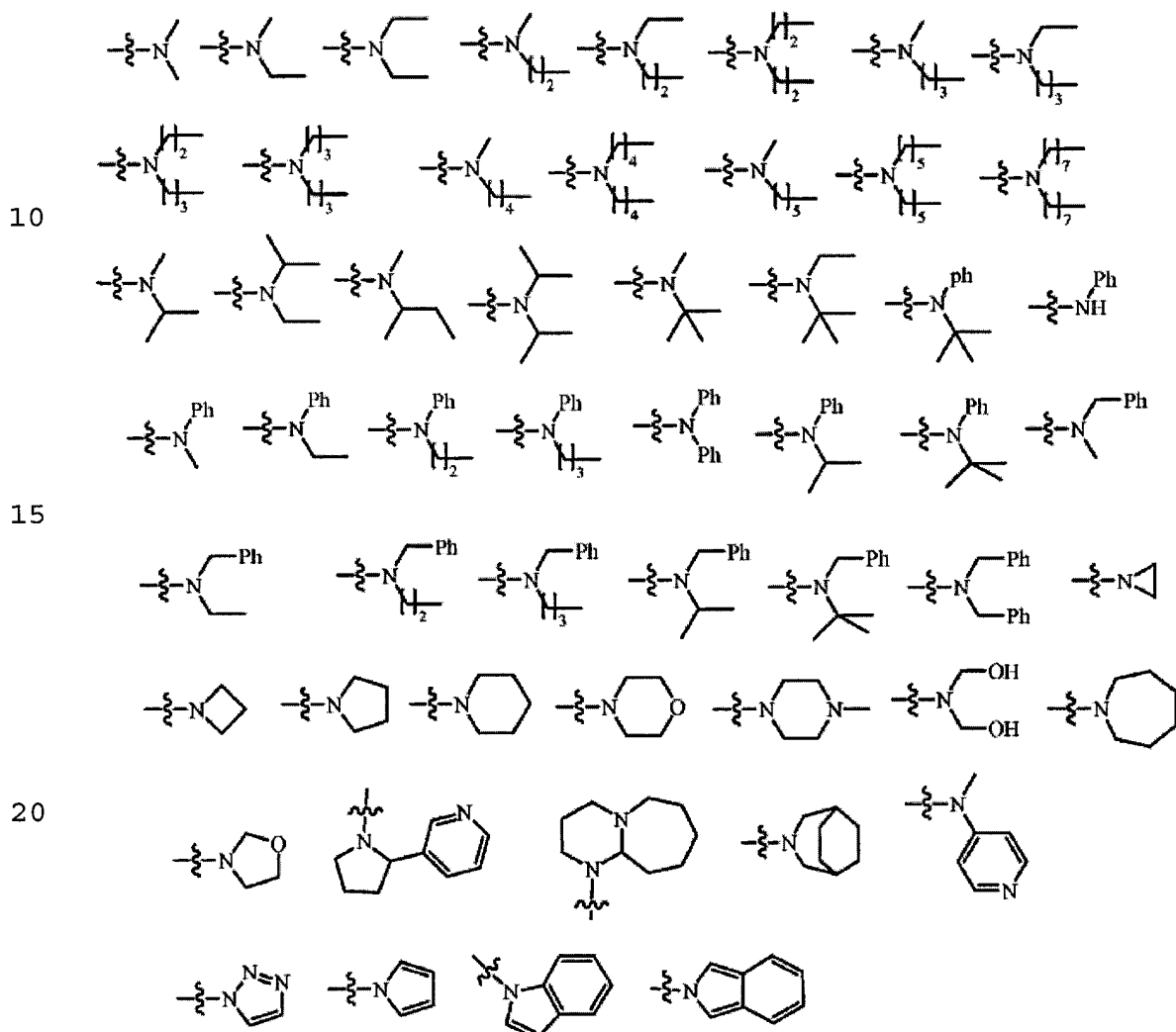
de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil opcionalmente substituído ou benzil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são butil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são cada um isopropil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são perflúor. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são $-\text{CF}_2\text{CF}_3$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são fenil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são benzil.

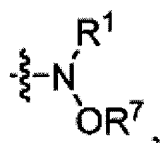
Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{OC}(\text{R}^Y)_2-$ e $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{NR}^Y\text{C}(\text{R}^Y)_2-$. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{NR}^Y\text{CH}_2-$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar uma porção vinculadora insaturada que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, o anel que contém

nitrogênio resultante é parcialmente insaturado. Em certas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante compreende um heterociclo policíclico fundido.

Em modalidades específicas, um grupo funcional de ativação de amina ligado em N é selecionado do grupo que consiste em:



Em algumas modalidades, um ou mais grupos funcionais de ativação são um derivado de hidroxil amina ligado em N:



em que R^1 e R^7 são como acima definido.

Em certas modalidades, R^7 é hidrogênio. Em algumas modalidades, R^7 é um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático, fenil, aril de 8 a 10 membros, e heterocíclico de 3 a 7 membros.

5 Em certas modalidades, R^7 é um C_{1-12} alifático. Em certas modalidades, R^7 é um C_{1-6} alifático. Em algumas modalidades, R^7 é um aril opcionalmente substituído de 8 a 10 membros grupo. Em certas modalidades, R^7 é um fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^7 é metil, etil,
10 propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil.

Em certas modalidades, R^1 é hidrogênio. Em algumas modalidades, R^1 é um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20}
15 heteroalifático, heteroaril de 5 a 14 membros, fenil, aril de 8 a 10 membros e heterocíclico de 3 a 7 membros. Em algumas modalidades, R^1 é um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado
20 de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou
25 parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio,
30 oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a

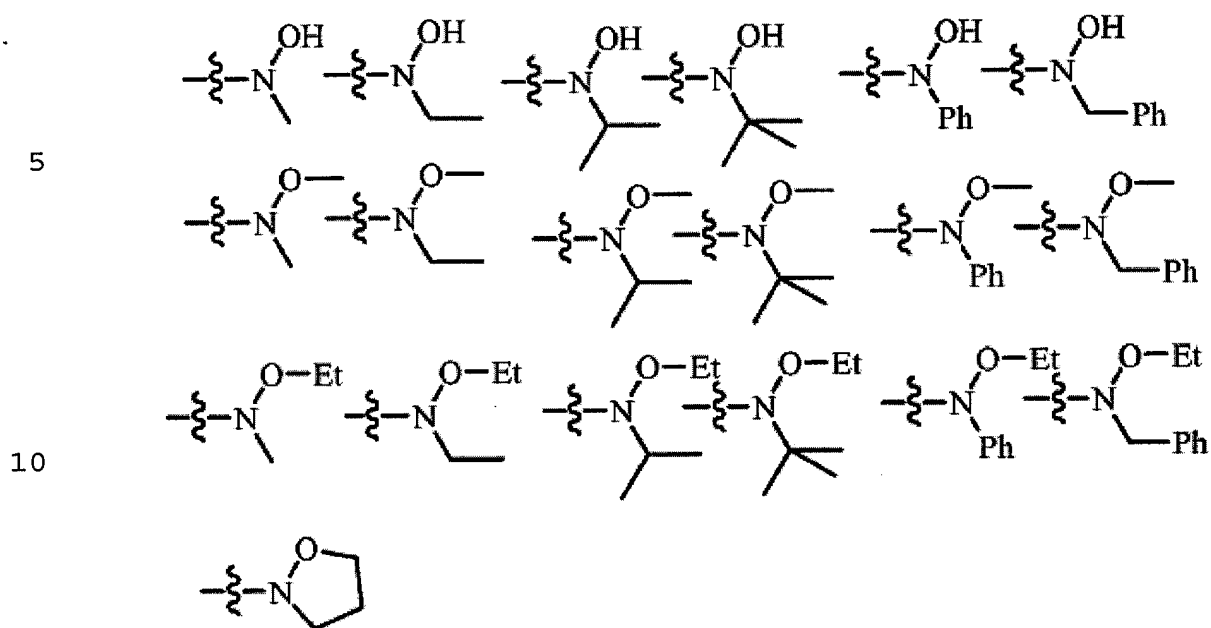
10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Em algumas modalidades, R^1 é um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, R^1 é um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 é um C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 é um C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 é um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 é um aril opcionalmente substituído de 8 a 10 membros. Em certas modalidades, R^1 é um fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 é um heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, R^1 é um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

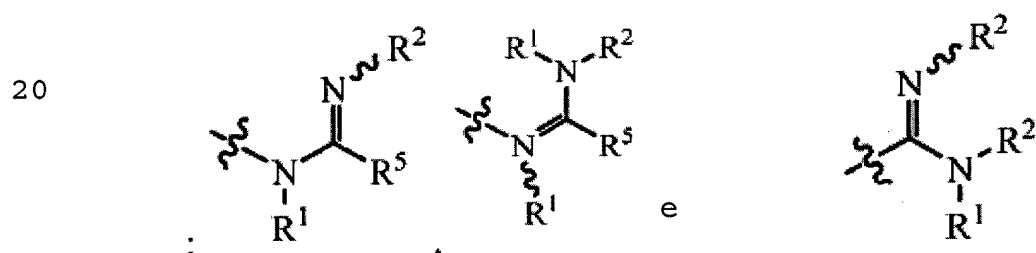
Em certas modalidades, R^1 é metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 é butil. Em algumas modalidades, R^1 é isopropil. Em algumas modalidades, R^1 é fenil. Em algumas modalidades, R^1 é benzil. Em algumas modalidades, R^1 é perflúor. Em algumas modalidades, R^1 é $-CF_2CF_3$.

Em certas modalidades, R^1 e R^7 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos que contêm opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais.

Em certas modalidades, um ou mais grupos funcionais de ativação de hidroxil amina ligados em N são selecionadas do grupo que consiste em:



Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação
 15 em um complexo de metal fornecido é uma amidina. Em certas
 modalidades, tais grupos funcionais de ativação de amidina
 são selecionados de:



em que cada ocorrência de R^1 , R^2 e R^5 é como acima
 25 definido.

Em certas modalidades, cada R^1 e R^2 é hidrogênio. Em
 algumas modalidades, apenas um de R^1 e R^2 é hidrogênio. Em
 certas modalidades, cada R^1 e R^2 é independentemente um
 radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que
 30 consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático,

heteroaril de 5 a 14 membros, fenil, aril de 8 a 10 membros e heterocíclico de 3 a 7 membros. Em algumas modalidades, cada R^1 e R^2 é independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é

independentemente um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um aril opcionalmente substituído de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil opcionalmente substituído ou benzil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são butil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são isopropil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são perflúor. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são $-CF_2CF_3$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são fenil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são benzil.

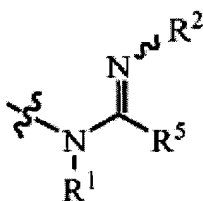
Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2OC(R^Y)_2-$ e $-C(R^Y)_2NR^YC(R^Y)_2-$. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$ e $-CH_2NR^YCH_2-$. Em algumas modalidades,

R^1 e R^2 são unidos para formar uma porção vinculadora insaturada que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante é parcialmente insaturado. Em certas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante compreende um heterociclo policíclico fundido.

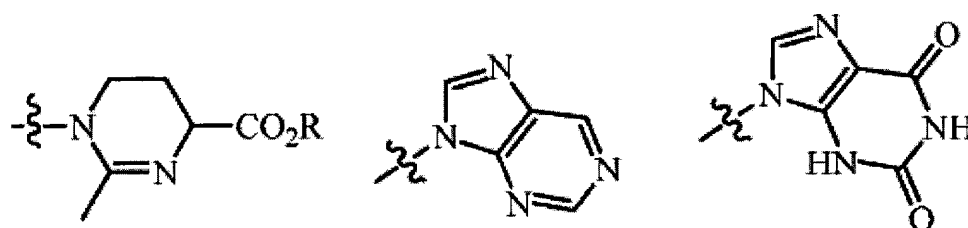
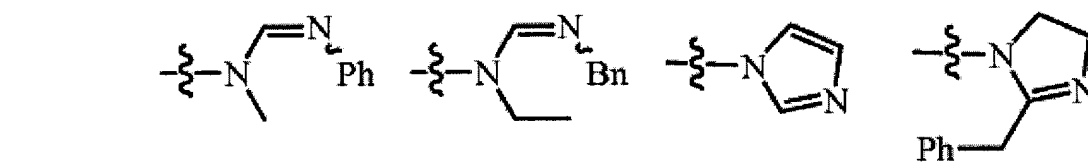
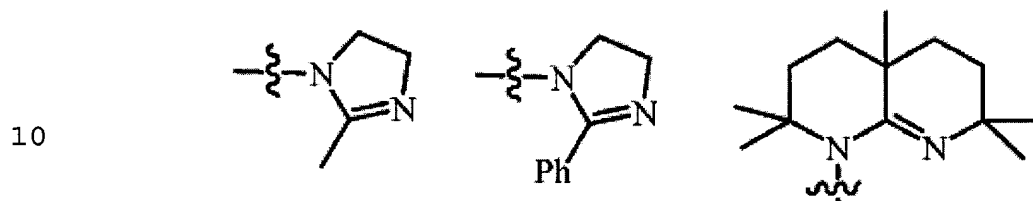
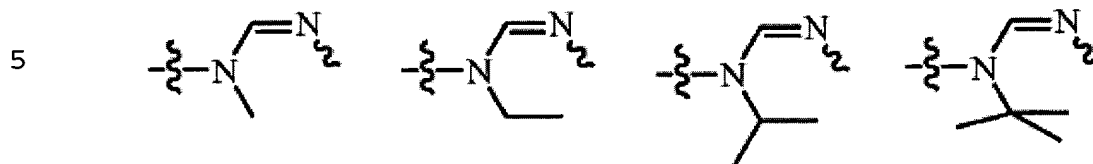
Em certas modalidades, R^5 é H. Em certas modalidades, R^5 é C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^5 é aril opcionalmente substituído de 6 a 14 membros. Em certas modalidades, R^5 é C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^5 é C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^5 é fenil opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, um ou mais grupos R^1 ou R^2 são unidos com R^5 e átomos intervenientes para formar um anel opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^5 são unidos para formar um anel de 5 ou 6 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^2 e R^5 são unidos para formar um anel de 5 ou 6 membros opcionalmente substituído que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, R^1 , R^2 e R^5 são unidos para formar um sistema de anel fundido opcionalmente substituído. Em algumas modalidades tais anéis formados por combinações de qualquer um de R^1 , R^2 e R^5 são parcialmente insaturados ou aromáticos.

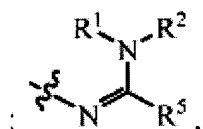
Em certas modalidades, um grupo funcional de ativação é uma amidina ligada em N:



Em certas modalidades, grupos amidina ligados em N são selecionados do grupo que consiste em:

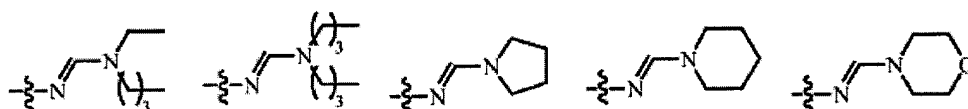
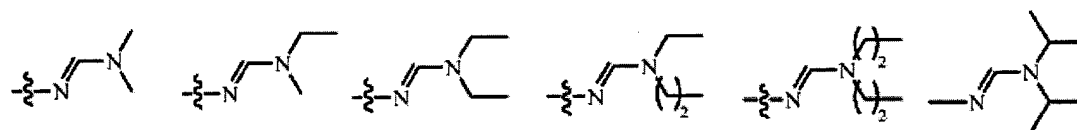


Em certas modalidades, grupos funcionais de ativação são porções amidina ligadas através do nitrogênio de imina:

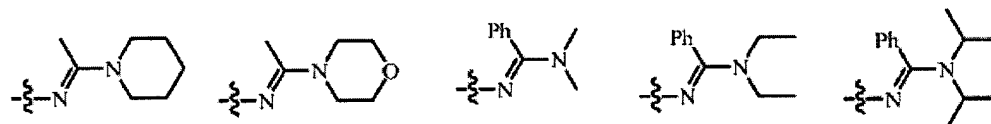
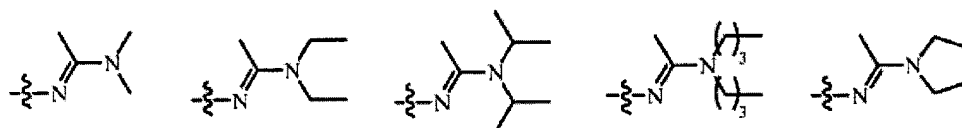


Em certas modalidades, grupos funcionais de ativação de amidina ligados a imina são selecionados do grupo que consiste em:

5

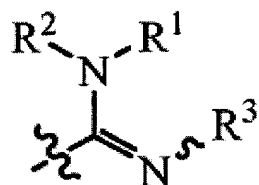


10



Em certas modalidades, grupos funcionais de ativação são porções amidina ligadas através de um átomo de carbono:

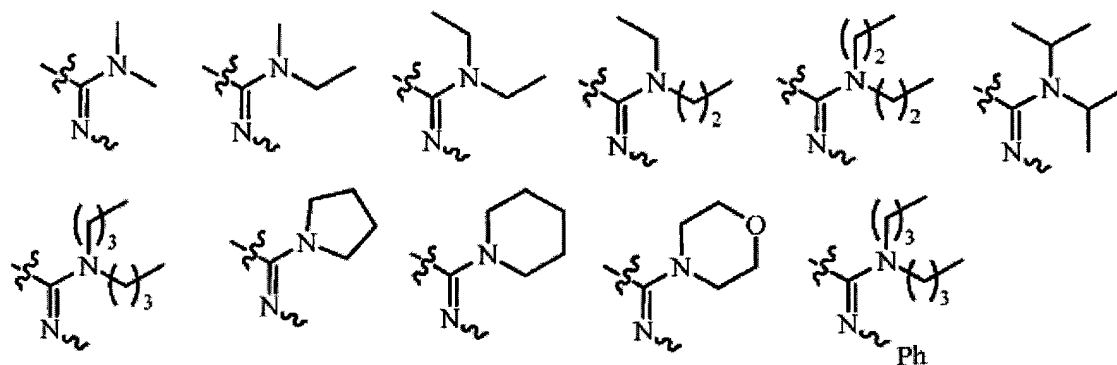
15



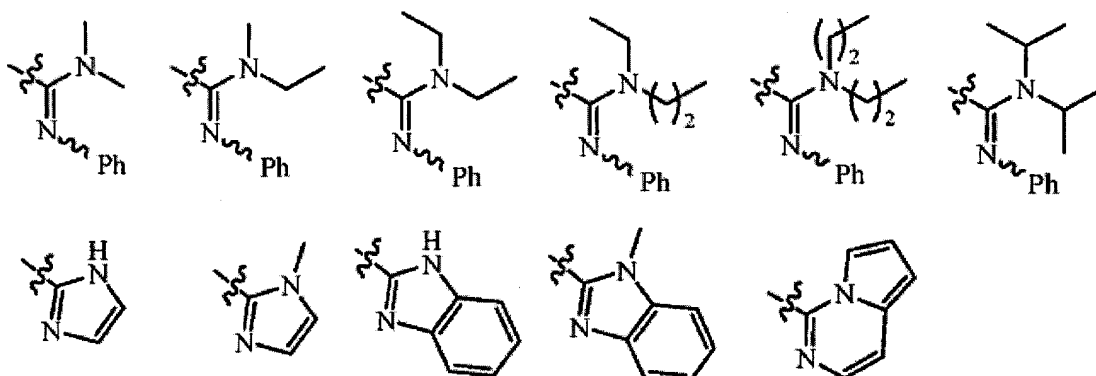
20

Em certas modalidades, grupos de ativação de amidina ligados a carbono são selecionados do grupo que consiste em:

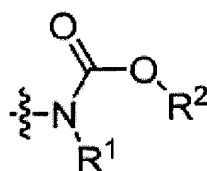
25



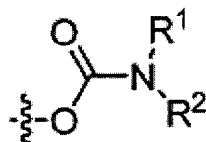
30



Em algumas modalidades, um ou mais grupos funcionais
 10 de ativação são um carbamato. Em certas modalidades, um
 carbamato é ligado em N:



15 em que R¹ e R² são como acima definido. Em algumas
 modalidades, um carbamato é ligado em O:



20 em que R¹ e R² são como acima definido.

Em certas modalidades, R¹ e R² são ambos hidrogênio.
 Em algumas modalidades, apenas um de R¹ e R² é hidrogênio.
 Em certas modalidades, R¹ e R² são independentemente um
 25 radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que
 consiste em C₁₋₂₀ alifático; C₁₋₂₀ heteroalifático,
 heteroaril de 5 a 14 membros, fenil, aril de 8 a 10 membros
 e heterocíclico de 3 a 7 membros. Em algumas modalidades,
 R¹ e R² são independentemente um radical opcionalmente
 30 substituído selecionado do grupo que consiste em fenil; um

carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um aril opcionalmente substituído de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência

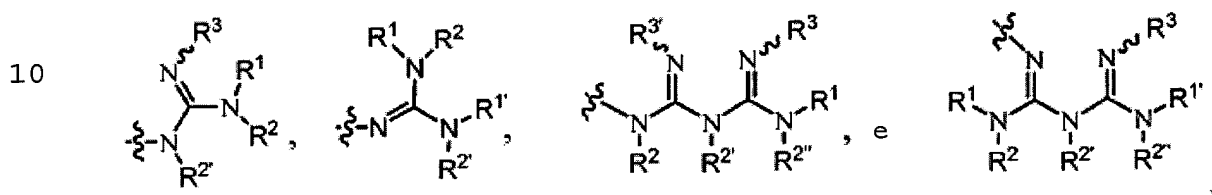
de R^1 e R^2 é independentemente um grupo fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil opcionalmente substituído ou benzil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são butil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são isopropil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são perflúor. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são $-\text{CF}_2\text{CF}_3$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são fenil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são benzil.

Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{OC}(\text{R}^Y)_2-$ e $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{NR}^Y\text{C}(\text{R}^Y)_2-$. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{NR}^Y\text{CH}_2-$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar uma porção vinculadora insaturada que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante é parcialmente insaturado. Em certas

modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante compreende um heterociclo policíclico fundido. Em algumas modalidades, R^2 é selecionado do grupo que consiste em: metil, t-butil, t-amil, benzil, adamantil, alil, 4-metoxycarbonilfenil, 2-(metilsulfonil)etil, 2-(4-bifenilil)-prop-2-il, 2-(trimetilsilil)etil, 2-bromoetil e 9-fluorenilmetil.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação



em que cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado policíclico de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou

enxofre; em que quaisquer dois ou mais grupos R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos que contêm opcionalmente um ou mais
5 heteroátomos adicionais;

Em certas modalidades, cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ é hidrogênio. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ é hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído
10 selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; heterocíclico de 3 a 7 membros, fenil e aril de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ é hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo
15 que consiste em fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente
20 selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado policíclico
25 de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Em certas modalidades,
30 cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ é

independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático, fenil e aril de 8 a 10 membros. Em certas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente

5 um hidrogênio ou um C_{1-8} alifático opcionalmente substituído, fenil ou grupo aril de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ é independentemente hidrogênio ou um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas

10 modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente hidrogênio um grupo aril opcionalmente substituído ou um grupo C_{1-8} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ é independentemente hidrogênio ou um grupo C_{1-6}

15 alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ é independentemente hidrogênio ou um grupo C_{1-4} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e

20 $R^{3'}$ é independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente

25 substituído. Em algumas modalidades, uma ou mais ocorrências de $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ são independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, uma ou mais ocorrências de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ são

30 independentemente hidrogênio ou um fenil opcionalmente

substituído ou aril de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, uma ou mais ocorrências de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ são independentemente hidrogênio, ou um heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído.

5 Em algumas modalidades, R^1 é C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, $R^{1'}$ é C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^2 é C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, $R^{2'}$ é C_{1-6} alifático opcionalmente substituído.

10 Em certas modalidades, $R^{2''}$ é C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^3 é C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, $R^{3'}$ é C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e

15 $R^{3'}$ é independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em certas modalidades, R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ são metil ou etil. Em algumas modalidades, um ou mais de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ é perflúor.

20 Em algumas modalidades, quaisquer dois ou mais grupos R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos.

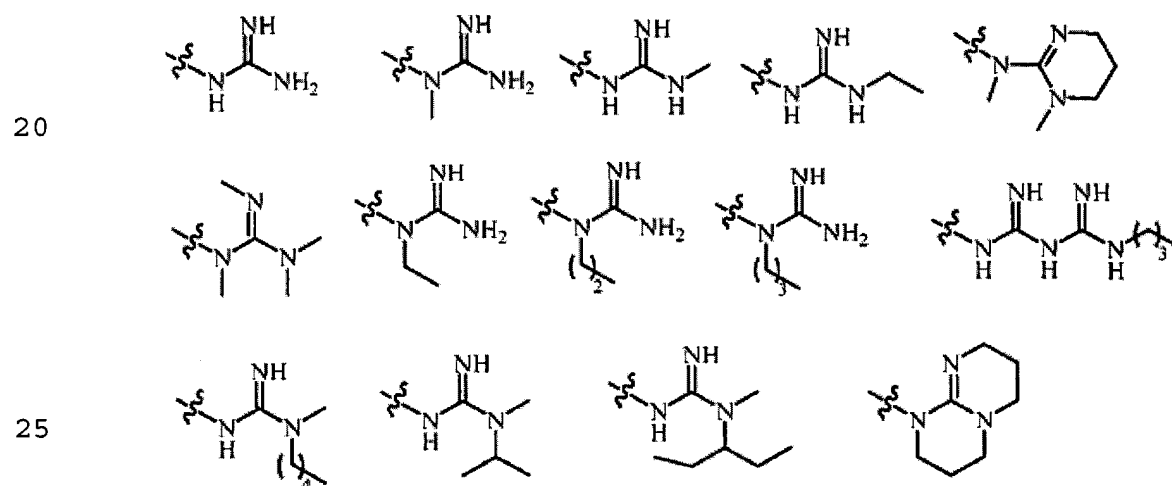
Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos

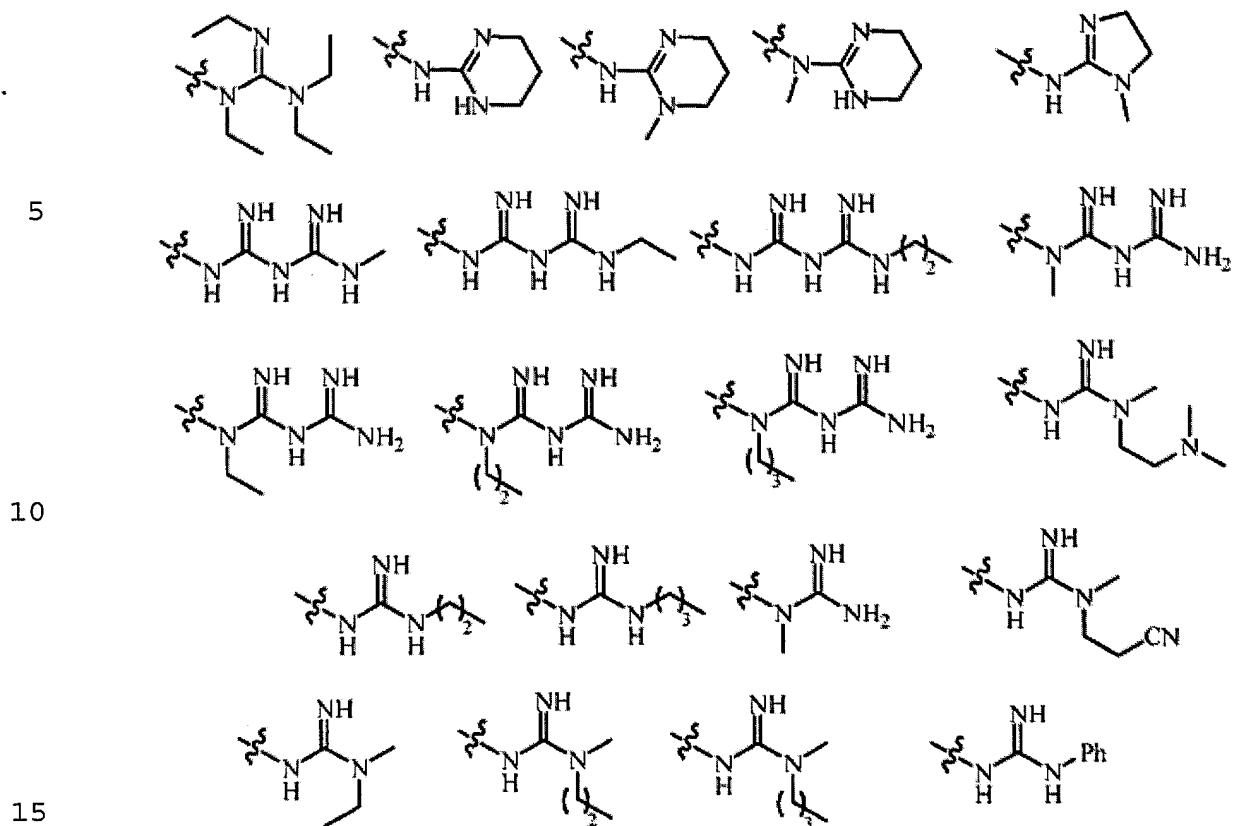
25 intervenientes para formar um anel opcionalmente substituído que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, R^2 e $R^{2'}$ são unidos com átomos intervenientes para formar um anel opcionalmente substituído que contém opcionalmente um ou

30 mais heteroátomos adicionais. Em certas modalidades, R^1 e

R^3 são unidos com átomos intervenientes para formar um anel
 opcionalmente substituído que contém opcionalmente um ou
 mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, $[R^2$ e
 $R^{2'}]$ e $[R^1$ e $R^3]$ são unidos com átomos intervenientes para
 5 formar um anel opcionalmente substituído que contém
 opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em
 algumas modalidades, três ou mais grupos R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$,
 $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ são unidos com quaisquer átomos intervenientes
 para formar anéis opcionalmente substituídos. Em certas
 10 modalidades, grupos R^1 e R^2 são unidos para formar um anel
 de 5 ou 6 membros opcionalmente substituído. Em algumas
 modalidades, três ou mais grupos R^1 e/ou R^2 são unidos para
 formar um sistema de anel fundido opcionalmente
 substituído.

15 Em certas modalidades, quando um grupo funcional de
 ativação é uma guanidina ou porção bis guanidina, ele é
 escolhido do grupo que consiste em:





Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é uma uréia:



em que R^1 e R^2 são como acima definido.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são hidrogênio. Em algumas modalidades, apenas um de R^1 e R^2 é hidrogênio. Em 25 certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático, fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, 30 parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um

anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um aril opcionalmente substituído de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo heteroaril opcionalmente

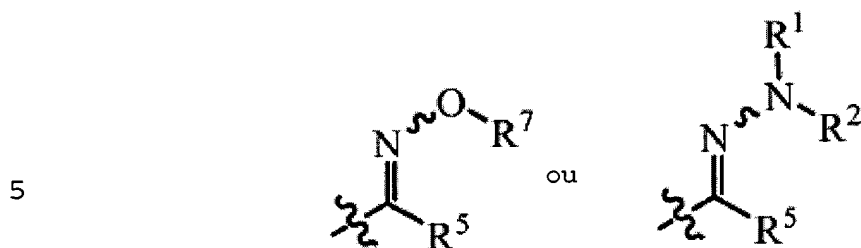
substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil opcionalmente substituído ou benzil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são butil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são isopropil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são perflúor. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são $-CF_2CF_3$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são fenil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são benzil.

Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2OC(R^Y)_2-$ e $-C(R^Y)_2NR^YC(R^Y)_2-$. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$ e $-CH_2NR^YCH_2-$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar uma porção vinculadora insaturada que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante é parcialmente insaturado. Em certas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante compreende um heterociclo policíclico fundido.

Em certas modalidades, grupos funcionais de ativação

são grupos oxima ou hidrazona:



em que R^1 , R^2 , R^5 e R^7 são como acima definido.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos hidrogênio.

Em algumas modalidades, apenas um de R^1 e R^2 é hidrogênio.

10 Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático, heteroaril de 5 a 14 membros, aril de 8 a 10 membros e heterocíclico de 3 a 7 membros. Em certas modalidades, R^1 e

15 R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um

20 anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou

25 parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente

30 selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um aril opcionalmente substituído de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil opcionalmente substituído ou benzil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são butil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são isopropil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são perflúor. Em

algumas modalidades, R^1 e R^2 são $-\text{CF}_2\text{CF}_3$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são fenil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são benzil.

Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{OC}(\text{R}^Y)_2-$ e $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{NR}^Y\text{C}(\text{R}^Y)_2-$. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{NR}^Y\text{CH}_2-$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar uma porção vinculadora insaturada que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante é parcialmente insaturado. Em certas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante compreende um heterociclo policíclico fundido.

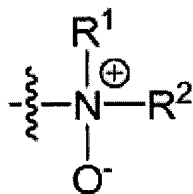
Em certas modalidades, R^5 é H. Em certas modalidades, R^5 é C_{1-20} alifático opcionalmente substituído, e em algumas modalidades R^5 é aril de 6 a 14 membros opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^5 é C_{1-12} alifático opcionalmente substituído e, em algumas modalidades, C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^5 é fenil opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, um ou mais grupos R^1 ou R^2 são unidos com R^5 e átomos intervenientes para formar um anel opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^5 são unidos para formar um anel de 5 ou 6 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^2 e R^5

são unidos para formar um anel de 5 ou 6 membros
 opcionalmente substituído que contém opcionalmente um ou
 mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, R^1 ,
 R^2 e R^5 são unidos para formar um sistema de anel fundido
 5 opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, tais
 anéis formados por combinações de qualquer um de R^1 , R^2 e R^5
 são parcialmente insaturados ou aromáticos.

Em certas modalidades, R^7 é -H. Em certas modalidades,
 R^7 é C_{1-20} alifático opcionalmente substituído, enquanto em
 10 algumas modalidades R^5 é aril de 6 a 14 membros
 opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^7 é C_{1-12}
 alifático opcionalmente substituído ou, em algumas
 modalidades, C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em
 certas modalidades, R^7 é C_{1-12} acil opcionalmente
 15 substituído ou, em algumas modalidades, C_{1-6} acil
 opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^7 é
 fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^7
 é um grupo de proteção de hidroxil. Em algumas modalidades,
 R^7 é um grupo de proteção de silil.

20 Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação
 é um derivado de N-óxido:



25 em que R^1 e R^2 são como acima definido.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos hidrogênio.
 Em algumas modalidades, apenas um de R^1 e R^2 é hidrogênio.

30 Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um

radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático, heteroaril de 5 a 14 membros, fenil, ou aril de 8 a 10 membros e heterocíclico de 3 a 7 membros.

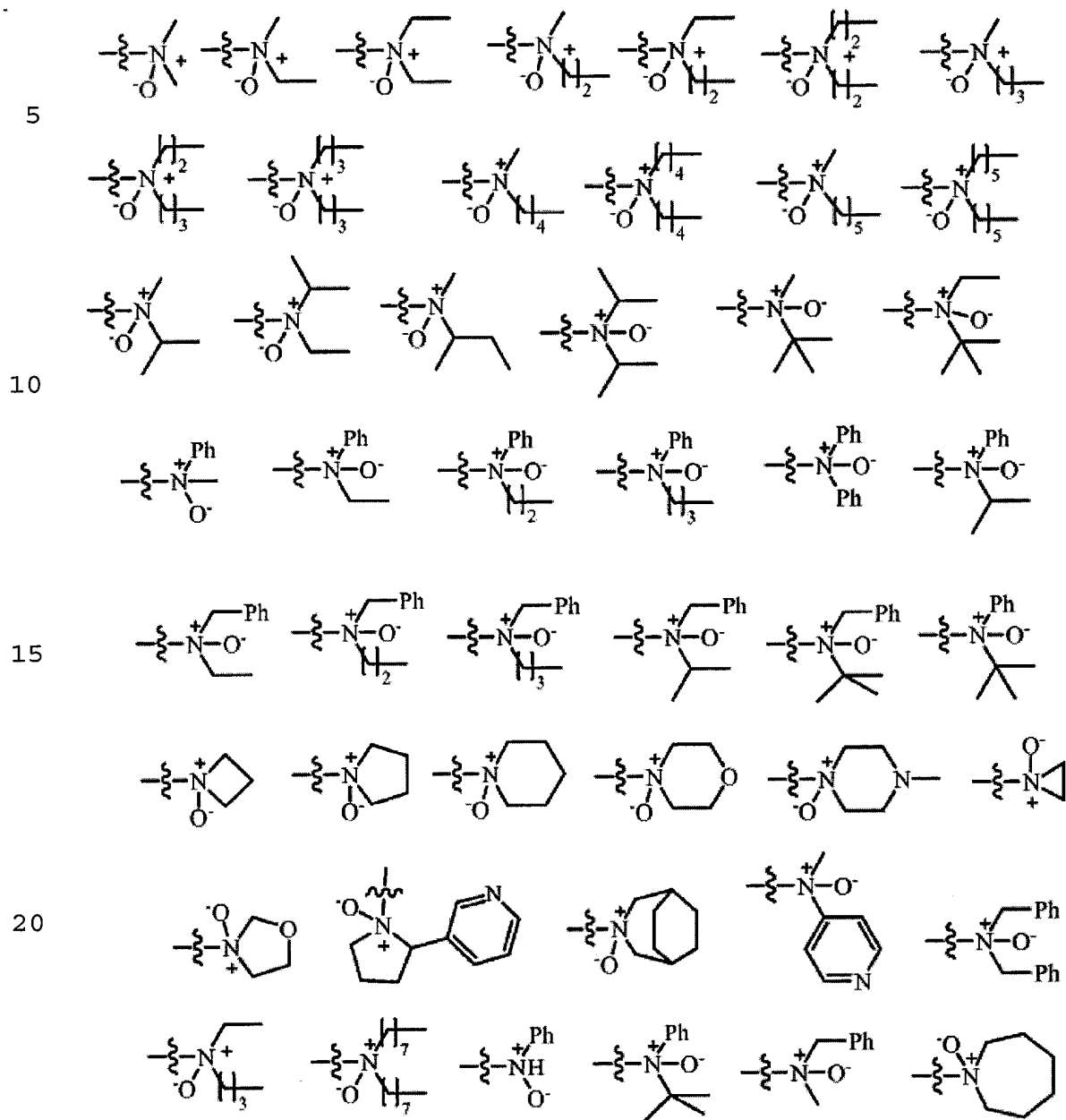
5 Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um aril opcionalmente substituído de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil opcionalmente substituído ou benzil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^2

são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são butil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são isopropil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são perflúor. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são $-CF_2CF_3$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são fenil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são benzil.

Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2OC(R^Y)_2-$ e $-C(R^Y)_2NR^YC(R^Y)_2-$. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$ e $-CH_2NR^YCH_2-$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar uma porção vinculadora insaturada que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante é parcialmente insaturado. Em certas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante compreende um heterociclo policíclico fundido.

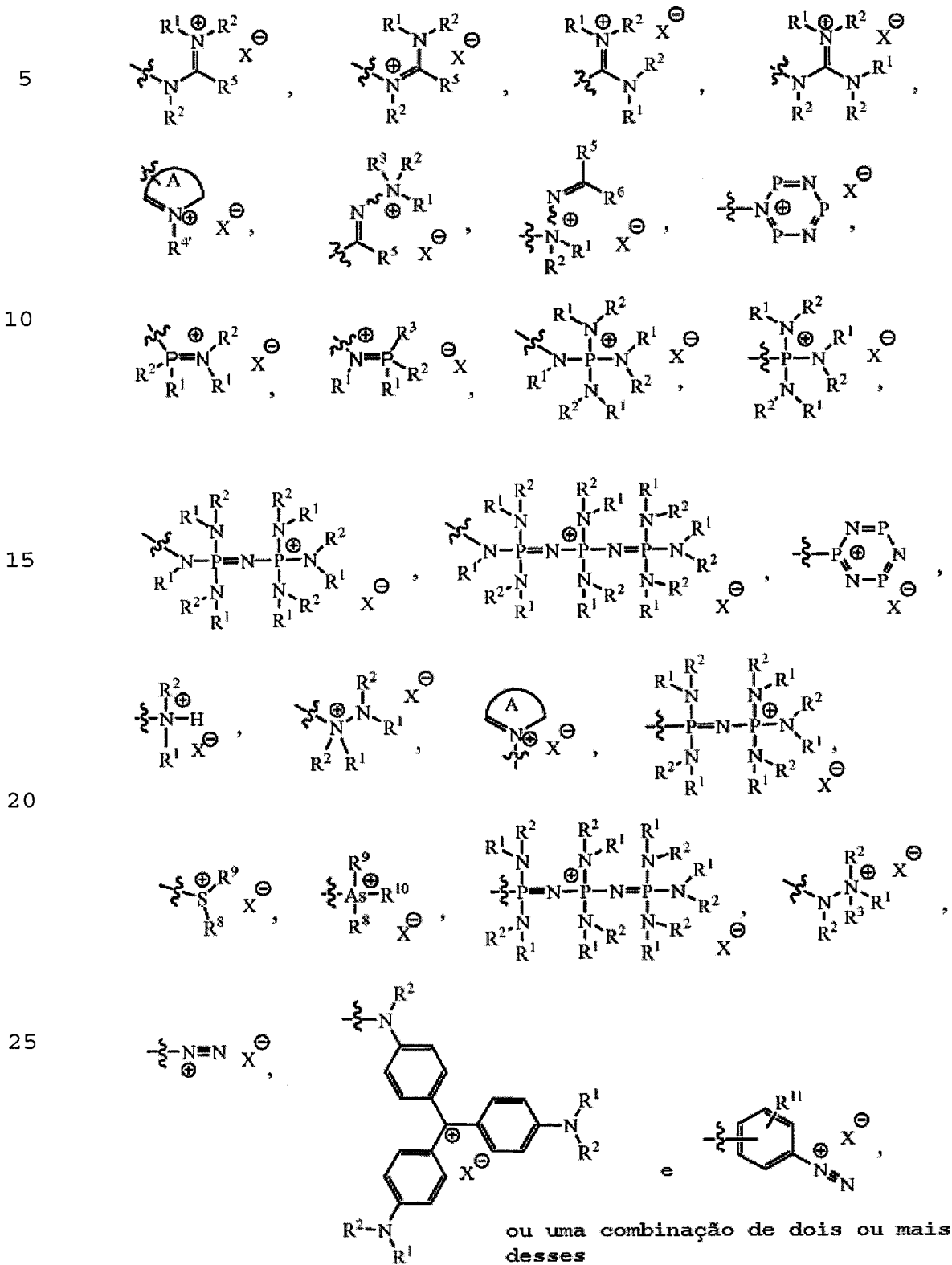
Em modalidades específicas, um grupo funcional de ativação de N-óxido é selecionado do grupo que consiste em:



25 I.b. Grupos de ativação catiônicos

Em algumas modalidades, um ou mais grupos funcionais de ativação presos nos complexos de metal fornecidos são porções catiônicas e incluem porções catiônicas. Em algumas modalidades, tais porções incluem uma ou mais das

30 estruturas na Tabela Z-2:



em que:

cada ocorrência de R^1 , R^2 e R^3 é como previamente definido;

R^4 é hidrogênio, hidroxil, C_{1-20} alifático
5 opcionalmente substituído;

cada ocorrência de R^5 e R^6 é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado
10 ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel
15 heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos
20 independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que R^5 e R^6 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais
25 anéis opcionalmente substituídos opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos, e um grupo R^5 ou R^6 pode ser unido com um grupo R^1 ou R^2 para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos;

cada ocorrência de R^8 , R^9 e R^{10} é independentemente
30 hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído

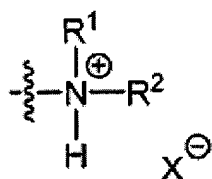
selecionado do grupo que consiste em C₁₋₂₀ alifático; C₁₋₂₀ heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que quaisquer dois ou mais grupos R⁸, R⁹ e R¹⁰ podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos;

20 cada ocorrência de R¹¹ é independentemente selecionada do grupo que consiste em: halogênio, -NO₂, -CN, -SR^Y, -S(O)R^Y, -S(O)₂R^Y, -NR^YC(O)R^Y, -OC(O)R^Y, -CO₂R^Y, -NCO, -N₃, -OR⁷, -OC(O)N(R^Y)₂, -N(R^Y)₂, -NR^YC(O)R^Y, -NR^YC(O)OR^Y; ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que
 25 consiste em C₁₋₂₀ alifático; C₁₋₂₀ heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4
 30 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio,

oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, em que cada ocorrência de R^Y é independentemente hidrogênio ou um grupo C_{1-6} alifático opcionalmente substituído, e em que dois ou mais grupos R^{11} adjacentes podem ser unidos para formar um anel saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 5 a 12 membros opcionalmente substituído contendo 0 a 4 heteroátomos;

X^- é qualquer ânion, e anel A é um grupo heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros.

Em certas modalidades, um grupo funcional de ativação catiônico é uma amina protonada:



em que R^1 e R^2 são como acima definido.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos hidrogênio. Em algumas modalidades, apenas um de R^1 e R^2 é hidrogênio. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático, heteroaril de 5 a 14 membros, fenil ou aril de 8 a 10

membros e heterocíclico de 3 a 7 membros. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é

independentemente um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um aril opcionalmente substituído de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

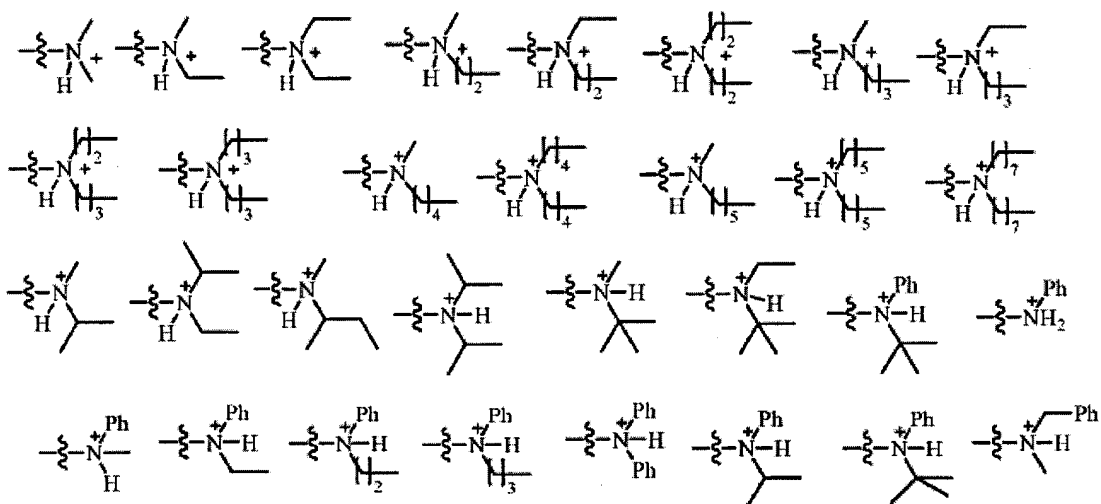
Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil opcionalmente substituído ou benzil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são butil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são isopropil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são perflúor. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são $-CF_2CF_3$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são fenil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2OC(R^Y)_2-$ e $-C(R^Y)_2NR^YC(R^Y)_2-$. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$ e $-CH_2NR^YCH_2-$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar uma

porção vinculadora insaturada que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante é parcialmente insaturado. Em certas modalidades, o anel que contém

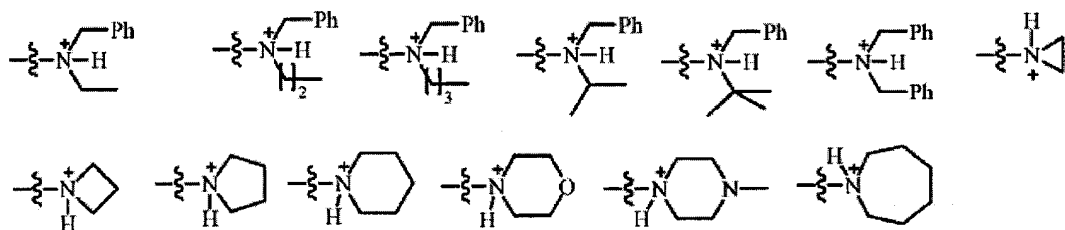
5 nitrogênio resultante compreende um heterociclo policíclico fundido.

Em modalidades específicas, um grupo funcional de ativação de amina protonada é selecionado do grupo que consiste em:

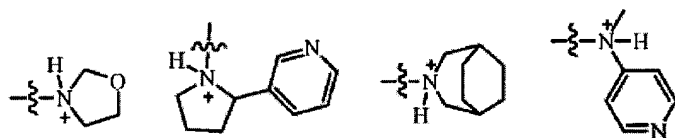
10



20

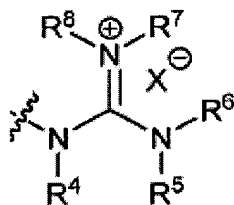


25



Em certas modalidades, um grupo funcional de ativação é um grupo guanidínio:

30

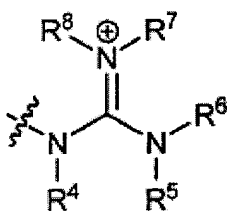


Em algumas modalidades, cada um de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 é hidrogênio. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 é independentemente hidrogênio ou C_{1-20} alifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 é independentemente hidrogênio ou C_{1-12} alifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 é independentemente hidrogênio ou C_{1-20} heteroalifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 é independentemente hidrogênio ou fenil. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 é independentemente hidrogênio ou aril de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 é independentemente hidrogênio ou heteroaril de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 é independentemente hidrogênio ou heterocíclico de 3 a 7 membros. Em algumas modalidades, um ou mais de R^4 , R^5 , R^6 e R^7 é C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, qualquer um de (R^4 e R^5), (R^5 e R^6), (R^6 e R^7), (R^7 e R^8) e (R^4 e R^7) pode ser unido com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em algumas modalidades, (R^4 e R^5) e (R^6 e R^7) são unidos para formar anéis.

Sera percebido que, quando um cátion de guanidínio é

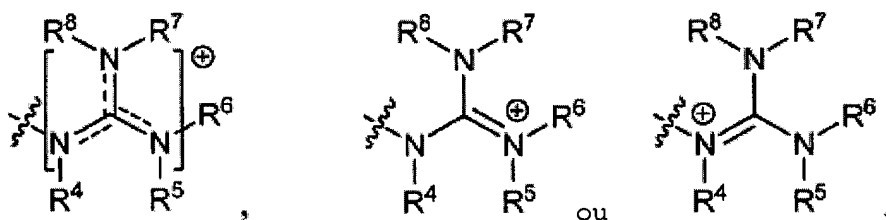
mostrado como

5



todas as formas de ressonância são contempladas e englobadas pela presente revelação. Por exemplo, tais grupos também podem ser mostrados como

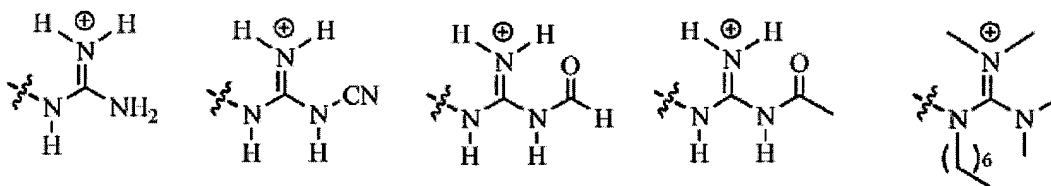
10



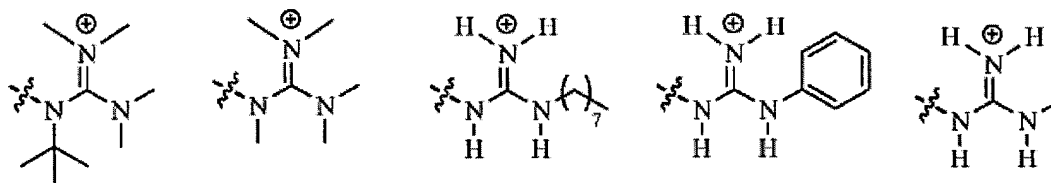
15

Em modalidades específicas, um grupo funcional de ativação de guanidínio é selecionado do grupo que consiste em:

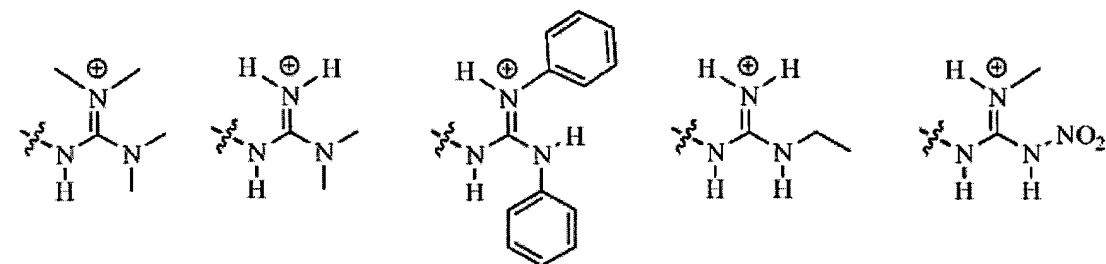
20



25

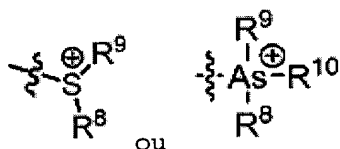


30



Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é um grupo sulfônico ou um grupo arsênio

5



em que R^8 , R^9 e R^{10} são como acima definido.

Em certas modalidades, cada ocorrência de R^8 , R^9 e R^{10} é independentemente C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^8 , R^9 e R^{10} é independentemente hidrogênio ou C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^9 , R^{10} e R^{11} é independentemente hidrogênio ou fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^9 , R^{10} e R^{11} é independentemente hidrogênio ou aril de 8 a 10 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^8 , R^9 e R^{10} é independentemente hidrogênio ou heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^9 , R^{10} e R^{11} é independentemente hidrogênio ou heterocíclico de 3 a 7 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^8 e R^9 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ carbociclo opcionalmente substituído, heterociclo de 3 a 14 membros opcionalmente substituído, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ aril opcionalmente substituído, e heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído.

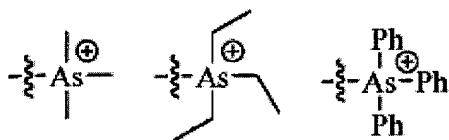
30

Em certas modalidades, R^8 , R^9 e R^{10} são metil. Em

certas modalidades, R^8 , R^9 e R^{10} são fenil.

Em modalidades específicas, um grupo funcional de ativação de arsênio é selecionado do grupo que consiste em:

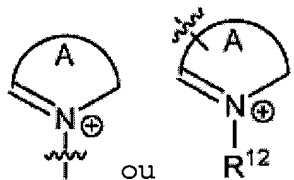
5



Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é um heterociclo que contém nitrogênio opcionalmente substituído. Em certas modalidades, o heterociclo que contém nitrogênio é um heterociclo aromático. Em certas modalidades, o heterociclo que contém nitrogênio opcionalmente substituído é selecionado do grupo que consiste em: piridina, imidazol, pirrolidina, pirazol, quinolina, tiazol, ditiazol, oxazol, triazol, pirazol, isoxazol, isotiazol, tetrazol, pirazina, tiazina e triazina.

Em algumas modalidades, um heterociclo que contém nitrogênio inclui um átomo de nitrogênio quaternarizado. Em certas modalidades, um heterociclo que contém nitrogênio inclui uma porção imínio como

25



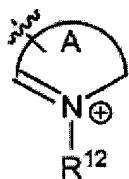
Em certas modalidades, o heterociclo que contém nitrogênio opcionalmente substituído é selecionado do grupo que consiste em piridínio, imidazólio, pirrolidínio, pirazólio, quinolínio, tiazólio, ditiazólio, oxazólio, triazólio, isoxazólio, isotiazólio, tetrazólio, pirazínio,

30

tiazínio e triazínio.

Em certas modalidades, um heterociclo que contém nitrogênio é ligado a um complexo de metal via um átomo de nitrogênio de anel. Em algumas modalidades, um nitrogênio de anel ao qual a anexação é feita é assim quaternizado, e, em algumas modalidades, a ligação a um complexo de metal substitui uma ligação N-H e o átomo de nitrogênio assim permanece neutro. Em certas modalidades, um heterociclo ligado em N opcionalmente substituído que contém nitrogênio é um derivado de piridínio. Em certas modalidades, heterociclo ligado em N opcionalmente substituído que contém nitrogênio é um derivado de imidazólio. Em certas modalidades, heterociclo ligado em N opcionalmente substituído que contém nitrogênio é um derivado de tiazólio. Em certas modalidades, heterociclo ligado em N opcionalmente substituído que contém nitrogênio é um derivado de piridínio.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é



20

Em certas modalidades, o anel A é um grupo heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, o anel A é um grupo heteroaril de 6 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, anel A é um anel de um heterociclo fundido. Em algumas modalidades, anel A é um grupo piridil opcionalmente substituído.

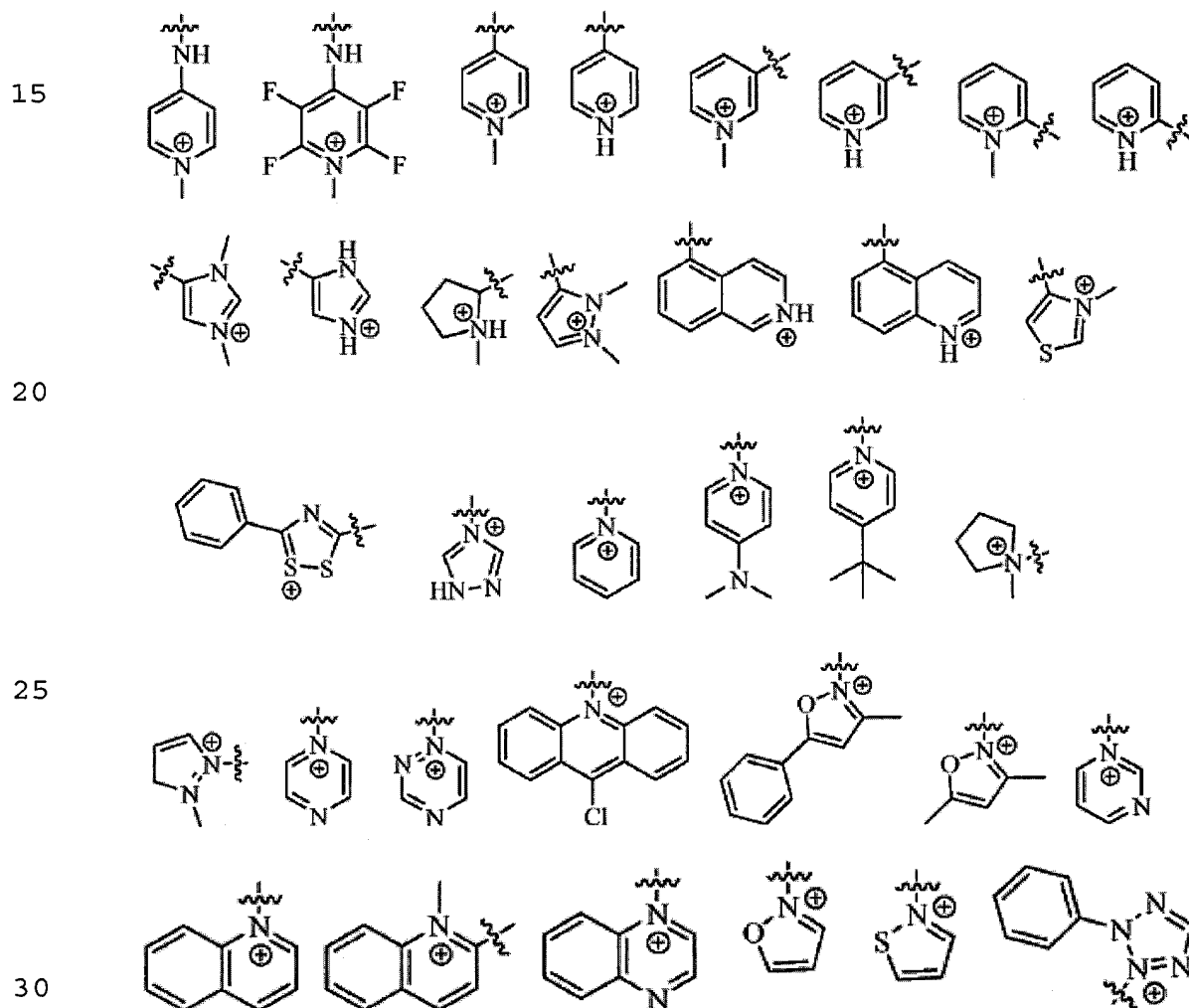
Em algumas modalidades, R^{12} é hidrogênio. Em algumas modalidades, R^{12} é um grupo C_{1-20} alifático opcionalmente

30

substituído. Em algumas modalidades, R^{12} é C_{1-20} heteroalifático. Em algumas modalidades, R^{12} é fenil opcionalmente substituído, aril de 8 a 10 membros; heteroaril de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, R^{12} é heterocíclico de 3 a 7 membros. Em algumas modalidades, R^{12} é um grupo C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^{12} é neopentil. Em algumas modalidades, R^{12} é óxido ou hidroxil.

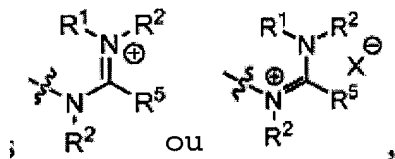
Em algumas modalidades, quando Z é , o anel A é outro que não um imidazol, oxazol ou um tiazol.

Em modalidades específicas, um heterociclo que contém grupo funcional de ativação de nitrogênio é selecionado do grupo que consiste em:



Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação

é



5

em que R^1 , R^2 e R^5 são como acima definido.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são hidrogênio. Em algumas modalidades, apenas um de R^1 e R^2 é hidrogênio. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que
 10 consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático, heteroaril de 5 a 14 membros, fenil, aril de 8 a 10 membros e heterocíclico de 3 a 7 membros. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente
 15 substituído selecionado do grupo que consiste em fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um
 20 anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou
 25 parcialmente insaturado policíclico de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou
 30 enxofre.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um aril opcionalmente substituído de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil opcionalmente substituído ou benzil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são butil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são isopropil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são perflúor. Em

algumas modalidades, R^1 e R^2 são $-\text{CF}_2\text{CF}_3$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são fenil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são benzil.

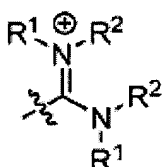
Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{OC}(\text{R}^Y)_2-$ e $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{NR}^3\text{C}(\text{R}^Y)_2-$. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{NR}^Y\text{CH}_2-$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar uma porção vinculadora insaturada que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante é parcialmente insaturado. Em certas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante compreende um heterociclo policíclico fundido.

Em certas modalidades, R^5 é H. Em certas modalidades, R^5 é C_{1-20} alifático opcionalmente substituído, e em algumas modalidades R^5 é aril opcionalmente substituído de 6 a 14 membros. Em certas modalidades, R^5 é C_{1-12} alifático opcionalmente substituído e, em algumas modalidades, C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^5 é metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^5 é perflúor. Em algumas modalidades, R^5 é $-\text{CF}_2\text{CF}_3$. Em certas modalidades, R^5 é fenil opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, um ou mais grupos R^1 ou R^2 são unidos com R^5 e átomos intervenientes para formar um anel

opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^5 são unidos para formar um anel de 5 ou 6 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^2 e R^5 são unidos para formar um anel de 5 ou 6 membros 5 opcionalmente substituído que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, R^1 , R^2 e R^5 são unidos para formar um sistema de anel fundido opcionalmente substituído. Em algumas modalidades tais anéis formados por combinações de qualquer um de R^1 , R^2 e R^5 10 são parcialmente insaturados ou aromáticos.

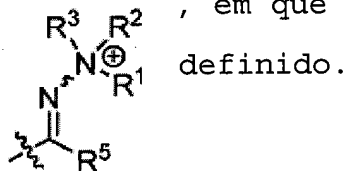
Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é $R^1 \oplus R^2$, em que R^1 e R^2 são como acima definido.



15 Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; e aril de 8-10 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um heterocíclico de 4-7 membros 20 opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: C_3-C_{14} carbociclo opcionalmente substituído, C_3-C_{14} heterociclo opcionalmente substituído, C_6-C_{10} aril opcionalmente 25 substituído, e heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente selecionadas do grupo que consiste em metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil ou benzil. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 30 é independentemente perflúor. Em algumas modalidades, cada

ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente $-\text{CF}_2\text{CF}_3$.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é



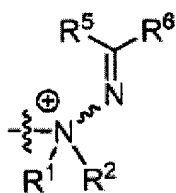
Em certas modalidades, R^1 , R^2 , e R^3 são independentemente um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; e aril de 8-10 membros. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente um heterocíclico de 4-7 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ carbociclo opcionalmente substituído, $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ heterociclo opcionalmente substituído, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ aril opcionalmente substituído, e heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente um C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente selecionados do grupo que consiste em metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil ou benzil. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente perflúor. Em algumas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente $-\text{CF}_2\text{CF}_3$.

Em certas modalidades, R^5 é hidrogênio. Em certas modalidades, R^5 é um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, R^5 é um C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas

modalidades, R^5 é C_{1-6} alifático opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação

é

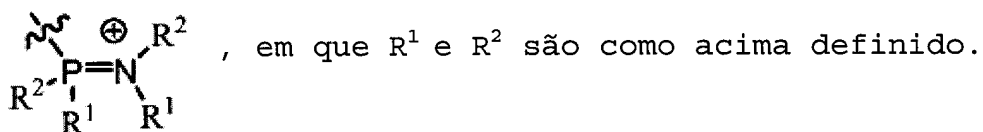


Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; e aril de 8-10 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 4-7 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: C_3-C_{14} carbociclo opcionalmente substituído, C_3-C_{14} heterociclo opcionalmente substituído, C_6-C_{10} aril opcionalmente substituído, e heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente selecionados do grupo que consiste em metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil ou benzil. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente perflúor. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente $-CF_2CF_3$.

Em certas modalidades, R^5 e R^6 são independentemente um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil e aril de 8-10 membros. Em algumas modalidades, R^5 e R^6 são independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^5 e R^6 são independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente

substituído. Em algumas modalidades, R^5 e R^6 são independentemente um fenil opcionalmente substituído ou aril de 8-10 membros. Em algumas modalidades, R^5 e R^6 são independentemente um heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, R^3 e R^4 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: C_3-C_{14} carbociclo opcionalmente substituído, C_3-C_{14} heterociclo opcionalmente substituído, C_6-C_{10} aril opcionalmente substituído, e heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, R^5 e R^6 são independentemente um C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^5 e R^6 é independentemente metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil ou benzil. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^5 e R^6 é independentemente perflúor. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^5 e R^6 é independentemente $-CF_2CF_3$.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é



Em certas modalidades, R^1 e R^2 são hidrogênio. Em algumas modalidades, apenas um de R^1 e R^2 é hidrogênio. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático, fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um

anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado policíclico de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um fenil opcionalmente substituído ou aril de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada

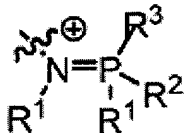
ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil opcionalmente substituído ou benzil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são butil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são isopropil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são perflúor. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são $-\text{CF}_2\text{CF}_3$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são fenil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são benzil.

Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{C}(\text{R}^Y)_2-$, $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{OC}(\text{R}^Y)_2-$ e $-\text{C}(\text{R}^Y)_2\text{NR}^Y\text{C}(\text{R}^Y)_2-$. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{NR}^Y\text{CH}_2-$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar uma porção vinculadora insaturada que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante é parcialmente insaturado. Em certas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante

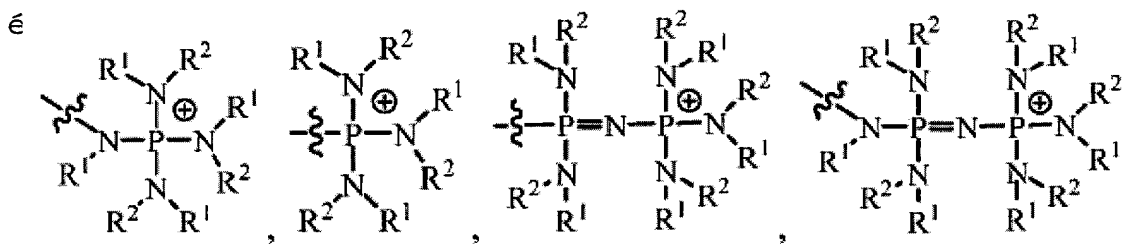
compreende um heterociclo policíclico fundido.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é



Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; e aril de 8-10 membros. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 4-7 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ carbociclo opcionalmente substituído, $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ heterociclo opcionalmente substituído, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ aril opcionalmente substituído, e heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente um C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente selecionados do grupo que consiste em metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil ou benzil. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente perflúor. Em algumas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente $-\text{CF}_2\text{CF}_3$.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é



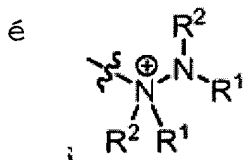
independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-20} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um aril opcionalmente substituído de 8 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um grupo heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 7 membros.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil opcionalmente substituído ou benzil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são butil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são isopropil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são perflúor. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são $-CF_2CF_3$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são fenil. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são benzil.

Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos com átomos

intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2OC(R^Y)_2-$ e $-C(R^Y)_2NR^YC(R^Y)_2-$. Em certas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$ e $-CH_2NR^YCH_2-$. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são unidos para formar uma porção vinculadora insaturada que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos adicionais. Em algumas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante é parcialmente insaturado. Em certas modalidades, o anel que contém nitrogênio resultante compreende um heterociclo policíclico fundido.

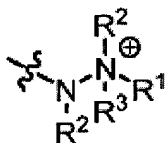
Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação



Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; e aril de 8-10 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um heterocíclico opcionalmente substituído de 4-7 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: C_3-C_{14} carbociclo opcionalmente substituído, C_3-C_{14} heterociclo opcionalmente substituído, C_6-C_{10} aril opcionalmente substituído, e heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são

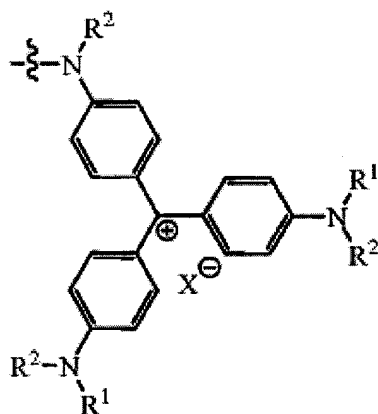
independentemente selecionados do grupo que consiste em metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil ou benzil. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente perflúor. Em algumas modalidades, cada
5 ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente $-\text{CF}_2\text{CF}_3$.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação
é



10 Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; e aril de 8 a 10 membros. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente um heterocíclico de 4-7 membros
15 opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ carbociclo opcionalmente substituído, $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ heterociclo opcionalmente substituído, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ aril opcionalmente
20 substituído, e heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente um C_{1-6} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente selecionados do grupo que consiste em
25 metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil ou benzil. Em certas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente perflúor. Em algumas modalidades, R^1 , R^2 e R^3 são independentemente $-\text{CF}_2\text{CF}_3$.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação
30 é



em que R^1 e R^2 são como acima definido.

Em certas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; e aril de 8-10 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente um heterocíclico de 4-7 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: C_3-C_{14} carbociclo opcionalmente substituído, C_3-C_{14} heterociclo opcionalmente substituído, C_6-C_{10} aril opcionalmente substituído, e heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 10 membros. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 são independentemente selecionados do grupo que consiste em metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil ou benzil. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente perflúor. Em algumas modalidades, cada ocorrência de R^1 e R^2 é independentemente $-CF_2CF_3$.

Em certas modalidades, X é qualquer ânion. Em certas modalidades, X é um nucleófilo. Em algumas modalidades, X é um nucleófilo capaz de abrir um anel ao epóxido. Em certas modalidades, X é ausente. Em certas modalidades, X é um ligante nucleofílico. Ligantes nucleofílicos de exemplo incluem, sem limitação, $-OR^X$, $-SR^X$, $-O(C=O)R^X$, $-O(C=O)O R^X$,

-O(C=O)N(R^x)₂, -N(R^x)(C=O)R^x, -NC, -CN, halo (por exemplo, -Br, -I, -Cl), -N₃, -O(SO₂)R^x e -OPR^x₃, em que cada R^x é, independentemente, selecionado de hidrogênio, alifático opcionalmente substituído, heteroalifático opcionalmente substituído, aril opcionalmente substituído e heteroaril opcionalmente substituído.

Em certas modalidades, X é -O(C=O)R^x, em que R^x é selecionado de alifático opcionalmente substituído, alifático fluorinado, heteroalifático opcionalmente substituído, aril opcionalmente substituído, aril fluorinado e heteroaril opcionalmente substituído.

Por exemplo, em certas modalidades, X é -O(C=O)R^x, em que R^x é alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, X é -O(C=O)R^x, em que R^x é alquil opcionalmente substituído e fluoralquil. Em certas modalidades, X é -O(C=O)CH₃ ou -O(C=O)CF₃.

Além disso, em certas modalidades, X é -O(C=O)R^x, em que R^x é aril opcionalmente substituído, fluoraril ou heteroaril. Em certas modalidades, X é -O(C=O)R^x, em que R^x é aril opcionalmente substituído. Em certas modalidades, X é -O(C=O)R^x, em que R^x é fenil opcionalmente substituído. Em certas modalidades, X é -O(C=O)C₆H₅ ou -O(C=O)C₆H₅.

Em certas modalidades, X é -OR^x, em que R^x é selecionado de alifático opcionalmente substituído, heteroalifático opcionalmente substituído, aril opcionalmente substituído e heteroaril opcionalmente substituído.

Por exemplo, em certas modalidades, X é -OR^x, em que R^x é aril opcionalmente substituído. Em certas modalidades, X é -OR^x, em que R^x é fenil opcionalmente substituído. Em

certas modalidades, X é $-\text{OC}_6\text{H}_5$ ou $-\text{OC}_6\text{H}_2(2,4-\text{NO}_2)$.

Em certas modalidades, X é halo. Em certas modalidades, X é $-\text{Br}$. Em certas modalidades, X é $-\text{Cl}$. Em certas modalidades, X é $-\text{I}$.

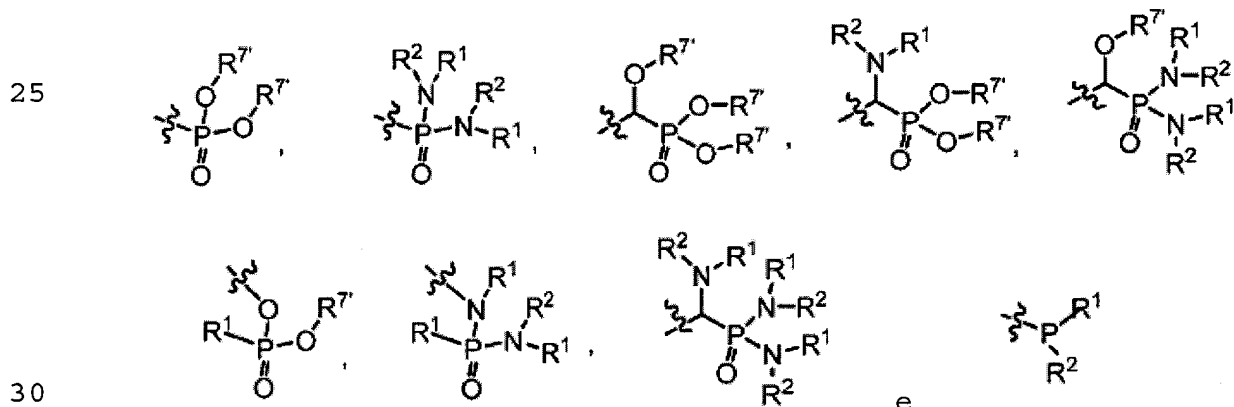
5 Em certas modalidades, X é $-\text{O}(\text{SO}_2)\text{R}^X$. Em certas modalidades, X é $-\text{OTs}$. Em certas modalidades, X é $-\text{OSO}_2\text{Me}$. Em certas modalidades X é $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$. Em algumas modalidades, X é um ânion de 2,4-dinitrofenolato.

1c. Grupos de ativação que contêm fósforo

10 Em algumas modalidades, os grupos funcionais de ativação Z são grupos que contêm fósforo.

Em certas modalidades, um grupo funcional que contém fósforo é escolhido do grupo que consiste em: fosfinos ($-\text{PR}^Y_2$); óxidos de fosfino $-\text{P}(\text{O})\text{R}^Y_2$; fosfinitos $\text{P}(\text{OR}^7)\text{R}^Y_2$;
 15 fosfonitos $\text{P}(\text{OR}^7)_2\text{R}^Y$; fosfitos $\text{P}(\text{OR}^7)_3$; fosfinatos $\text{OP}(\text{OR}^7)\text{R}^Y_2$; fosfonatos; $\text{OP}(\text{OR}^7)_2\text{R}^Y$; fosfaros $-\text{OP}(\text{OR}^7)_3$; sais de fosfônio ($[-\text{PR}^Y_3]^+$), em que um grupo funcional que contém fósforo pode ser ligado a um complexo de metal através de
 20 qualquer posição disponível (por exemplo, ligação direta via o átomo de fósforo, ou em alguns casos via um átomo de oxigênio).

Em certas modalidades, um grupo funcional que contém fósforo é escolhido do grupo que consiste em:



ou uma combinação de dois ou mais destes;

em que R^1 e R^2 são como acima definido; e cada $R^{7'}$ é independentemente hidrogênio, um grupo de proteção de hidroxil, ou um radical opcionalmente substituído
5 selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} acil; C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel
10 heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou
15 parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; e em que dois grupos $R^{7'}$ podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um anel opcionalmente substituído que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos, e um grupo R^7 pode ser unido com um grupo R^1 ou R^2 a um anel opcionalmente
20 substituído.
25

Em algumas modalidades, os grupos funcionais que incluem fósforo incluem aqueles revelados em *The Chemistry of Organophosphorus Compounds. Volume 4. Ter- and Quinquevalent Phosphorus Acids and their Derivatives*. "The
30 Chemistry of Functional Group Series" Edited by Frank R.

Hartley (Cranfield University, Cranfield, U.K.). Wiley: New York. 1996. ISBN 0-471-95706-2, cuja totalidade é aqui incorporada por referência.

$*(X)_b - [(R^6R^7R^8P)^+]_n Q^{n-}$, em que:

5 X é -O-, -N ou -NR^z-,

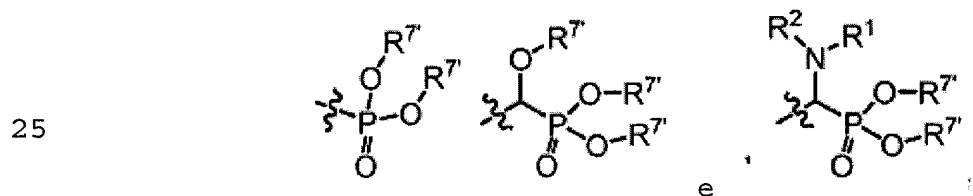
b é 1 ou 0,

cada um de R⁶, R⁷ e R⁸ é independentemente presente ou ausente e, se presente, é independentemente selecionado do grupo que consiste em C₁-C₂₀ alifático opcionalmente
10 substituído, fenil opcionalmente substituído, C₈-C₁₄ aril opcionalmente substituído, heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 14 membros, heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 14 membros, halogênio, =O, -OR^z, =NR^z e N(R^z)₂, em que R^z é hidrogênio, ou um C₁-C₂₀ alifático
15 opcionalmente substituído, fenil opcionalmente substituído, aril opcionalmente substituído de 8 a 14 membros, heterocíclico opcionalmente substituído de 3 a 14 membros ou heteroaril opcionalmente substituído de 5 a 14 membros,

Q é qualquer ânion, e

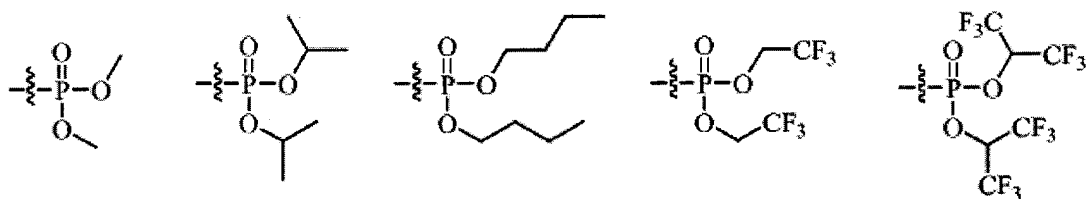
20 n é um número inteiro entre 1 e 4.

Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação é um grupo fosfonato:

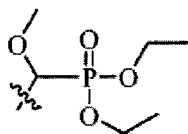


em que R¹, R² e R^{7'} são como acima definido.

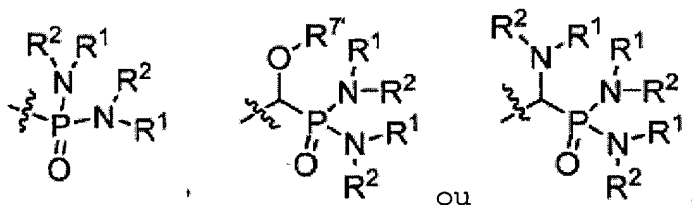
Em modalidades específicas, um grupo funcional de ativação de fosfonato é selecionado do grupo que consiste
30 em:



5



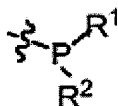
Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação
 10 é um grupo de diamida fosfônica:



15

em que R^1 , R^2 e $R^{7'}$ são como acima definido. Em certas
 modalidades, cada grupo R^1 e R^2 em uma diamida fosfônica é
 metil.

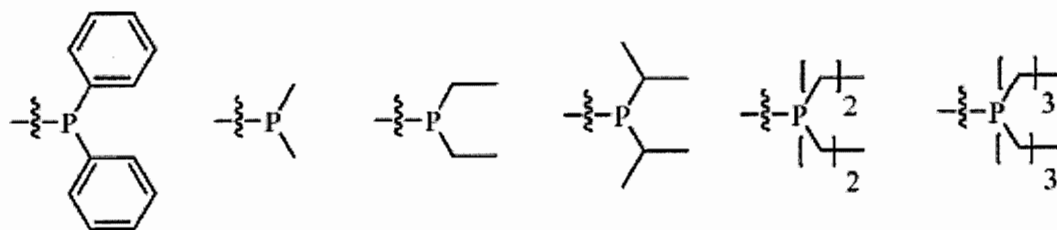
20 Em algumas modalidades, um grupo funcional de ativação
 é um grupo fosfino:



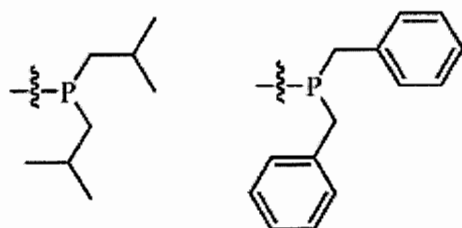
25 em que R^1 e R^2 são como acima definido.

Em modalidades específicas, um grupo funcional de
 ativação de fosfino é selecionado do grupo que consiste em:

30



5



10

II. Porções vinculadoras

Como acima descrito, cada porção de ativação $\text{---}\text{w}\text{---}(\text{Z})_m$ compreende um vinculador " $\text{---}\text{w}\text{---}$ " ligado a pelo menos um grupo funcional de ativação Z como acima descrito, com m sendo o número de grupos funcionais de ativação presentes em uma porção vinculadora única.

Como acima notado, pode haver uma ou mais porções de ativação $\text{---}\text{w}\text{---}(\text{Z})_m$ presas a um dado complexo de metal; de modo similar, cada porção de ativação em si pode conter mais de um grupo funcional de ativação Z. Em certas modalidades, cada porção de ativação contém apenas um grupo funcional de ativação (ou seja, $m = 1$). Em algumas modalidades, cada porção de ativação contém mais de um grupo funcional de ativação (ou seja, $m > 1$). Em certas modalidades, uma porção de ativação contém dois grupos funcionais de ativação (ou seja, $m = 2$). Em certas modalidades, uma porção de ativação contém três grupos funcionais de ativação (ou seja, $m = 3$). Em certas modalidades, uma porção de ativação contém quatro grupos

funcionais de ativação (ou seja, $m = 4$). Em certas modalidades, quando mais de um grupo funcional de ativação é presente em uma porção de ativação, eles são, todos, o mesmo grupo funcional. Em algumas modalidades, quando mais de um grupo funcional de ativação é presente em uma porção de ativação, dois ou mais dos grupos funcionais de ativação são diferentes.

Em certas modalidades, cada porção vinculadora  contém 1-30 átomos que incluem pelo menos um átomo de carbono, e opcionalmente um ou mais átomos selecionados do grupo que consiste em N, O, S, Si, B e P.

Em certas modalidades, o vinculador é um grupo C_{2-30} alifático opcionalmente substituído em que uma ou mais unidades de metileno são opcionalmente e independentemente substituídas por $-NR^Y-$, $-N(R^Y)C(O)-$, $-C(O)N(R^Y)-$, $-O-$, $-C(O)-$, $-OC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-C(=S)-$, $-C(=NR^Y)-$ ou $-N=N-$, em que cada ocorrência de R^Y é independentemente $-H$, ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-6} alifático heterocíclico de 3 a 7 membros, fenil e aril de 8 a 10 membros. Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C_4-C_{12} alifático substituído com uma ou mais porções selecionadas do grupo que consiste em halogênio, $-NO_2$, $-CN$, $-SR^Y$, $-S(O)R^Y$, $-S(O)_2R^Y$, $-NR^YC(O)R^Y$, $-OC(O)R^3$, $-CO_2R^Y$, $-NCO$, $-N_3$, $-OR^7$, $-OC(O)N(R^Y)_2$, $-N(R^Y)_2$, $-NR^YC(O)R^Y$ e $-NR^YC(O)OR^Y$, em que R^Y é $-H$, ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-6} alifático heterocíclico de 3 a 7 membros, fenil e aril de 8 a 10 membros.

Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo

C₃-C₃₀ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, um vinculador é um grupo C₄₋₂₄ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C_{4-C₂₀} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C₄₋₁₂ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, um vinculador é um grupo C₄₋₁₀ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, um vinculador é um grupo C₄₋₈ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C_{4-C₆} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C_{6-C₁₂} alifático opcionalmente substituído.

Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C₈ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C₇ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C₆ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C₅ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C₄ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C₃ alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, um grupo alifático na porção vinculadora é uma cadeia alquil linear opcionalmente substituída. Em certas modalidades, o grupo alifático é uma cadeia alquil ramificada opcionalmente substituída. Em algumas modalidades, a porção vinculadora é um grupo C₄ a C₂₀ alquil que tem um ou mais grupos metileno substituídos por -C(R^aR^b)-, em que R^a e R^b são, independentemente, grupos

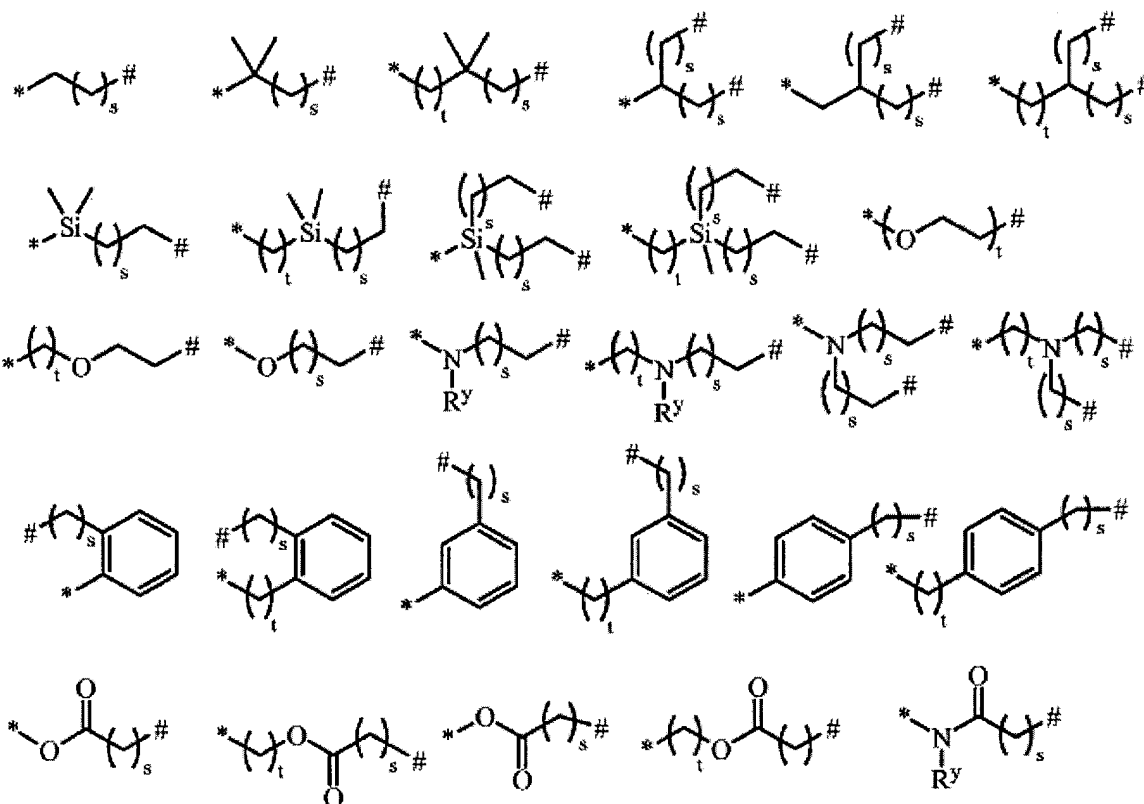
C₁-C= alquil. Em certas modalidades, a porção vinculadora consiste em um grupo alifático que tem 4 a 30 carbonos incluindo um ou mais átomos de carbono gem-dimetil substituídos.

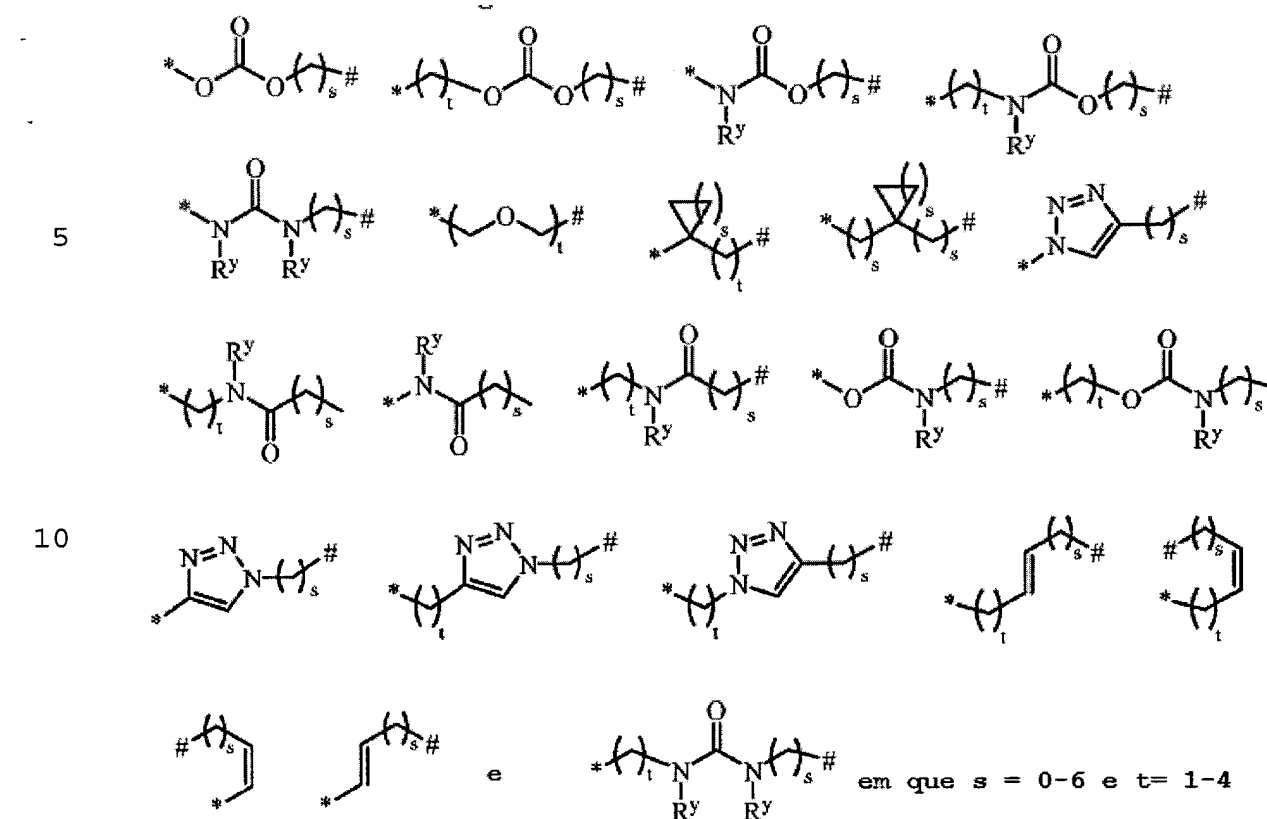
5 Em certas modalidades, a porção vinculadora inclui um ou mais elementos cíclicos opcionalmente substituídos selecionados do grupo que consiste em carbocíclico, aril, heterocíclico, ou heteroaril saturado ou parcialmente insaturado. Em certas modalidades, a porção vinculadora
10 consiste no elemento cíclico substituído; em algumas modalidades o elemento cíclico é parte de um vinculador com um ou mais não heteroátomos de anel ou grupos alifáticos opcionalmente substituídos que compreendem outras partes da porção vinculadora.

15 Em algumas modalidades, a porção vinculadora é de comprimento suficiente para permitir que um ou mais grupos funcionais de ativação sejam posicionados próximos a um átomo de metal de um complexo de metal. Em certas modalidades, restrições estruturais são colocadas na porção
20 vinculadora para controlar a disposição e orientação de um ou mais grupos funcionais de ativação próximos a um centro de metal de um complexo de metal. Em certas modalidades, tais restrições estruturais são selecionadas do grupo que consiste em porções cíclicas, porções bicíclicas, porções
25 cíclicas em ponte e porções tricíclicas. Em algumas modalidades, tais restrições estruturais são o resultado de interações estéricas acíclicas. Em certas modalidades tais restrições estruturais são selecionadas do grupo que consiste em ligações duplas cis, ligações duplas trans,
30 alenos cis, alenos trans e ligações triplas. Em algumas

modalidades, tais restrições estruturais são selecionadas do grupo que consiste em carbonos substituídos incluindo grupos geminalmente dissustituídos como anéis esprirocíclicos, grupos dimetil gem, grupos dietil gem e grupos difenil gem. Em certas modalidades tais restrições estruturais são selecionadas do grupo que consiste em grupos funcionais que contêm heterátomo como sulfóxidos, amidas e oximas.

Em certas modalidades, as porções vinculadoras são selecionadas do grupo que consiste em:





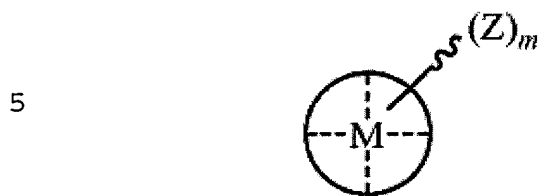
em que * representa o sítio de anexação a um ligante, e cada # representa um sítio de anexação de um grupo funcional de ativação.

Em algumas modalidades, s é 0. Em algumas modalidades, s é 1. Em algumas modalidades, s é 2. Em algumas modalidades, s é 3. Em algumas modalidades, s é 4. Em algumas modalidades, s é 5. Em algumas modalidades, s é 6. Em algumas modalidades, t é 1. Em algumas modalidades, t é 2. Em algumas modalidades, t é 3. Em algumas modalidades, t é 4.

III. Complexos de metal

Como acima notado, a presente invenção engloba complexos de metal que incluem um átomo de metal coordenado a um ligante multidentado e pelo menos uma porção de ativação presa a um ligante multidentado. Em certas

modalidades, os complexos de metal fornecidos têm a estrutura:



em que  representa um átomo de metal coordenado a um ligante multidentado.

10 III. a. Átomos de metal

Em certas modalidades, M é um átomo de metal selecionado de grupos da tabela periódica 3-13, inclusive. Em certas modalidades, M é um metal de transição selecionado dos grupos da tabela periódica 5-12, inclusive. 15 Em certas modalidades, M é um metal de transição selecionado dos grupos da tabela periódica 4-11, inclusive. Em certas modalidades, M é um metal de transição selecionado dos grupos da tabela periódica 5-10, inclusive. Em certas modalidades, M é um metal de transição 20 selecionado dos grupos da tabela periódica 7-9, inclusive. Em algumas modalidades, M é selecionado do grupo que consiste em Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al e Ni. Em algumas modalidades, M é um átomo de metal selecionado do grupo que consiste em: cobalto; cromo; alumínio; titânio; 25 rutênio; e manganês. Em algumas modalidades, M é cobalto. Em algumas modalidades, M é cromo. Em algumas modalidades, M é alumínio.

Em certas modalidades, um complexo de metal é um complexo de zinco, cobalto, cromo, alumínio, titânio, 30 rutênio ou manganês. Em certas modalidades, um complexo de

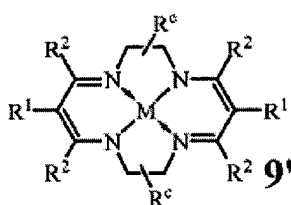
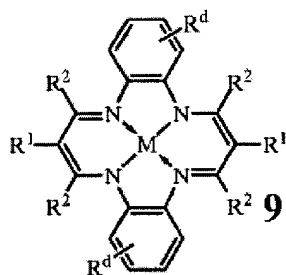
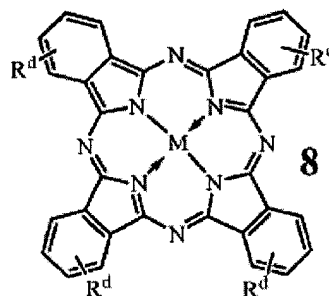
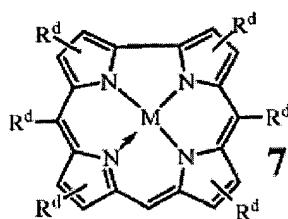
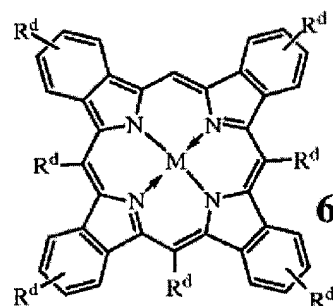
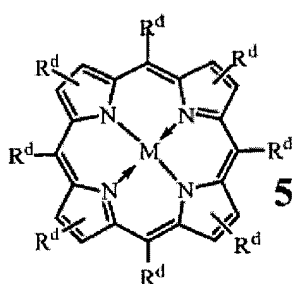
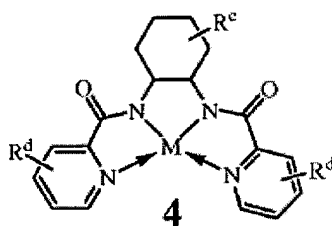
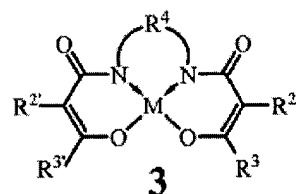
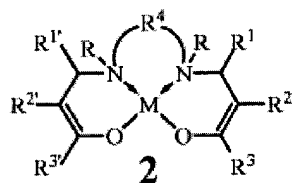
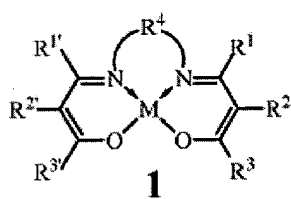
metal é um complexo de alumínio. Em algumas modalidades, um complexo de metal é um complexo de cromo. Em algumas modalidades, um complexo de metal é um complexo de zinco. Em certas modalidades, um complexo de metal é um complexo de titânio. Em algumas modalidades, um complexo de metal é um complexo de rutênio. Em certas modalidades, um complexo de metal é um complexo de manganês. Em certas modalidades, um complexo de metal é um complexo de cobalto. Em certas modalidades, quando o complexo de metal é um complexo de cobalto, o metal cobalto tem um estado de oxidação de 3+ (ou seja, Co(III)). Em algumas modalidades, o metal cobalto tem um estado de oxidação de 2+.

III.b. Ligantes

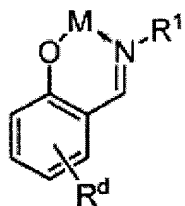


Em algumas modalidades, um complexo de metal compreende um átomo de metal coordenado a um ligante tetradentado único e, em algumas modalidades, o complexo de metal compreende um quelato que contém uma pluralidade de ligantes individuais. Em certas modalidades, um complexo de metal contém dois ligantes bidentados. Em algumas modalidades, um complexo de metal contém um ligante tridentado.

Em várias modalidades, ligantes tridentados adequados para complexos de metal da presente invenção podem incluir, sem limitação: derivados de salen 1, derivados de ligantes salan 2, derivados de bis-2-hidroxibenzamido 3, derivados do ligante Trost 4, derivados de porfirina 5, derivados de ligantes de tetrabenzoporfirina 6, derivados de ligante de corrol 7, derivados de ftalocianinato 8, e derivados de dibenzotetrametiltetraaza[14]anuleno (tmtaa) 9 ou 9'.

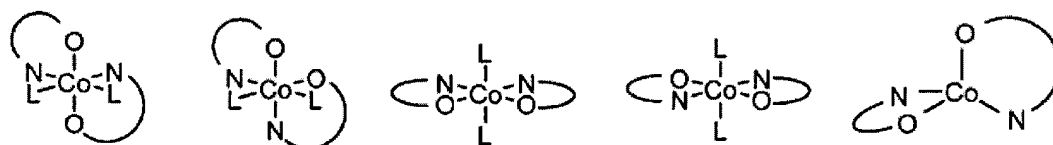


Em algumas modalidades, um ligante de metal multidentado coordenado com um complexo de metal pode compreender uma pluralidade de ligantes distintos. Em algumas modalidades, os complexos de metal incluem dois ligantes bidentados. Em certas modalidades, tais ligantes bidentados podem ter a estrutura

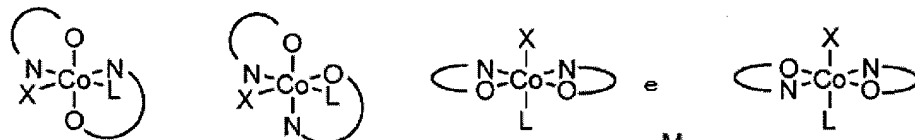


5 em que R^d e R^1 são como acima definido. Complexos de metal que têm dois de tais ligantes podem adotar uma de várias geometrias, e a presente revelação engloba tais variações.

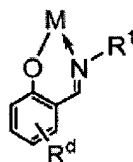
Em certas modalidades, complexos de metal que incluem
10 dois ligantes bidentados podem ter estruturas selecionadas do grupo que consiste em:



15



em que cada $\text{N} \quad \text{O}$ representa um ligante:



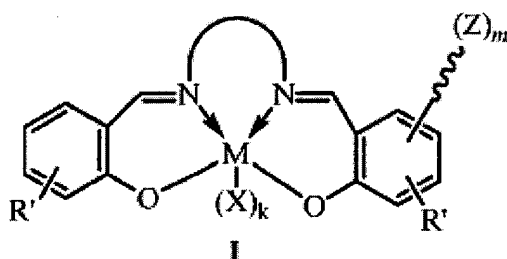
20

Em certas modalidades, um ligante tetradentado é um ligante salen. Em certas modalidades, um complexo de metal é um metalossalenato. Em certas modalidades, um complexo de metal é um complexo de cobalto salen. Em certas
25 modalidades, um complexo de metal é um complexo de cromo salen. Em algumas modalidades, um complexo de metal é um complexo de alumínio salen.

Em certas modalidades, pelo menos uma porção de ativação é presa a um átomo de carbono de um anel fenil das
30 porções derivadas de salicilaldeído de um ligante salen. Em

certas modalidades, pelo menos uma porção de ativação é presa a um átomo de carbono de um ligante de porfirina. Em certas modalidades, pelo menos uma porção de ativação é presa a um átomo de carbono de pirrol de um ligante de porfirina. Em certas modalidades, pelo menos uma porção de ativação é presa a um átomo de carbono que forma a ponte entre os anéis pirrol de um ligante de porfirina.

Em certas modalidades, pelo menos uma porção de ativação é presa a um ou mais átomos de carbono de apenas um anel fenil da porção derivada de salicilaldeídos de um ligante salen, como mostrado na fórmula I:



em que:

M é um átomo de metal;

X é um nucleófilo capaz de abrir um anel ao epóxido;

k é um número inteiro de 0-2, inclusive;

R' representa um ou mais substituintes opcionalmente presentes nos anéis fenil, e cada R' é independentemente selecionado do grupo que consiste em: halogênio, -NO₂, -CN, -SR^Y, -S(O)R^Y, -S(O)₂R^Y, -NR^YC(O)R^Y, -OC(O)R^Y, -CO₂R^Y, -NCO, -N₃, -OR⁷, -OC(O)N(R^Y)₂, -N(R^Y)₂, -NR^YC(O)R^Y, -NR^YC(O)OR^Y; ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C₁₋₂₀ alifático; C₁₋₂₀ heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14

carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, em que dois ou mais grupos R' adjacentes podem ser unidos para formar um anel saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 5 a 12 membros opcionalmente substituído contendo 0 a 4 heteroátomos;

R^y é -H, ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C₁₋₆ alifático, heterocíclico de 3 a 7 membros, fenil e aril de 8 a 10 membros;

20

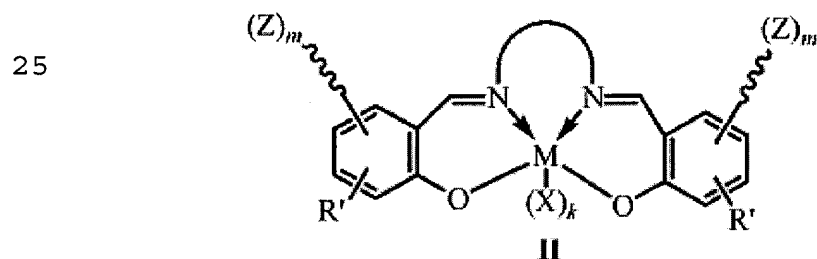
 representa uma porção opcionalmente substituída que liga os dois átomos de nitrogênio da porção diamina do ligante salen, em que  é selecionado do grupo que consiste em fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8

30

membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um grupo C_{2-20} alifático opcionalmente substituído, em que uma ou mais unidades de metileno são opcionalmente e independentemente substituídas por $-NR^Y-$, $-N(R^Y)C(O)-$, $-C(O)N(R^Y)-$, $-OC(O)N(R^Y)-$, $-N(R^Y)C(O)O-$, $-OC(O)O-$, $-O-$, $-C(O)-$, $-OC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-C(=S)-$, $-C(=NR^Y)-$, $-C(=NO R^Y)-$ ou $-N=N-$;

$\text{---}(Z)_m$ representa uma ou mais porções de ativação, em que --- é um vinculador covalentemente que contém um ou mais átomos selecionados do grupo que consiste em C, O, N, S e Si; Z é um grupo funcional de ativação e m é um número inteiro de 1 a 4 indicando o número de grupos funcionais de ativação individuais presentes em cada porção de ativação.

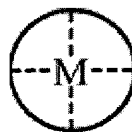
Em certas modalidades, ambas as porções derivadas de salicilaldeído de um ligante salen portam uma ou mais porções de ativação:



em que M, X, k, R',  e $\text{---}(Z)_m$ são como acima definido.

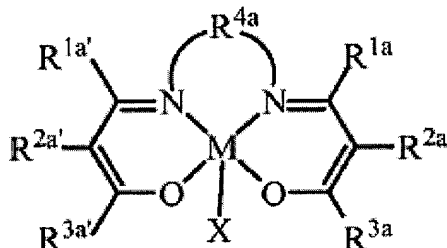
30

Em algumas modalidades, os complexos de metal fornecidos compreendem uma porção



que tem a estrutura:

5



10 em que:

M é um átomo de metal,

R^{1a} , $R^{1a'}$, R^{2a} , $R^{2a'}$, R^{3a} e $R^{3a'}$ são independentemente um grupo $\text{---}\text{w}(\text{Z})_m$, hidrogênio, halogênio, -OR, -NR², -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR²; -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR³; ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C₁₋₂₀ alifático; C₁₋₂₀ heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de

30

nitrogênio, oxigênio ou enxofre;

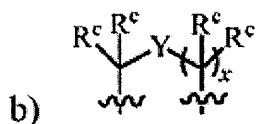
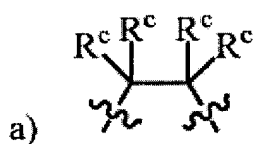
cada R é independentemente hidrogênio, um radical
opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste
em acil; carbamoil; arilalquil; fenil, aril de 8 a 10
5 membros; C₁₋₁₂ alifático; C₁₋₁₂ heteroalifático; heteroaril
de 5 a 10 membros; heterociclil de 4 a 7 membros; um grupo
de proteção de oxigênio; e um grupo de proteção de
nitrogênio; ou:

dois R no mesmo átomo de nitrogênio são unidos com o
10 nitrogênio para formar um anel heterocíclico de 3 a 7
membros;

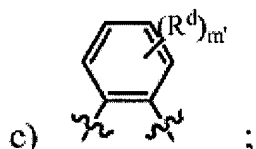
em que qualquer um de [R^{2a'} e R^{3a'}], [R^{2a} e R^{3a}], [R^{1a} e
R^{2a}] e [R^{1a'} e R^{2a'}] pode ser opcionalmente unido com os
átomos de carbono aos quais eles são anexados para formar
15 um ou mais anéis que podem, por sua vez, ser substituídos
com um ou mais grupos R^{20a}; e

R^{4a} é selecionado do grupo que consiste em:

20

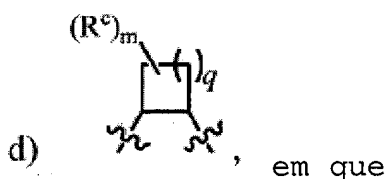


25



e

30



5 R- em cada ocorrência é independentemente um grupo
 $\text{---}\text{Z}$, hidrogênio, halogênio, -OR, -NR², -SR, -CN, -NO₂,
 -SO₂R, -SOR, -SO₂NR²; -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR³; ou um
 radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que
 consiste em C₁₋₂₀ alifático; C₁₋₂₀ heteroalifático; fenil; um
 10 carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado
 de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado,
 parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um
 anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4
 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio,
 15 oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou
 parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3
 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio,
 oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou
 parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5
 20 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio,
 oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a
 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente
 selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre;
 em que:

25 dois ou mais grupos R^c podem ser unidos com os átomos
 de carbono aos quais eles são anexados e quaisquer átomos
 intervenientes para formar um ou mais anéis;

quando dois grupos R^c são anexados ao mesmo átomo de
 carbono, eles podem ser unidos com o átomo de carbono ao
 30 qual eles são anexados para formar uma porção selecionada

do grupo que consiste em: um anel espirocíclico de 3 a 8 membros, um carbonil, uma oxima, uma hidrazona, uma imina;

X é um nucleófilo capaz de abrir um anel ao epóxido;

Y é um vinculador divalente selecionado do grupo que consiste em: -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)NR-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -C(=S)-, -C(=NR)- ou -N=N-; um poliéter; um C₃ a C₈ carbociclo substituído ou não substituído; e um C₁ a C₈ heterociclo substituído ou não substituído;

10 m' é 0 ou um número inteiro de 1 a 4, inclusive;

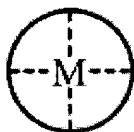
q é 0 ou um número inteiro de 1 a 4, inclusive; e

x é 0, 1 ou 2.

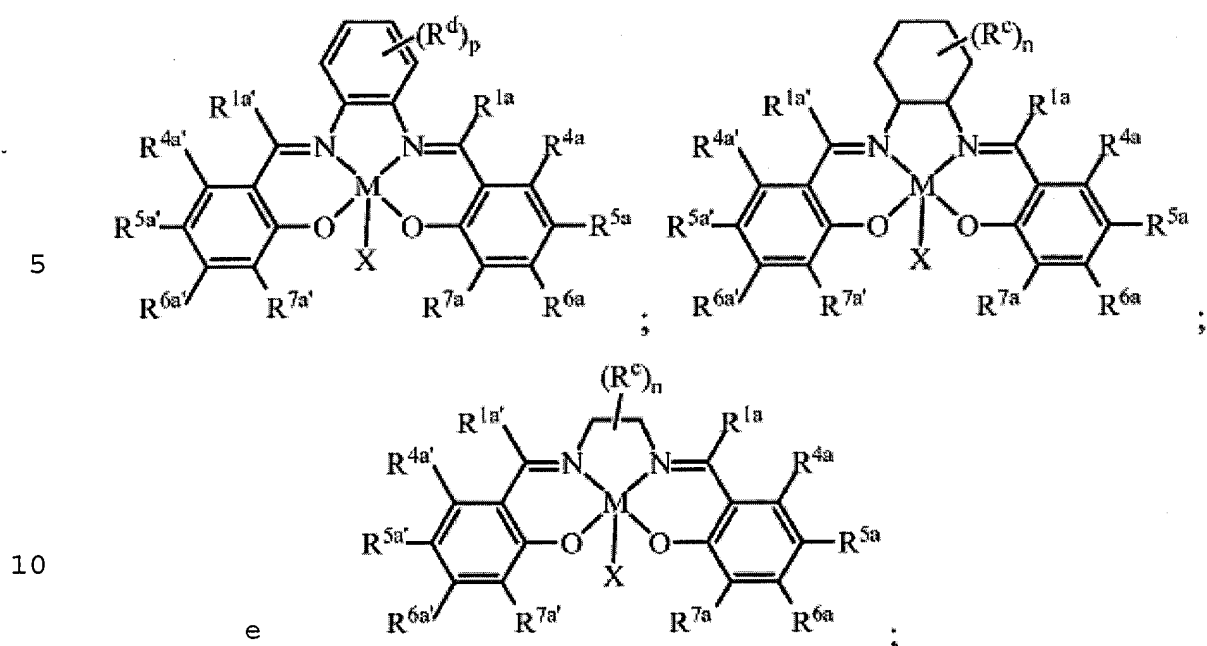
Em algumas modalidades, pelo menos um de [R^{2a} e R^{3a}] e [R^{2a'} e R^{3a'}] é unido para formar um anel. Em algumas modalidades, [R^{2a} e R^{3a}] e [R^{2a'} e R^{3a'}] são unidos para formar anéis. Em algumas modalidades, os anéis formados por [R^{2a} e R^{3a}] e [R^{2a'} e R^{3a'}] são anéis fenil substituídos.

Em certas modalidades, um ou mais de R^{1a}, R^{1a'}, R^{2a}, R^{2a'}, R^{3a} e R^{3a'} são independentemente um grupo  Z.

20 Em certas modalidades dos complexos de metal fornecidos, uma porção



25 tem a estrutura selecionada do grupo que consiste em:



em que:

M é um átomo de metal;

15 R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} e $R^{7a'}$ são independentemente um grupo $\text{---}\text{Z}$, hidrogênio, halogênio, -OR, -NR², -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR², -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR³; ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C₁₋₂₀ alifático; C₁₋₂₀ heteroalifático; fenil; um carbociclo

20 monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio,

25 oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5

30 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio,

oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre;

Em que $[R^{1a}$ e $R^{4a}]$, $[R^{1a'}$ e $R^{4a'}]$ e quaisquer dois grupos adjacentes R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} e $R^{7a'}$ podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos;

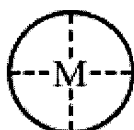
n é 0 ou um número inteiro de 1 a 8, inclusive; e

p é 0 ou um número inteiro de 1 a 4, inclusive.

10 Em algumas modalidades, M é Co.

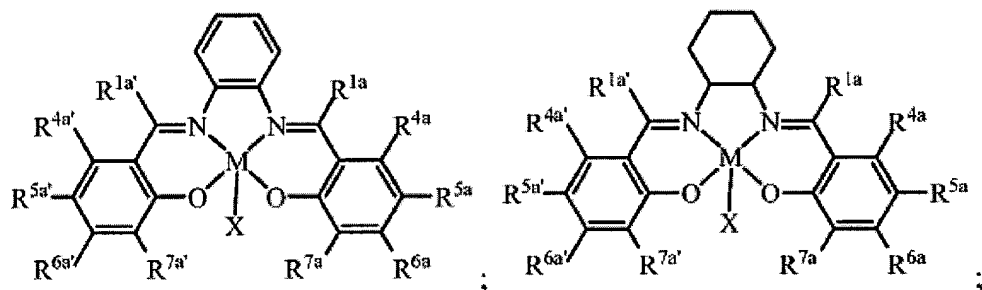
Em algumas modalidades, R^{1a} , $R^{1a'}$, R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{6a} e $R^{6a'}$ são -H. Em algumas modalidades, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{7a} e $R^{7a'}$ são C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} e $R^{7a'}$ são independentemente selecionados do grupo que consiste em: -H, $-SiR^3$; metil, etil, n-propil, i-propil, n-butil, sec-butil, t-butil, isoamil, t-amil, t-hexil e tritil. Em algumas modalidades, R^{1a} , $R^{1a'}$, R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{6a} e $R^{6a'}$ são -H. Em algumas modalidades, R^{7a} é selecionado do grupo que consiste em -H; metil; etil; n-propil; i-propil; n-butil; sec-butil; t-butil; isoamil; t-amil; t-hexil; e tritil. Em algumas modalidades, R^{5a} e R^{7a} são independentemente selecionados do grupo que consiste em -H; metil; etil; n-propil; i-propil; n-butil; sec-butil; t-butil; isoamil; t-amil; t-hexil; e tritil. Em certas modalidades, um ou mais de R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{7a} e $R^{7a'}$ são um grupo $\text{---}Z$. Em algumas modalidades, R^{5a} e $R^{5a'}$ são um grupo $\text{---}Z$.

Em certas modalidades dos complexos de metal fornecidos, uma porção

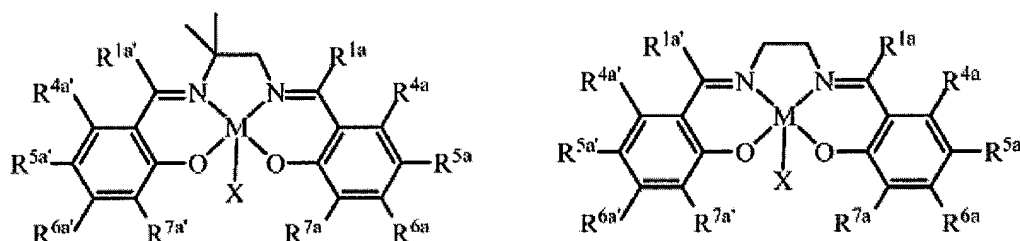


tem a estrutura selecionada do grupo que consiste em:

5



10

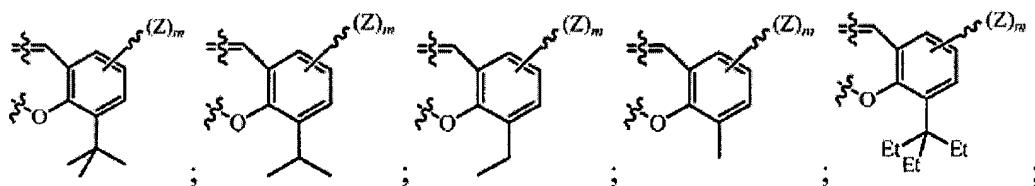


e

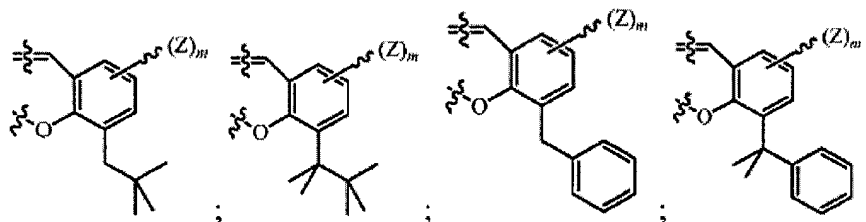
15

Em certas modalidades dos complexos que têm as fórmulas acima descritas, pelo menos um dos anéis fenil que compreende uma porção derivada de salicilaldeído de um catalisador é independentemente selecionado do grupo que consiste em:

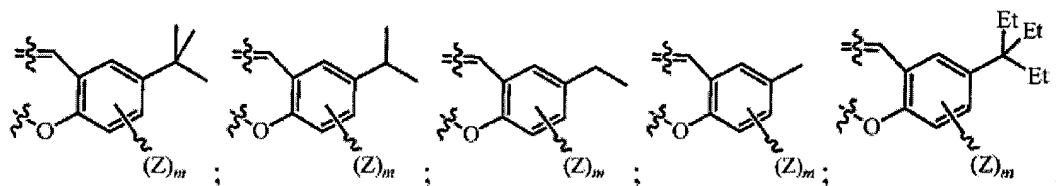
20

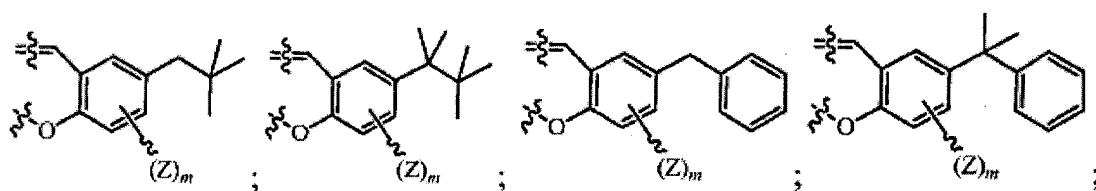


25

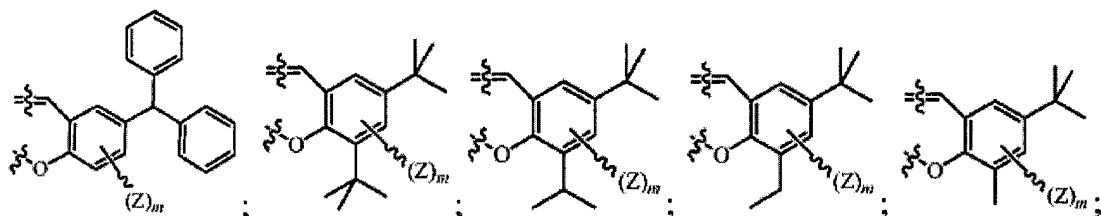


30

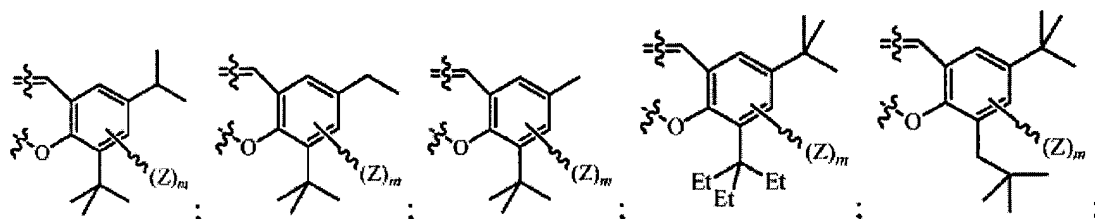




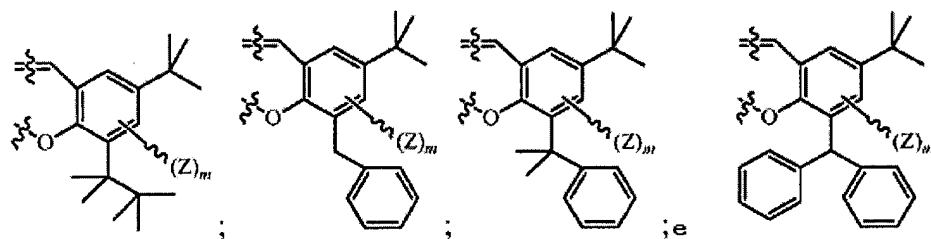
5



10

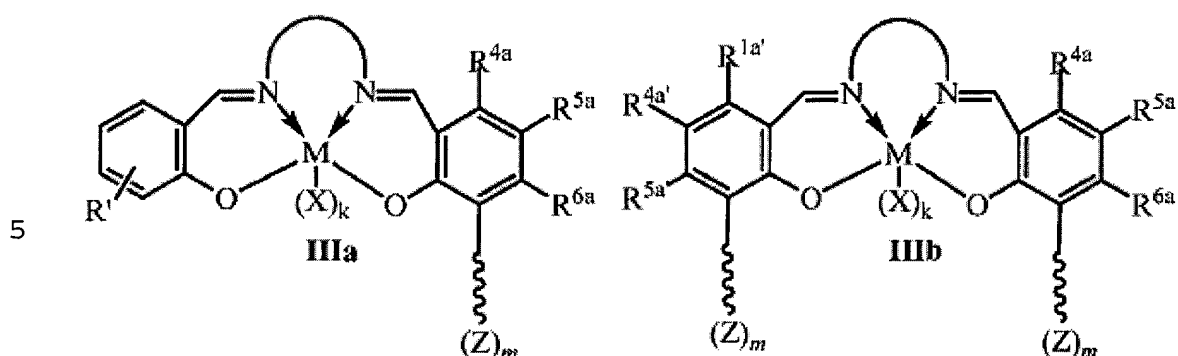


15



em que $\text{---} \text{wavy line} \text{---} (Z)_m$ representa uma ou mais porções de
ativação independentemente-definidas que podem ser ligadas
a qualquer uma ou mais posições não substituídas de um anel
fenil derivado de salicilaldeído.

Em certas modalidades, há uma porção de ativação presa
à posição orto a um substituinte de oxigênio ligado a metal
de um ou ambos dos anéis fenil derivados de salicilaldeído
de um ligante salen como nas fórmulas IIIa e IIIb:



em que:

10 M , X , k , R' ,  e  $(Z)_m$ são como acima definido, e

R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} e $R^{6a'}$ são independentemente um grupo  Z , hidrogênio, halogênio, $-OR$, $-NR^2$, $-SR$, $-CN$, $-NO_2$, $-SO_2R$, $-SOR$, $-SO_2NR^2$; $-CNO$, $-NRSO_2R$, $-NCO$, $-N_3$, $-SiR^3$; ou um radical opcionalmente substituído selecionado

15 do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6

20 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um

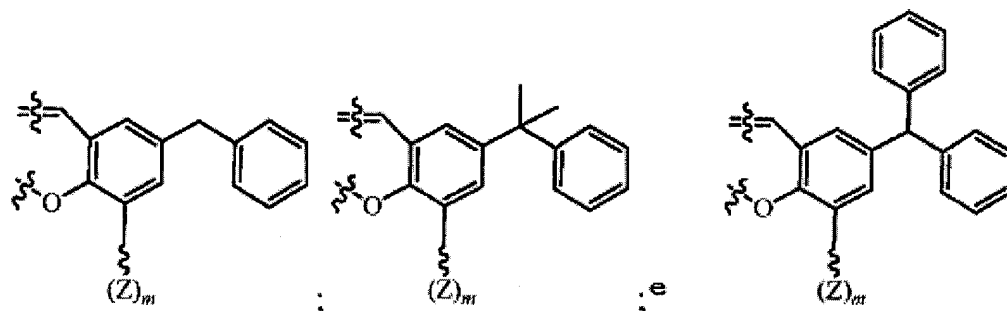
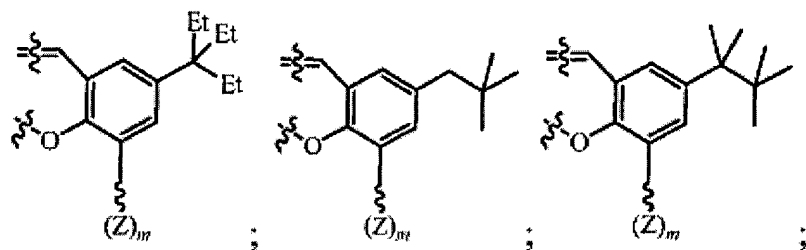
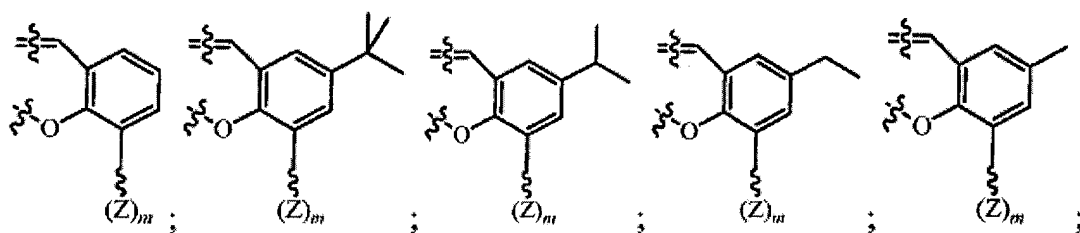
25 heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de

30 nitrogênio, oxigênio ou enxofre;

Em que quaisquer dois grupos adjacentes R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} e $R^{6a'}$ podem ser unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos.

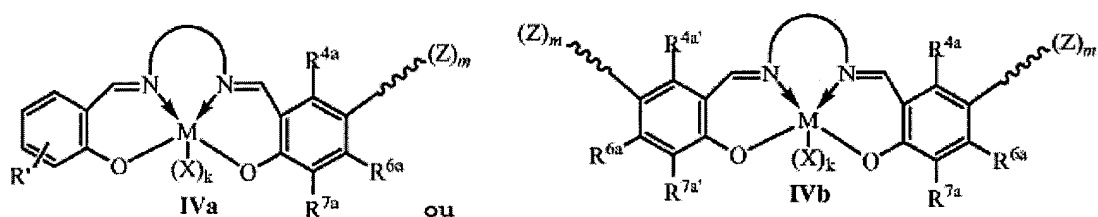
Em certas modalidades dos compostos que têm as formulas IIIa ou IIIb, R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{6a} e $R^{6a'}$ são hidrogênio, e R^{5a} , $R^{5a'}$ são, independentemente, C_1 - C_{20} alifático opcionalmente substituído.

Em certas modalidades dos complexos IIIa e IIIb, pelo menos um dos anéis fenil que compreende uma porção derivada de salicilaldeído de um catalisador é independentemente selecionado do grupo que consiste em:



Em certas modalidades, há uma porção de ativação presa à posição para ao oxigênio fenólico de um ou ambos de anéis fenil derivados de salicilaldeído do ligante salen como nas estruturas IVa e IVb:

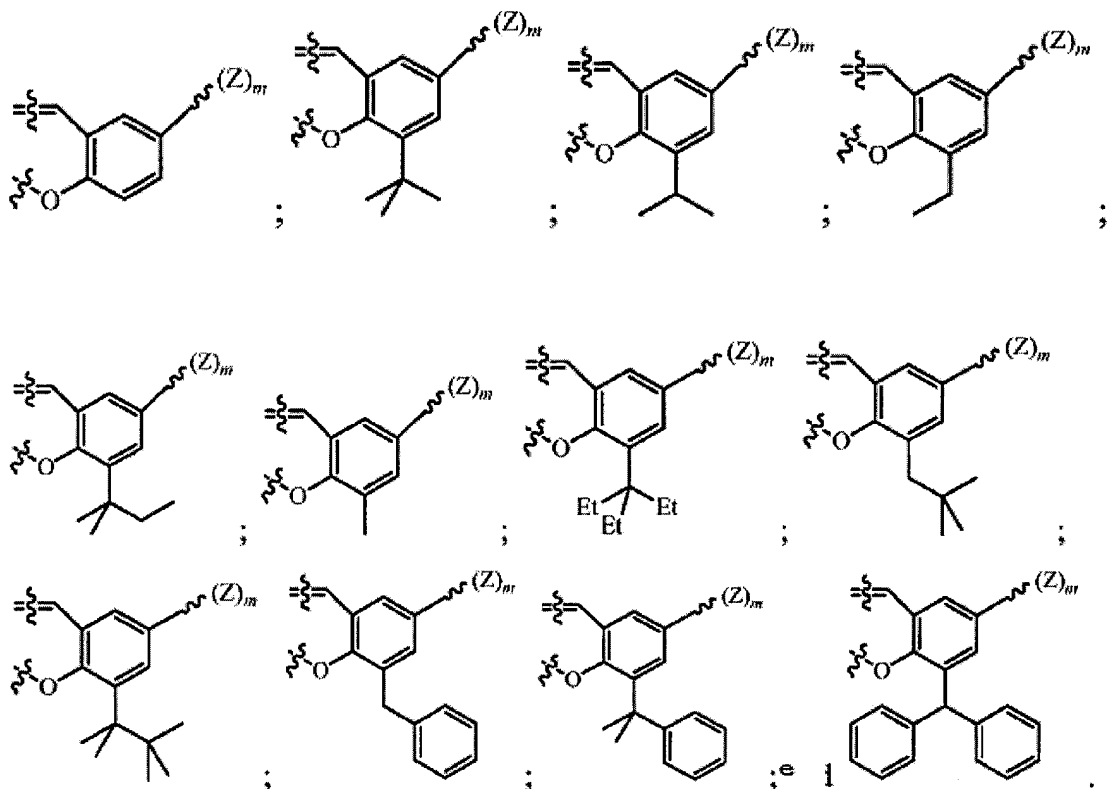
30



em que M, X, k, R', R^{4a}, R^{4a'}, R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a}, R^{7a'}, e (Z)_m são como acima definido.

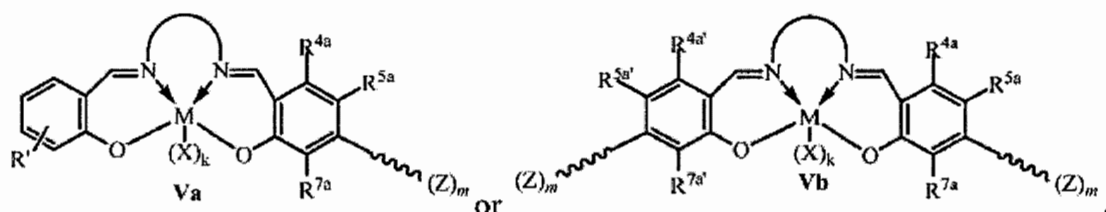
Em certas modalidades dos compostos que têm as formulas IVa ou IVb, R^{4a}, R^{4a'}, R^{6a} e R^{6a'} são hidrogênio, e cada R^{7a}, R^{7a'} é, independentemente, C₁-C₂₀ alifático opcionalmente substituído.

Em certas modalidades de catalisadores IVa e IVb, pelo menos um dos anéis fenil que compreendem uma porção derivada de salicilaldeído de um catalisador é independentemente selecionado do grupo que consiste em:



Em algumas modalidades, há uma porção de ativação presa à posição para ao substituinte de imina de um ou ambos dos anéis fenil derivados de salicilaldeído de um ligante salen como nas fórmulas Va ou Vb:

5



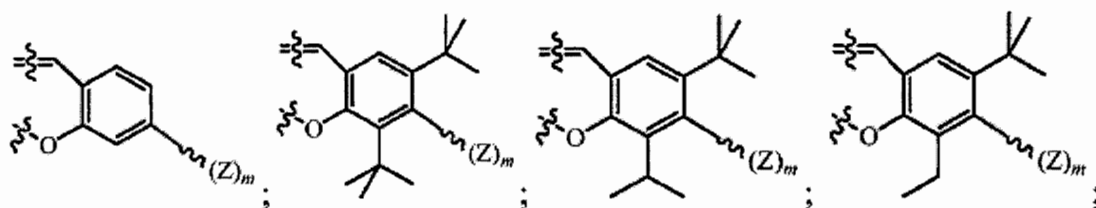
em que M, X, k, R', R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a}, R^{7a'}, , ,

10 e (Z)_m são como acima definido.

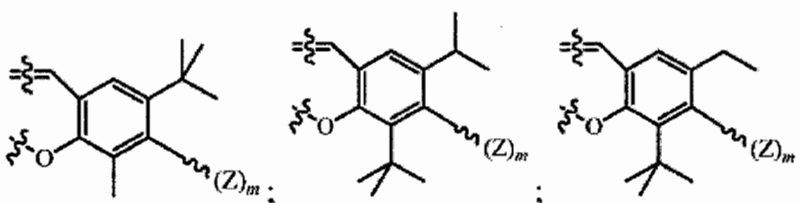
Em certas modalidades dos compostos que têm as fórmulas Va ou Vb, cada R⁴ e R^{4a} é hidrogênio, e cada R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a}, R^{7a'} é, independentemente, hidrogênio ou C₁-C₂₀ alifático opcionalmente substituído.

15 Em certas modalidades de catalisadores Va e Vb, pelo menos um dos anéis fenil que compreendem uma porção derivada de salicilaldeído de um catalisador é independentemente selecionado do grupo que consiste em:

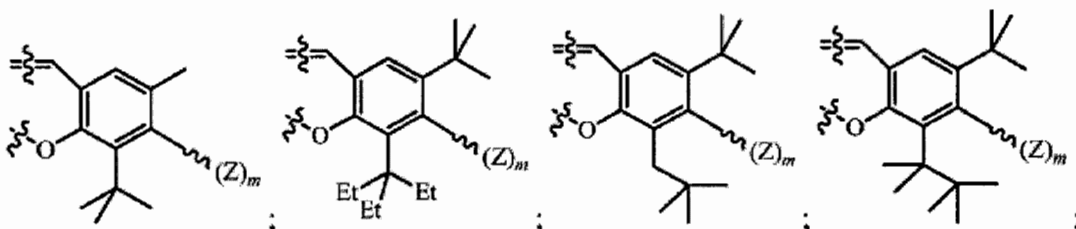
20

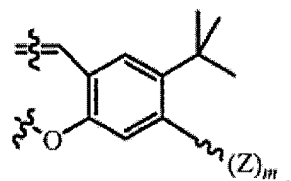
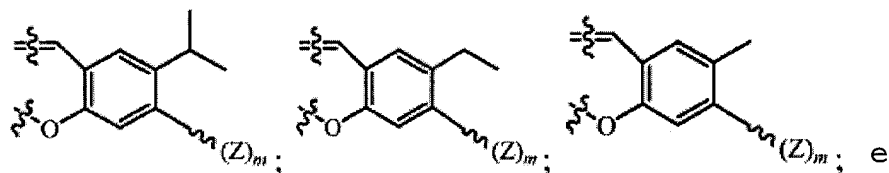
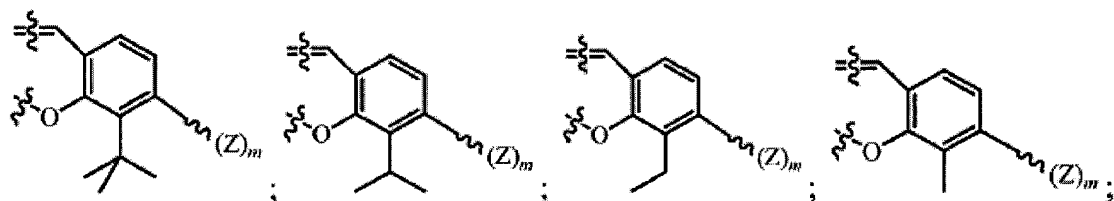
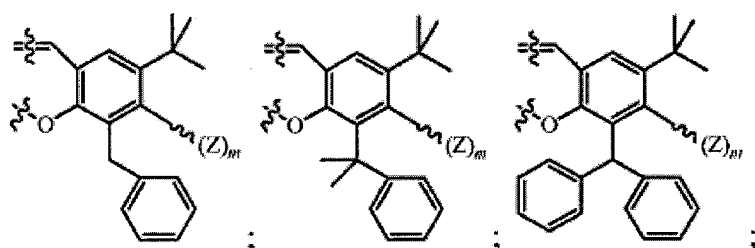


25

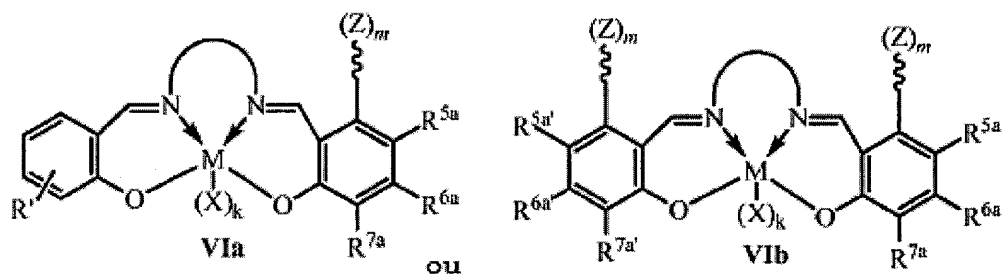


30





Em algumas modalidades, há uma porção de ativação presa à posição orto ao substituinte de imina de um ou ambos dos anéis fenil derivados de salicilaldeído de um ligante salen como nas fórmulas VIa e VIb:

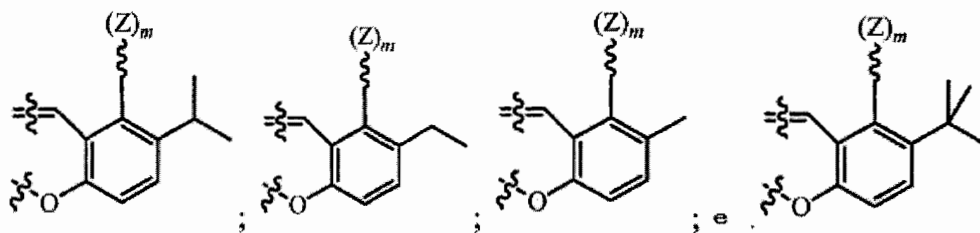
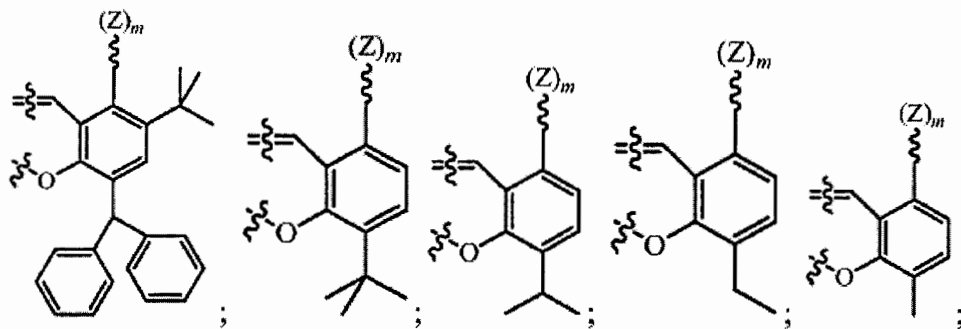
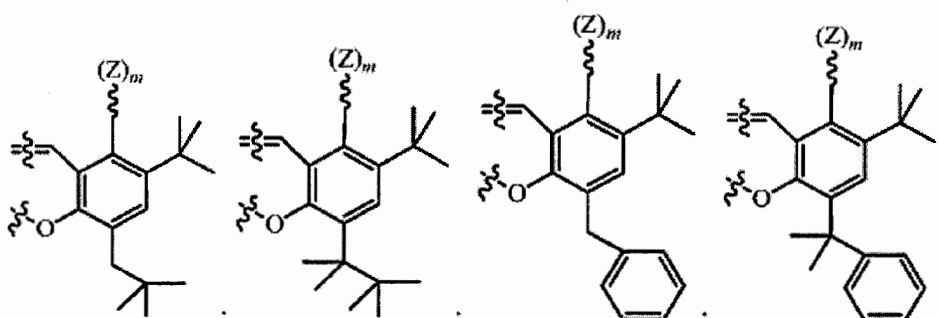
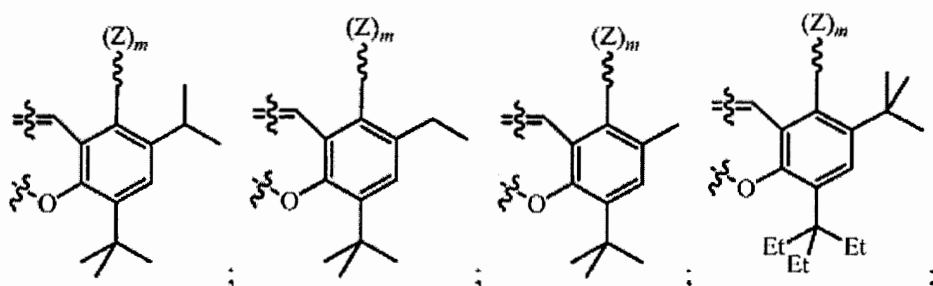
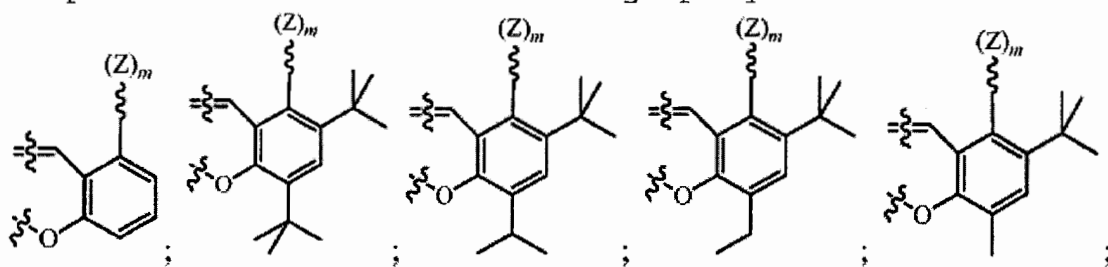


em que X, k, M, R', R^{5a}, R^{5a'}, R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a}, R^{7a'}, e $\text{---}(Z)_m$ são como acima definido.

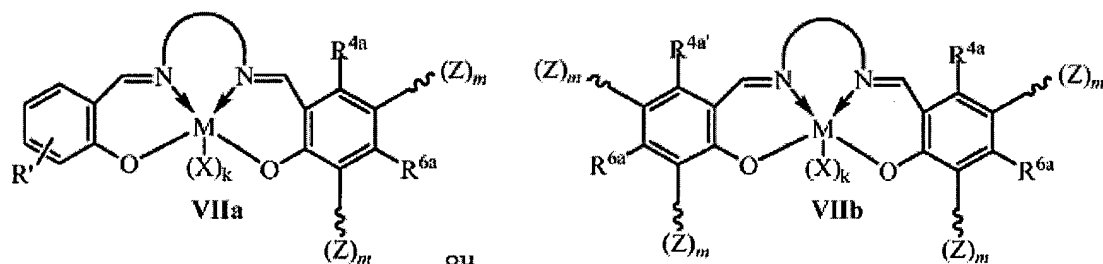
Em certas modalidades dos compostos que têm as fórmulas VIa ou VIb, cada R^{6a} e R^{6a'} é hidrogênio, e cada R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a}, e R^{7a'} é, independentemente, hidrogênio ou Cl-

C20 alifático opcionalmente substituído.

Em certas modalidades de catalisadores VIa e VIb, pelo menos um dos anéis fenil que compreendem uma porção derivada de salicilaldeído de um catalisador é independentemente selecionado do grupo que consiste em:



Em algumas modalidades, há porções de ativação presas às posições orto e para ao oxigênio fenólico de um ou ambos dos anéis fenil derivados de salicilaldeído of um ligante salen como nas fórmulas VIIa e VIIb:



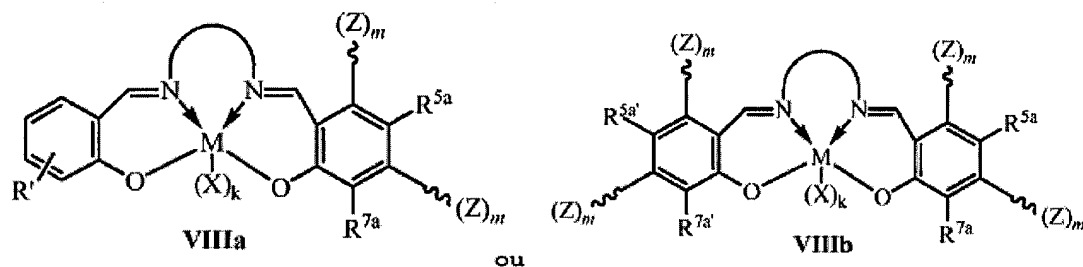
10 em que M, X, k, R', R^{4a}, R^{4a'}, R^{6a}, R^{6a'}, e $\text{---}(Z)_m$ são como acima definido.

Em certas modalidades dos compostos que têm as fórmulas VIa ou VIb, cada R^{6a}, R^{6a'}, R^{4a} e R^{4a'} é independentemente, hidrogênio ou C1-C20 alifático

15 opcionalmente substituído.

Em certas modalidades dos compostos que têm as fórmulas VIIa ou VIIb, cada R^{6a}, R^{6a'}, R^{4a} e R^{4a'} é hidrogênio.

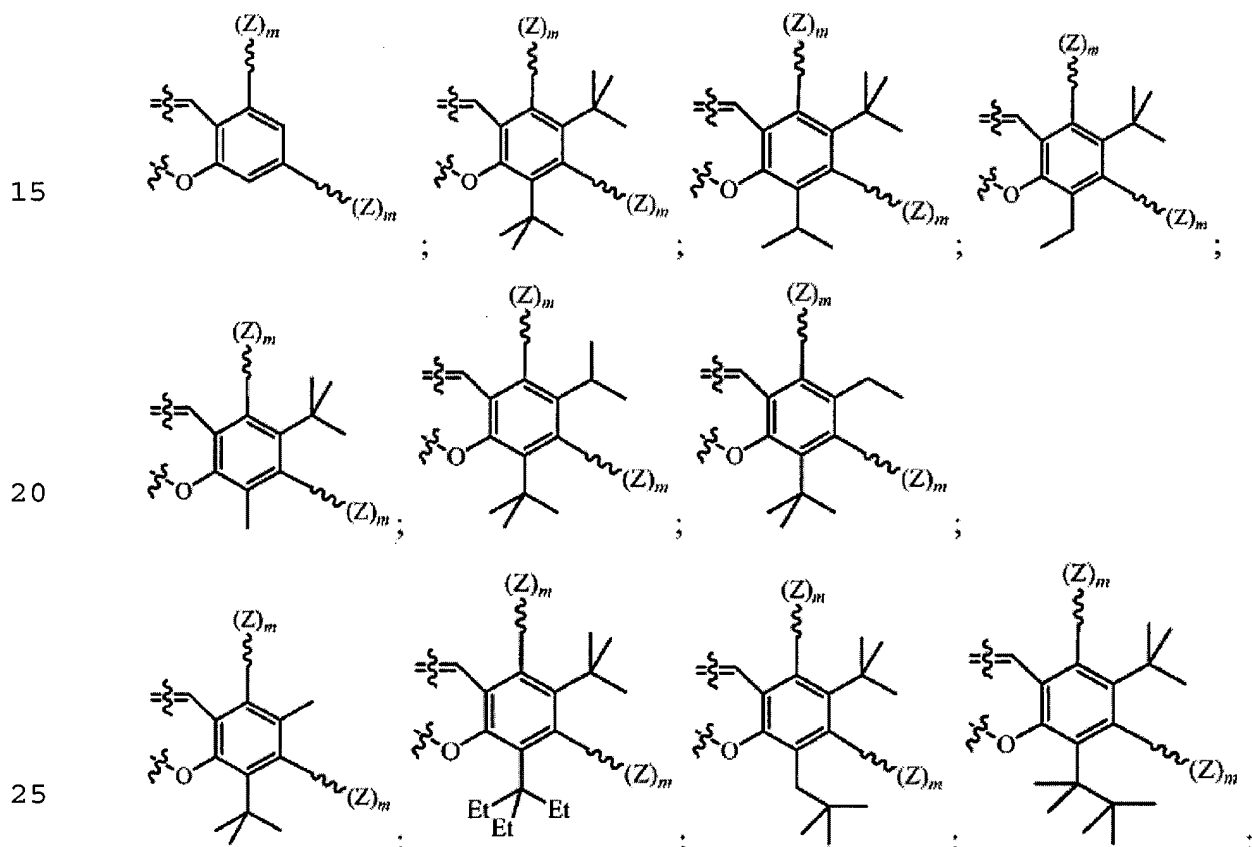
20 Em algumas modalidades, há porções de ativação presas às posições orto e para ao substituinte de imina de um ou ambos dos anéis fenil derivados de salicilaldeído de um ligante salen como nas fórmulas VIIIa e VIIIb:

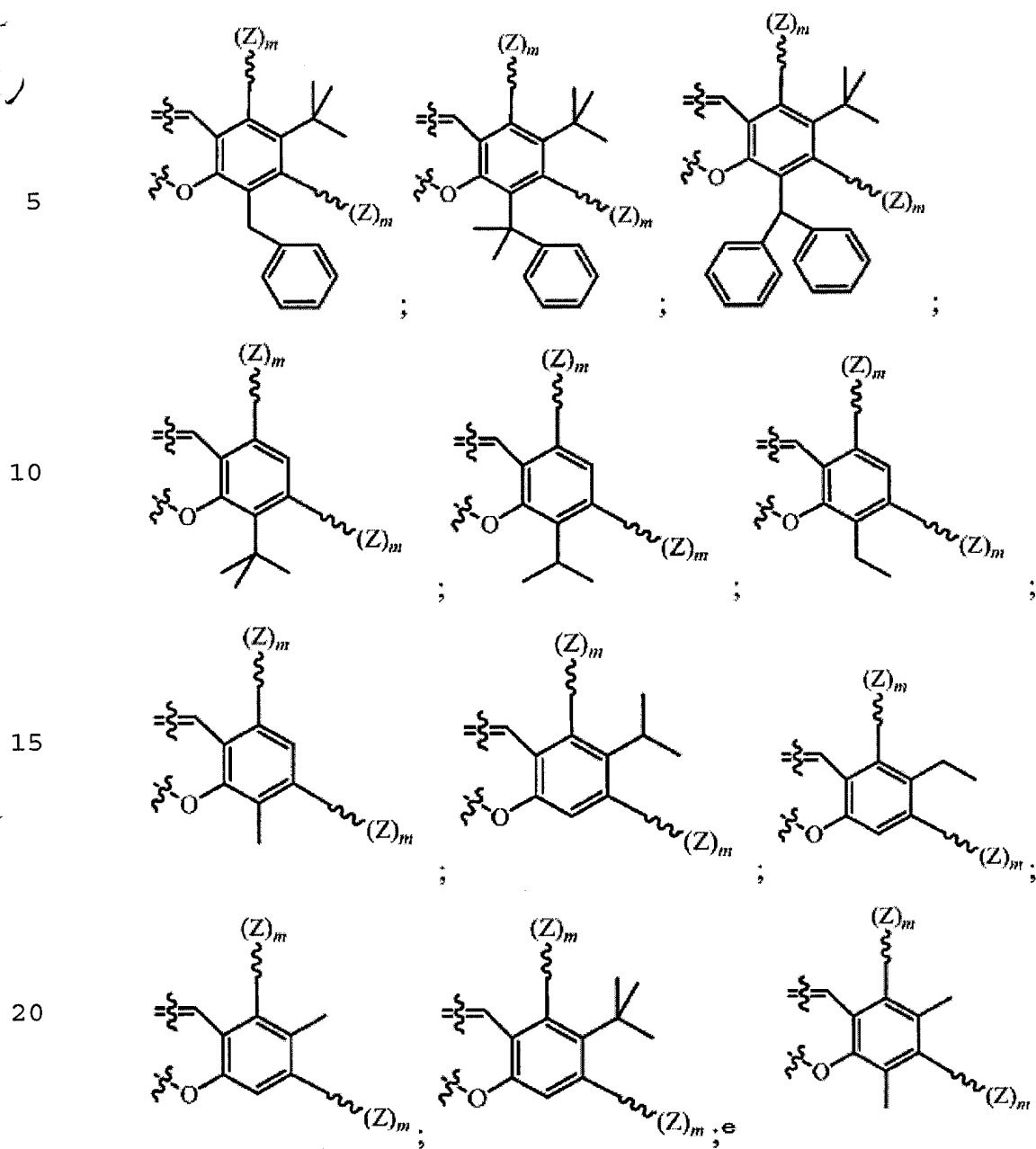


em que X, k, M, R', R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a}, R^{7a'},
e $\text{---}(Z)_m$ são como acima definido.

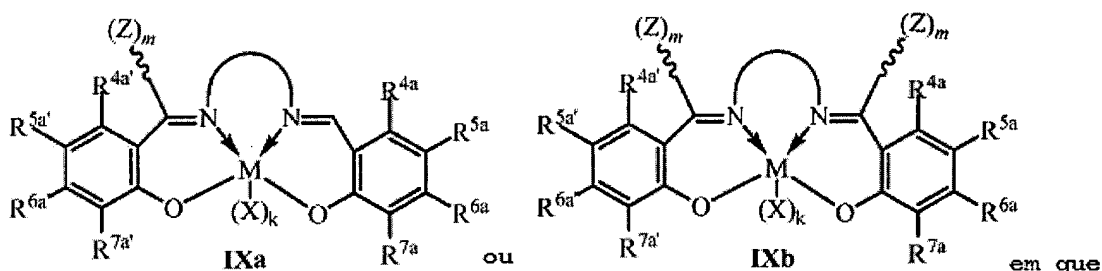
Em certas modalidades dos compostos que têm as fórmulas VIIIa ou VIIIb, cada R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a} e R^{7a'}, é
5 independentemente, opcionalmente, hidrogênio ou C1-C20 alifático substituído.

Em certas modalidades da presente invenção, catalisadores de estruturas VIIIa ou VIIIb acima, pelo menos um dos anéis fenil que compreendem a porção derivada
10 de salicilaldeído de um catalisador são independentemente selecionados do grupo que consiste em:





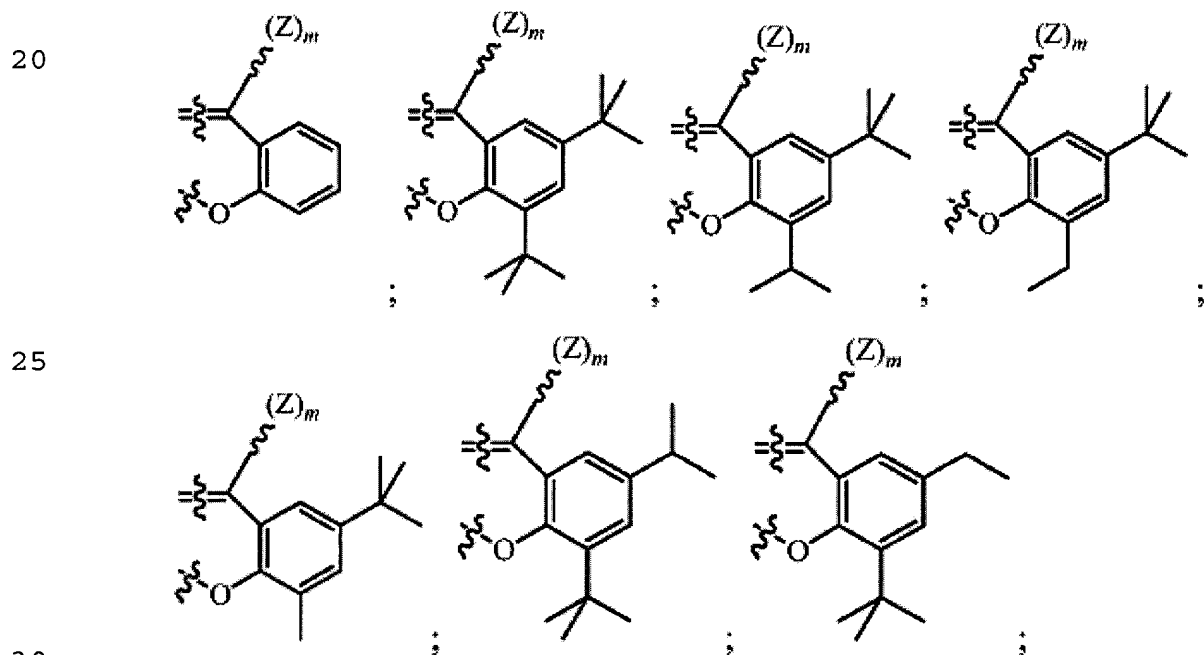
Em algumas modalidades, há uma porção de ativação
 presa ao carbono de imina de um ligante salen como nas
 fórmulas IXa e IXb:

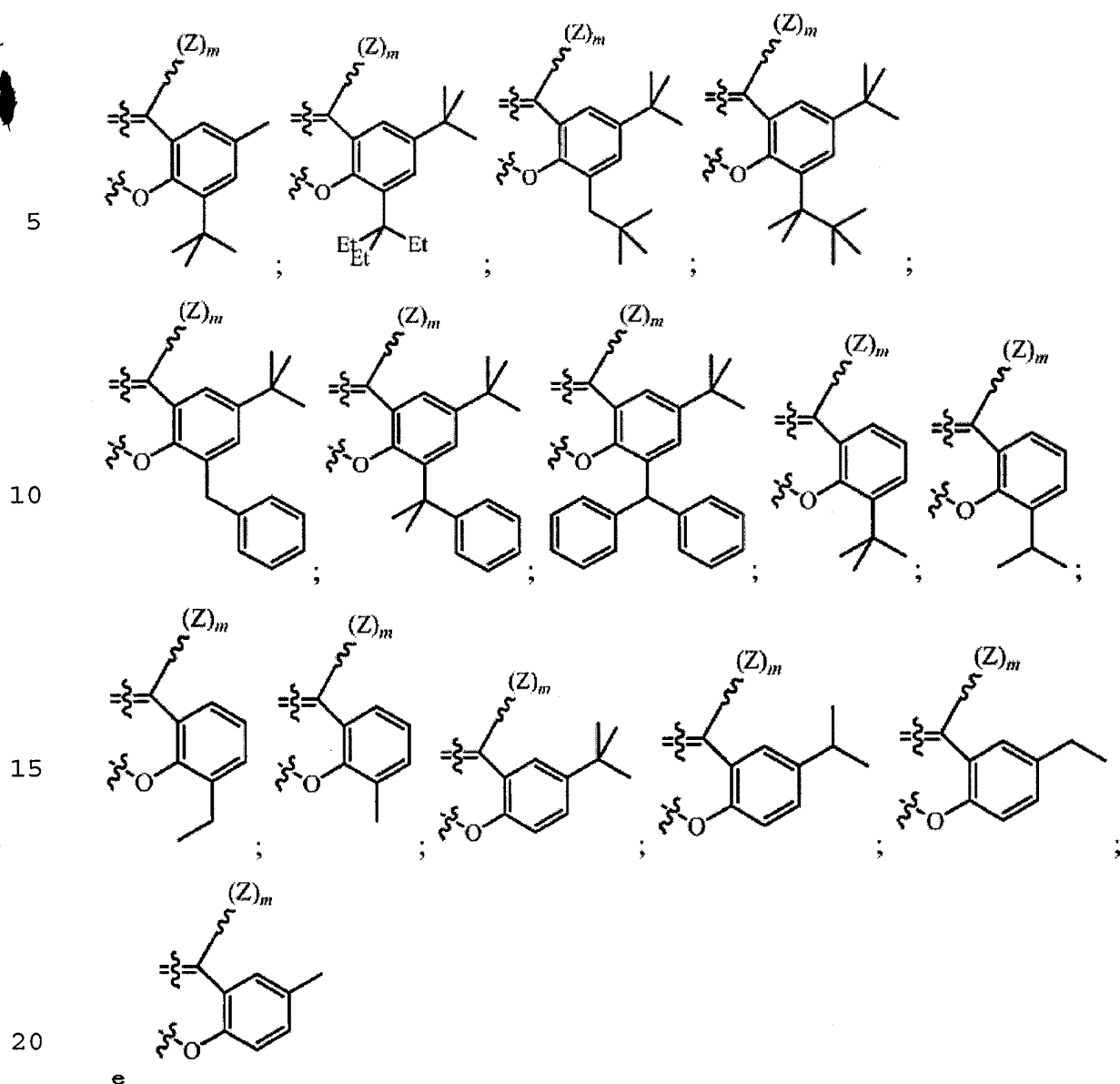


M, X, k, R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} , $R^{7a'}$, , e $\text{---}(Z)_m$ são como acima definido com a condição de que o átomo da porção de ativação anexada ao ligante salen seja um átomo de carbono.

10 Em certas modalidades dos compostos que têm as fórmulas IXa ou IXb, cada R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{6a} e $R^{6a'}$ é hidrogênio, e cada R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{7a} e $R^{7a'}$, é independentemente, hidrogênio ou C1-C20 alifático opcionalmente substituído.

15 Em certas modalidades da presente invenção, complexos de metal de estruturas IXa ou IXb acima, pelo menos um dos anéis fenil que compreendem uma porção derivada de salicilaldeído de um catalisador são independentemente selecionados do grupo que consiste em:

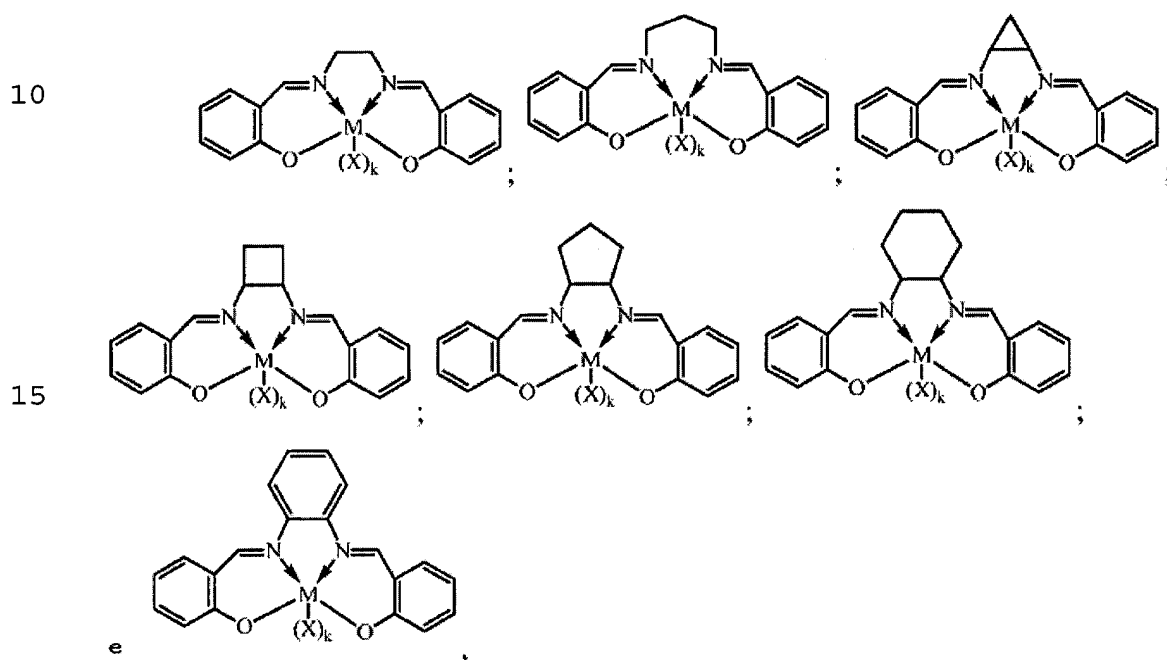




Como acima mostrado, os dois anéis fenil derivados de salicilaldeído nas estruturas salen de núcleo não precisam ser os mesmos. Embora não explicitamente mostrado nas fórmulas Ia até IXb acima, deve-se entender que um catalisador pode ter uma porção de ativação anexada a diferentes posições em cada um dos dois anéis, e tais compostos são especificamente englobados no escopo da presente invenção. Além disso, as porções de ativação podem estar presentes em múltiplas partes do ligante, por

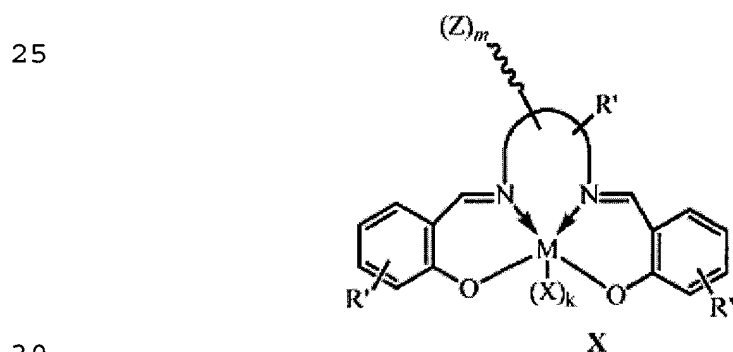
exemplo, porções de ativação podem estar presentes na ponte de diamina e em um ou ambos anéis fenil no mesmo catalisador.

Em certas modalidades, os núcleos de ligante salen de catalisadores Ia até IXb above são selecionados do grupo mostrado abaixo em que qualquer posição disponível pode ser independentemente substituída com um ou mais grupos R ou uma ou mais porções de ativação como acima descrito.



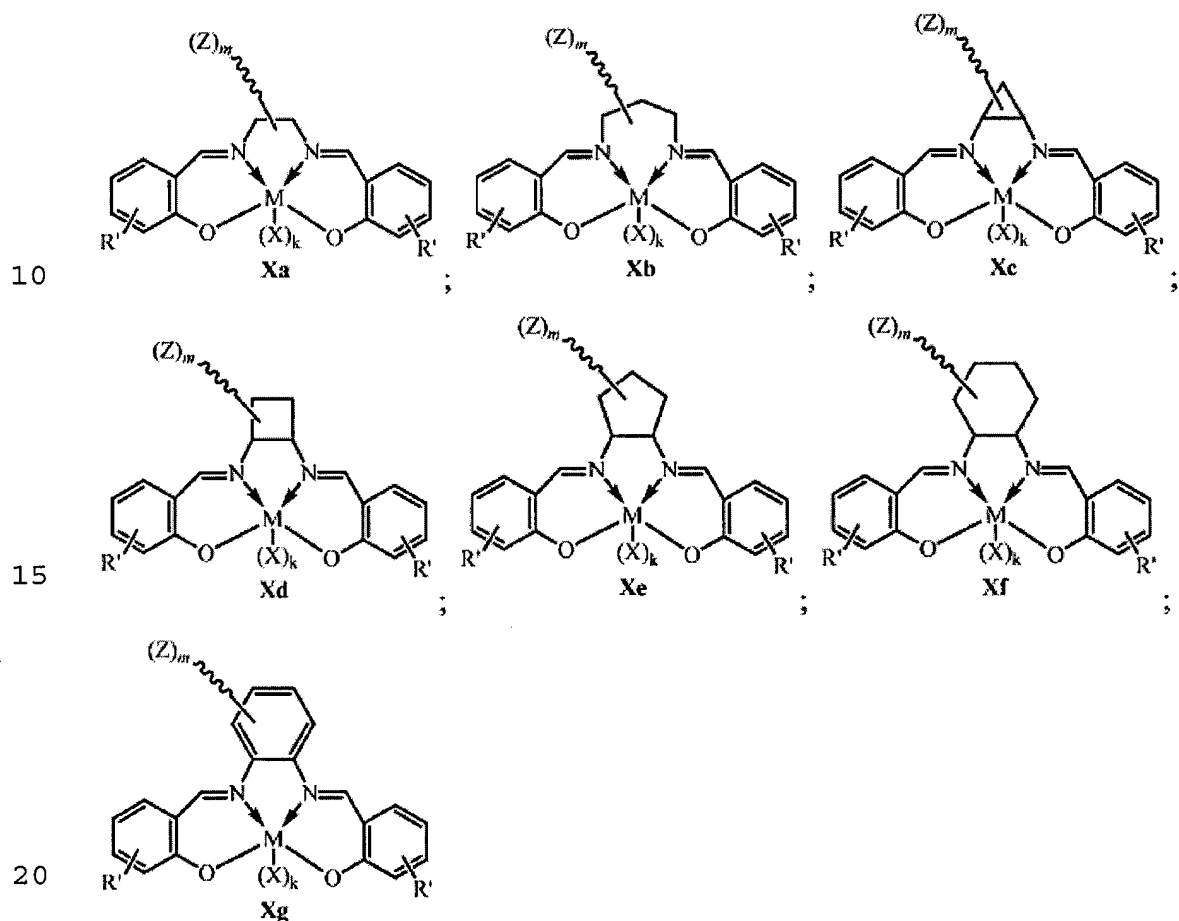
em que M, X, e k, são como acima definido.

Em algumas modalidades, pelo menos uma porção de ativação é presa à porção derivada de diamina do ligante salen, como mostrado na fórmula X:



em que M , X , k , M , R' ,  e $\text{---}\text{wavy}\text{---}(Z)_m$ são como acima definido.

Em certas modalidades, ligantes salen de fórmula X são selecionados de uma porção opcionalmente substituída que
5 consiste em:



em que M , X , k , M , R' e $\text{---}\text{wavy}\text{---}(Z)_m$ são como acima definido.

Em certas modalidades, a ponte de diamina de
25 catalisadores de fórmula Xa tem uma porção opcionalmente substituída selecionada do grupo que consiste em:

Tabela 1

5

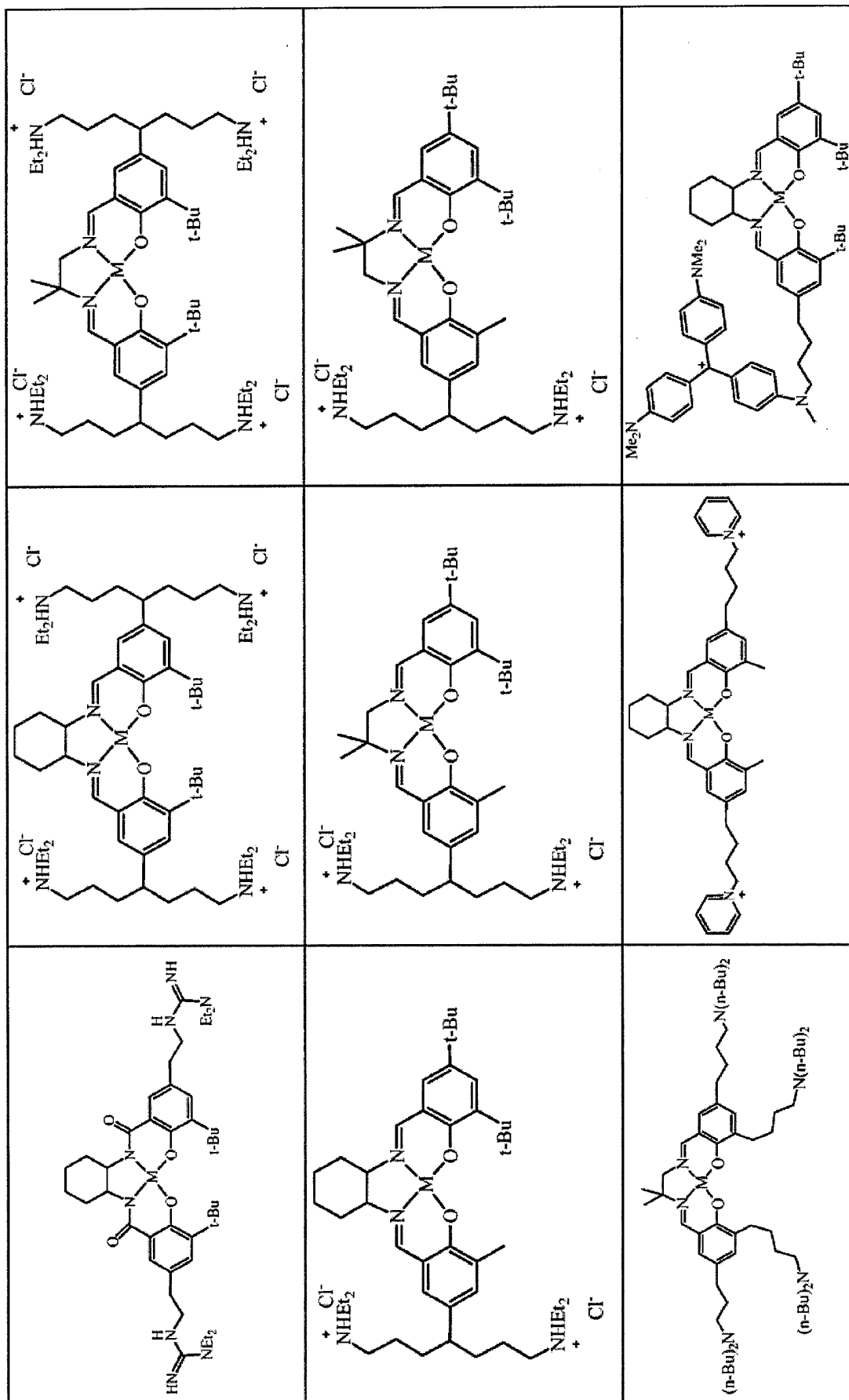
10

15

20

25

30



5

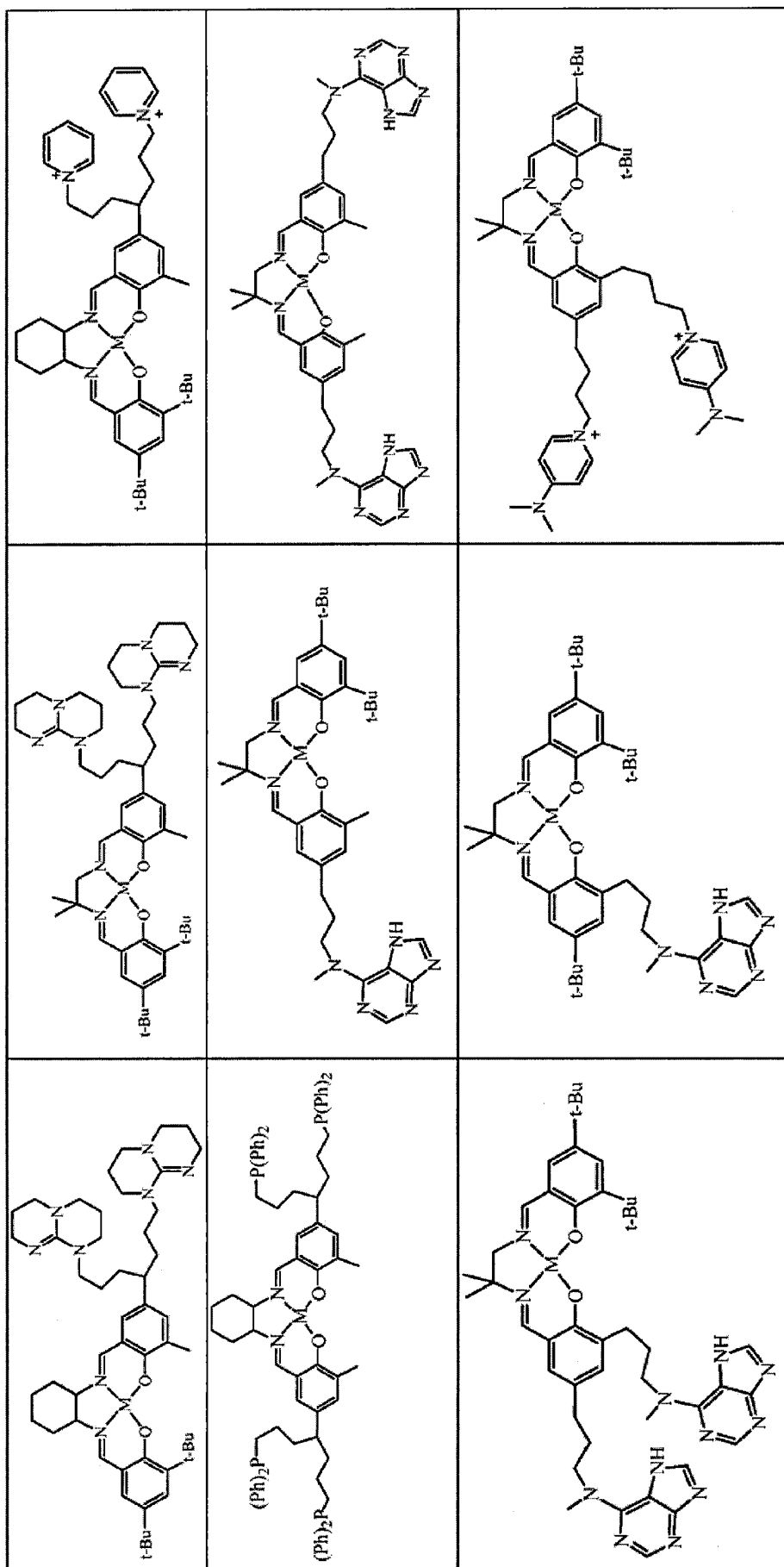
10

15

20

25

30



5

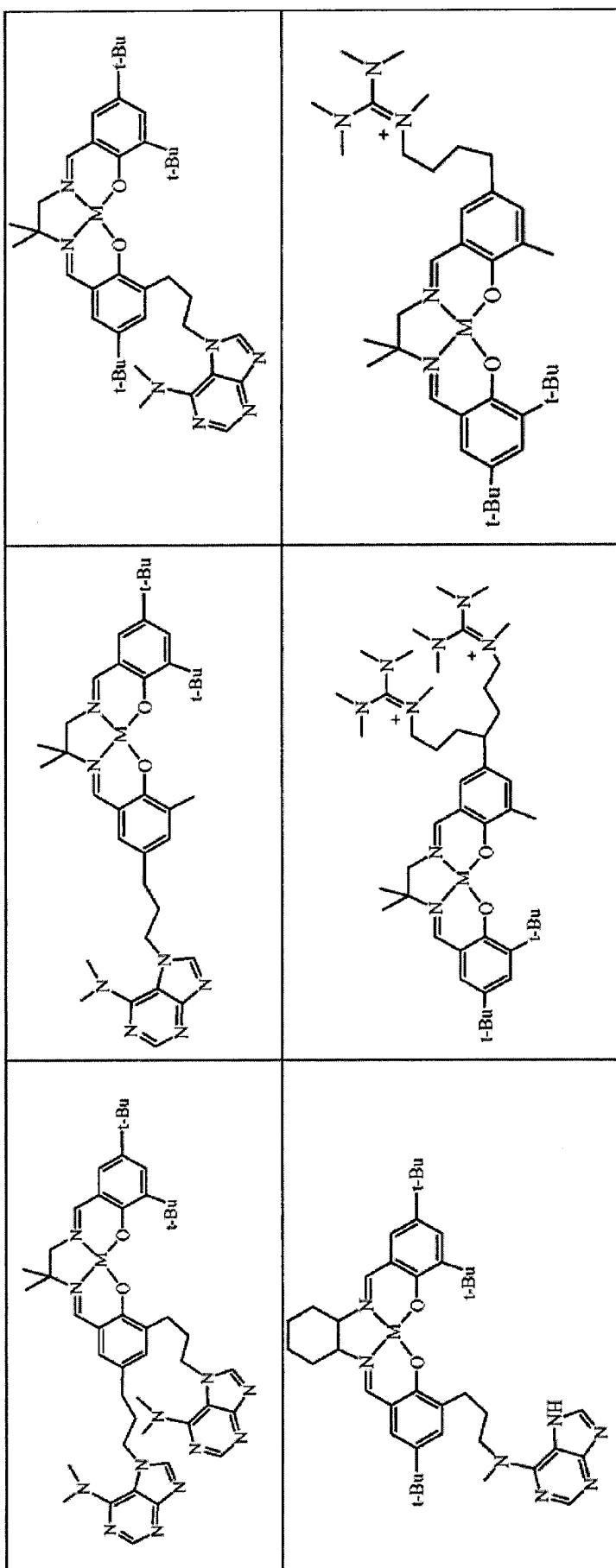
10

15

20

25

30



5

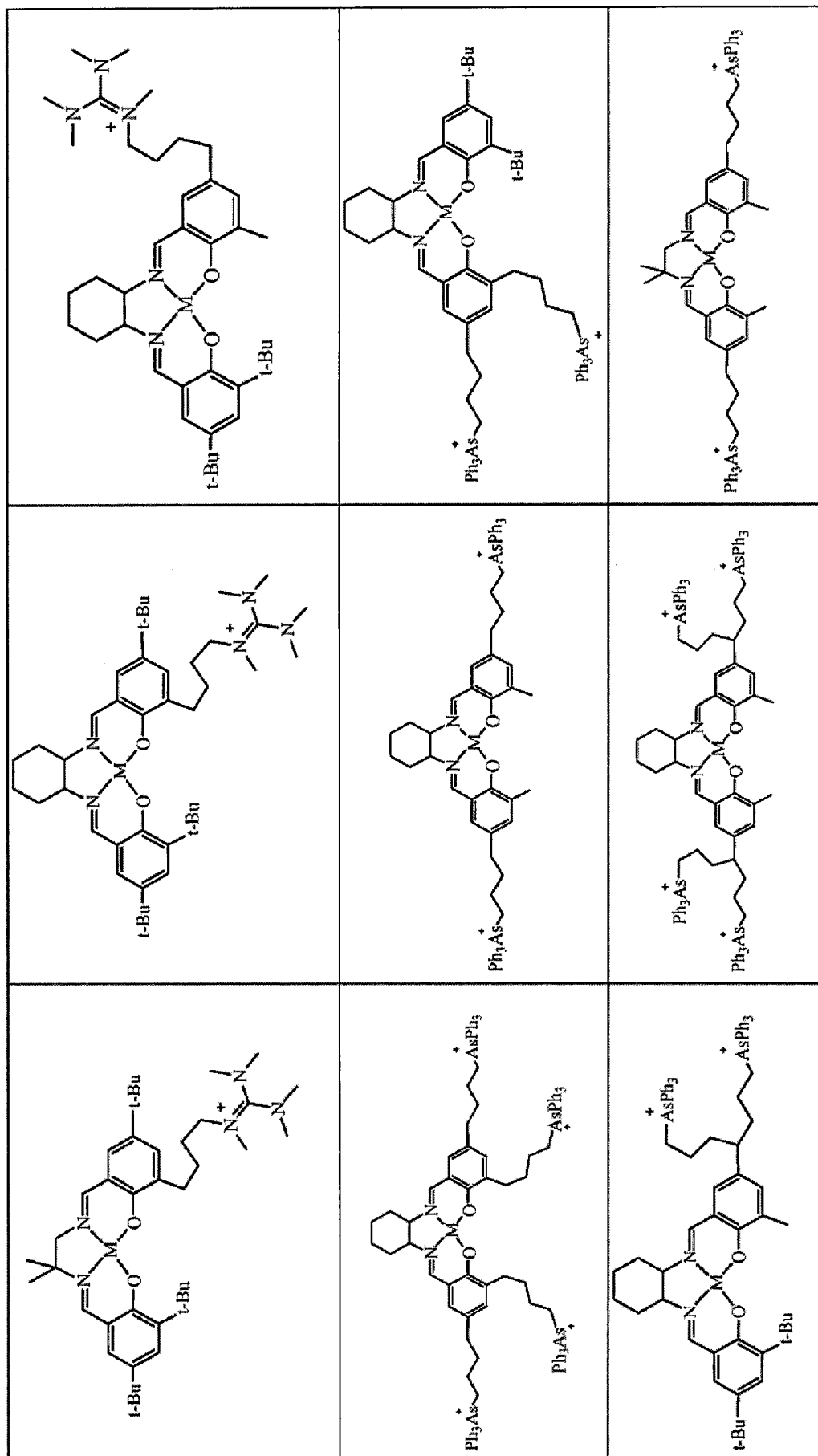
10

15

20

25

30



5

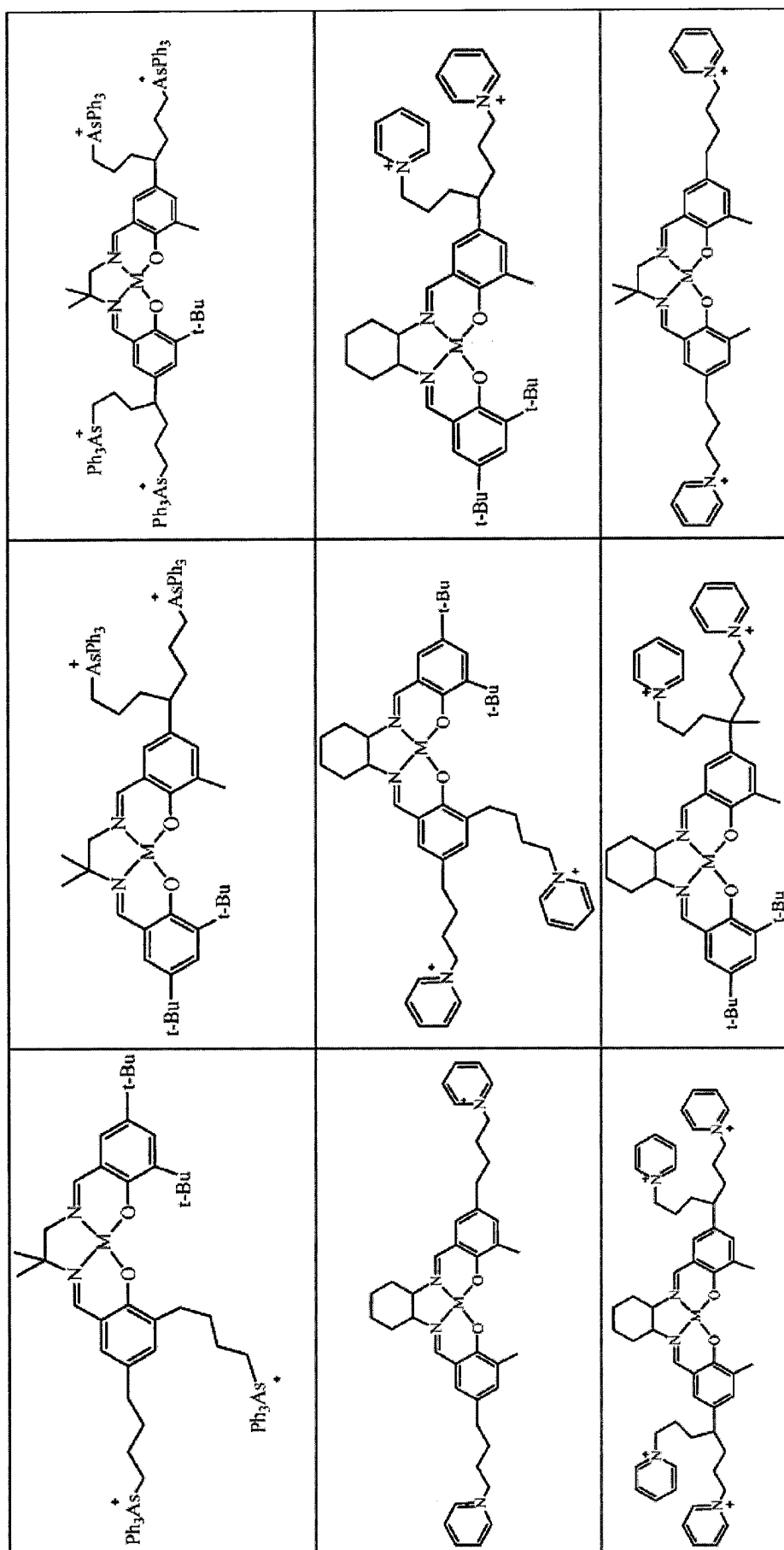
10

15

20

25

30



5

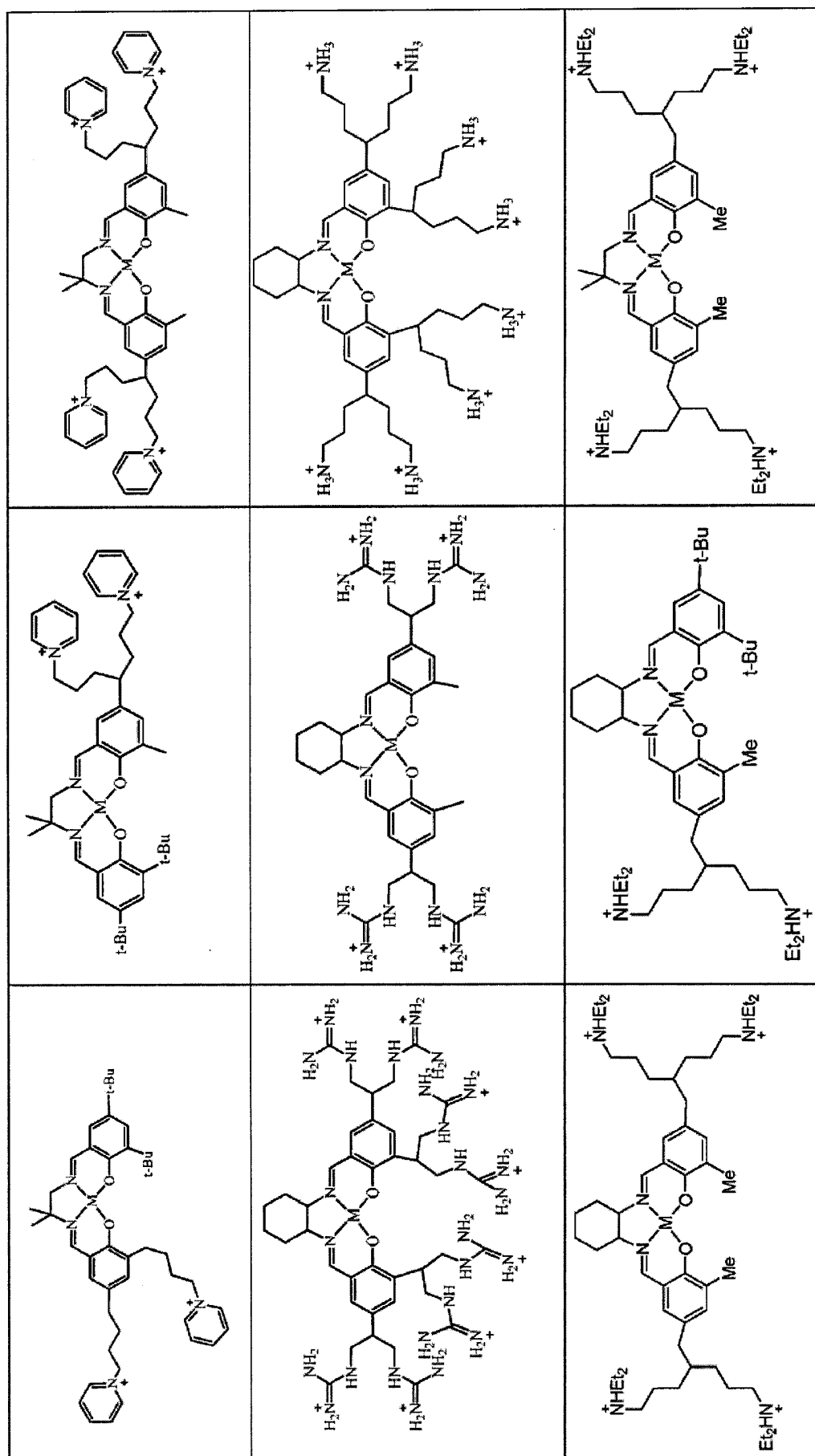
10

15

20

25

30



5

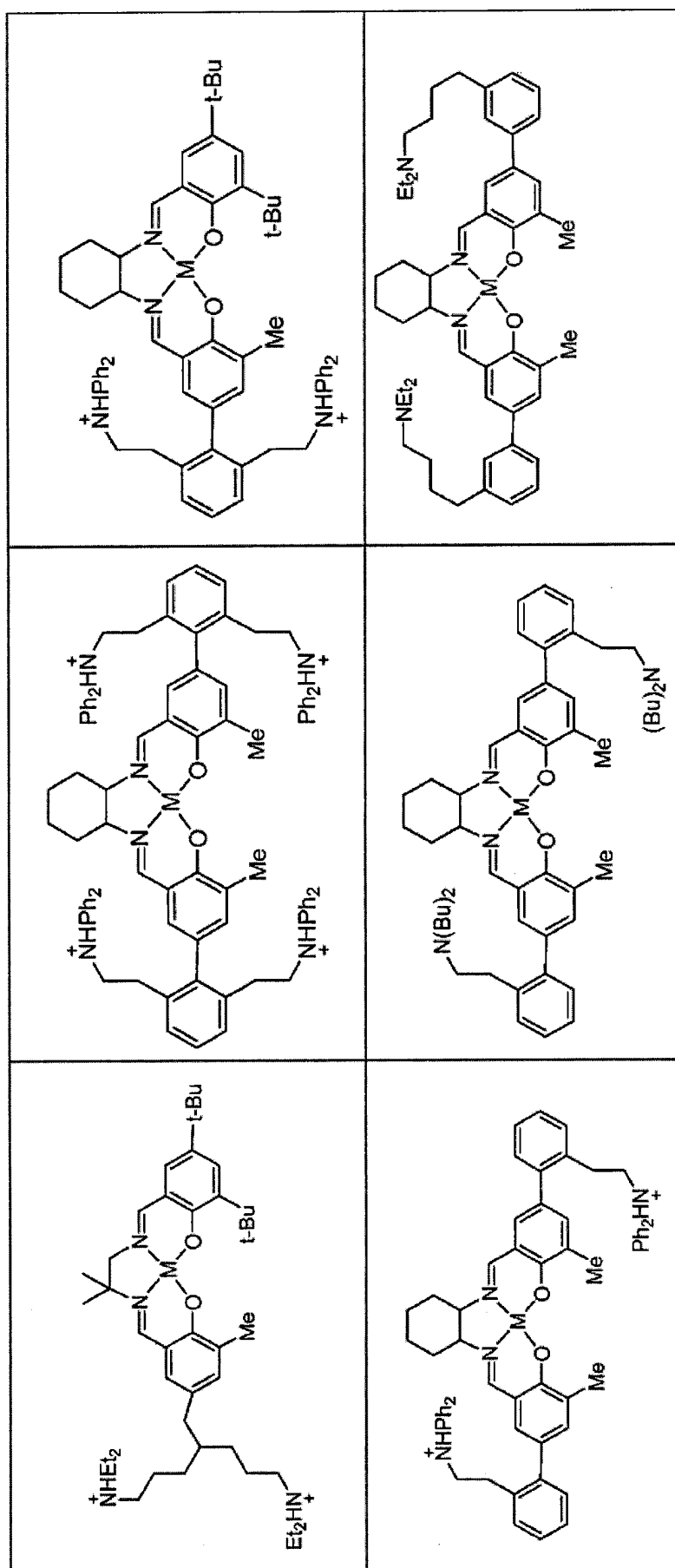
10

15

20

25

30



5

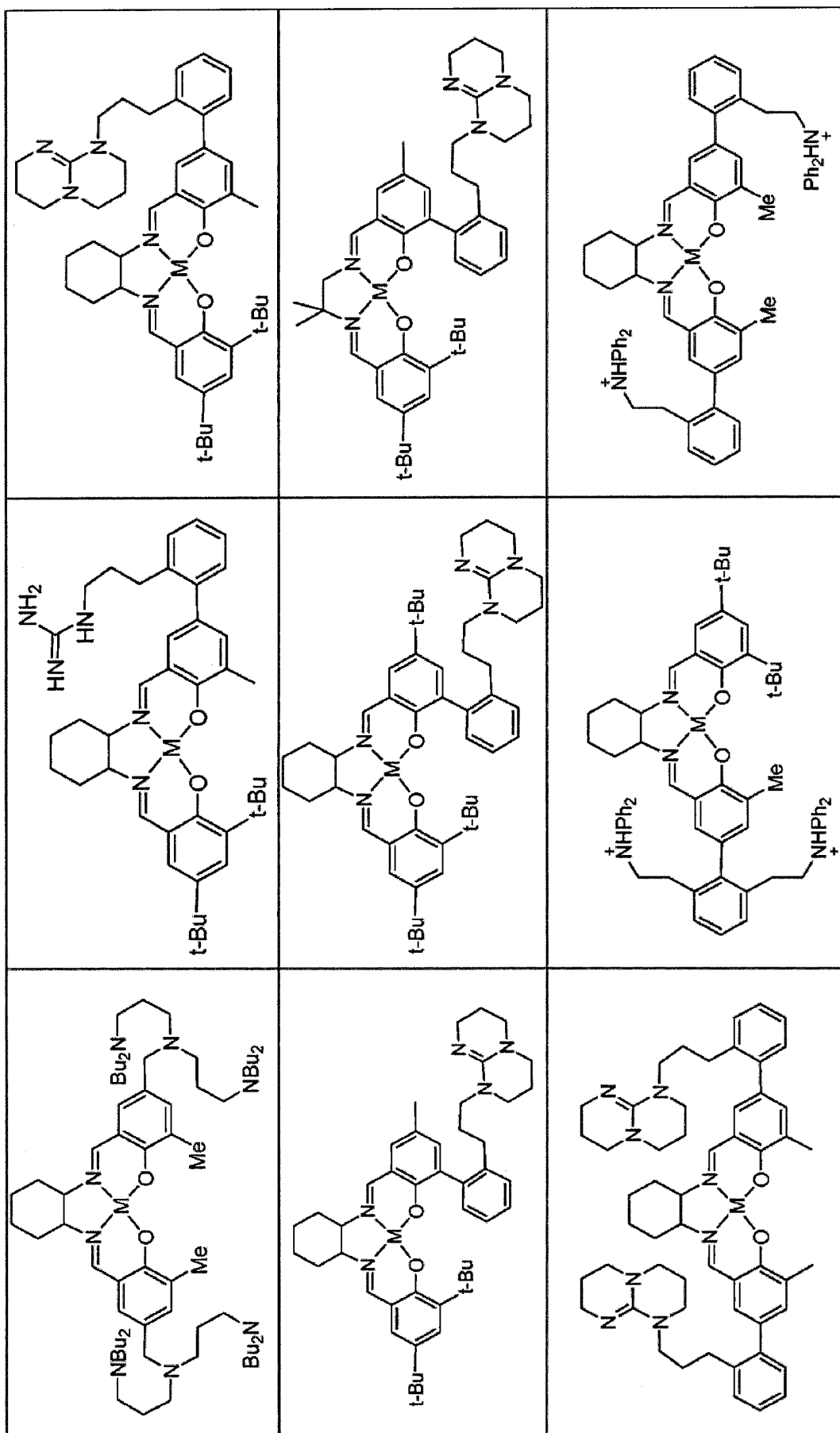
10

15

20

25

30



5

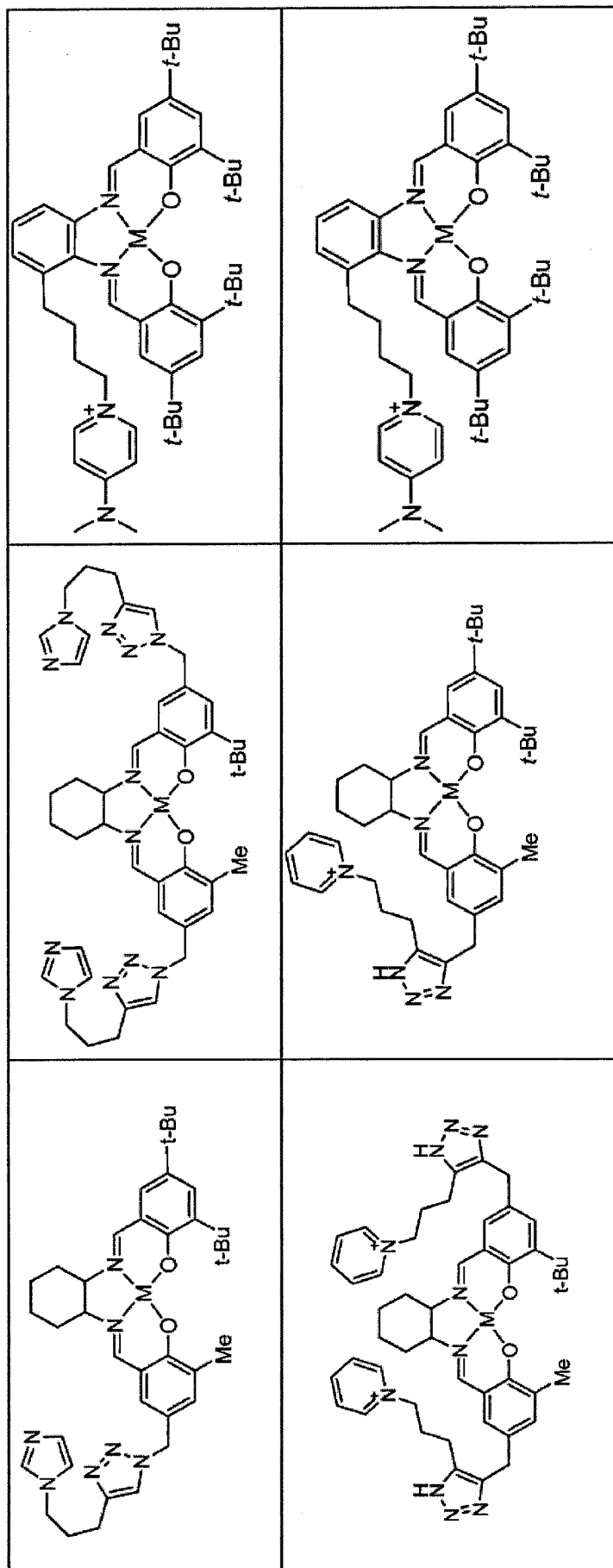
10

15

20

25

30



5

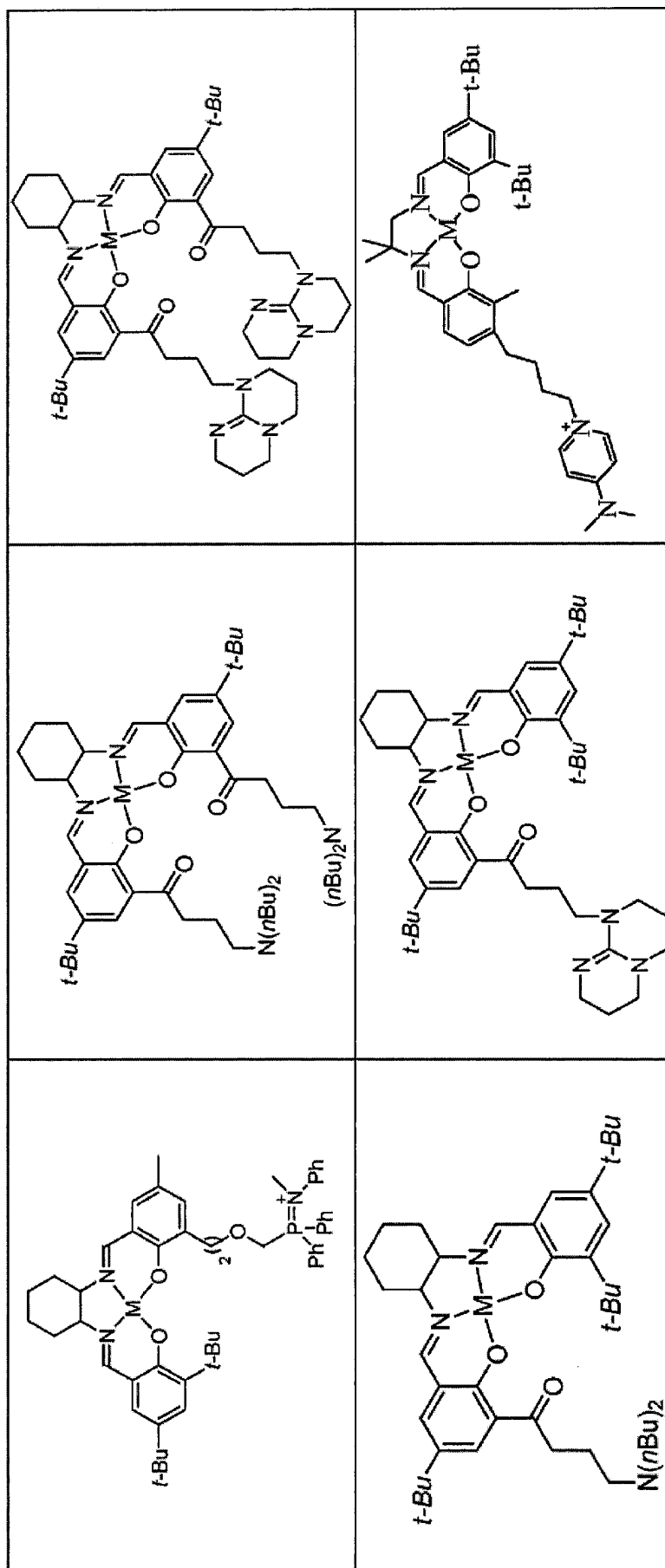
10

15

20

25

30



5

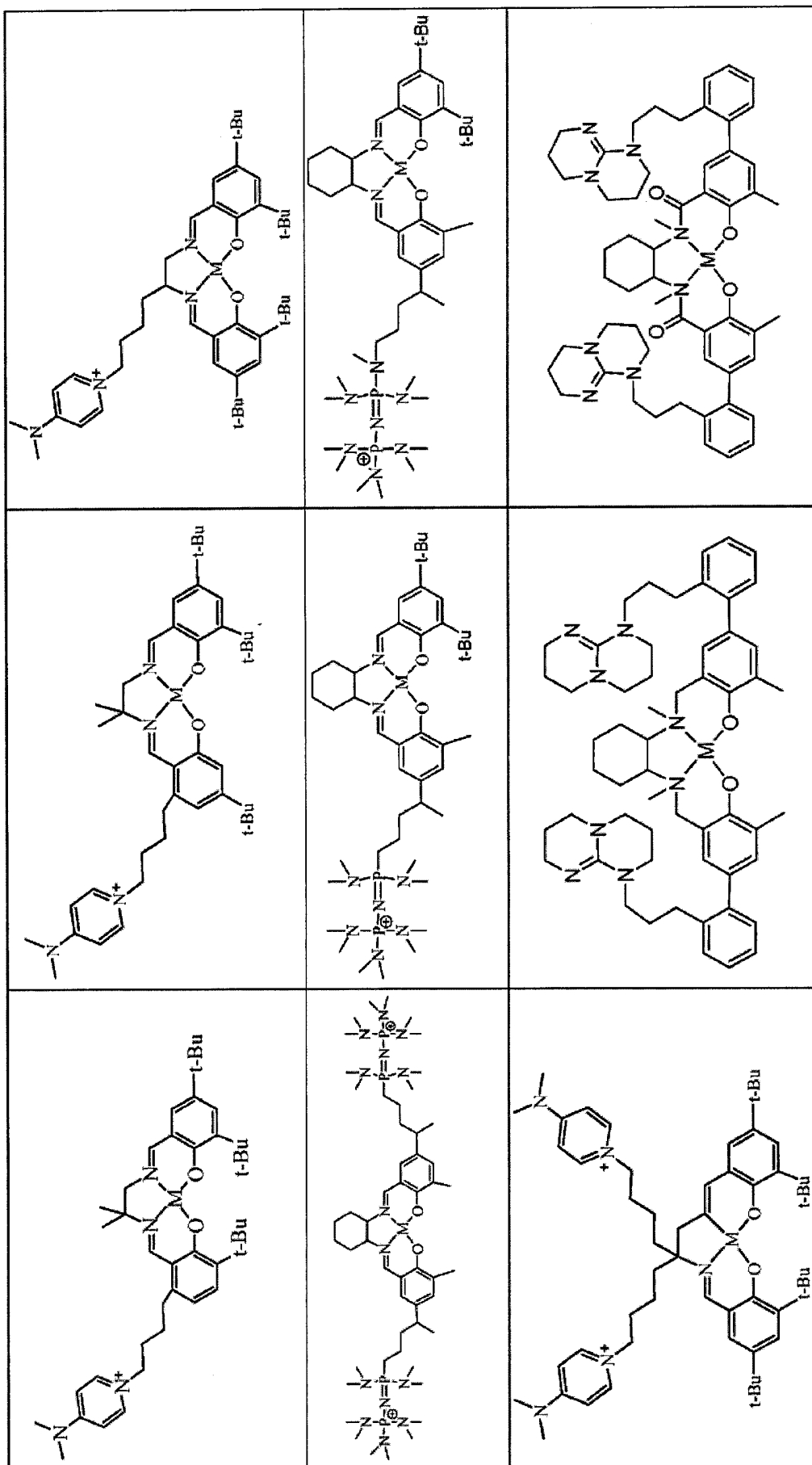
10

15

20

25

30

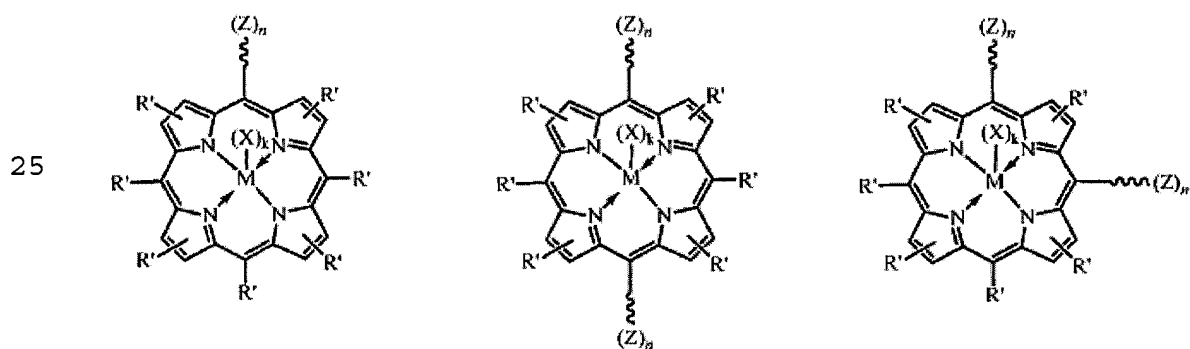


Em certas modalidades, para complexos da Tabela 1, M é Co-X, em que X é como acima definido. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 1, M é Co-OC(O)CF₃. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 1, M é Co-OAc. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 1, M é Co-OC(O)C₆F₅. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 1, M é Co-N₃. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 1, M é Co-Cl. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 1, M é Co-nitrofenoxi. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 1, M é Co-dinitrofenoxi.

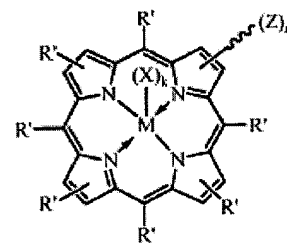
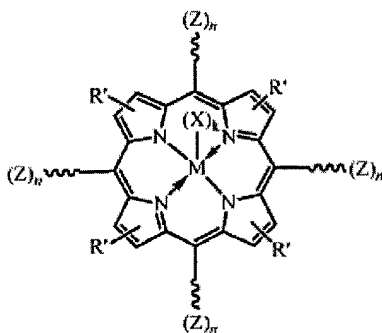
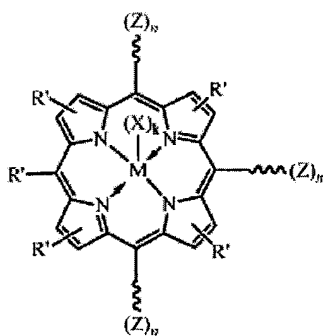
Em algumas modalidades, para complexos da Tabela 1, M é Cr-X, em que X é como acima definido.

Em certas modalidades, um ligante tetradentado é um ligante de porfirina. Em algumas modalidades, um complexo de metal é um complexo de cobalto porfirina. Em certas modalidades, um complexo de metal é um complexo de cromo porfirina. Em algumas modalidades, um complexo de metal é um complexo de alumínio porfirina.

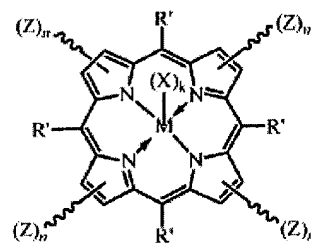
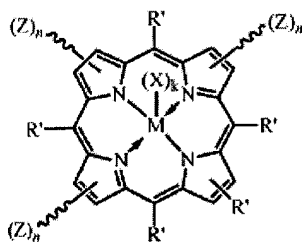
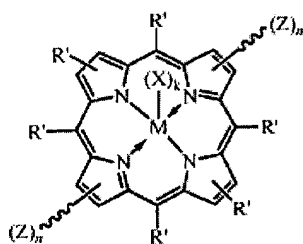
Exemplos de complexos de metal que contêm porfirina da presente invenção incluem, sem limitação:



5



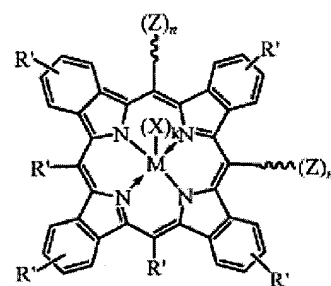
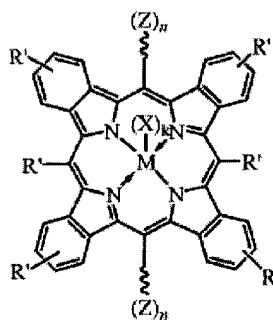
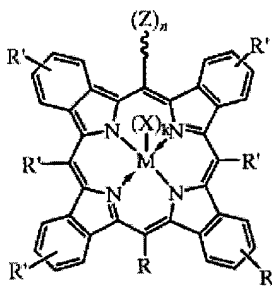
10



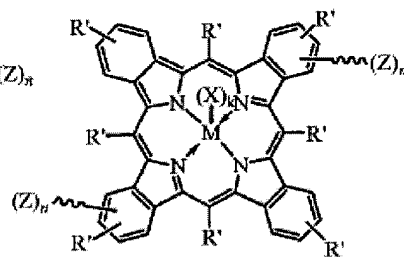
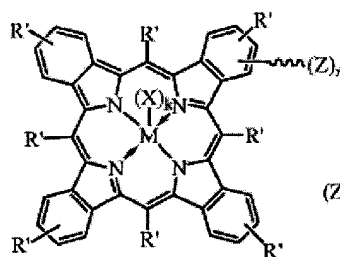
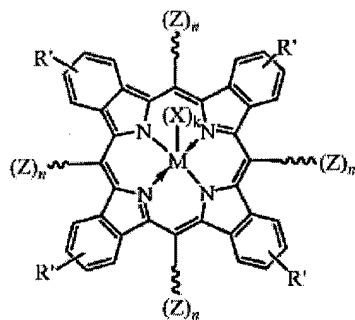
em que cada de M , X , k , R' , e $\text{---}(Z)_n$, é como acima definido.

Em certas modalidades, um ligante multidentado é uma
15 tetrabenzoporfirina opcionalmente substituída. Exemplos adequados incluem, sem limitação:

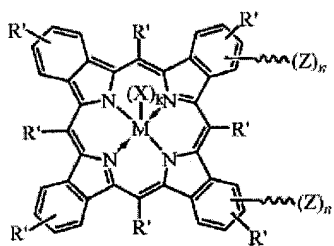
20



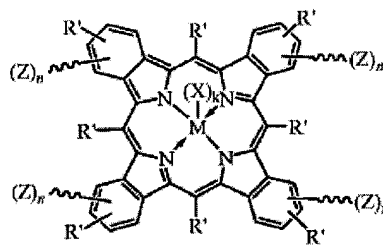
25



30



5



em que M , R' , e $\text{---}(Z)_n$, são como previamente definido.

Em certas modalidades de complexos baseados em porfirina e ftalocianina aqui descritos, M é alumínio. Em certas modalidades de complexos baseados em porfirina e ftalocianina aqui descritos, M é cobalto. Em certas modalidades de complexos baseados em porfirina e ftalocianina aqui descritos, M é manganês.

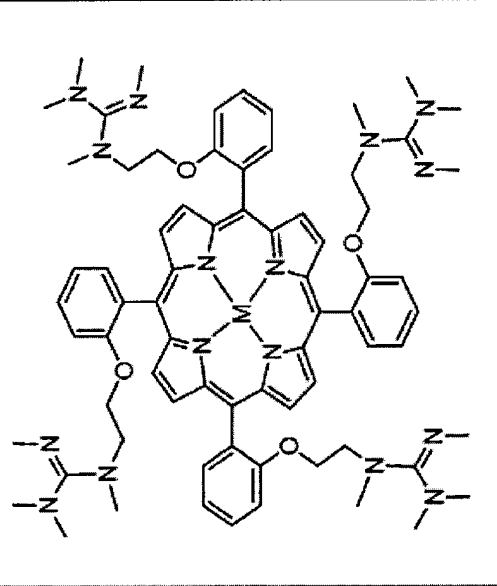
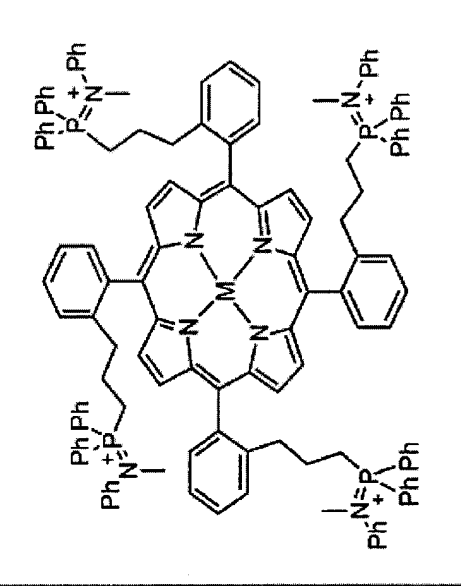
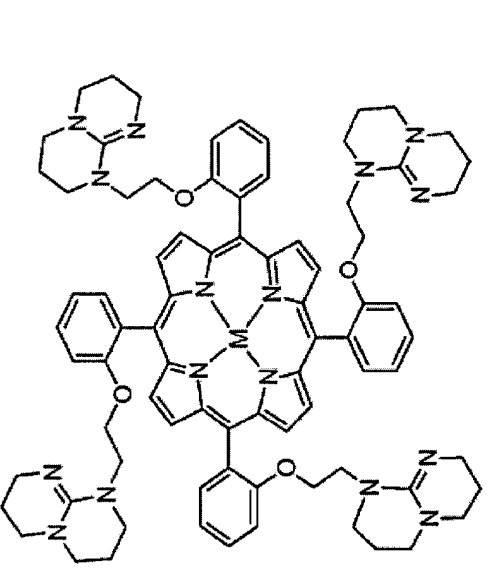
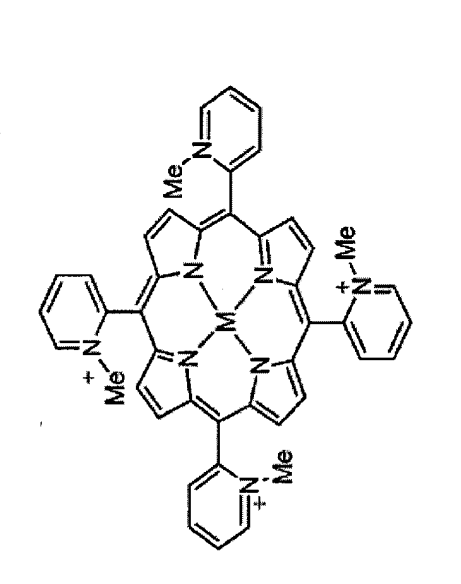
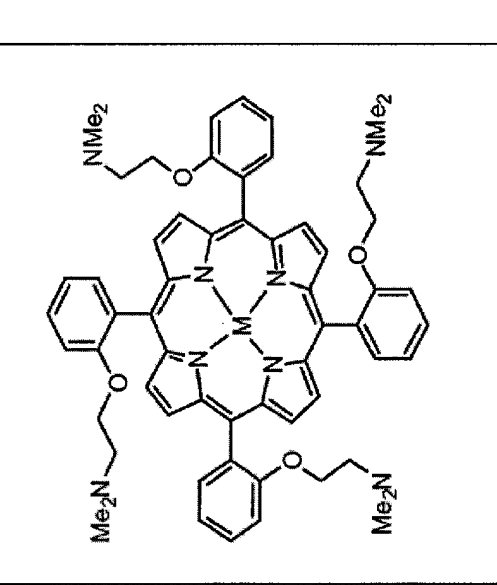
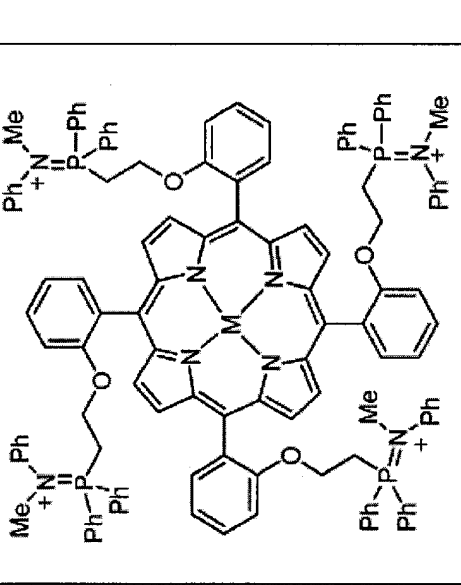
Em certas modalidades, os complexos de porfirina da presente invenção incluem, sem limitação aqueles na Tabela 2 abaixo:

20

25

30

Tabela 2

5		
10		
15		
20		
25		
30		

5

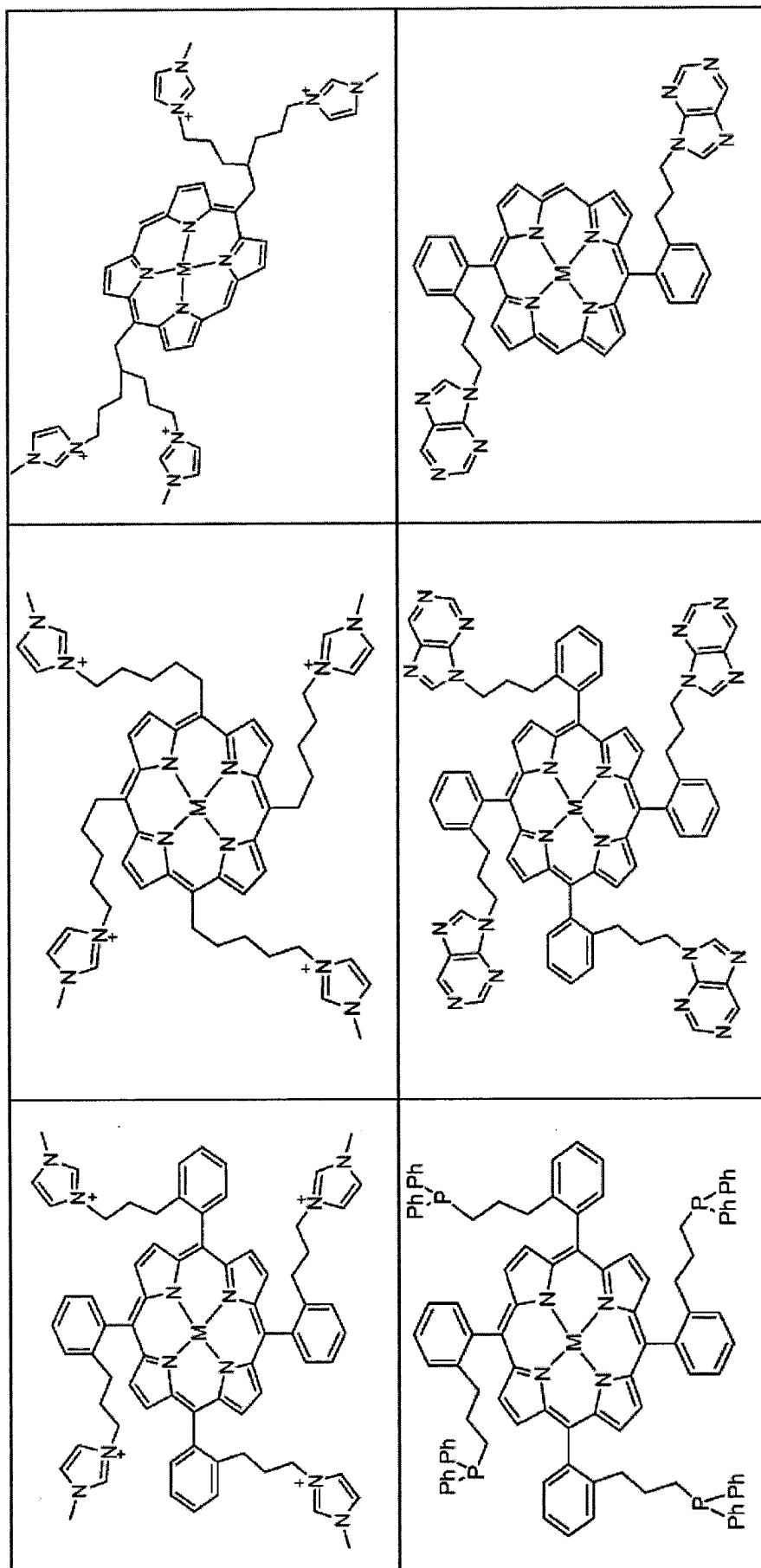
10

15

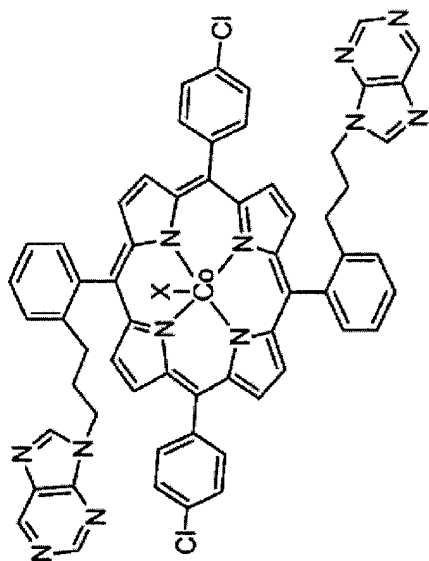
20

25

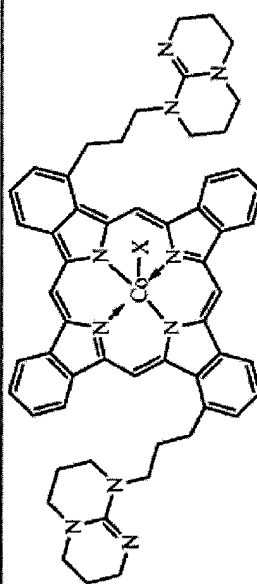
30



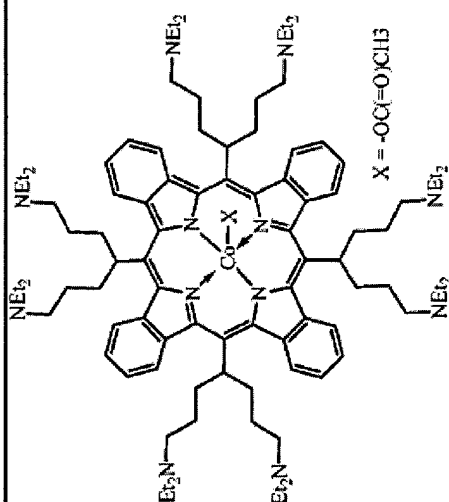
5



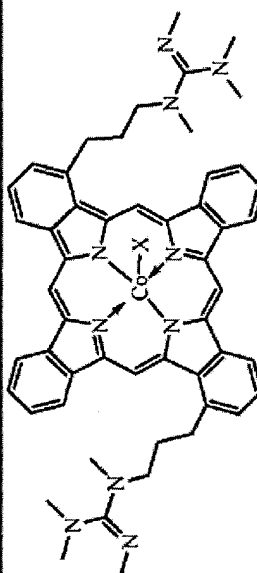
10

 $X = -OC(=O)CH_3$

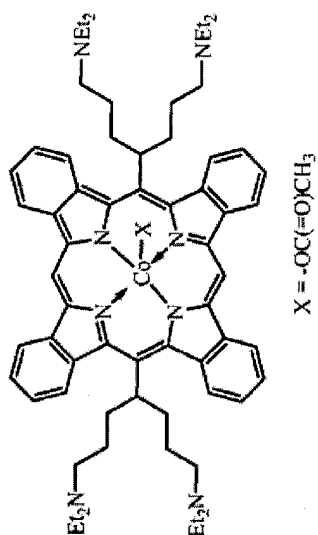
15

 $X = -OC(=O)Cl$

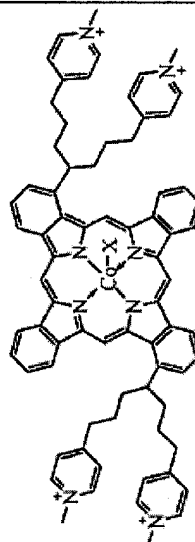
20

 $X = -OC(=O)CH_3$

25

 $X = -OC(=O)CH_3$

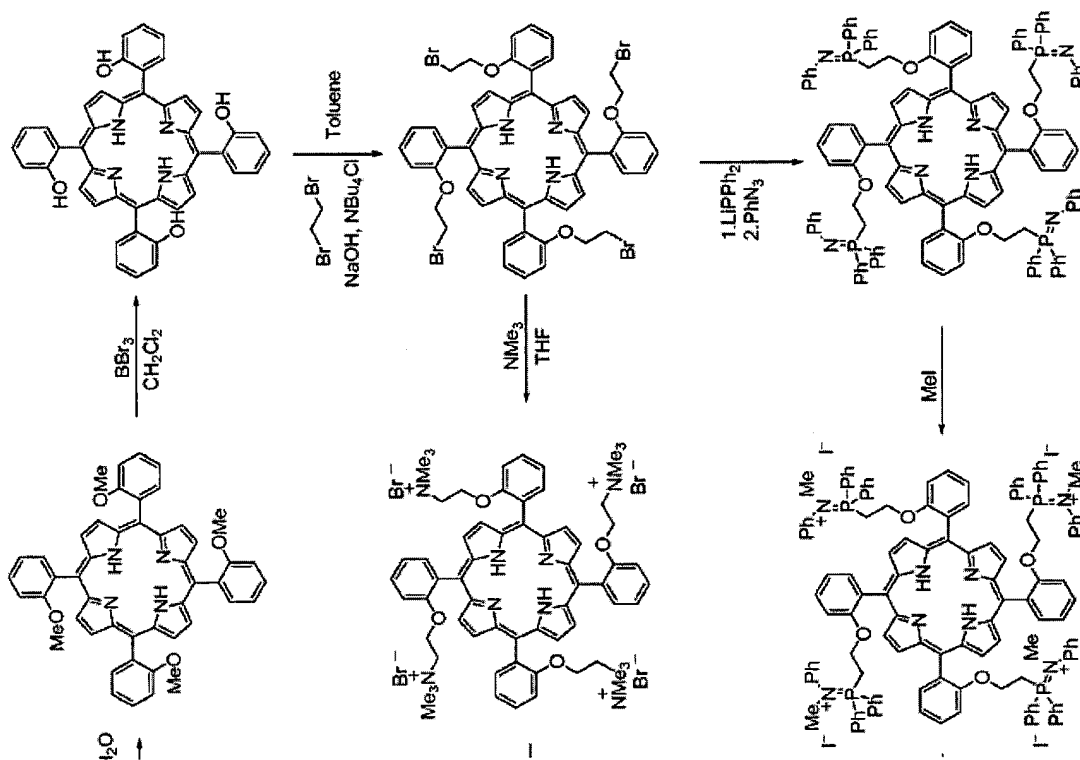
30

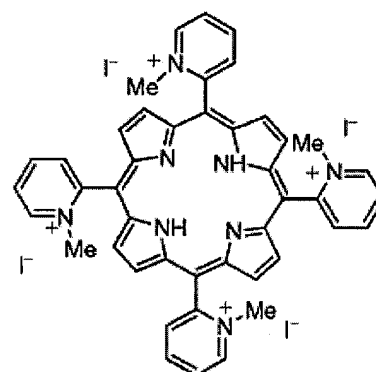
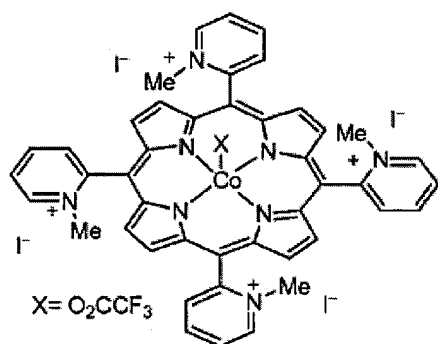
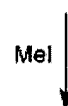
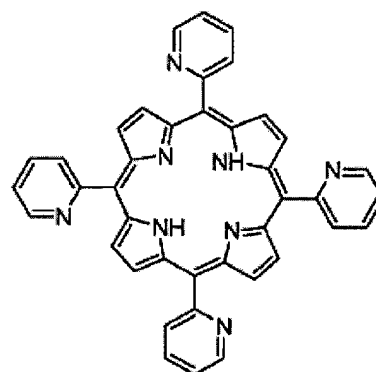
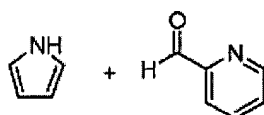
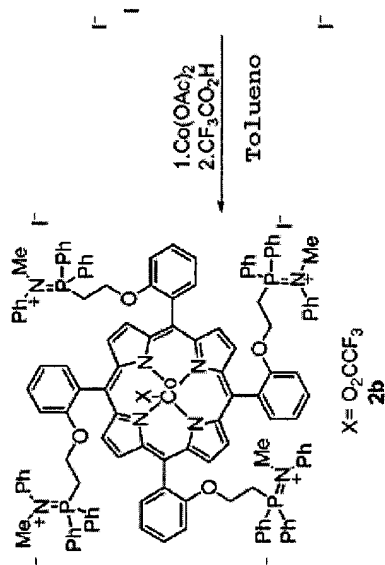
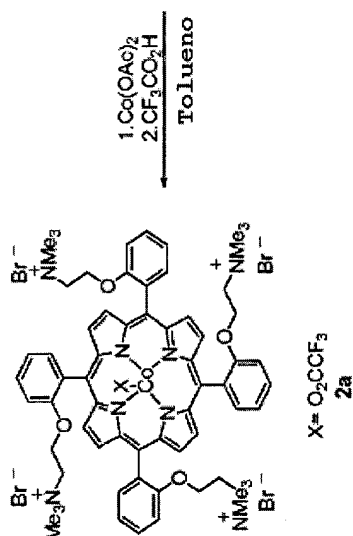
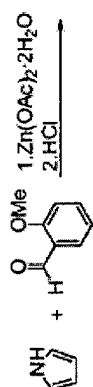


Em certas modalidades, para complexos da Tabela 2, M é Co-X, where X é como acima definido. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 2, M é Co-OC(O)CF₃. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 2, M é Co-OAc. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 1, M é Co-OC(O)C₆F₅. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 2, M é Co-N₃. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 2, M é Co-Cl. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 2, M é Co-nitrofenoxi. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 2, M é Co-dinitrofenoxi.

Em certas modalidades, para complexos da Tabela 2, M é Al-X, where X é como acima definido. Em certas modalidades, para complexos da Tabela 2, M é Cr-X, em que X é como acima definido.

Em certas modalidades, os complexos de porfirina da presente invenção são sintetizados como mostrado nos



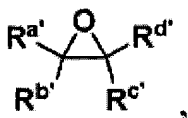


Em algumas modalidades, a presente revelação fornece métodos de polimerização que compreendem o contato de um epóxido com dióxido de carbono na presença de um complexo

de metal fornecido para formar um policarbonato. Em algumas modalidades, a presente invenção fornece um método de polimerização, o método compreendendo:

a) o fornecimento de um epóxido de fórmula:

5



em que:

$R^{a'}$ é hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-30} alifático; C_{1-30} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado policíclico de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; e

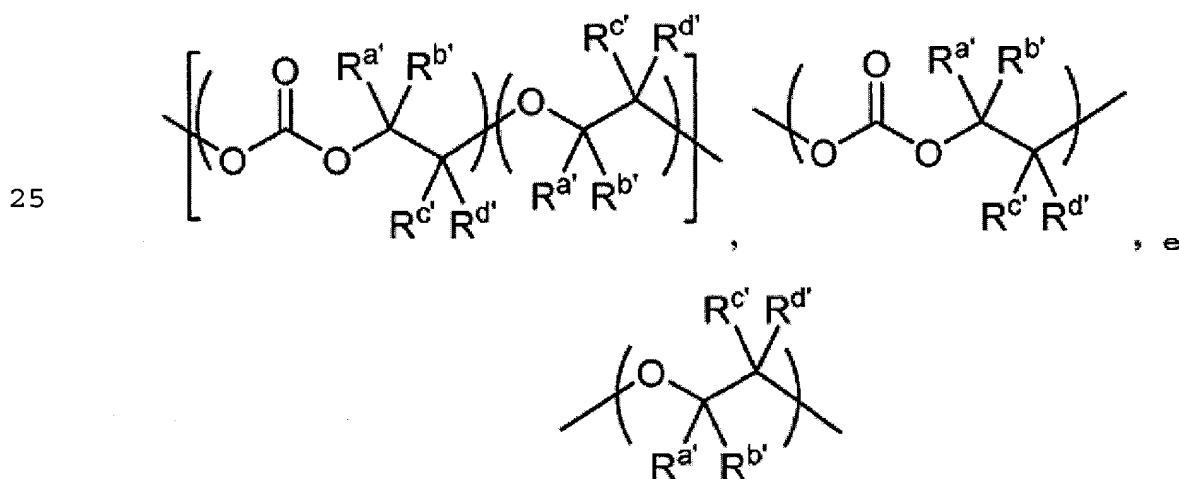
cada um de $R^{b'}$, $R^{c'}$ e $R^{d'}$ é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático; C_{1-12} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente

30

insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre;

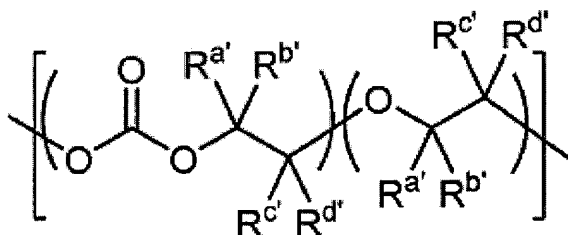
em que qualquer um de $(R^{a'}$ e $R^{c'})$, $(R^{c'}$ e $R^{d'})$, e $(R^{a'}$ e $R^{b'})$ pode ser unido com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos;

b) contato do epóxido e dióxido de carbono na presença de um complexo de metal como aqui descrito para fornecer um polímero que tem uma fórmula selecionada do grupo que consiste em:



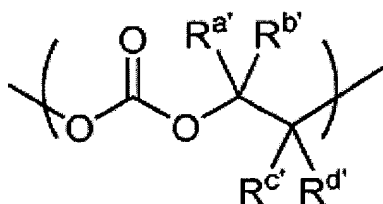
Em algumas modalidades um polímero fornecido tem a fórmula:

5



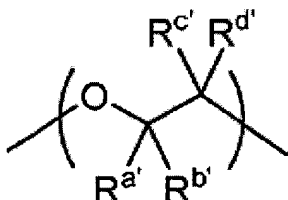
Em algumas modalidades um polímero fornecido tem a fórmula:

10



Em algumas modalidades dióxido de carbono é opcional e um polímero fornecido tem a fórmula:

15



20

Em certas modalidades, $\text{R}^{\text{b}'}$, $\text{R}^{\text{c}'}$ e $\text{R}^{\text{d}'}$ são hidrogênio. Em algumas modalidades, $\text{R}^{\text{a}'}$ é C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $\text{R}^{\text{a}'}$ é C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, o epóxido é óxido de etileno, óxido de propileno, ou óxido de ciclohexeno.

25

Em certas modalidades, um de $\text{R}^{\text{a}'}$, $\text{R}^{\text{b}'}$, $\text{R}^{\text{c}'}$ e $\text{R}^{\text{d}'}$ é hidrogênio. Em certas modalidades, dois de $\text{R}^{\text{a}'}$, $\text{R}^{\text{b}'}$, $\text{R}^{\text{c}'}$ e $\text{R}^{\text{d}'}$ são hidrogênio. Em certas modalidades, três de $\text{R}^{\text{a}'}$, $\text{R}^{\text{b}'}$, $\text{R}^{\text{c}'}$ e $\text{R}^{\text{d}'}$ são hidrogênio.

30

Em certas modalidades, $\text{R}^{\text{a}'}$ é hidrogênio. Em certas

modalidades, $R^{b'}$ é hidrogênio. Em certas modalidades, $R^{c'}$ é hidrogênio. Em certas modalidades, $R^{d'}$ é hidrogênio.

Em certas modalidades, $R^{a'}$, $R^{b'}$, $R^{c'}$ e $R^{d'}$ são independentemente um grupo C_{1-30} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, $R^{a'}$, $R^{b'}$, $R^{c'}$ e $R^{d'}$ são independentemente um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído grupo. Em certas modalidades, $R^{a'}$, $R^{b'}$, $R^{c'}$ e $R^{d'}$ são independentemente um grupo C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, $R^{a'}$, $R^{b'}$, $R^{c'}$ e $R^{d'}$ são independentemente um grupo C_{1-8} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, $R^{a'}$, $R^{b'}$, $R^{c'}$ e $R^{d'}$ são independentemente um grupo C_{3-8} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, $R^{a'}$, $R^{b'}$, $R^{c'}$ e $R^{d'}$ são independentemente um grupo C_{3-12} alifático opcionalmente substituído.

Em certas modalidades, $R^{a'}$ é um grupo C_{1-30} alifático opcionalmente substituído.. Em certas modalidades, $R^{b'}$ é um grupo C_{1-30} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, $R^{c'}$ é um grupo C_{1-30} alifático opcionalmente substituído. Em certas modalidades, $R^{d'}$ é um grupo C_{1-30} alifático opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, um $R^{a'}$ e um $R^{b'}$ anexados ao mesmo carbono são unidos para formar um ou mais anéis carbocíclicos de 3-12 membros opcionalmente substituídos. Em algumas modalidades, um $R^{a'}$ e um $R^{b'}$ anexados ao mesmo carbono são unidos para formar um carbociclo policíclico que compreende dois ou mais anéis carbocíclicos de 3-8 membros opcionalmente substituídos. Em algumas modalidades, um $R^{a'}$ e um $R^{b'}$ anexados ao mesmo carbono são unidos para formar um carbociclo policíclico que compreende dois ou

mais anéis carbocíclicos de 5-7 membros opcionalmente substituídos.

Em algumas modalidades, um $R^{a'}$ e um $R^{b'}$ anexados ao mesmo carbono são unidos para formar um carbociclo
5 bicíclico que compreende dois anéis carbocíclicos de 3-12 membros opcionalmente substituídos. Em algumas modalidades, um $R^{a'}$ e um $R^{b'}$ anexados ao mesmo carbono são unidos para formar um carbociclo bicíclico que compreende dois ou mais anéis carbocíclicos de 3-8 membros opcionalmente
10 substituídos. Em algumas modalidades, um $R^{a'}$ e um $R^{b'}$ anexados ao mesmo carbono são unidos para formar carbociclo bicíclico que compreende dois ou mais anéis carbocíclicos de 5-7 membros opcionalmente substituídos.

Em certas modalidades, um $R^{a'}$ e um $R^{b'}$ anexados ao
15 mesmo carbono são unidos para formar um anel carbocíclico de 3-12 membros opcionalmente substituído. Em certas modalidades, um $R^{a'}$ e um $R^{b'}$ anexados ao mesmo carbono são unidos para formar um anel carbocíclico de 3-8 membros opcionalmente substituído. Em certas modalidades, um $R^{a'}$ e
20 um $R^{b'}$ anexados ao mesmo carbono são unidos para formar um anel carbocíclico de 5-7 membros opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, um $R^{b'}$ e um $R^{c'}$ anexados a carbonos adjacentes são unidos para formar um ou mais anéis carbocíclicos de 3-12 membros opcionalmente substituídos.
25 Em algumas modalidades, um $R^{b'}$ e um $R^{c'}$ anexados a carbonos adjacentes são unidos para formar um carbociclo policíclico que compreende dois ou mais anéis carbocíclicos de 3-8 membros opcionalmente substituídos. Em algumas modalidades, um $R^{b'}$ e um $R^{c'}$ anexados a carbonos adjacentes são unidos
30 para formar um carbociclo policíclico que compreende dois

ou mais anéis carbocíclicos de 5-7 membros opcionalmente substituídos.

Em algumas modalidades, um $R^{b'}$ e um $R^{c'}$ anexados a carbonos adjacentes são unidos para formar um carbociclo bicíclico que compreende dois anéis carbocíclicos de 3-12 membros opcionalmente substituídos. Em algumas modalidades, um $R^{b'}$ e um $R^{c'}$ anexados a carbonos adjacentes são unidos para formar um carbociclo bicíclico que compreende dois anéis carbocíclicos de 3-8 membros opcionalmente substituídos. Em algumas modalidades, um $R^{b'}$ e um $R^{c'}$ anexados a carbonos adjacentes são unidos para formar um carbociclo bicíclico que compreende dois anéis carbocíclicos de 5-7 membros opcionalmente substituídos.

Em certas modalidades, um $R^{b'}$ e um $R^{c'}$ anexados a carbonos adjacentes são unidos para formar um anel carbocíclico de 3-12 membros opcionalmente substituído. Em certas modalidades, um $R^{b'}$ e um $R^{c'}$ anexados a carbonos adjacentes são unidos para formar um anel carbocíclico de 3-8 membros opcionalmente substituído. Em certas modalidades, um $R^{b'}$ e um $R^{c'}$ anexados a carbonos adjacentes são unidos para formar um anel carbocíclico de 5-7 membros opcionalmente substituído.

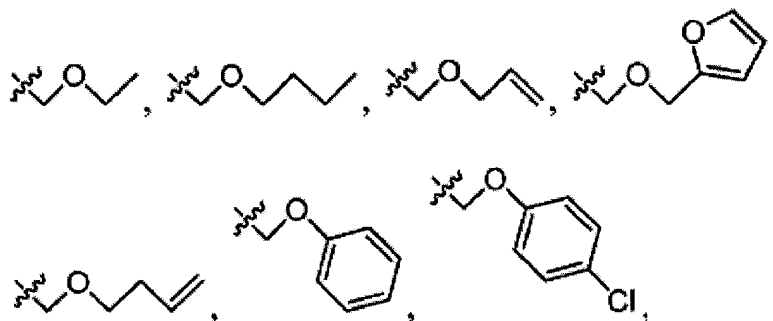
Em certas modalidades, o polímero compreende um copolímero de duas diferentes unidades de repetição em que $R^{a'}$, $R^{b'}$, e $R^{c'}$ das duas diferentes unidades de repetição não são todas as mesmas. Em algumas modalidades, um polímero compreende um copolímero de três ou mais diferentes unidades de repetição em que $R^{a'}$, $R^{b'}$, e $R^{c'}$ de cada uma das diferentes unidades de repetição não são as mesmas que $R^{a'}$, $R^{b'}$, e $R^{c'}$ de quaisquer das outras diferentes unidades de

repetição. Em algumas modalidades, um polímero é copolímero aleatório. Em algumas modalidades, um polímero é copolímero estreitado.

Em algumas modalidades, um polímero contém um complexo de metal como aqui descrito. Em algumas modalidades, um polímero compreende resíduo de um complexo de metal como aqui descrito. Em algumas modalidades, um polímero compreende um sal de um cátion orgânico e X, em que X é um nucleófilo ou contraíon. Em algumas modalidades, X é ânion de 2,4- dinitrofenolato.

Em algumas modalidades, $R^{a'}$ é C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{a'}$ é C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{a'}$ é fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{a'}$ é aril de 8 a 10 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{a'}$ é heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{a'}$ é heterocíclico de 3 a 7 membros opcionalmente substituído.

Em certas modalidades, $R^{a'}$ é selecionado de metil, etil, propil, butil, vinil, alil, fenil, trifluormetil,

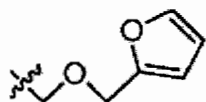


ou quaisquer dois ou mais dos acima. Em certas modalidades, $R^{a'}$ é metil. Em certas modalidades, $R^{a'}$ é etil.

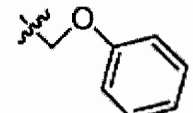
Em certas modalidades, $R^{a'}$ é propil. Em certas modalidades,

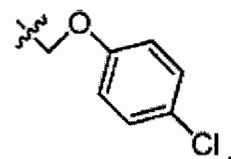
$R^{a'}$ é butil. Em certas modalidades, $R^{a'}$ é vinil. Em certas modalidades, $R^{a'}$ é alil. Em certas modalidades, $R^{a'}$ é fenil. Em certas modalidades, $R^{a'}$ é trifluormetil. Em certas modalidades, $R^{a'}$ é .

5 Em certas modalidades, $R^{a'}$ é . Em certas modalidades, $R^{a'}$ é . Em certas modalidades, $R^{a'}$ é



Em certas modalidades, $R^{a'}$ é . Em certas

10 modalidades, $R^{a'}$ é .

Em certas modalidades, $R^{a'}$ é .

15 Em algumas modalidades, $R^{b'}$ é hidrogênio. Em algumas modalidades, $R^{b'}$ é C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{b'}$ é C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{b'}$ é fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, 20 $R^{b'}$ é aril de 8 a 10 membros opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, $R^{b'}$ é heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{b'}$ é heterocíclico de 3 a 7 membros opcionalmente substituído.

25 Em algumas modalidades, $R^{c'}$ é hidrogênio. Em algumas modalidades, $R^{c'}$ é C_{1-12} alifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{c'}$ é C_{1-12} heteroalifático opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{c'}$ é fenil opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, 30 $R^{c'}$ é aril de 8 a 10 membros opcionalmente substituído. Em

algumas modalidades, $R^{c'}$ é heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído. Em algumas modalidades, $R^{c'}$ é heterocíclico de 3 a 7 membros opcionalmente substituído .

Em algumas modalidades, $R^{a'}$ e $R^{c'}$ são unidos com átomos
5 intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: C3-C14 carbociclo de opcionalmente substituído, heterociclo de 3 a 14 membros opcionalmente substituído, fenil opcionalmente substituído, C8-C10 aril opcionalmente substituído, e heteroaril de 5 a 10 membros
10 opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, $R^{b'}$ e $R^{c'}$ são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: C3-C14 carbociclo de opcionalmente substituído, heterociclo de 3 a 14 membros opcionalmente
15 substituído, fenil opcionalmente substituído, C8-C10 aril opcionalmente substituído, e heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, $R^{a'}$ e $R^{b'}$ são unidos com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis selecionados do grupo que consiste em: C3-C14 carbociclo de opcionalmente substituído, heterociclo de 3 a 14 membros opcionalmente substituído, fenil opcionalmente substituído, C8-C10 aril
20 opcionalmente substituído, e heteroaril de 5 a 10 membros opcionalmente substituído.

Em algumas modalidades, a invenção inclui métodos for
25 para a síntese de poliéteres a partir de epóxidos. Métodos adequados de realização dessas reações são revelados na Patente US No. 7.399.822, cujo conteúdo é aqui incorporado por referência.

Em algumas modalidades, a invenção inclui métodos para
30

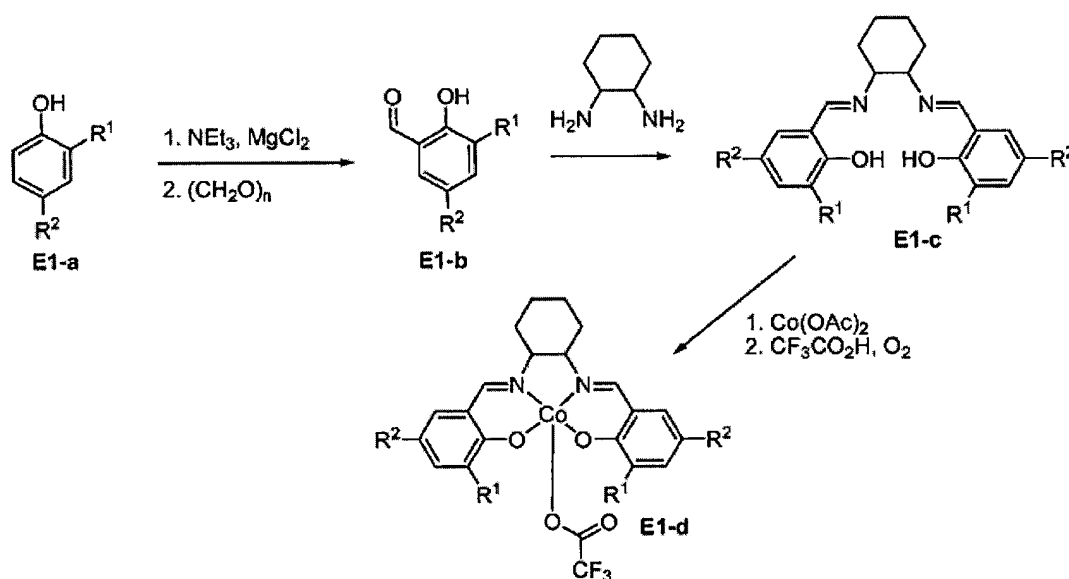
a síntese de carbonatos cíclicos a partir de dióxido de carbono e epóxidos com o uso de catalisadores acima descritos, métodos adequados de realização dessa reação são revelados na Patente US No. 6.870.004 que é aqui

EXEMPLOS

Exemplo 1

Uma via geral para um ligante de cobalto salen (III) simétrico da presente invenção é mostrada nos Esquemas E1 e E2, abaixo:

Esquema E1



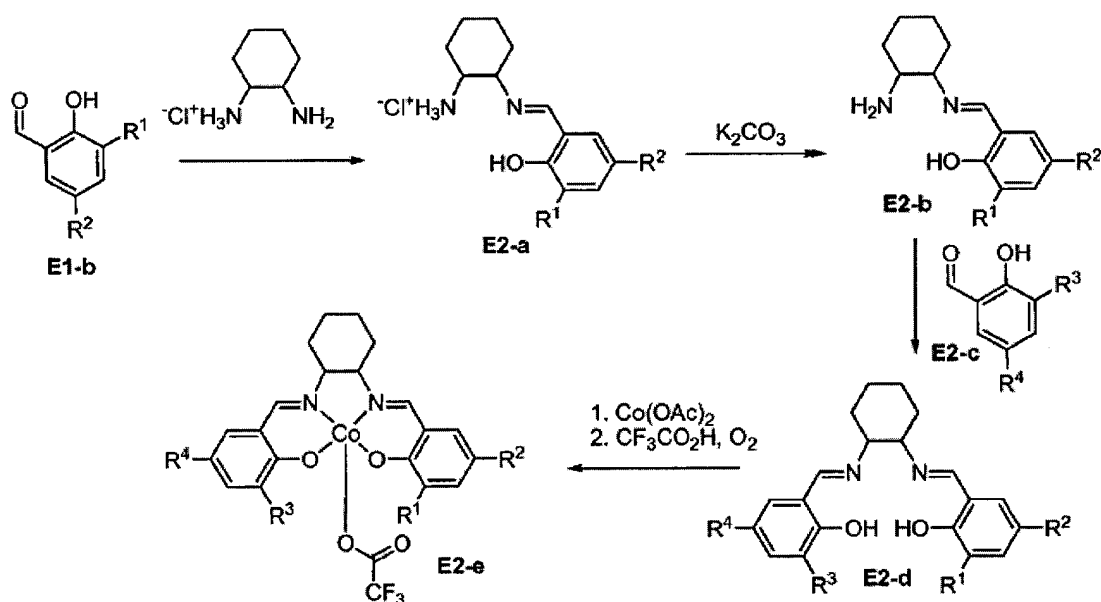
Como mostrado no esquema E1, fenol dissubstituído E1-a é formulado para fornecer derivado de salicilaldeído E1-b. Dois equivalentes desse aldeído então reagem com uma diamina (nesse caso 1,2-diamino ciclohexano) para gerar base de Schiff E1-c. Esse composto reage então com acetato de cobalto (II) para gerar o complexo Co(II)-salen (não mostrado) que é oxidado por ar na presença de ácido trifluoracético para gerar o catalisador de cobalto ativo

(III) . Químicas similares podem ser aplicadas para a síntese dos catalisadores acima descritos. Uma pessoa habilitada na técnica de síntese orgânica pode adaptar essa química como necessário para fornecer os catalisadores
5 específicos aqui descritos.

Exemplo 2

Uma via típica para um ligante salen de cobalto assimétrico (III) é mostrada no Esquema E2:

Esquema E2

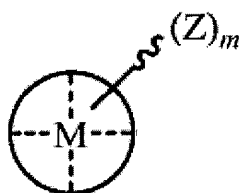


Como mostrado no esquema E2, derivado de salicilaldeído dissustituído E1-b é tratado com um equivalente de um sal de monohidrocloreto de 1,2 ciclohexanodiamina. a base de Schiff resultante E2-a é
25 então neutralizada e um segundo diferente derivado de salicilaldeído é adicionado. Esse composto reage então com acetato de cobalt (II) para gerar o complexo Co(II)-salen que é oxidado por ar na presença de ácido trifluoracético para gerar o catalisador de cobalto ativo (III) . Químicas
30 similares podem ser aplicadas para a síntese dos

catalisadores acima descritos. Uma pessoa habilitada na técnica de síntese orgânica pode adaptar essa química como necessário para fornecer os catalisadores específicos aqui descritos.

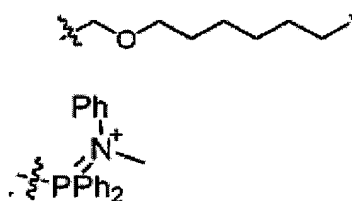
5 Exemplo 3

O Exemplo 3 descreve a síntese de um catalisador



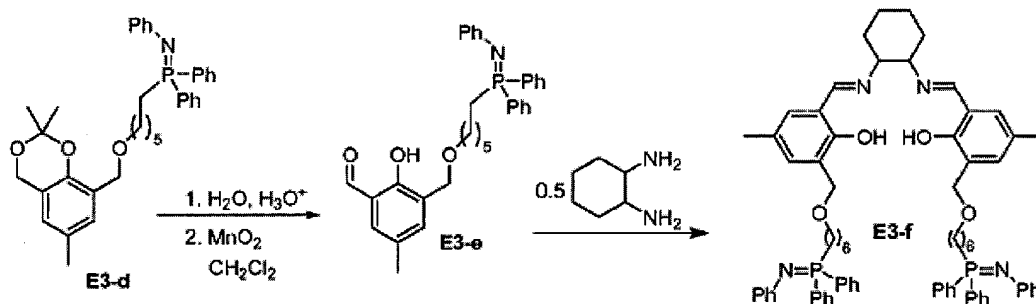
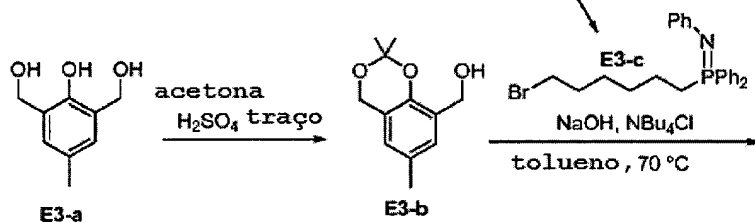
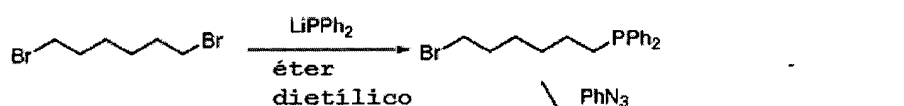
em que M é Co(III), é "salcy" —

Z é uma porção fosforimina ligada em P

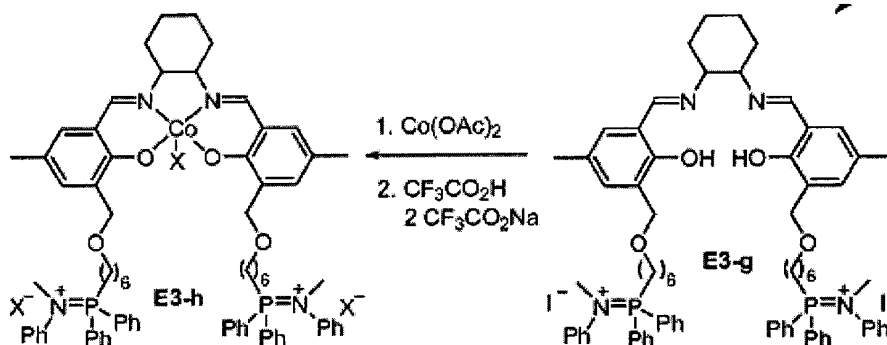


e m é 1, em que há um ou dois grupos —(Z)_m presentes (Esquema E4 e E3, respectivamente).

Esquema E3

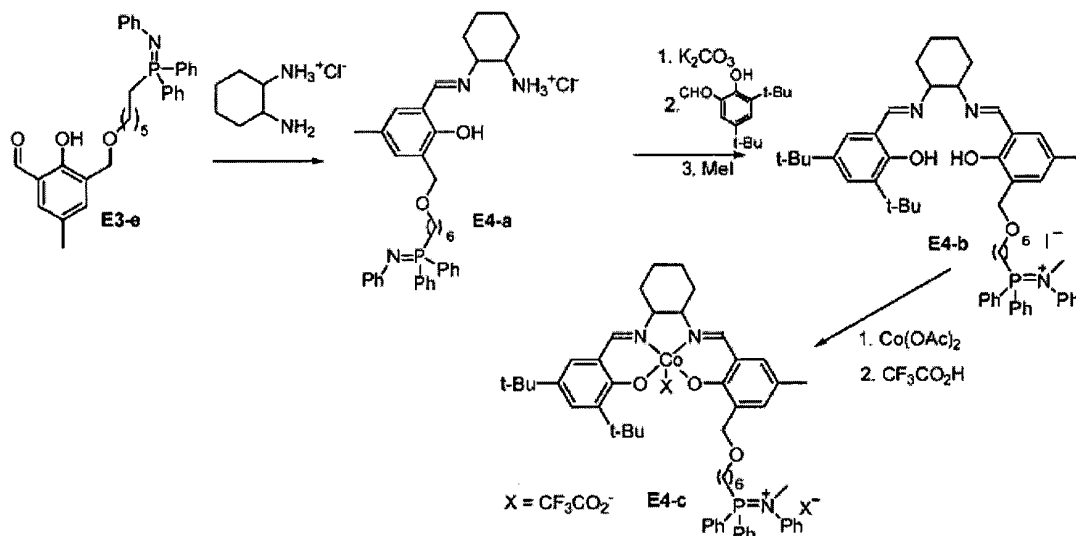


2 CH₃I



Como mostrado no esquema E3, triol E3-a é protegido como um cetel para gerar álcool monoídrico E3-b, esse composto é então alquilado com brometo E3-c para gerar éter benzílico E3-d. Desproteção e oxidação do outro álcool benzílico gera salicilaldeído E3-e que é condensado com ciclohexanodiamina como acima descrito para gerar ligante E3-f. O nitrogênio de fosforimina é então quaternizado e o complexo de metal formado como antes para fornecer catalisador E3-h. Em uma via alternativa não mostrada aqui o metal é primeiro inserido e então a quaternização é realizada.

Esquema E3b



Como mostrado no esquema E3b, salicilaldeído E3-e

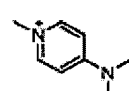
(acima descrito) é condensado com ciclohexanodiamina monohidrocloreto para gerar o cloridrato de base mono-Schiff E4a. Esse sal é então neutralizado, condensado com di-*t*-butil salicilaldeído, e metilado para gerar E4-b. O

5 ligante resultante é metalado e oxidado como acima descrito para o Esquema E3 para gerar catalisador E4-c.

Exemplo 4

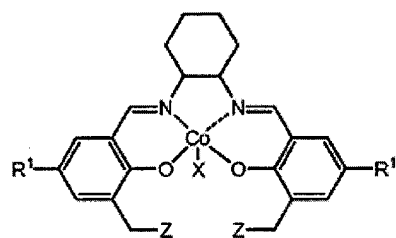
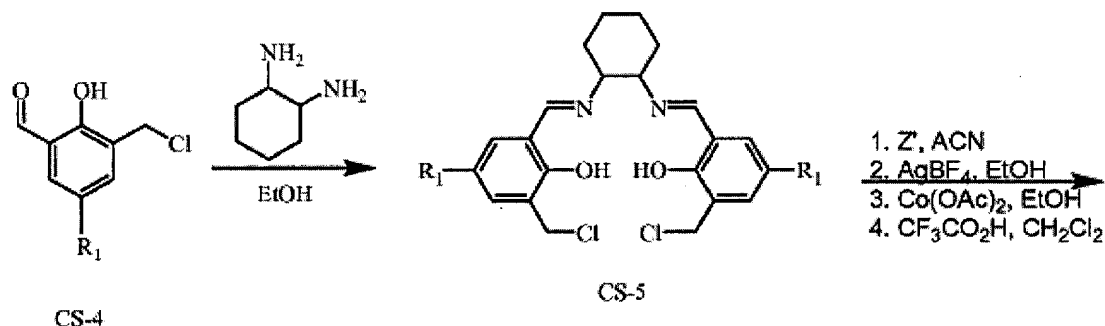
O Exemplo 4 descreve a síntese de catalisadores em que

M é Co(III),  é "salcy" 

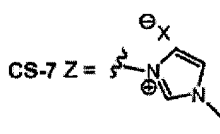
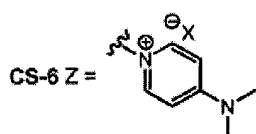
10 Z é a 1-[4-dimetilamino-piridínio] 

ou 1-[N-metilimidazólio],  e m é 1, em que há um ou dois grupos  (Z)_m presentes (Esquema E5 e E6, respectivamente).

Esquema 4



R₁ = Me or *t*-Bu
X = O₂CCF₃



Z' = N,N-dimetilamino piridina ou N-metil imidazol

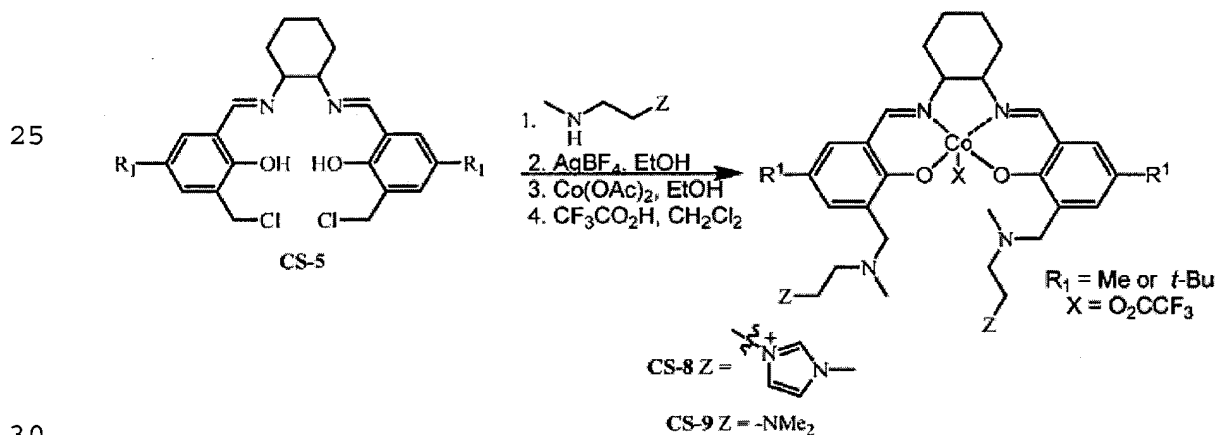
O esquema E4 mostra a síntese de compostos CS-6 e CS-7. Para cada composto trans-1,2-Diaminociclohexano (2,0 mol) é lentamente adicionado a uma solução de etanol anidro de benzil cloreto CS-4 (1,0 mol). A reação é agitada e aquecida até refluxo por 3 h, então resfriada até a temperatura ambiente e diluída com água. Essa mistura é resfriada de um dia para o outro no congelador e os sólidos são coletados por filtração para gerar dicloreto CS-5. O dicloreto CS-5 (1,0 mol) reage com N,N-Dimetilamino piridina (2,0 mol) ou N-metil imidazol em acetonitrila. As reações são aquecidas a 80°C por 18 h e então o solvente é removido *in vacuo* para fornecer os respectivos sais de amônio. Esses sais são metalados e oxidados como previamente descrito para fornecer catalisadores CS-6 e CS-7.

Exemplo 5

O Exemplo 5 descreve a síntese de catalisadores em que M é Co(III),  é salcy,  é .

Z é um 1-[N-metilimidazólio] (CS-8), ou dimetilamino (CS-9) e m é 1, em que há dois grupos  (Z)_m presentes (Esquema E5 e E6, 5 respectivamente).

Esquema E5



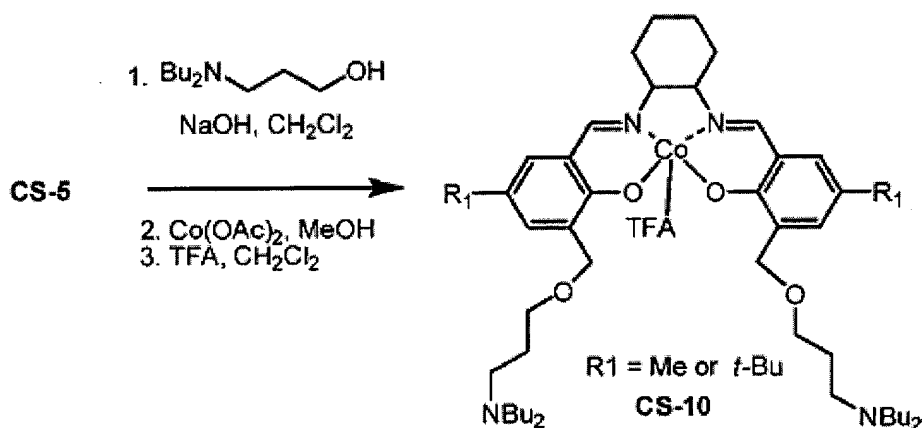
O Esquema E5 mostra a síntese de compostos CS-8 e CS-9 com o uso de condições similares às acima descritas. Síntese de CS-8: o composto conhecido 1-(2 metilaminoetil)-3-metilimidazol (2,0 mol) é combinado com CS-5 (1,0 mol) em acetonitrila. A reação é aquecida a 80°C por 18 h e então o solvente é removido *in vacuo*, metalação com $\text{Co}(\text{OAc})_2$ e oxidação em TFA são então realizadas como acima descrito para gerar catalisador CS-8. Síntese de CS-9: N,N,N'-Trimetil-1,2-etanodiamina (4,0 mol) é combinada com CS-5 (1,0 mol) em acetonitrila. A reação é aquecida a 80°C por 18 h, resfriada, e o solvente é removido *in vacuo*. O produto bruto é diluído com éter, filtrado para remover sais de amina, e concentrado *in vacuo*. O resíduo é dissolvido em metanol desgaseificado e combinado com $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (1,0 mol). Depois de agitação por 3 h o resíduo é filtrado e lavado com metanol. Ácido trifluoracético (1,0 mol) é adicionado lentamente a uma solução em agitação do resíduo sólido em diclorometano. Depois de agitação aberta ao ar por 3 h, os sólidos são filtrados e secos *in vacuo* para produzir CS-9.

Exemplo 6

O Exemplo 6 e Esquema E6 descrevem a síntese de catalisadores em que M é $\text{Co}(\text{III})$,  é salcy,

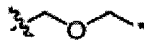
 é , Z é dibutilamino e m é 1, em que há dois grupos  (Z)_m presentes.

Esquema E6



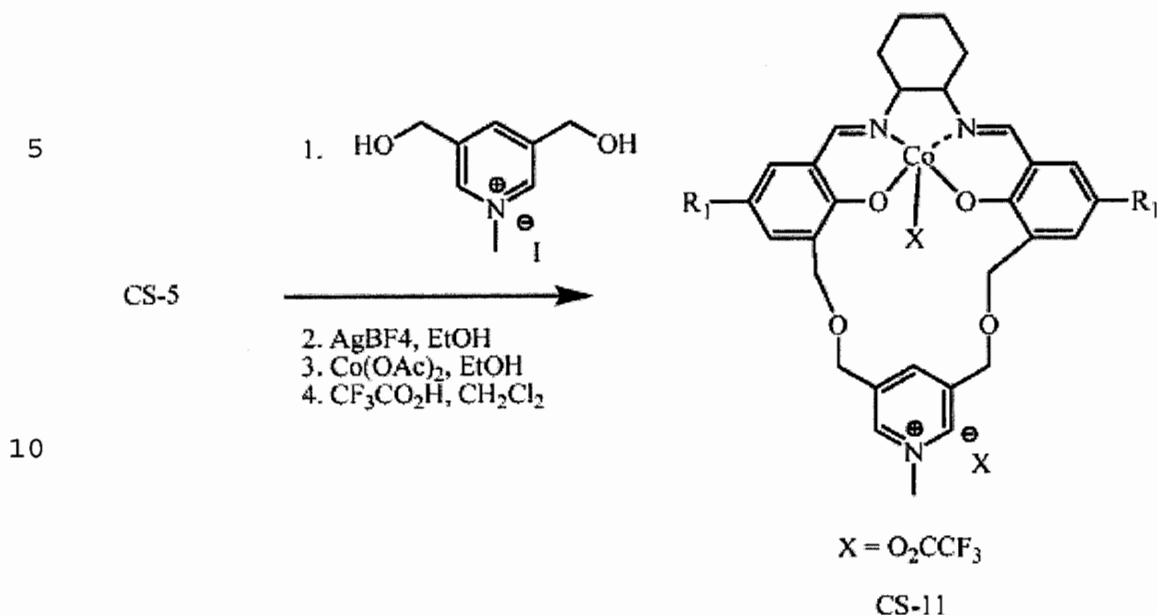
10 **Síntese de CS-10:** Ligante CS-5 (1,0 mol), 3-
(dibutilamino)-1-propanol (2,0 mol), um solução a 50% de
NaOH (10 mol), tetrabutilamônio bissulfato (4 mol%), e
diclorometano são combinados e aquecidos a 65°C de um dia
para o outro. A mistura da reação é concentrada *in vacuo*
15 para remover o volume do solvente e a camada aquosa é
extraída com acetato de etila. A camada orgânica é
separada, seca com sulfato de magnésio, filtrada, e
concentrada *in vacuo*. Depois de purificação com o uso de
sílica gel o produto é dissolvido em metanol desgaseificado
20 e combinado com Co(OAc)₂ (1,0 mol). Depois de agitação por
3 h, o resíduo é filtrado e lavado com metanol. Ácido
trifluoracético (1,0 mol) é adicionado lentamente a uma
solução de diclorometano do resíduo sólido. Depois de
agitação aberta ao ar por 3 h, os sólidos são filtrados e
25 secos *in vacuo* para produzir CS-10.

Exemplo 7

O Exemplo 7 e Esquema E7 descrevem a síntese de
catalisadores em que M é Co(III),  é "salcy", 
inclui dois grupos  unidos para formar um anel que
30 inclui o grupo Z, Z é 3-[N-metilpiridínio] e m é 1, em que

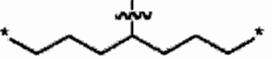
há um grupo $\text{---}(Z)_m$ presente.

Esquema E7

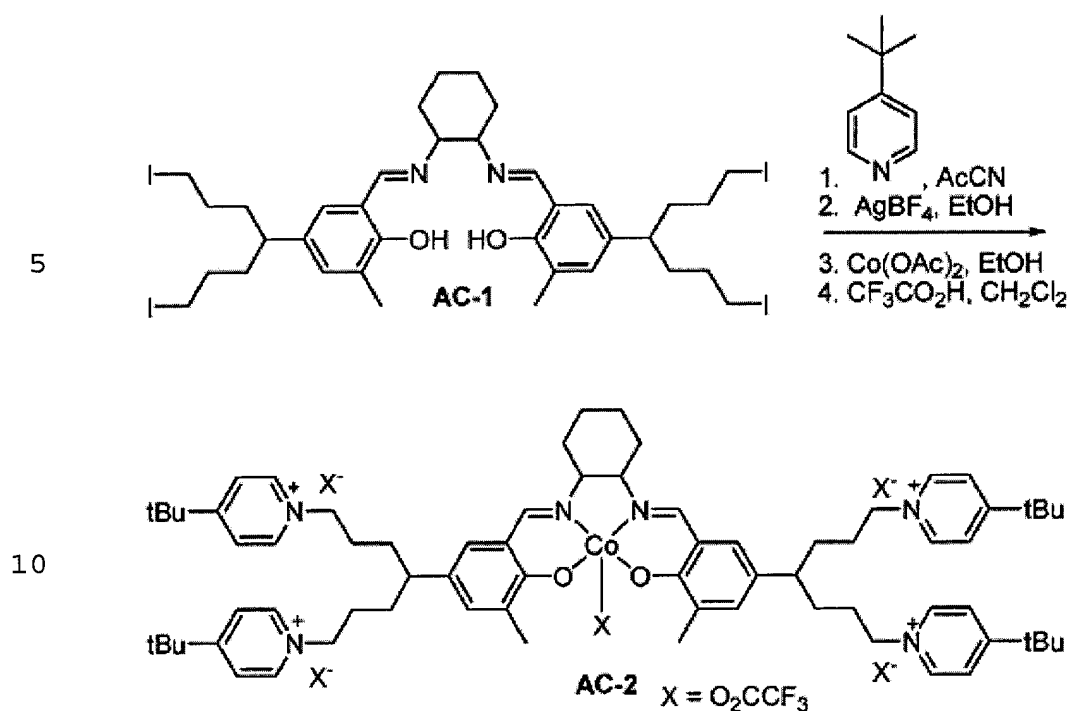


Síntese de CS-11. Ligante CS-5 (1,0 mol), 3,5-bis(hidroximetil)-N metilpiridínio iodeto (2,0 mol), uma solução a 50% de NaOH (10 mol), tetrabutilamônio bissulfato (4 mol %), e diclorometano são combinados e aquecidos a 65°C de um dia para o outro. A mistura da reação é concentrada *in vacuo* para remover o volume do solvente e a camada aquosa é extraída com acetato de etila. A camada orgânica é separada, seca com sulfato de magnésio, filtreada, e concentrada *in vacuo*. O procedimento detalhado acima para a metalação e oxidação é seguido para produzir CS-11.

Exemplo 8

O Exemplo 8 e Esquema E8 descrevem a síntese de catalisadores em que M é Co(II),  é salcy, --- é , Z é 1-[4-t-butilpiridínio], e m é 2, em que há dois grupos $\text{---}(Z)_m$ presentes.

Esquema E8

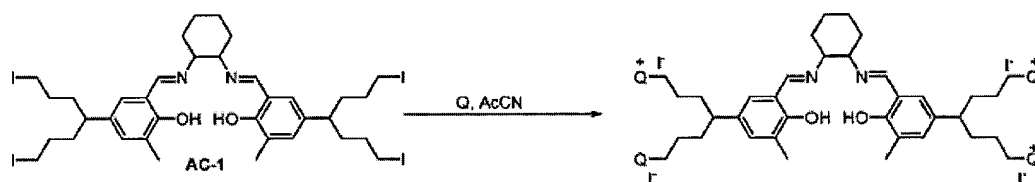


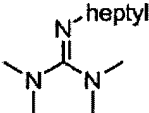
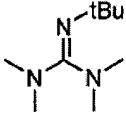
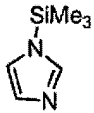
Síntese de AC-2. Intermediário AC-1 (0,37 g, 0,35 mmol), 4-*t*butilpiridina (0,21 ml, 1,41 mmol), e AcCN (4 ml) foram combinados em um frasco selado e aquecidos a 80°C com agitação por 18 h. O solvente foi removido *in vacuo*, gerando um resíduo amarelo (0,61 g, 110% de rendimento, AcCN presente). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ): 9,53 (t, 8H), 8,21 (s, 2H), 7,94 (t, 8H), 7,08 (s, 2H), 6,83 (s, 2H), 4,81 (m, 8H), 3,29 (m, 2H), 2,78 (m, 2H), 2,15 (s, 6H), 1,5-2,0 (m, 24H), 1,36 (s, 36H); IR (ATR, *film cast* de AcCN): ν_{C-N} = 1637 cm⁻¹. Uma solução do resíduo (0,30 g, 0,19 mmol) em EtOH seco (5 ml) foi adicionada a AgBF₄ (0,19 g, 0,85 mmol) em um tubo de schlenk e agitada de um dia para o outro protegida da luz. a solução foi filtrada através de Celite e o solvente foi removido *in vacuo*, gerando um resíduo sólido. esse resíduo foi *flushed* sobre um pequeno plugue de sílica gel com 5:1 CH₂Cl₂:EtOH como eluente. O solvente foi removido para gerar um resíduo

sólido (0,18 g, 67% de rendimento). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8,75 (t, 8H), 7,98 (d, 2H), 7,92 (t, 8H), 7,1-7,3 (m, 4H), 4,52 (m, 8H), 3,6 (m, 2H), 2,7 (m, 2H), 2,19 (s, 6H), 1,5-2,0 (m, 24 H), 1,38 (s, 36H); IR (ATR, *film cast* de CH_2Cl_2): $\nu_{\text{C-N}} = 1641 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{BF}_3} = 1050 \text{ cm}^{-1}$. Uma solução do resíduo (0,18 g, 0,12 mmol) em EtOH seco (4 ml) foi adicionada a $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0,022 g, 0,12 mmol) em um tubo de schlenk sob N_2 . A solução foi agitada por 3 h em temperatura ambiente, e o solvente foi removido *in vacuo*. O resíduo foi triturado com éter, seco *in vacuo*, e redissolvido em CH_2Cl_2 . Uma solução de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (9 μL , 0,12 mmol) em CH_2Cl_2 (80 μL) foi adicionada e a solução agitada por 3 h aberta ao ar. NaO_2CCF_3 sólido (0,067 g, 0,49 mmol) foi adicionado, e a solução foi agitada sob N_2 por 2 dias. A solução foi filtrada através de Celite e o solvente foi removido *in vacuo* para gerar um resíduo marrom (0,071g, 37% de rendimento). ^1H RMN (400 MHz, DMSO-d_6 , δ): 8,86 (t, 8H), 8,08 (t, 8H), 8,07 (s, 2H), 7,30 (m, 4H), 4,44 (m, 8H), 3,54 (m, 2H), 2,9 (m, 2H), 2,47 (s, 6H), 1,5-2,0 (m, 24 H), 1,29 (s, 36H); IR (ATR): $\nu_{\text{C=O}} = 1682 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-N}} = 1641 \text{ cm}^{-1}$.

Ligantes adicionadis AC-6 até AC-11 foram sintetizados com o uso das condições descritas para os composto AC-2 e são sumarizados no Esquema E8b e Tabela E8:

Esquema E8b



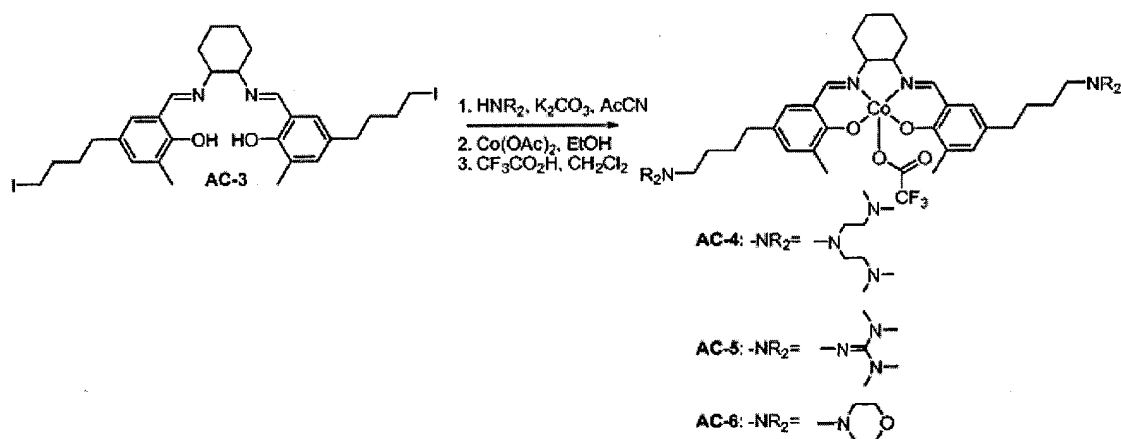
Composto	Q (Esquema E8b)	Espectro de ^1H RMN ^a (δ , ppm)	IR ^b (cm^{-1})
		9.0 (d, 8H), 8.6 (t, 4H), 8.5 (s, 2H),	
5	AC-6 ^c	 8.1 (t, 8H), 6.9 (s, 2H), 6.8 (s, 2H), 4.5 (t, 8H), 3.4 (m, 2H), 2.1 (s, 6H), 1.4-2.9 (m, 24H).	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1629
	AC-7	 8.61 (d, 8H), 8.29 (s, 2H), 6.99 (s, 2H), 6.92 (d, 8H), 6.85 (s, 2H), 4.30 (t, 8H), 3.34 (m, 2H), 3.23 (s, 24H), 2.65 (m, 2H), 2.18 (s, 6H), 1.4-2.9 (m, 16H).	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1649
10	AC-8	 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1627	
	AC-9	 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1610	
15	AC-10	 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1627	
	AC-11	 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ = 1628	

^a400 MHz. CDCl_3 . B Todos os compostos exibiram a perda de um pico em 1.213 cm^{-1} atribuída ao grupo CH_2I em AC-1. Espectro de $^{\circ}\text{RMN}$ é DMSO- d_6 .

Exemplo 9

O Exemplo 9 e Esquema E9 descrevem a síntese de catalisadores em M é Co(III) ,  é salcy,  é , Z é N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)amino (AC-4), tetrametil guanidino (AC-5), morfolino ligado em N (AC-6), ou piperidino ligado em N (AC-14), e m é 2, em que há dois grupos  (Z)_m presentes.

Esquema E9



Síntese de AC-4, Intermediário AC-3 (0,45 g, 0,63 mmol), 3,3'-iminobis(N,N'-dimetilpropilamina) (0,28 ml, 1,26 mmol), K_2CO_3 (0,35 g, 2,52 mmol) e AcCN (5 ml) foram combinados em um frasco selado e aquecidos a 80°C com agitação por 18 h. A solução foi filtrada e o solvente foi removido *in vacuo*, triturado com éter, e seco *in vacuo* para gerar um resíduo amarelo (0,48 g, 91% de rendimento). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8,21 (m, 2H), 6,8-7,2 (m, 4H), 3,75 (m, 2H), 3,0-3,4 (m, 20H), 2,0-2,8 (m, 28H), 2,18 (s, 6H), 1,4-2,0 (m, 24 H); IR (ATR): $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$. Uma solução do resíduo (0,21 g, 0,25 mmol) em EtOH seco (10 ml) foi adicionada a $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0,045 g, 0,25 mmol) em um tubo de schlenk sob N_2 , CH_2Cl_2 (3 ml) foi adicionado para dissolver completamente a solução. A solução foi agitada por 18 h em temperatura ambiente, e o solvente foi removido *in vacuo*. O resíduo foi triturado com éter, seco *in vacuo*, e redissolvido em CH_2Cl_2 (10 ml). $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (20 μL , 0,25 mmol) foi adicionado e a solução agitada por 3,5 h aberta ao ar. O solvente foi removido *in vacuo*, triturado com éter, e seco *in vacuo* para gerar um resíduo marrom (0,28 g, 108% de rendimento, CH_2Cl_2 residual). ^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 7,92 (m, 2H), 7,1-7,4 (m, 4H), 3,58 (m, 2H), 3,0-3,4 (m,

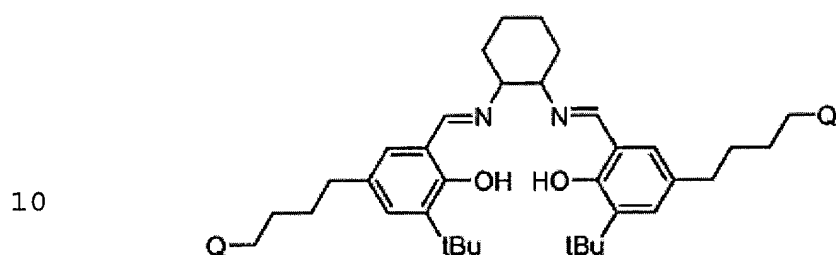
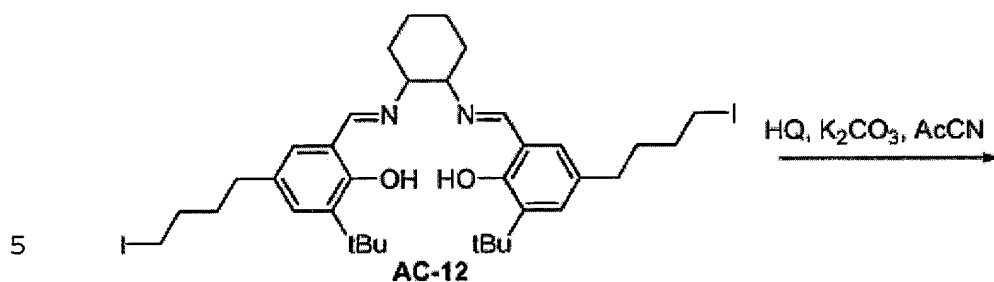
20H), 2,0-2,8 (m, 28H), 2,3 (s, 6H), 1,4-2,0 (m, 24 H); IR (ATR): $\nu_{C=O}$ = 1688 cm^{-1} , $\nu_{C=N}$ = 1616 cm^{-1} .

Síntese de AC-5, Intermediário AC-3 (0,20 g, 0,29 mmol), 1,1,3,3-tetrametilguanidina (0,21 ml, 1,71 mmol),
 5 K_2CO_3 (0,39 g, 2,85 mmol) e AcCN (2 ml) foram combinados em um frasco selado e reagiram como em AC-4, exceto pelo resíduo ter sido também lavado com hexanos. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8,23 (d, 2H), 6,95 (s, 2H), 6,80 (s, 2H), 3,35 (m, 2H), 3,1 (m, 4H), 2,7-2,8 (m, 24H), 2,48 (m, 4H),
 10 2,20 (s, 6H), 1,42,0 (m, 16 H); IR (ATR): $\nu_{C=N}$ = 1594 cm^{-1} . O resíduo reagiu como em AC-4, IR (ATR): $\nu_{C=O}$ = 1690 cm^{-1} . $\nu_{C=N}$ = 1610 cm^{-1} .

Síntese de AC-6, Intermediário AC-3 (0,32 g, 0,44 mmol), morfolino (0,16 ml, 1,77 mmol), K_2CO_3 (0,61 g, 4,4 mmol) e AcCN (4 ml) foram combinados em um frasco selado e
 15 reagiram como em AC-4, exceto pelo resíduo ter sido também lavado com uma solução de tampão NaOAc (pH=4) para remover morfolino residual. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8,22 (s, 2H), 6,92 (s, 2H), 6,79 (s, 2H), 3,69 (m, 8H), 3,28 (m, 2H), 2,2-2,5 (m, 16H), 2,19 (s, 6H), 1,4-2,0 (m, 16 H). O resíduo foi reacted as in AC-4, ^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 7,91 (s, 2H), 7,23 (s, 2H), 7,14 (s, 2H), 3,6 (m, 2H), 3,52 (m, 8H), 2,99 (m, 2H), 2,57 (s, 6H), 2,47 (m, 4H), 2,2-2,5 (m, 12H), 1,4-2,0 (m, 16 H); IR (ATR): $\nu_{C=O}$ = 1671
 20 cm^{-1} , $\nu_{C=N}$ = 1630 cm^{-1} .

Os ligantes adicionais AC-13 e AC-14 foram sintetizados com o uso das condições descritas para os compostos AC-4 até AC-6 e são sumarizados no Esquema E9b e Tabela E9:

30 **Esquema E9b**

**TABELA E9**

Q			
Composto	(Esquema E9b)	Espectro de 1H RMN ^a (δ, ppm)	IR ^b (cm ⁻¹)
15 AC-13		8.25 (s, 2H), 7.02 (d, 2H), 6.77 (d, 2H), 3.7 (m, 8H), 3.3 (m, 2H), 2.2-2.6 (m, 12H), 1.3-2.0 (m, 20H), 1.37 (s, 18H)	ν _{C=N} = 1628
AC-14			ν _{C=N} = 1629

^a400 MHz. CDCl₃. B Todos os compostos exibiram a perda de um pico em 1.213 cm⁻¹ atribuída ao grupo CH₂I em AC-1.

Exemplo 10

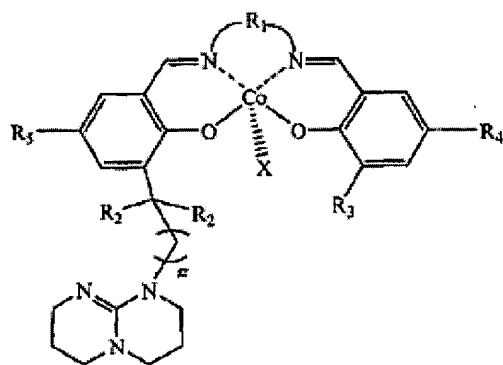
Confirmação de conceitos, processos, métodos, e composições da invenção aqui descrita tem sido fornecida, entre outros modos, através de publicação por outros depois da data de prioridade do presente caso. Por exemplo, Exemplos 10-27 descrevem Exemplos de trabalho apresentados no Pedido de Patente Chinesa No. 200810229276,1, publicada como CN 101412809A. Dados experimentais e caracterização

adicionais são descritos por Lu e colaboradores, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 11.509-11.518, e informação de suporte disponível em www.pubs.acs.org, cuja totalidade é aqui incorporada por referência.

5 Em certas modalidades, os catalisadores e/ou métodos fornecidos para a preparação de policarbonato são caracterizados por um ou mais dos seguintes: retenção de alta atividade catalítica em baixa concentração de catalisador; condições de reação que são relativamente
10 leves; alta atividade catalítica com alta seletividade para produto de polímero; estrutura alternativa no produto de policarbonato maior que 97% com distribuição relativamente estreita de peso molecular; retenção de alta atividade catalítica para copolimerização de dióxido de carbono e
15 epóxidos em maiores temperaturas de reação (por exemplo, acima de 50°C, acima de 75°C, ou acima de 100°C); e catalisadores que podem ser usados para catalisar a polimerização de dióxido de carbono com dois ou mais óxidos de alquilenos para a síntese de polímero de policarbonato.

20 Os seguintes materiais foram adicionados seqüencialmente em um reator de alta pressão de aço inoxidável de volume efetivo de 200 ml em temperatura ambiente: 0,1 mmol de complexo de cobalto I-a (R^1 é ciclohexil diamina, X é ânion NO_3^{-1} ; $R^2=H$; R^3 , R^4 e R^5 são
25 butil terciário; grupo que contém grupo de base orgânica é na posição 3 do anel benzeno no ligante, n é 2) e um mol de óxido de propileno. O reator foi então preenchido com dióxido de carbono e a pressão é mantida constante a 2,0 MPa. A temperatura foi controlada a 25°C. O conteúdo foi
30 agitado com uma barra de agitação magnética por 6 horas e o

dióxido de carbono restante foi lentamente liberado. O
 óxido de alquilenos restante foi coletado em -20°C *cold trap*
 e uma certa quantidade de mistura de metanol/clorofórmio
 foi adicionada para dissolver o polímero. Então uma grande
 5 quantidade de éter dietílico foi adicionada para precipitar
 o policarbonato. O precipitado foi filtrado e lavado várias
 vezes com éter dietílico e seco *in vacuum* ao peso constante
 para gerar 27 gramas de policarbonato como um sólido
 branco. O peso molecular médio do foi determinado por
 10 cromatografia de permeação em gel como sendo 101.000 g/mol
 com uma distribuição de peso molecular de 1,24. Um
 espectrômetro "Varian INOVA-400MHz Nuclear Magnetic
 Resonance" foi usado para determinar seu ^1H -RMN e o
 resultado mostrou que a estrutura alternativa está acima de
 15 99%.



I-a

25 Exemplo 11

O mesmo equipamento e condições de reação foram
 empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as
 mesmas condições exceto pela proporção molar do catalisador
 para óxido de propileno ter sido modificada de 1:10.000
 30 para 1:50.000 (0,02 mmol de catalisador e 1 mol de óxido de

propileno foram usados). A reação foi realizada a 25°C por 24 horas para gerar 21 gramas de poli(propileno carbonato) com um peso molecular de 223.000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,29. O polímero formado continha mais
5 que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 12

O mesmo equipamento e condições de reação foram empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as mesmas condições exceto pela proporção molar do catalisador
10 para óxido de propileno ter sido modificada de 1:10.000 para 1:200.000 (0,008 mmol de catalisador e 1,6 mol de óxido de propileno foram usados). A reação foi realizada a 50°C por 10 horas para gerar 19 gramas de poli(propileno carbonato) com um peso molecular de 318.000 g/mol e uma
15 distribuição de peso molecular de 1,37. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 13

O mesmo equipamento e condições de reação foram empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as
20 mesmas condições exceto pela proporção molar do catalisador para óxido de propileno ter sido modificada de 1:10.000 para 1:2.000 (0,5 mmol de catalisador e 1 mol de óxido de propileno foram usados). A reação foi realizada a 25°C por 3 horas para gerar 48 gramas de poli(propileno carbonato)
25 com um peso molecular de 52.800 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,30. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 14

O mesmo equipamento e condições de reação foram
30 empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as

mesmas condições exceto pela temperatura da reação ter sido alterada de from 25°C para 100°C e a reação foi realizada por 0,5 hora para gerar 34 gramas de poli(propileno carbonato) com um peso molecular de 112.400 g/mol e uma
5 distribuição de peso molecular de 1,38. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 15

O mesmo equipamento e condições de reação foram empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as
10 mesmas condições exceto pela temperatura da reação ter sido alterada de from 25°C para 10°C e a reação foi realizada por 10 horas para gerar 18 gramas de poli(propileno carbonato) com um peso molecular de 914.000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,38. O polímero formado
15 continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 16

O mesmo equipamento e condições de reação foram empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as
mesmas condições exceto pelo óxido de propileno ter sido
20 substituídos com óxido de 1,2-butileno. A reação foi realizada a 25°C por 6 horas para gerar 31 gramas de poli(butileno carbonato) com um peso molecular de 127.000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,21. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de
25 carbonato.

Exemplo 17

O mesmo equipamento e condições de reação foram empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as
mesmas condições exceto pelo óxido de propileno ter sido
30 substituídos com óxido de 1,2-octileno. A reação foi

realizada a 25°C por 10 horas para gerar 34 gramas de poli(octileno carbonato) com um peso molecular de 109.000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,38. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 18

O mesmo equipamento e condições de reação foram empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as mesmas condições exceto pelo óxido de propileno ter sido substituídos com uma mistura de óxido de propileno e óxido de ciclohexileno (a proporção molar do catalisador para óxido de propileno e óxido de ciclohexileno foi 1:5.000:5.000). A reação foi realizada a 50°C por 6 horas para gerar 59 gramas de poli(propileno-co-ciclohexileno carbonato) com um peso molecular de 187.000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,29. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 19

O mesmo equipamento e condições de reação foram empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as mesmas condições exceto pelo ânion axial no complexo de cobalto I-a ter sido substituído de radical nitrato para porção acetato. A reação foi realizada a 25°C por 6 horas para gerar 34 gramas de poli(propileno carbonato) com um peso molecular de 95.000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,28. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 20

O mesmo equipamento e condições de reação foram empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as

mesmas condições exceto pelo esqueleto de diamina no complexo de cobalto I-a ter sido substituído de ciclohexano diamina para etileno diamina. A reação foi realizada a 25°C por 6 horas para gerar 29 gramas de poli(propileno 5 carbonato) com um peso molecular de 112.000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,20. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 21

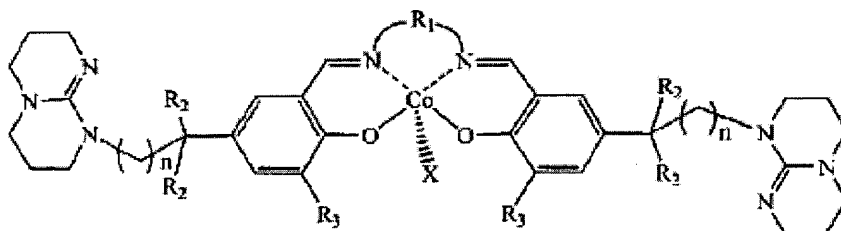
O mesmo equipamento e condições de reação foram 10 empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as mesmas condições exceto pelo esqueleto de diamina no complexo de cobalto I-a ter sido substituído de ciclohexano diamina para o-fenileno diamina. A reação foi realizada a 25°C por 6 horas para gerar 25 gramas de poli(propileno 15 carbonato) com um peso molecular de 92.000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,15. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 22

Os seguintes materiais foram adicionados 20 seqüencialmente em um reator de alta pressão de aço inoxidável de volume efetivo de 200 ml em temperatura ambiente: 0,1 mmol de complexo de cobalto I-b (R^1 é 1,2-propileno diamina, X é ânion dinitrofenil; $R^2=H$; R^3 é butil terciário; há grupo de base orgânica na posição 5 dos dois 25 anéis benzeno no ligante, n é 0) e 1 mol de óxido de propileno. O reator foi então preenchido com dióxido de carbono e a pressão é mantida constante a 2,0 MPa. A reação foi realizada a 25°C por 6 horas para gerar 23 gramas de policarbonato como um solido branco. A média de peso 30 molecular do polímero foi determindada por cromatografia de

permeação em gel como sendo 81.000 g/mol com uma distribuição de peso molecular de 1,34. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

5



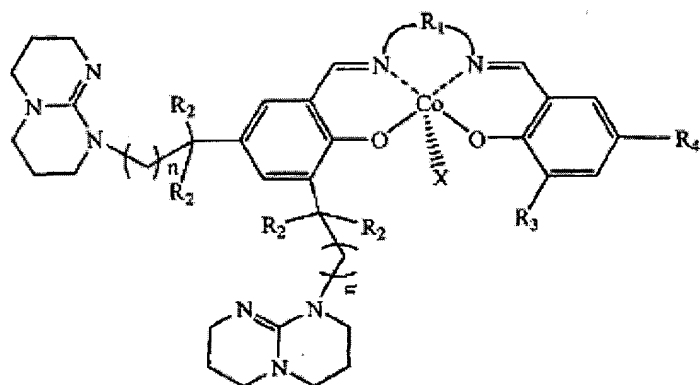
10

I-b

Exemplo 23

Os seguintes materiais foram adicionados sequencialmente em um reator de alta pressão de aço inoxidável de volume efetivo de 200 ml em temperatura ambiente: 0,1 mmol de complexo de cobalto I-c (R^1 é etileno diamina, X é ânion dinitrofenil; $R^2=H$; R^3 é butil terciário; há grupo de base orgânica na posição 3 e posição 5 de um dos anéis benzeno no ligante, n é 0) e 1 mol de óxido de propileno. O reator foi então preenchido com dióxido de carbono e a pressão é mantida constante a 2,0 MPa. A reação foi realizada a 25°C por 6 horas para gerar 23 gramas de policarbonato como um solido branco. A média de peso molecular do polímero foi determindada por cromatografia de permeação em gel como sendo 81.000 g/mol com uma distribuição de peso molecular de 1,34. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

30



I-c

Exemplo 24

Os seguintes materiais foram adicionados seqüencialmente em um reator de alta pressão de aço inoxidável de volume efetivo de 200 ml em temperatura ambiente: 0,1 mmol de complexo de cobalto I-b (R^1 é etileno diamina, X é ânion dinitrofenil; $R^2=H$; R^3 e R^4 são butil terciário; há grupo de base orgânica na posição 5 dos dois anéis benzeno no ligante, n é 0) e 1 mol de óxido de propileno. O reator foi então preenchido com dióxido de carbono e a pressão é mantida constante a 2,0 MPa. A reação foi realizada a 25°C por 6 horas para gerar 26 gramas de policarbonato como um solido branco. A média de peso molecular do polímero foi determindada por cromatografia de permeação em gel como sendo 83.000 g/mol com uma distribuição de peso molecular de 1,19. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 25

Os seguintes materiais são adicionados seqüencialmente em um reator de alta pressão de aço inoxidável de volume efetivo de 200 ml em temperatura ambiente: 0,1 mmol de complexo de cobalto I-a (R^1 é 2,3-butileno diamina, X é

ânion nitrato; $R^2=H$; R^3 e R^4 são grupo metoxil; ; R^1 é butil terciário; há um grupo de base orgânica na posição 3 de um dos anéis benzeno no ligante, n é 2) e 1 mol de óxido de propileno. O reator foi então preenchido com dióxido de carbono e a pressão é mantida constante a 2,0 MPa. A reação foi realizada a 25°C por 6 horas para gerar 22 gramas de policarbonato como um solido branco. A média de peso molecular do polímero foi determinada por cromatografia de permeação em gel como sendo 73.000 g/mol com uma distribuição de peso molecular de 1,14. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 26

O mesmo equipamento e condições de reação foram empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as mesmas condições exceto pela pressão ter sido alterada de 2,0 MPa para 0,1 MPa. A reação foi realizada a 25°C por 10 horas para gerar 25 gramas de poli(propileno carbonato) com um peso molecular de 100.400 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,17. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

Exemplo 27

O mesmo equipamento e condições de reação foram empregados como no Exemplo 10 com o mesmo catalisador e as mesmas condições exceto pela pressão ter sido alterada de 2,0 MPa para 6,0 MPa. A reação foi realizada a 25°C por 6 horas para gerar 29 gramas de poli(propileno carbonato) com um peso molecular de 125.000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de 1,25. O polímero formado continha mais que 99% de ligações de carbonato.

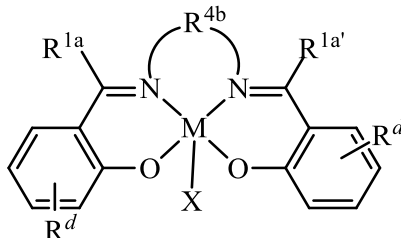
Tabela E10. Sumário dos Exemplos 10-27

Catalisador									Condições da Reações					Resultados									
Ex	Cat	R1	R2	R3	R4	R5	X	n	Cat. (mmol)	Epóxido (mmol)	MPa	psi	T (°C)	t (h)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	PCC (g conv. %)	TON	TOF (h ⁻¹)	P.M. (kDa)	PDI	g PC/ g Cat	kg PC/ mol Cat.	
10									0.1	70.5	1000	2	290	25	6	26.4	2644	441	101	1.2	383	270	
11									0.02	14.1	1000	2	290	25	24	21	20.6	10284	429	233	1.3	1489	1050
12									0.008	5.64	1600	2	290	50	10	19	11.6	23262	2326	318	1.4	3369	2375
13									0.5	353	1000	2	290	25	3	48	47.0	940	313	53	1.3	136	96
14									0.1	70.5	1000	2	290	100	0.5	34	33	3330	6660	112	1.4	482	340
15									0.1	70.5	1000	2	290	10	10	18	17.6	1763	176	914	1.4	255	180
26									0.1	70.5	1000	0.1	15	25	10	25	24.5	2449	244.9	100	1.2	355	250
27									0.1	70.5	1000	6	870	25	6	29	28.4	2840	473.4	125	1.3	411	290
16									0.1	70.5	1000	2	290	25	6	31	26.7	2669	444.9	127	1.2	440	310
17									0.1	70.5	1000	2	290	25	10	34	19.7	1974	197.4	109	1.4	482	340
18									0.1	70.5	1000	2	290	50	6	59						837	590
19									0.1	70.2	1000	2	290	25	6	34	33.3	3330	555	95	1.3	484	340
20									0.1	65.1	1000	2	290	25	6	29	28.4	2840	473	112	1.2	446	290
21									0.1	69.9	1000	2	290	25	6	25	24.5	2449	408	92	1.2	358	250
25									0.1	62.7	1000	2	290	25	6	22	21.5	2155	359.1	73	1.1	351	220
22									0.1	89	1000	2	290	25	6	23	22.5	2253	375	81	1.3	258	230
24									0.1	87.7	1000	2	290	25	6	26	25.5	2547	424.4	83	1.2	296	260
23									0.1	88.2	1000	2	290	25	6	23	22.5	2253	375.4	81	1.3	261	230

Embora nós tenhamos descrito inúmeras modalidades dessa invenção, é aparente que nossos exemplos básicos podem ser alterados para fornecer outras modalidades que utilizem os compostos e métodos dessa invenção. Portanto, 5 deve-se perceber que o escopo dessa invenção deve ser definido pelas reivindicações em apêndice em vez de pelas modalidades específicas que foram apresentadas como via de exemplo.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador de polimerização **caracterizado** pelo fato de ter a estrutura:



em que:

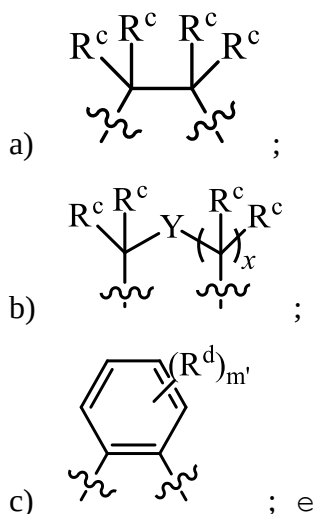
M é cobalto;

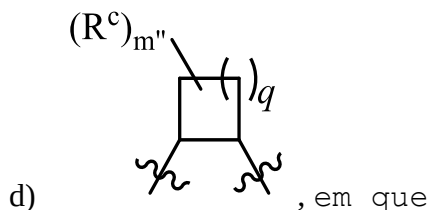
R^{1a}, R^{1a'} são cada um independentemente um grupo $\text{---}(Z)_m$, hidrogênio, ou um radical opcionalmente substituído, selecionado do grupo que consiste em C₁₋₂₀ alifático, C₁₋₂₀ heteroalifático, fenil, um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre;

R^d em cada ocorrência é independentemente um grupo $\text{---}(Z)_m$, hidrogênio, halogênio, -OR, -NR², -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR²; -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR³, ou um

radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C₁₋₂₀ alifático, C₁₋₂₀ heteroalifático, fenil, um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que dois ou mais grupos R^d podem ser tomados em conjunto com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos que contêm opcionalmente um ou mais heteroátomos,

R^{4b} é selecionado do grupo que consiste em:





R^c em cada ocorrência é independentemente um grupo $\text{---}(Z)_m$, hidrogênio, halogênio, $-\text{OR}$, $-\text{NR}^2$, $-\text{SR}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{SOR}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^2$; $-\text{CNO}$, $-\text{NRSO}_2\text{R}$, $-\text{NCO}$, $-\text{N}_3$, $-\text{SiR}^3$, ou um radical que pode ser opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático, C_{1-20} heteroalifático, aril com 6 a 10 membros, heteroaril com 5 a 10 membros e heterocíclico com 3 a 7 membros, em que dois ou mais grupos R^c podem ser tomados em conjunto com os átomos de carbono aos quais eles são ligados e quaisquer átomos intervenientes para formar um ou mais anéis que podem ser substituídos, quando dois grupos R^c são anexados ao mesmo átomo de carbono, eles podem ser tomados em conjunto com o átomo de carbono aos quais eles são anexados para formar uma porção, que pode ser substituída, selecionada do grupo que consiste em: um anel espirocíclico de 3 a 8 membros, um carbonil, uma oxima, uma hidrazona, e uma imina;

R em cada ocorrência é independentemente hidrogênio, um radical que pode ser substituído selecionado do grupo que consiste em acil, C_{1-6} alifático, C_{1-6} heteroalifático, carbamoil, arilalquil, aril com 6 a 10 membros, heteroaril com 5 a 10 membros e heterociclílico com 4 a 7 membros, um grupo de proteção de oxigênio, e um grupo de proteção de nitrogênio, em que dois grupos R no mesmo átomo de nitrogênio podem ser tomados em conjunto para formar um anel de 3 a 7 membros que pode ser substituído;

X é um nucleófilo capaz de abrir um anel de epóxido;

Y é um ligante divalente selecionado do grupo que consiste em: -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)NR-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SiR₂-, -C(=S)-, -C(=NR)- ou -N=N-; um poliéter; um carbociclo C₃ a C₈ substituído ou não substituído; e um heterociclo C₁ a C₈ substituído ou não substituído;

m'' é 0 ou um número inteiro de 1 a 6, inclusive;

m' é 0 ou um número inteiro de 1 a 4, inclusive;

q é 0 ou um número inteiro de 1 a 4, inclusive; e

x é 0, 1, ou 2; e

$\text{---}(Z)_m$ representa uma ou mais porções de ativação presas ao ligante multidentado, em que:

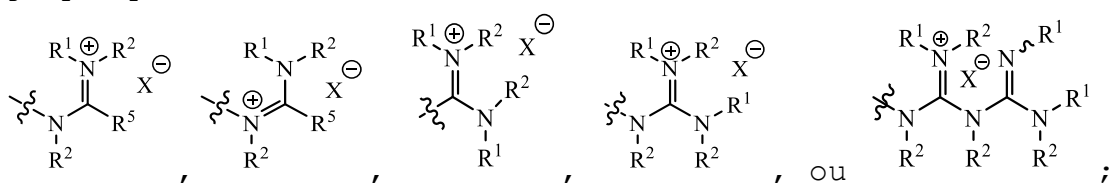
--- representa uma porção ligante;

m representa o número de grupos Z presentes em uma porção ligante e é um número inteiro entre 1 e 4 inclusive; e

cada Z é um grupo funcional de ativação, em que um ou mais grupos Z é independentemente:

um grupo funcional neutro selecionado do grupo que consiste em guanidinas, bis-guanidinas e amidinas; ou

uma porção catiônica independentemente selecionada do grupo que consiste em:



em que:

cada ocorrência de R¹ e R² é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C₁₋₂₀ alifático, C₁₋₂₀ heteroalifático, fenil, um carbociclo monocíclico saturado

ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7-14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel policíclico saturado ou parcialmente insaturado de 6 a 12 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que dois ou mais grupos R^1 e R^2 podem ser tomados em conjunto com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos que contêm um ou mais heteroátomos adicionais;

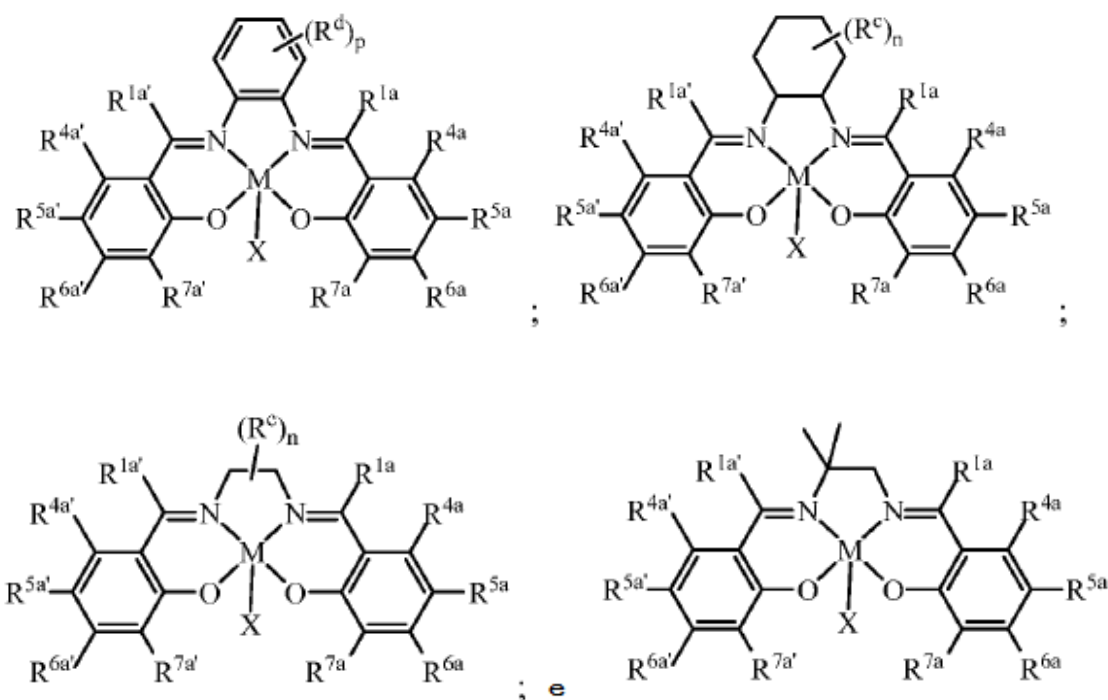
cada ocorrência de R^5 é independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1-4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1-3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado policíclico de 6 a 12 membros que

tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1-5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que um grupo R^5 pode ser unido com um grupo R^1 ou R^2 para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos; e

X é um ânion

em que pelo menos um substituinte R^{1a} , $R^{1a'}$, ou R^d é um grupo $\text{---}\text{w}(\text{Z})_m\text{---}$.

2. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador de polimerização tem uma estrutura selecionada do grupo que consiste em:



em que:

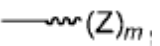
R^{1a} , $R^{1a'}$, R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} e $R^{7a'}$ são cada um independentemente um grupo $\text{---}\text{w}(\text{Z})_m\text{---}$, hidrogênio, halogênio, -OR, -NR², -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR²; -CNO, -NRSO₂R,

-NCO, -N₃, -SiR³; ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C₁₋₂₀ alifático; C₁₋₂₀ heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros, um carbociclo policíclico saturado, parcialmente insaturado ou aromático de 7 a 14 carbonos; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros que tem 1 a 4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico saturado ou parcialmente insaturado de 3 a 8 membros que tem 1 a 3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo saturado ou parcialmente insaturado policíclico de 6 a 12 membros que tem 1 a 5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; ou um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros que tem 1 a 5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, em que [R^{1a} e R^{4a}], [R^{1a'} e R^{4a'}] e quaisquer dois ou mais grupos adjacentes R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a} e R^{7a'} podem ser opcionalmente tomados em conjunto com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos;

X é um nucleófilo capaz de abrir um anel de epóxido;

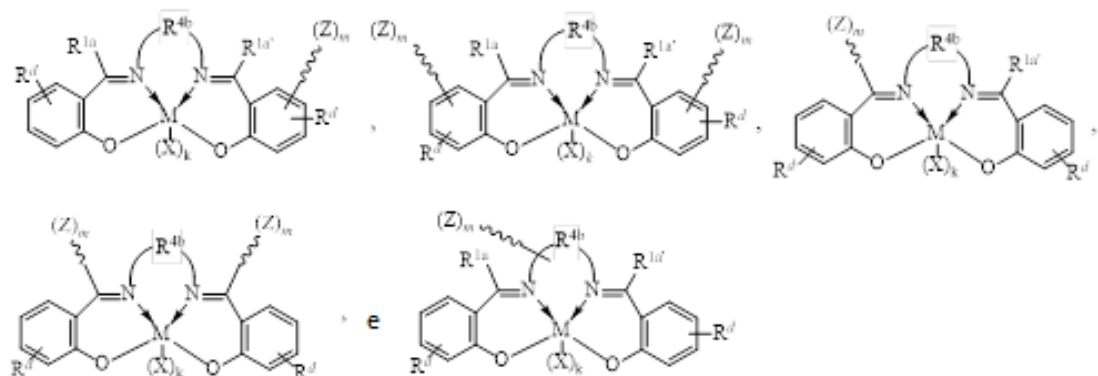
n é 0 ou um número inteiro de 1 a 8, inclusive; e

p é 0 ou um número inteiro de 1 a 4, inclusive,

em que pelo menos um substituinte R^{1a}, R^{1a'}, R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a} e R^{7a'} é um grupo .

3. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador de polimerização tem uma estrutura selecionada do grupo que

consiste em:



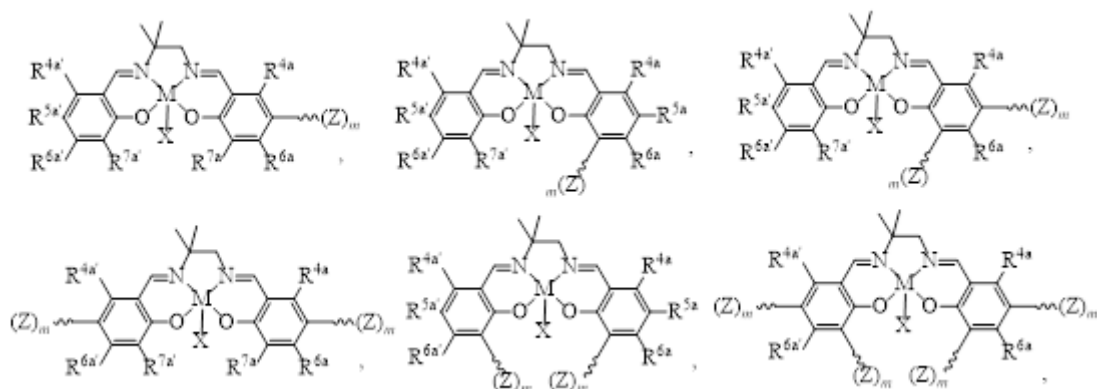
em que:

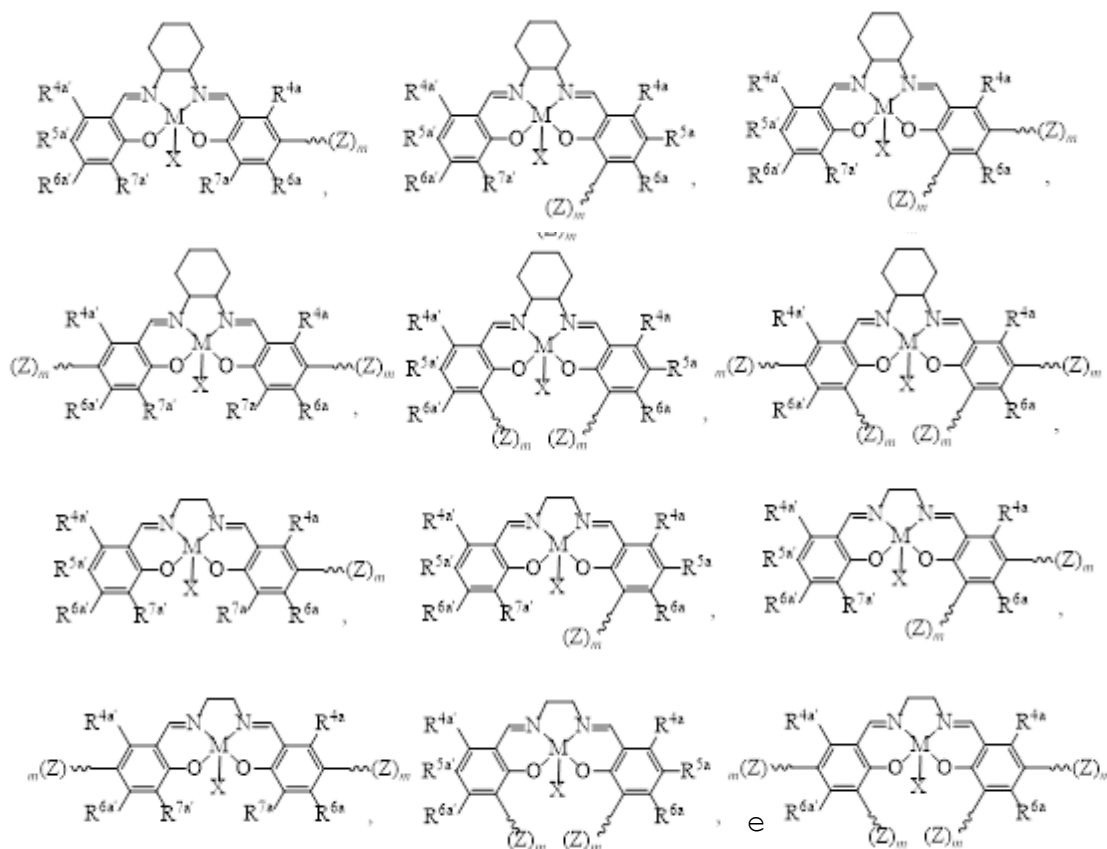
R^{1a} e $R^{1a'}$ são independentemente um grupo $\text{---}(Z)_m$, hidrogênio, ou um radical opcionalmente substituído, selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático, C_{1-20} heteroalifático, aril de 6 a 10 membros, heteroaril de 5 a 6 membros e heterocíclico de 3 a 7 membros;

X é um nucleófilo capaz de abrir um anel ao epóxido; e

k é um número inteiro de 0 a 2, inclusive.

4. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador de polimerização tem uma estrutura selecionada do grupo que consiste em:



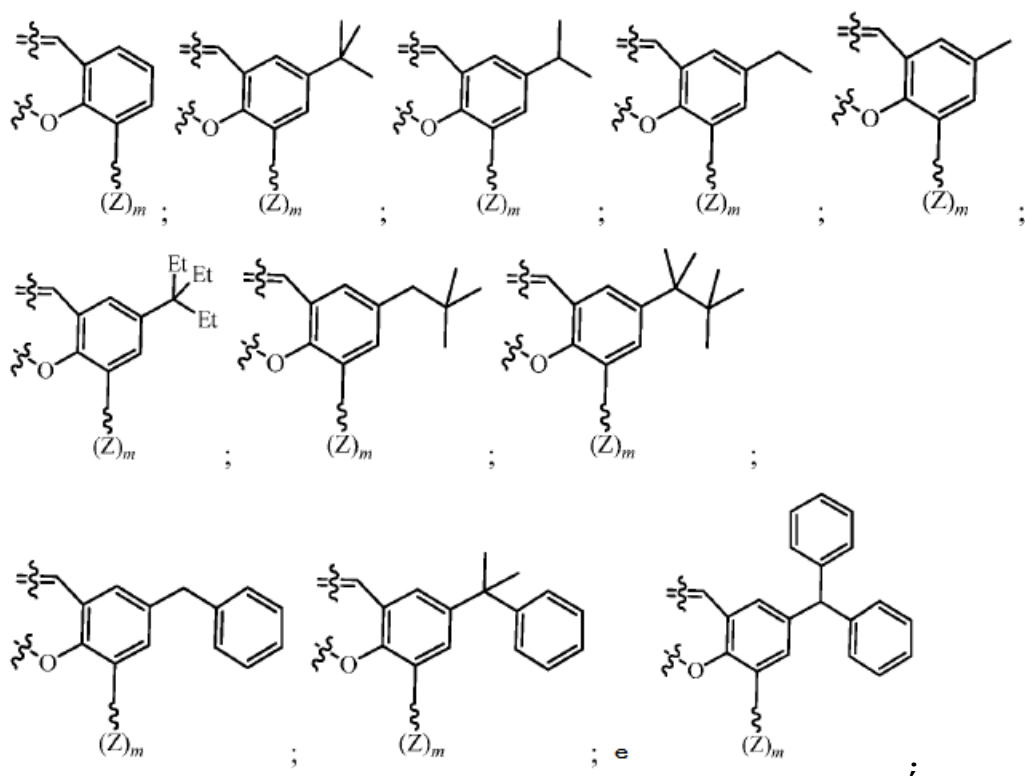


5. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que cada R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{6a} , $R^{6a'}$, R^{7a} e $R^{7a'}$ é independentemente selecionado do grupo que consiste em: hidrogênio, C_{1-20} alifático opcionalmente substituído, fenil opcionalmente substituído, e aril de 8 a 10 membros opcionalmente substituído;

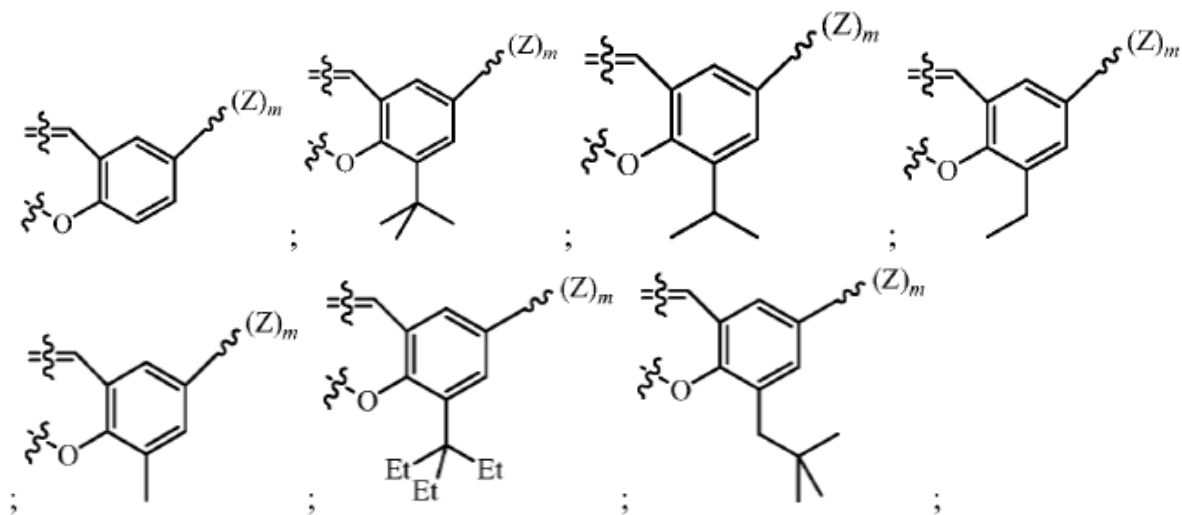
ou

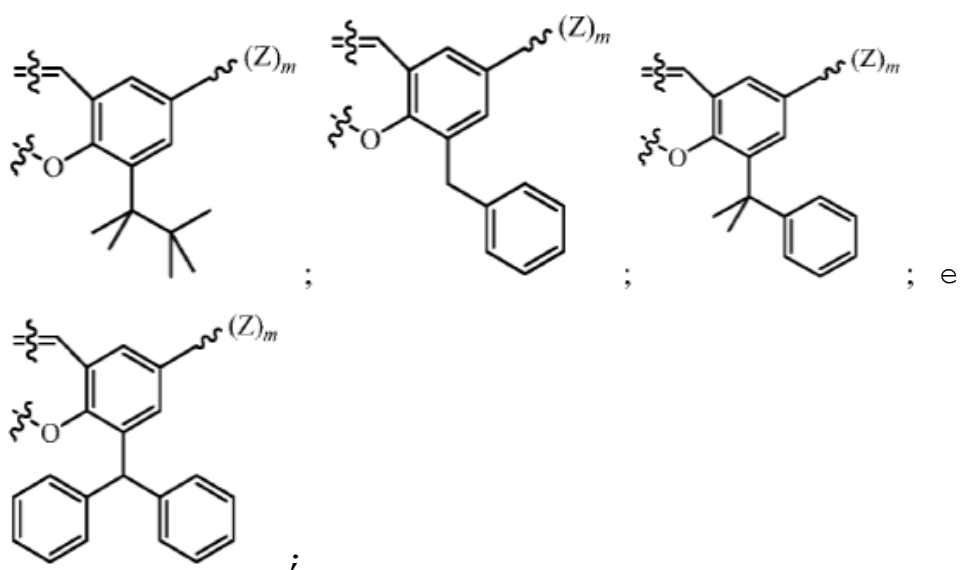
em que cada R^{4a} , $R^{4a'}$, R^{6a} e $R^{6a'}$ é $-H$ e cada R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{7a} e $R^{7a'}$ é independentemente $-H$ ou um C_{1-20} alifático opcionalmente substituído.

6. Catalisador de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma porção derivada de salicilaldeído do catalisador de polimerização é selecionada do grupo que consiste em:



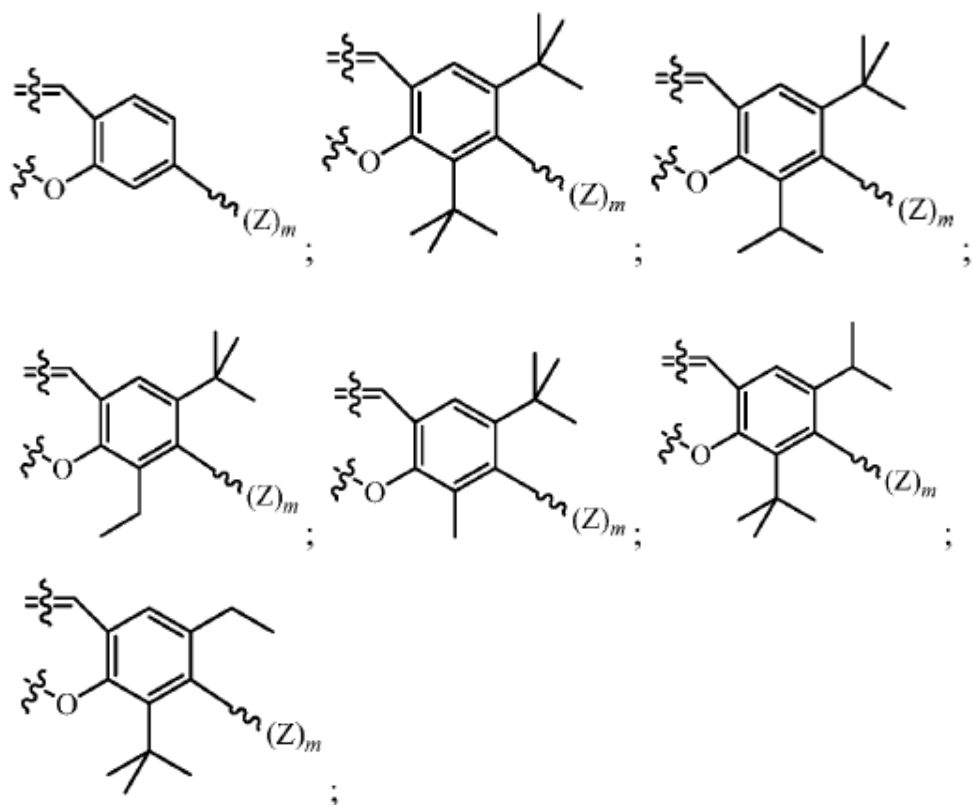
ou em que pelo menos uma porção derivada de salicilaldeído do catalisador de polimerização é selecionada do grupo que consiste em:

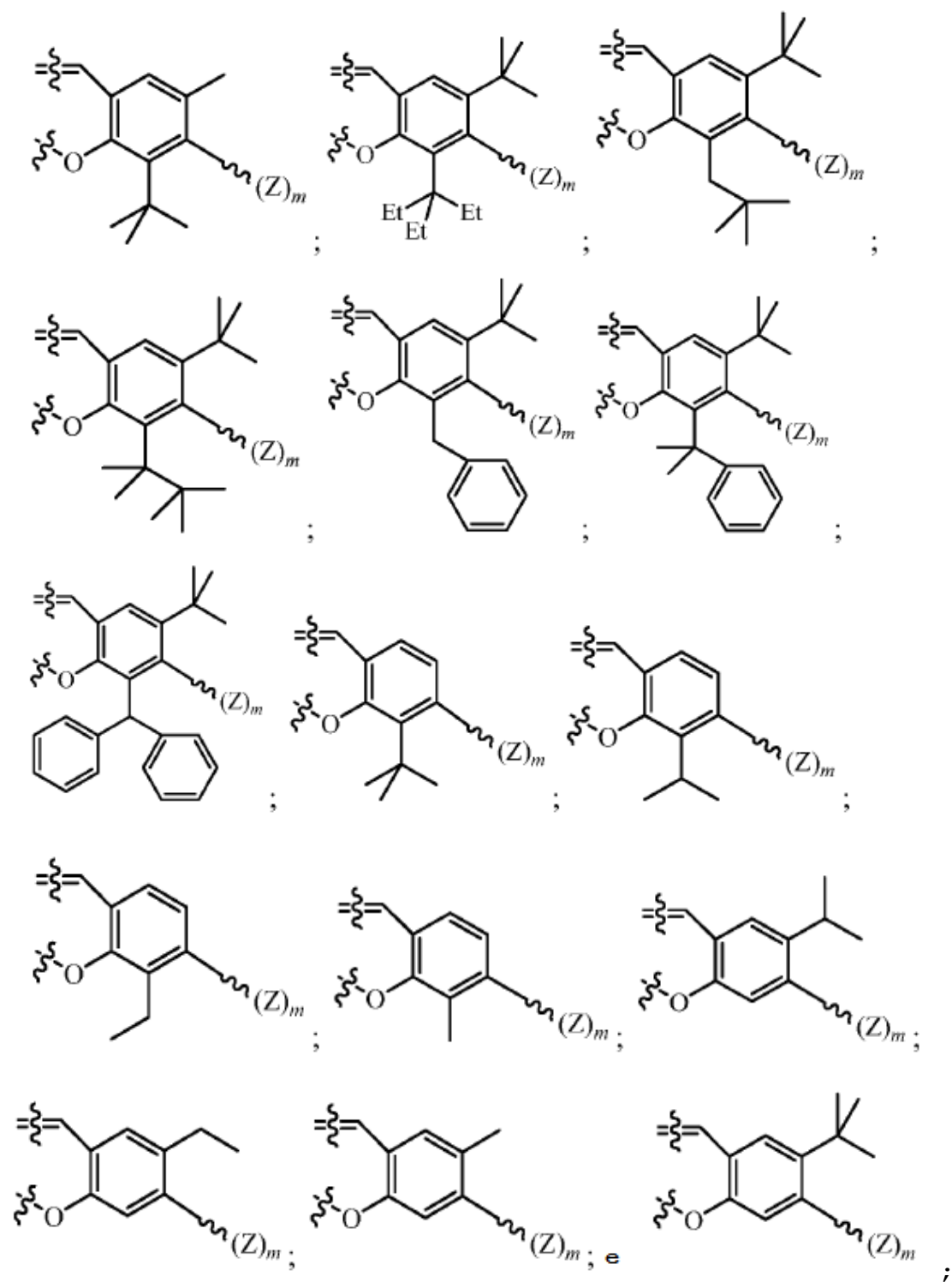




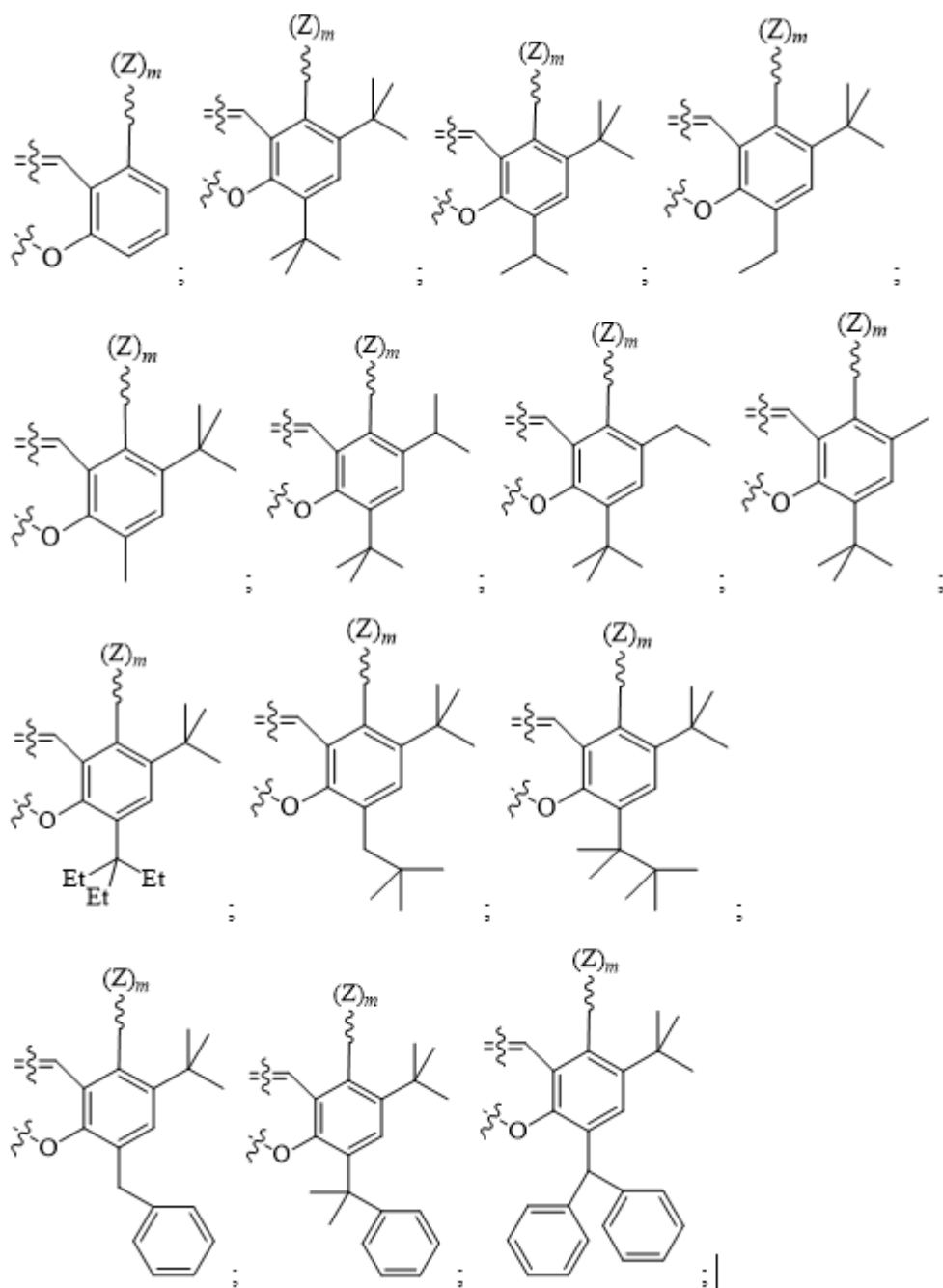
ou

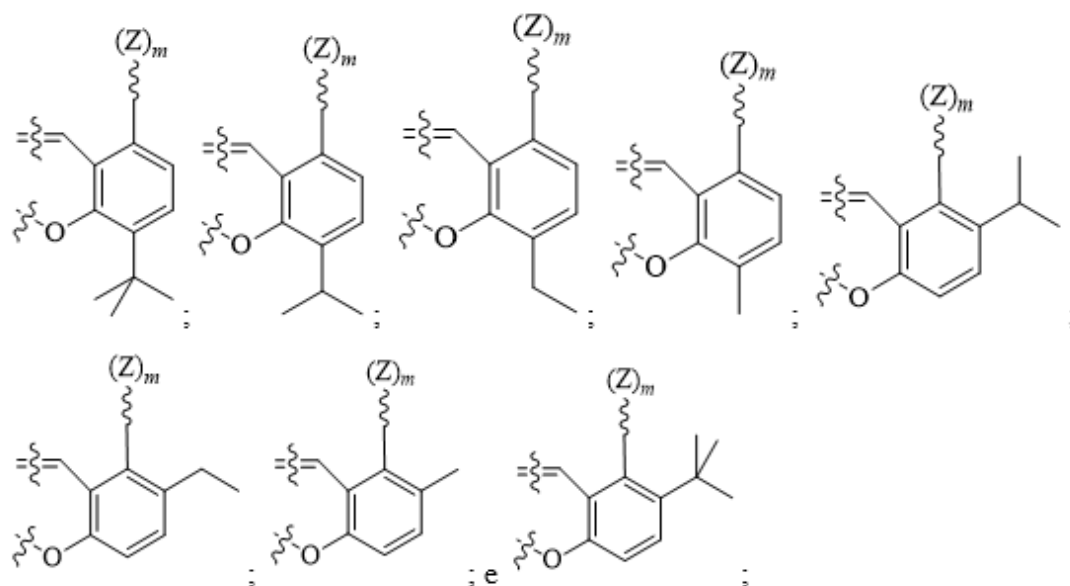
em que pelo menos uma porção derivada de salicilaldeído do catalisador de polimerização é selecionada do grupo que consiste em:





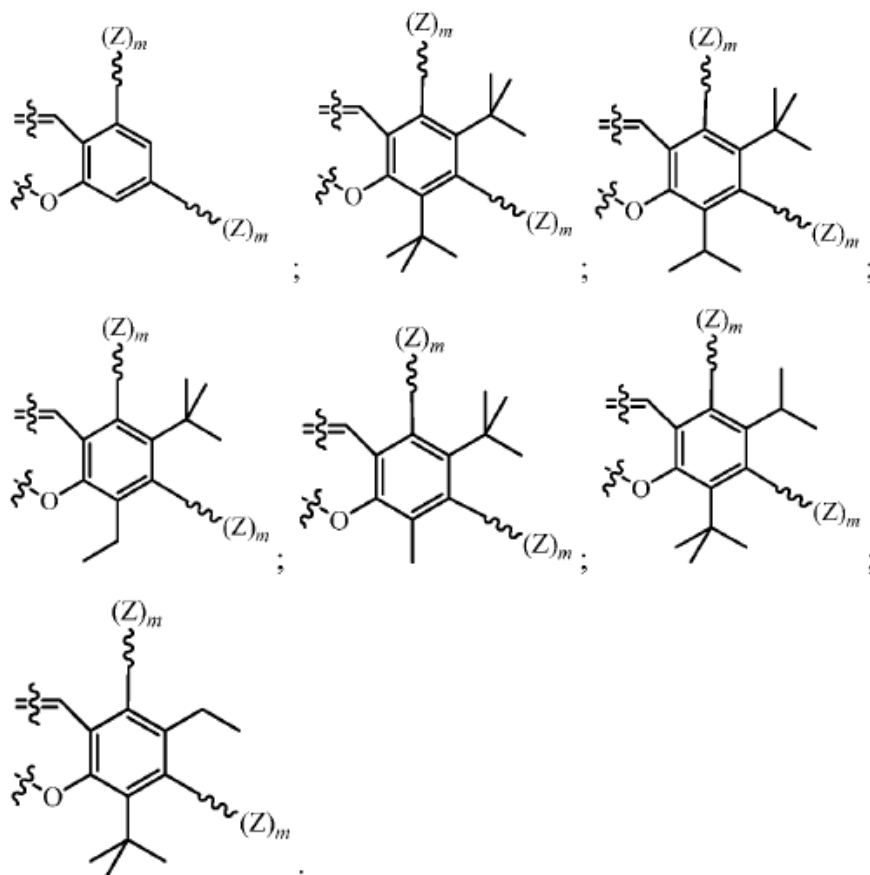
ou em que pelo menos uma porção derivada de salicilaldeído do catalisador de polimerização é selecionada do grupo que consiste em:

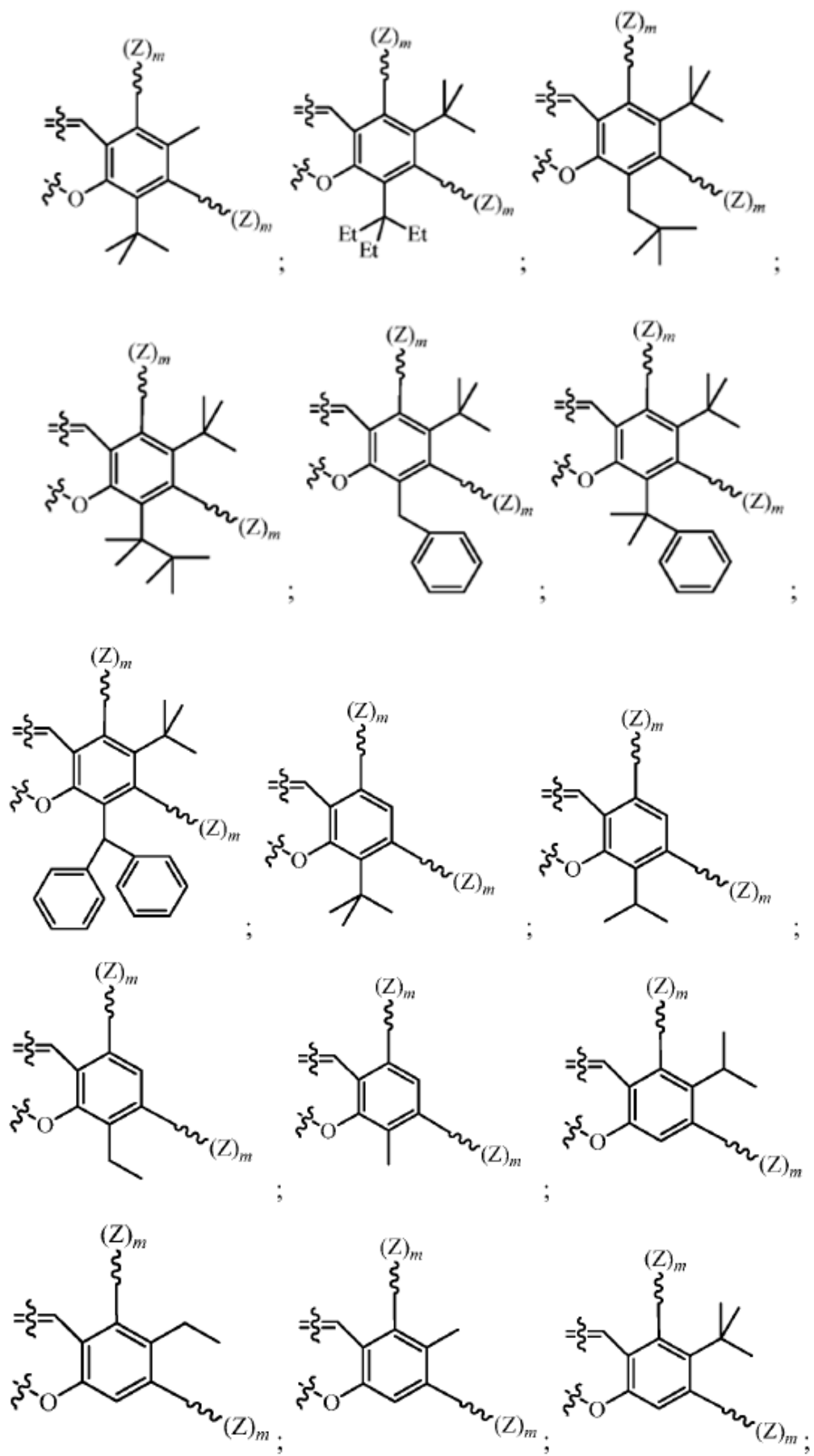


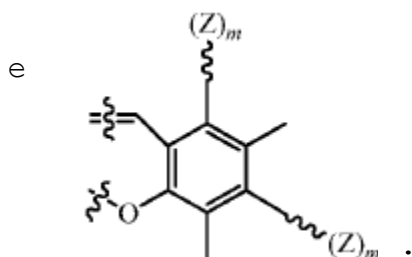


ou

em que pelo menos uma porção derivada de salicilaldeído do catalisador de polimerização é seleccionada do grupo que consiste em:

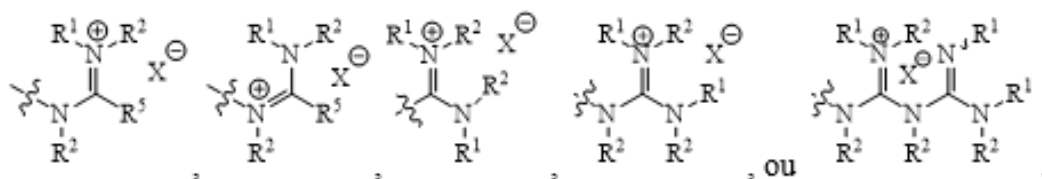




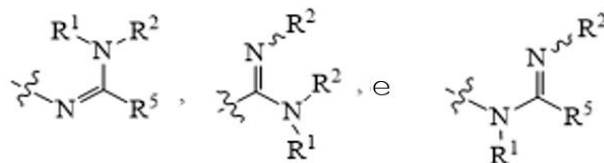


7. Catalisador de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que um ou mais grupos Z são independentemente um grupo funcional neutro selecionado do grupo que consiste em guanidinas, bis-guanidinas e amidinas.

8. Catalisador de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que um ou mais grupos Z é uma porção catiônica independentemente selecionada do grupo que consiste em:



9. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um grupo Z é selecionado do grupo que consiste em:



10. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que R¹ e R² são cada um independentemente hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C₁₋₂₀ alifático; C₁₋₂₀ heteroalifático, heteroaril de 5 a 6 membros, fenil, aril de 8 a 10 membros e heterocíclico de 3 a 7 membros.

11. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que R^1 e R^2 são cada um independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático e C_{1-12} heteroalifático;

ou

em que R^1 e R^2 são cada um independentemente um C_{1-12} alifático opcionalmente substituído;

ou

em que R^1 e R^2 são cada um independentemente um C_{1-6} alifático opcionalmente substituído;

ou

em que R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil.

12. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que R^1 e R^2 são tomados em conjunto com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos;

ou

em que R^1 e R^2 são tomados em conjunto para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2OC(R^Y)_2-$, e $-C(R^Y)_2NR^YC(R^Y)_2-$, em que R^Y é $-H$ ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-6} alifático, heterocíclico de 3 a 7 membros, fenil, ou aril de 8 a 10 membros;

ou

em que R^1 e R^2 são tomados em conjunto para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$ e $-CH_2NR^YCH_2-$; em

que R^V é $-H$ ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-6} alifático, heterocíclico de 3 a 7 membros, fenil, ou aril de 8 a 10 membros.

13. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que R^5 é hidrogênio;

ou

em que R^5 é C_{1-12} alifático opcionalmente substituído;

ou

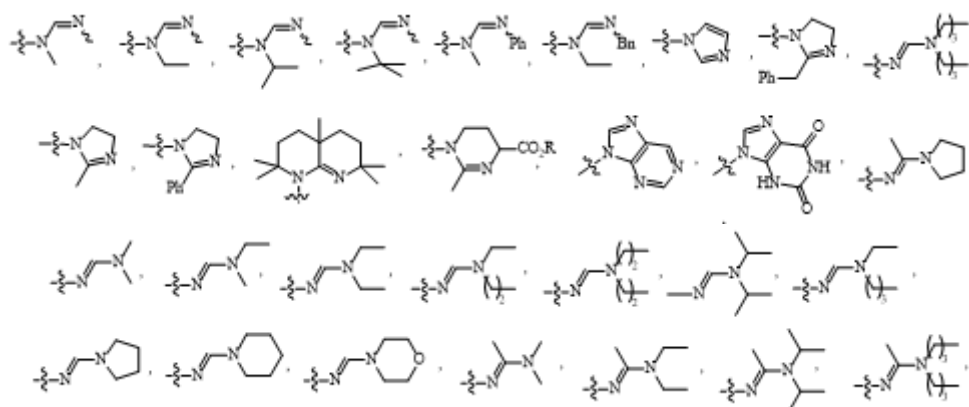
em que um ou mais grupos R^1 ou R^2 são tomados em conjunto com R^5 e átomos intervenientes para formar um anel opcionalmente substituído;

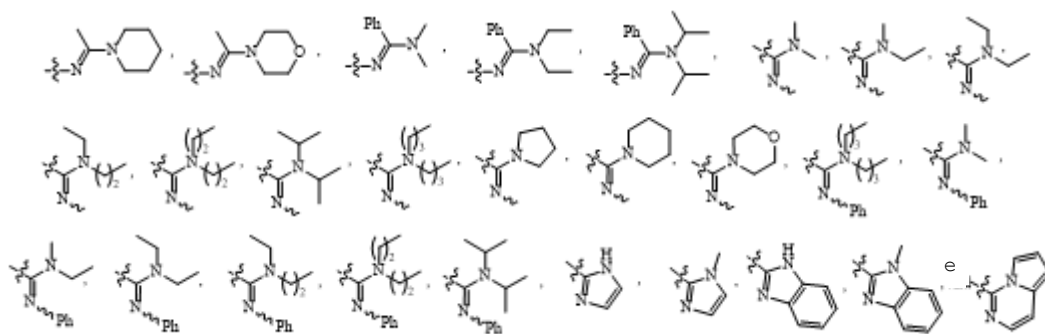
ou

em que R^1 e R^5 são tomados em conjunto para formar um anel de 5 ou 6 membros opcionalmente substituído.

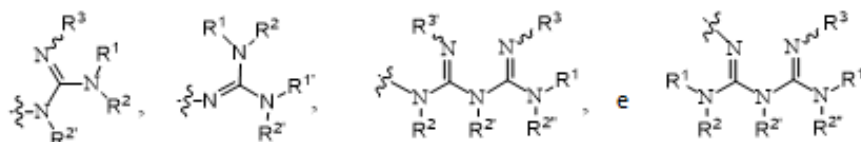
14. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que em que R^1 , R^2 e R^5 são tomados em conjunto para formar um sistema de anel fundido opcionalmente substituído.

15. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que cada Z é selecionado do grupo que consiste em:





16. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que cada (Z) compreende:



em que cada ocorrência de R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ são independentemente hidrogênio, ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-20} alifático; C_{1-20} heteroalifático; fenil; um carbociclo monocíclico de 3 a 8 membros saturado ou parcialmente insaturado, um carbociclo policíclico de 7 a 14 carbonos saturados, parcialmente insaturado ou aromático; um anel heteroaril monocíclico de 5 a 6 membros tendo 1 a 4 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heterocíclico de 3 a 8 membros saturado ou parcialmente insaturado tendo 1 a 3 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um heterociclo policíclico de 6 a 12 membros saturado ou parcialmente insaturado tendo 1 a 5 heteroátomos independentemente selecionados de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; um anel heteroaril bicíclico de 8 a 10 membros tendo 1 a 5 heteroátomos independentemente selecionados de

nitrogênio, oxigênio ou enxofre; em que qualquer dois ou mais grupos R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 e $R^{3'}$ podem ser tomados em conjunto com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos contendo um ou mais heteroátomos adicionais.

17. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$ e R^3 são independentemente hidrogênio ou C_{1-20} alifático opcionalmente substituído;

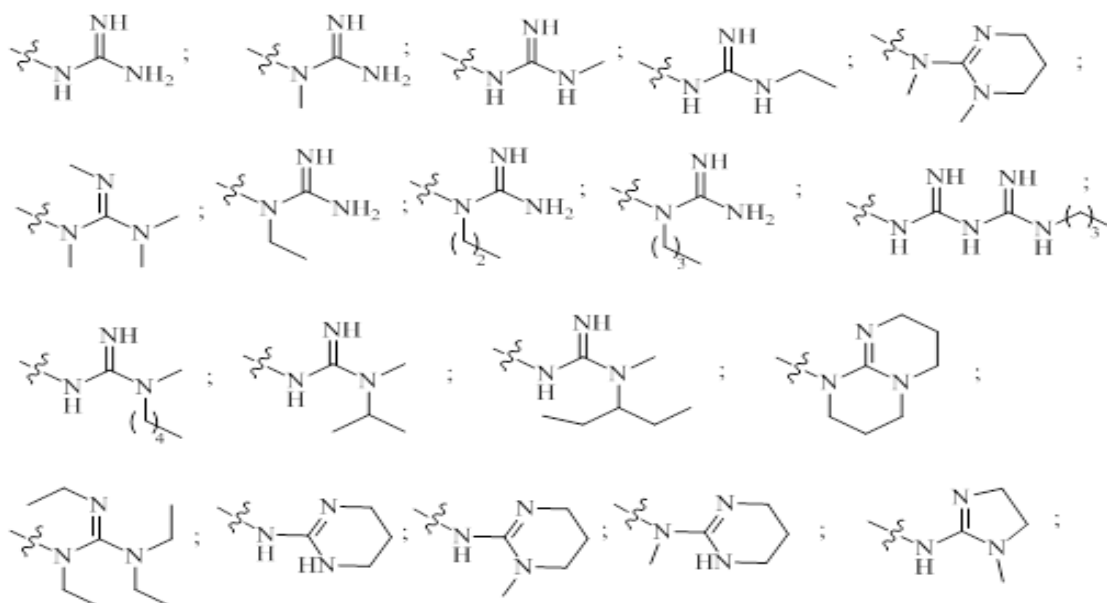
ou

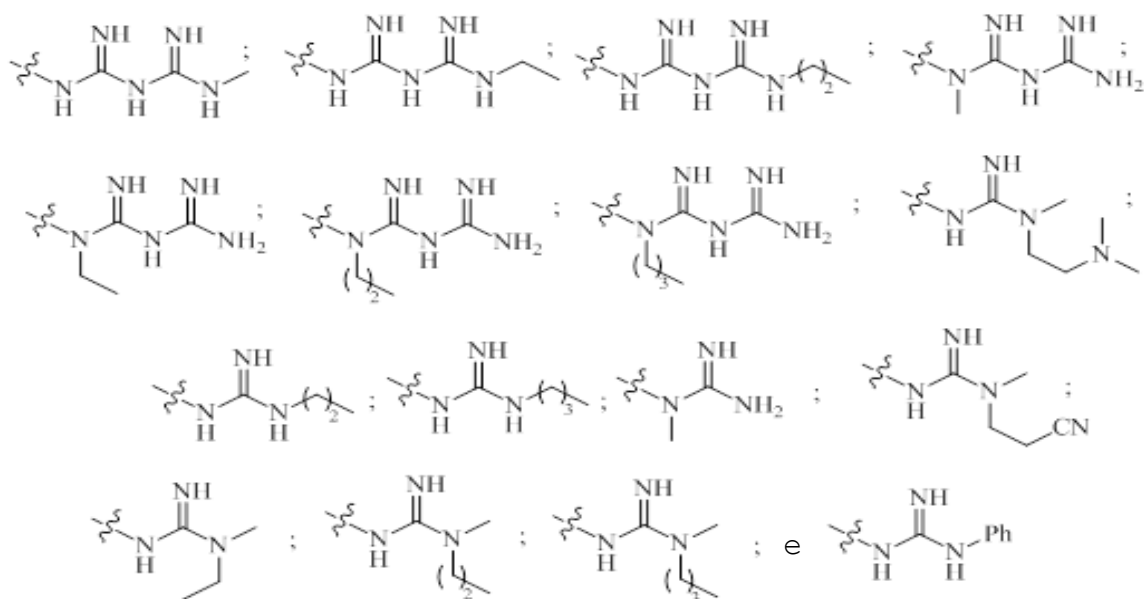
em que R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$ e R^3 são independentemente hidrogênio ou C_{1-10} alifático opcionalmente substituído;

ou

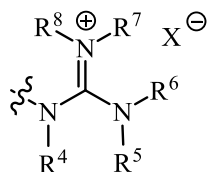
em que qualquer dois ou mais grupos R^1 , $R^{1'}$, R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, e R^3 são tomados em conjunto para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos, opcionalmente contendo heteroátomos adicionais.

18. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que cada Z é selecionado do grupo que consiste em:





19. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que cada Z compreende:



em que cada um dentre R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁸ é independentemente hidrogênio ou C₁₋₂₀ alifático opcionalmente substituído, em que qualquer um dentre (R⁴ e R⁵), (R⁵ e R⁶), (R⁶ e R⁷), (R⁷ e R⁸) e (R⁴ e R⁷) podem ser tomados em conjunto com átomos intervenientes para formar anéis.

20. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelo fato de que um ou mais dentre R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷, é C₁₋₁₂ alifático opcionalmente substituído.

21. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelo fato de que (R⁴ e R⁵) e (R⁶ e R⁷) são tomados em conjunto para formar anéis.

R^2 são independentemente um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-12} alifático, C_{1-12} heteroalifático,

ou

em que cada R^1 e R^2 são independentemente um C_{1-12} alifático opcionalmente substituído,

ou

em que cada R^1 e R^2 são independentemente um C_{1-6} alifático opcionalmente substituído,

ou

em que cada R^1 e R^2 são ambos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, fenil ou benzil.

26. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado** pelo fato de que R^1 e R^2 são tomados em conjunto com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis opcionalmente substituídos.

27. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado** pelo fato de que R^1 e R^2 são tomados em conjunto para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2C(R^Y)_2C(R^Y)_2-$, $-C(R^Y)_2OC(R^Y)_2-$, e $-C(R^Y)_2NR^YC(R^Y)_2-$, em que R^Y é hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C_{1-6} alifático, heterocíclico de 3 a 7 membros, fenil, ou aril de 8 a 10 membros;

ou

em que R^1 e R^2 são tomados em conjunto para formar um fragmento de anel selecionado do grupo que consiste em: $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$ e $-CH_2NR^YCH_2-$; em que R^Y é hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído

selecionado do grupo que consiste em C₁₋₆ alifático, heterocíclico de 3 a 7 membros, fenil, ou aril de 8 a 10 membros.

28. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado** pelo fato de que R⁵ é hidrogênio;

ou

em que R⁵ é C₁₋₁₂ alifático opcionalmente substituído;

ou

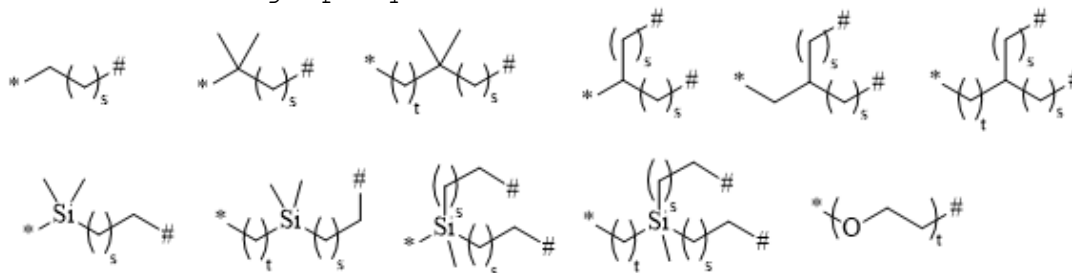
em que um ou mais grupos R¹ e R² são tomados em conjunto com R⁵ e átomos intervenientes para formar um anel opcionalmente substituído;

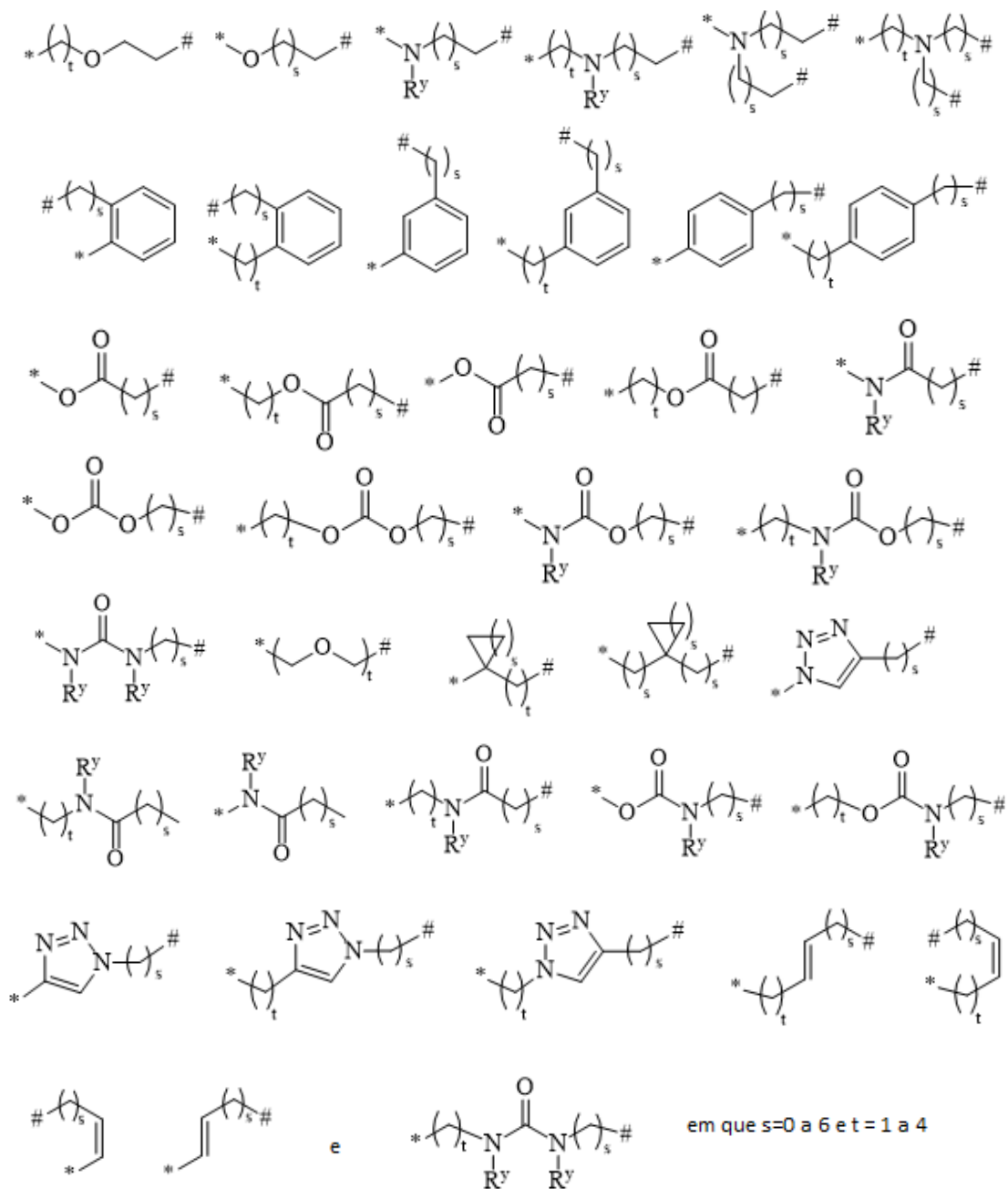
ou

em que R¹ e R⁵ são tomados em conjunto para formar um anel opcionalmente substituído de 5 ou 6 membros.

29. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizado** pelo fato de que R¹, R² e R⁵ são tomados em conjunto para formar um sistema de anel fundido opcionalmente substituído.

30. Catalisador de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 29, **caracterizado** pelo fato de que cada porção ligante "—~—" é independentemente selecionada do grupo que consiste em:



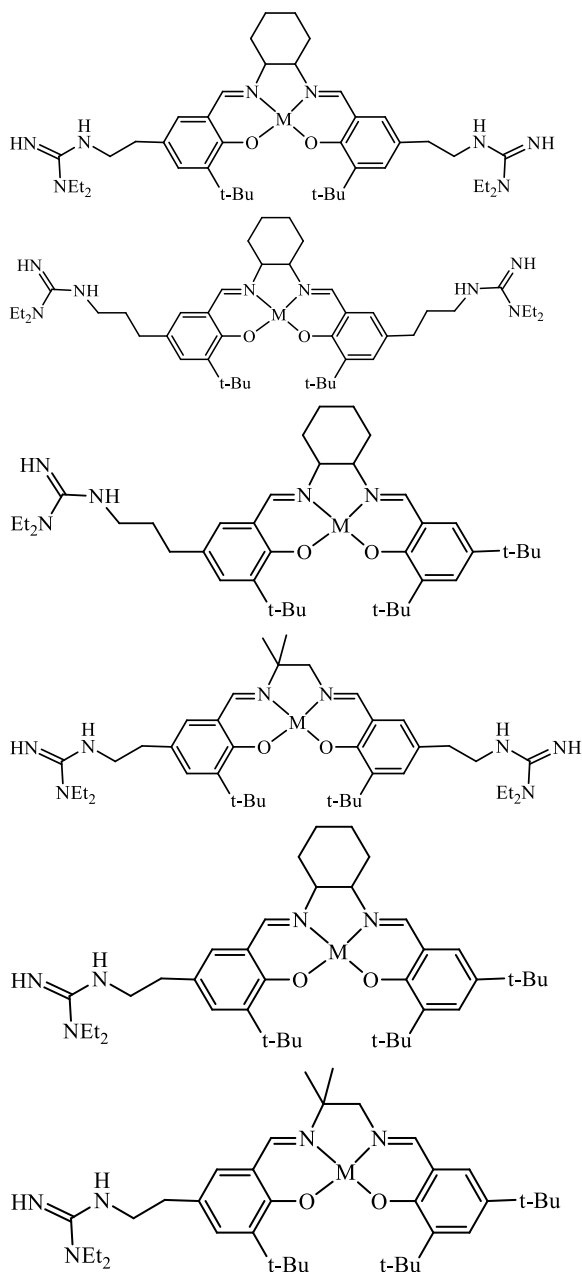


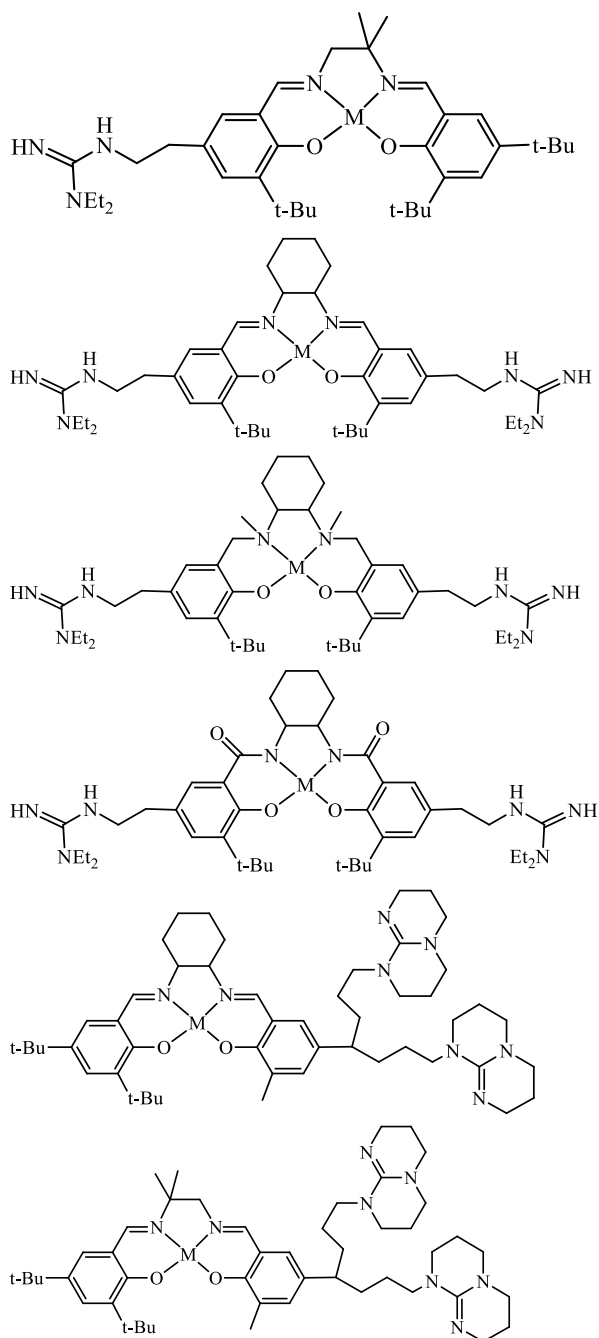
em que R^v é hidrogênio ou um radical opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em C₁₋₆ alifático, heterocíclico de 3 a 7 membros, fenil, ou aril de 8 a 10 membros.

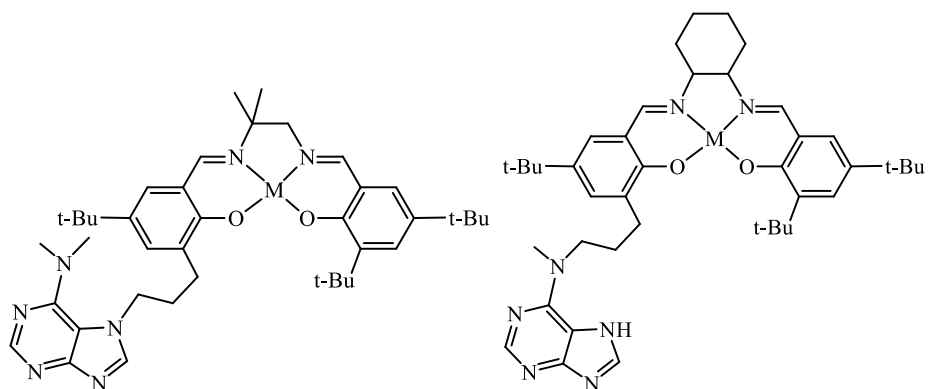
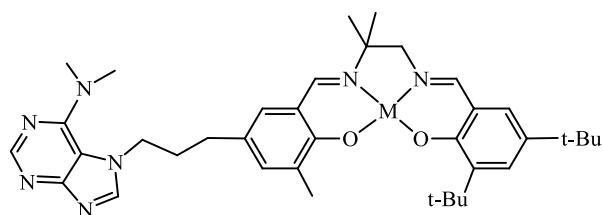
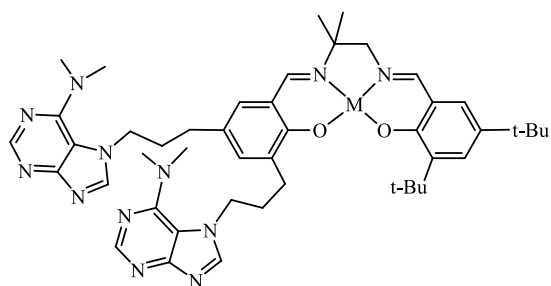
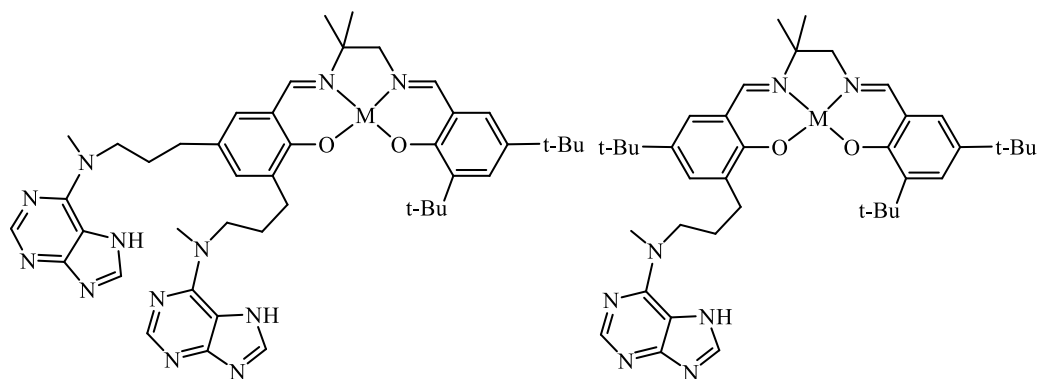
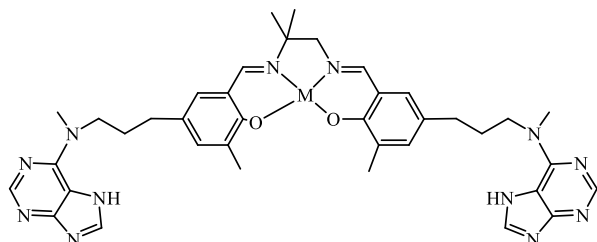
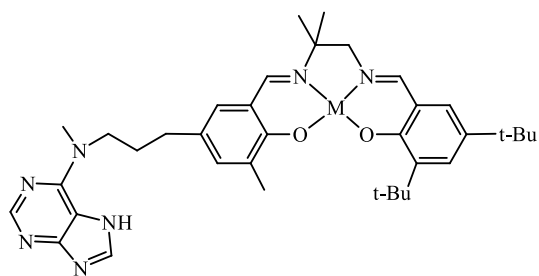
31. Catalisador de polimerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 30, **caracterizado** pelo fato de que X é selecionado do grupo que consiste em: cloro, bromo, um C₁₋₁₂ carboxilato opcionalmente substituído, azida,

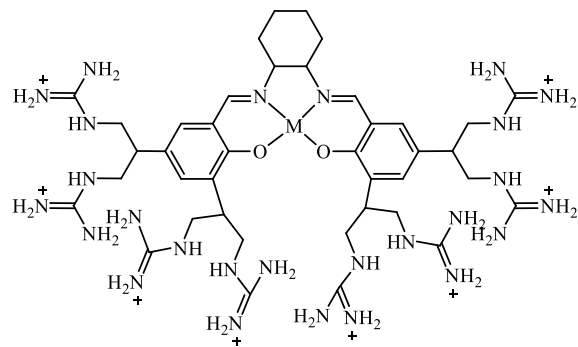
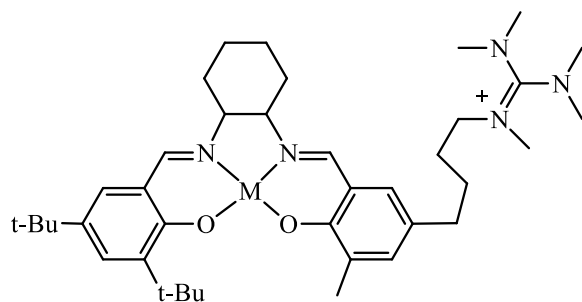
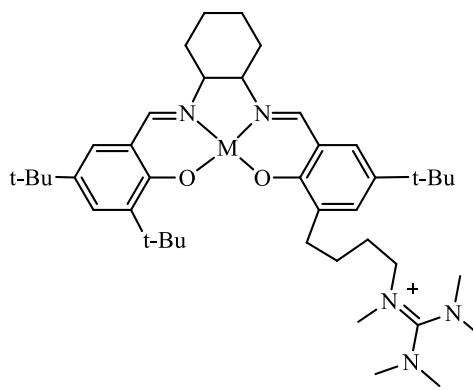
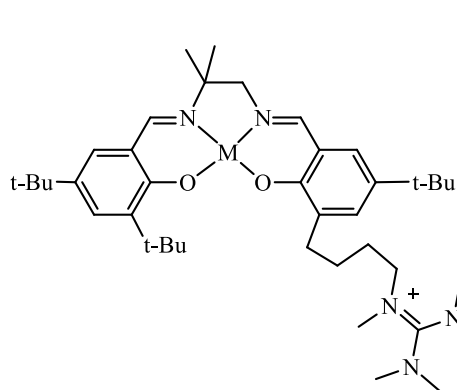
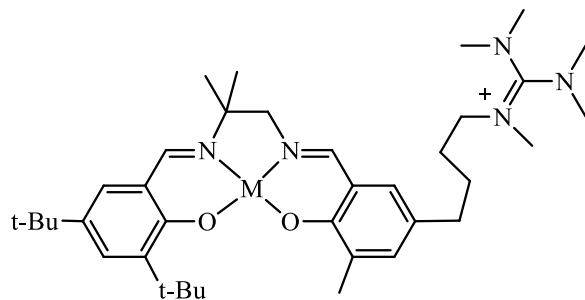
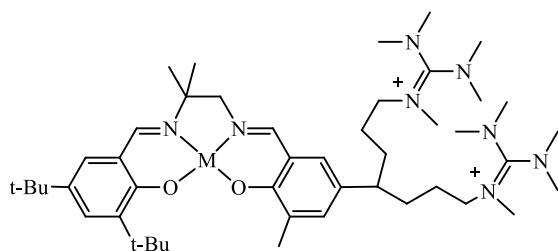
um fenóxido opcionalmente substituído, um sal de sulfonato, e uma combinação de quaisquer dois ou mais desses.

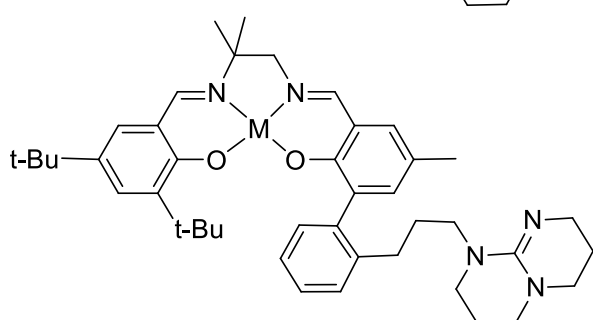
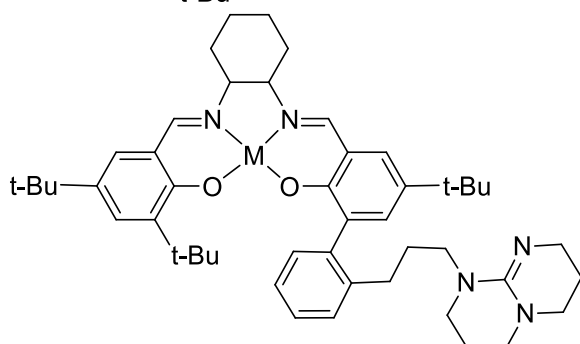
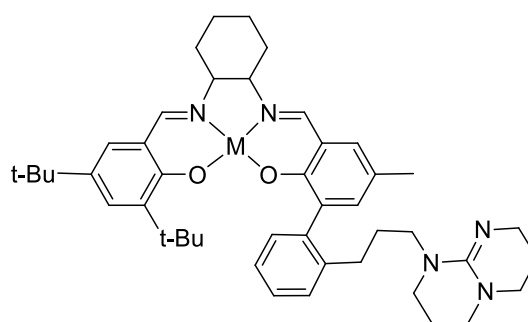
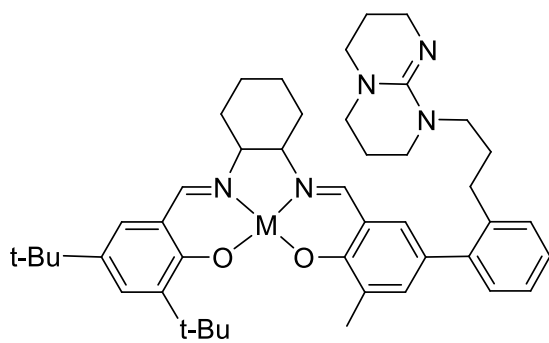
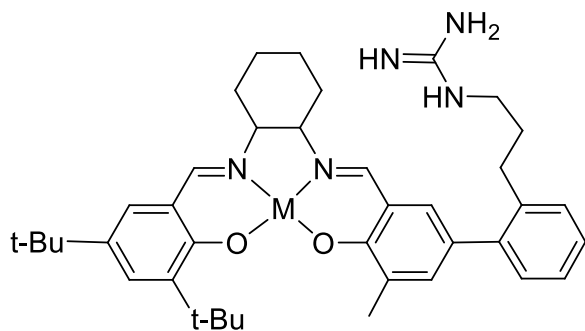
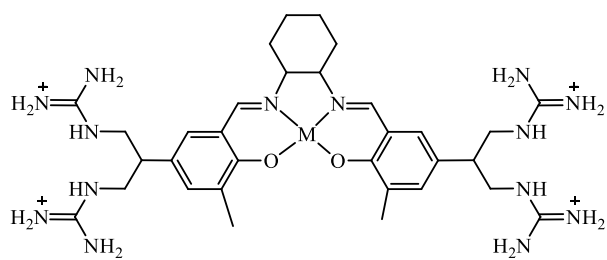
32. Catalisador de polimerização, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o complexo de metal tem uma estrutura selecionada a partir de:

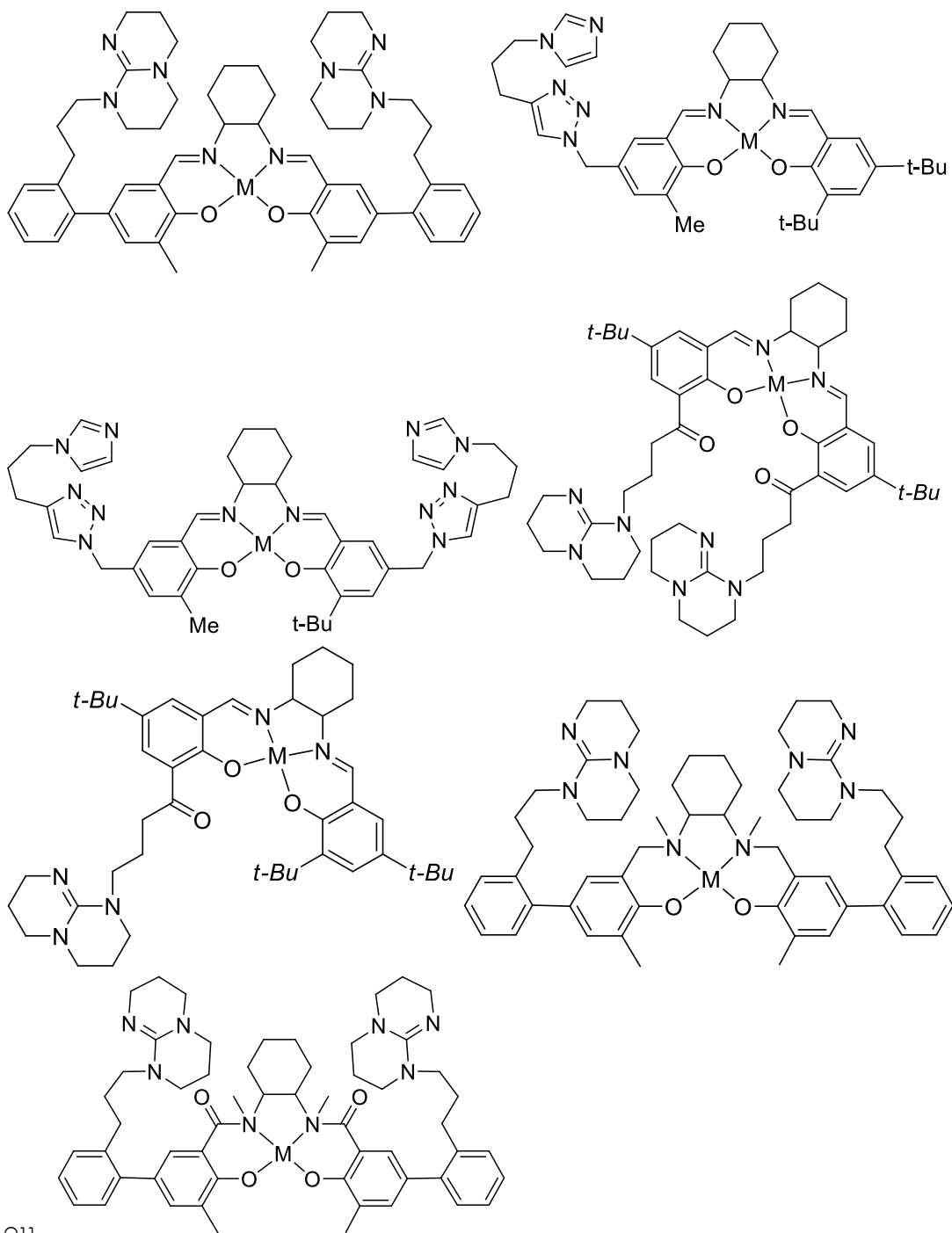












ou

.

33. Método **caracterizado** por compreender uma etapa de contato de um epóxido e dióxido de carbono com um catalisador de polimerização, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 32.

34. Método, de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado** pelo fato de que o epóxido é selecionado do grupo que consiste em óxido de etileno, óxido de propileno,

óxido de butileno, óxido de ciclohexeno, óxido de 1,2-octeno, óxido de 3-vinil-ciclohexeno, epiclorohidrina e misturas de quaisquer dois ou mais desses;

ou

em que o epóxido é óxido de etileno, óxido de propileno ou óxido de ciclohexeno;

ou

em que o epóxido é óxido de propileno.