

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 180**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/22** (2006.01)

**B01J 31/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2009 E 09735513 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2285490**

54 Título: **Complejos catalíticos bimetálicos para la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido**

30 Prioridad:

**25.04.2008 GB 0807607**

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

**18.09.2014**

73 Titular/es:

**IMPERIAL INNOVATIONS LTD (100.0%)  
52 Princes Gate, Exhibition Road  
London SW7 2PG, GB**

72 Inventor/es:

**WILLIAMS, CHARLOTTE K;  
KEMBER, MICHAEL y  
KNIGHT, PAUL**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 496 180 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Complejos catalíticos bimetalicos para la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido

La presente invención proporciona un catalizador novedoso y su uso en la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido.

5 El dióxido de carbono es un reactivo atractivo para la química sintética ya que es abundante, económico, posee una toxicidad baja y es el producto de desecho de muchos procesos químicos. La copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos, conocida desde hace varias décadas tal como se ilustra en la figura 1, es una ruta particularmente prometedora para activar y utilizar CO<sub>2</sub> como una fuente C-1 renovable. Además, si se utiliza óxido de ciclohexeno, el copolímero tiene una resistencia a la tracción y una temperatura de transición vítrea elevadas, pero también es degradable.

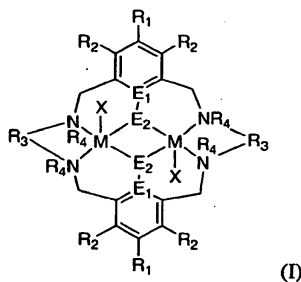
10 Inoue *et al.*, publicaron en 1969 el primer informe de la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido utilizando dietilcinc y alcoholes para producir poli(carbonato de propileno), aunque con números de ciclos catalíticos (TON, por sus siglas en inglés) muy bajos (1). Posteriormente, varios grupos de investigación desarrollaron catalizadores más activos y controlados, incluidos el fenóxido de cinc (2-4), β-diiminato de cinc (5-11) y complejos de salen de cromo (III) o cobalto (III) (12-14) y diversos catalizadores de cinc bimetalicos, incluidos los catalizadores de anilido anilina cinc. Los complejos de β-diiminato de cinc muestran frecuencias de ciclos catalíticos (TOF, por sus siglas en inglés) muy elevadas, así como un control excelente de la copolimerización de CO<sub>2</sub> y óxido de ciclohexeno (7).

20 Sin embargo, en la actualidad la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido requiere la utilización de presiones elevadas con el fin de conseguir los números de ciclos catalíticos y frecuencias de ciclos catalíticos necesarios. Además, la utilización de este tipo de catalizadores sensibles al aire requiere la utilización de técnicas de manipulación especiales para evitar la desactivación del catalizador. Por lo tanto, en la técnica se necesitan catalizadores mejorados para hacer posible la utilización de dióxido de carbono como una fuente C-1 renovable.

25 Dutta *et al.*, *Inorg. Chem.* 35, 2292-2300 (1996) describe la formación de complejos heterobimetalicos de fórmula [Fe<sup>M</sup>M<sup>L</sup>L(μ-OAc)(OAc)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O para utilizarlos como compuestos modelo para las ferroproteínas.

Das *et al.*, *Polyhedron*, 13(8), 2639-2645 (1994) describe la formación de complejos de valencia mixta [M<sup>III</sup>M<sup>II</sup>LCl<sub>2</sub>Br(CH<sub>3</sub>OH)] disolvente (donde M es Co o Mn) mediante la oxidación de los complejos binucleares macrocíclicos de los ligandos tetraaminodifenol de cobalto (II) y manganeso (II).

Por lo tanto, se proporciona mediante el primer aspecto de la invención un catalizador de fórmula (I)



30 donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente hidrógeno, alquilo, haloalquilo, arilo, haluro, amina, un grupo nitro, un grupo éter, un grupo sililéter, un grupo nitrilo o un grupo acetilido.

R<sub>3</sub> es alquileo, arileno o cicloalquileo;

R<sub>4</sub> es H, alquilo, arilo o alquilarilo;

35 E<sub>1</sub> es C, E<sub>2</sub> es O

X es OCOCH<sub>3</sub>, OCOCF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, OSO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, alquilo, alcoxi, haluro o amido;

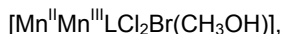
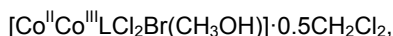
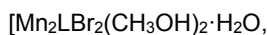
M es Zn (II), Co (II), Mn (II), Mg (II), Fe (II), Cr (II), Cr (III)-X, Co (III)-X, Mn (III)-X o Fe (III)-X.

donde el compuesto no es:

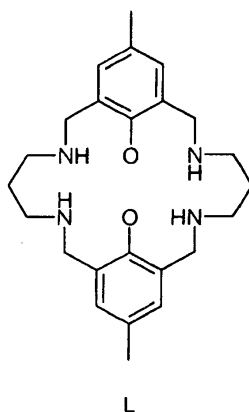
40 [Co<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O,

[Co<sub>2</sub>LBr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O,

[Mn<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O,



donde L es



A efectos de la presente invención, un grupo alquilo es preferentemente un “grupo alquilo C<sub>1-6</sub>”, es decir, un grupo alquilo que sea una cadena lineal o ramificada con 1-6 carbonos. Por lo tanto, el grupo alquilo tiene 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono. De manera específica, los ejemplos de “grupo alquilo C<sub>1-6</sub>” incluyen el grupo metilo, grupo etilo, grupo *n*-propilo, grupo isopropilo, grupo *n*-butilo, grupo isobutilo, grupo *sec*-butilo, grupo *tert*-butilo, grupo *n*-pentilo, grupo 1,1-dimetilpropilo, grupo 1,2-dimetilpropilo, grupo 2,2-dimetilpropilo, grupo 1-etilpropilo, grupo *n*-hexilo, grupo 1-etil-2-metilpropilo, grupo 1,1,2-trimetilpropilo, grupo 1-etilbutilo, grupo 1-metilbutilo, grupo 2-metilbutilo, grupo 1,1-dimetilbutilo, grupo 1,2-dimetilbutilo, grupo 2,2-dimetilbutilo, grupo 1,3-dimetilbutilo, grupo 2,3-dimetilbutilo, grupo 2-etilbutilo, grupo 2-metilpentilo, grupo 3-metilpentilo y similares.

Un grupo cicloalquilo es preferentemente un “grupo cicloalquilo C<sub>3-8</sub>”, es decir, un grupo cicloalquilo con 3-8 átomos de carbono. Por lo tanto, el grupo cicloalquilo tiene 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono. De manera específica, los ejemplos del grupo cicloalquilo C<sub>3-8</sub> incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. Se apreciará que el grupo cicloalquilo puede comprender un anillo cicloalquilico que porta uno o más sustituyentes alquilo de unión o que no son de unión, tales como -CH<sub>2</sub>-ciclohexilo.

El término “haluro” utilizado en la presente se refiere a un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo y similares, preferentemente un átomo de flúor o un átomo de cloro y más preferentemente un átomo de flúor.

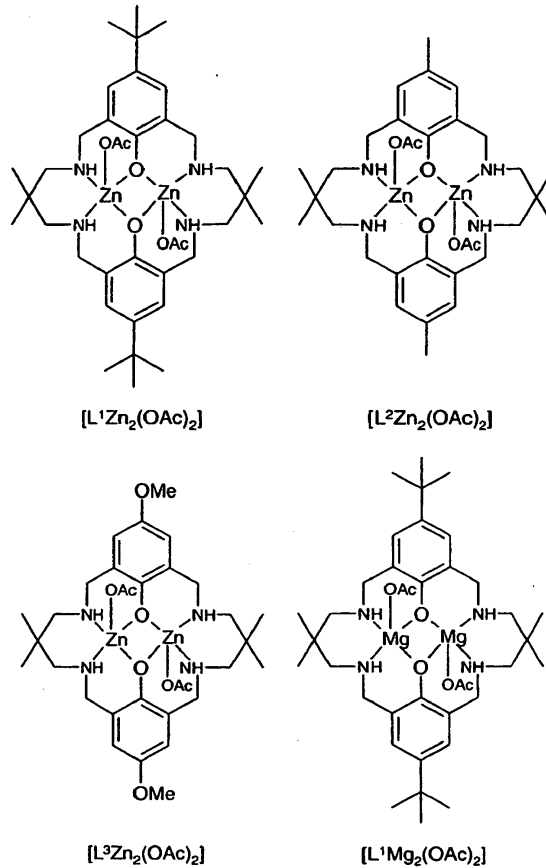
Un grupo haloalquilo es preferentemente un “grupo haloalquilo C<sub>1-6</sub>” y es un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> tal como se ha descrito anteriormente sustituido con 1, 2 o 3 átomos halógenos. De manera específica, los ejemplos de “grupo haloalquilo C<sub>1-6</sub>” incluyen el grupo fluorometilo, grupo difluorometilo, grupo trifluorometilo, grupo fluoroetilo, grupo difluoroetilo, grupo trifluoroetilo, grupo clorometilo, grupo bromometilo, grupo yodometilo y similares.

Un grupo alcoxi es preferentemente un “grupo alcoxi C<sub>1-6</sub>” y es un grupo oxi que está unido al “grupo alquilo C<sub>1-6</sub>” descrito previamente. De manera específica, los ejemplos de “grupo alcoxi C<sub>1-6</sub>” incluyen el grupo metoxi, grupo etoxi, grupo *n*-propoxi, grupo isopropoxi, grupo *n*-butoxi, grupo isobutoxi, grupo *sec*-butoxi, grupo *tert*-butoxi, grupo *n*-pentiloxi, grupo isopentiloxi, grupo *sec*-pentiloxi, grupo *n*-hexiloxi, grupo isohexiloxi, grupo 1,1-dimetilpropoxi, grupo 1,2-1 dimetilpropoxi, grupo 2,2-dimetilpropoxi, grupo 2-metilbutoxi, grupo 1-etil-2-metilpropoxi, grupo 1,1,2-trimetilpropoxi, grupo 1,1-dimetilbutoxi, grupo 1,2-dimetilbutoxi, grupo 2,2-dimetilbutoxi, grupo 2,3-dimetilbutoxi, grupo 1,3-dimetilbutoxi, grupo 2-etilbutoxi, grupo 2-metilpentiloxi, grupo 3-metilpentiloxi y similares.

Un grupo arilo es preferentemente un “grupo arilo C<sub>6-12</sub>” y es un grupo arilo constituido por 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono e incluye grupos anulares condensados tales como un grupo anular monocíclico o un grupo anular bicíclico y similares. De manera específica, los ejemplos de “grupo arilo C<sub>6-10</sub>” incluyen el grupo fenilo, grupo bifenilo, grupo indenilo, grupo naftilo o grupo azuleno y similares. Cabe señalar que los anillos condensados tales como el indano y tetrahidronaftaleno también están incluidos en el grupo arilo.

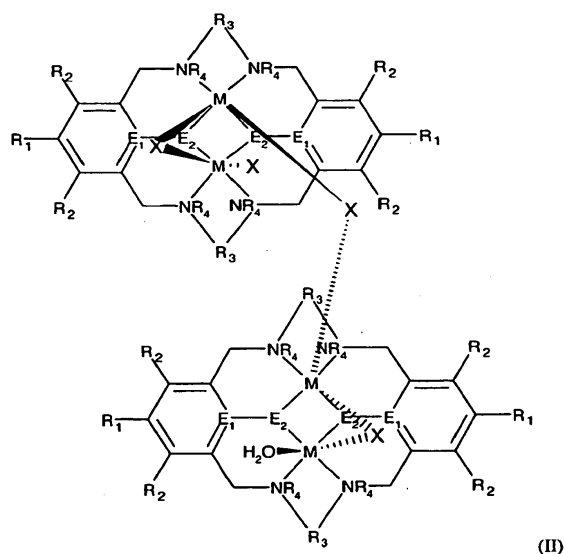
Un grupo alquilarilo es preferentemente un “grupo (alquil C<sub>1-16</sub>)(arilo C<sub>6-12</sub>)” y es un grupo arilo tal como se ha definido anteriormente unido en cualquier posición a un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente. Preferentemente, el grupo alquilarilo es -CH<sub>2</sub>-Ph o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Ph.

- Un grupo éter es preferentemente un grupo  $OR_5$ , donde  $R_5$  puede ser un grupo alquilo o un grupo arilo tal como se han definido anteriormente. Preferentemente,  $R_5$  es un grupo alquilo seleccionado entre metilo, etilo o propilo.
- 5 Un grupo sililéter es preferentemente un grupo  $OSi(R_6)_3$  donde cada  $R_6$  puede ser independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo tal como se han definido anteriormente. Preferentemente, cada  $R_6$  es un grupo alquilo seleccionado entre metilo, etilo o propilo.
- Un grupo nitrilo es preferentemente un grupo  $CN$  o un grupo  $CNR_7$ , donde  $R_7$  es un grupo alquilo o un grupo arilo tal como se han definido anteriormente. Preferentemente,  $R_7$  es un grupo alquilo seleccionado entre metilo, etilo o propilo.
- 10 Un grupo alqueno contiene un doble enlace  $-C=C-R_8$ , donde  $R_8$  puede ser un grupo alquilo o un grupo arilo tal como se han definido anteriormente. A efectos de la invención, cuando  $R_8$  es alquilo, el doble enlace puede estar presente en cualquier posición a lo largo de la cadena alquílica. Preferentemente,  $R_8$  es metilo, etilo, propilo o fenilo.
- Un grupo acetilido contiene un triple enlace  $-C\equiv C-R_9$ , donde  $R_9$  puede ser un grupo alquilo o un grupo arilo tal como se han definido anteriormente. A efectos de la invención, cuando  $R_9$  es alquilo, el triple enlace puede estar presente en cualquier posición a lo largo de la cadena alquílica. Preferentemente,  $R_9$  es metilo, etilo, propilo o fenilo.
- 15 Un grupo amino es preferentemente  $NH_2$ ,  $NHR_{10}$  o  $N(R_{10})_2$ , donde  $R_{10}$  puede ser un grupo alquilo, un grupo sililalquilo o un grupo arilo tal como se han definido anteriormente. Se apreciará que cuando el grupo amino es  $N(R_{10})_2$ , cada grupo  $R_{10}$  se puede seleccionar independientemente entre un grupo alquilo, un grupo sililalquilo o un grupo arilo tal como se han definido anteriormente. Preferentemente,  $R_{10}$  es metilo, etilo, propilo,  $SiMe_3$  o fenilo.
- 20 Un grupo amido es  $-NR_{11}C(O)-$  o  $-C(O)NR_{11}-$  donde  $R_{11}$  puede ser hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo tal como se han definido anteriormente. Preferentemente,  $R_{11}$  es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.
- Se apreciará que para el catalizador del primer aspecto, los grupos  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser idénticos o diferentes. A efectos de la presente invención, preferentemente,  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan de manera independiente entre hidrógeno,  $tBu$ , Me,  $CF_3$ , fenilo, F, Cl, Br, I,  $NMe_2$ ,  $NEt_2$ ,  $NO_2$ , OMe,  $OSiEt_3$ ,  $CNMe$ ,  $CN$  o  $CCPh$ , más preferentemente, hidrógeno, OMe, Me o  $tBu$  (p. ej., hidrógeno o  $tBu$ ). En ciertas realizaciones,  $R_2$  es hidrógeno y  $R_1$  es cualquiera de los grupos definidos anteriormente, preferentemente  $tBu$ , OMe o Me.
- 25 Se apreciará que el grupo  $R_3$  es un grupo alquilo, arilo o cicloalquilo disustituido que actúa como grupo puente entre dos centros nitrogenados en el catalizador de fórmula (I). Por lo tanto, cuando  $R_3$  es un grupo alquilo, tal como dimetilpropileno, el grupo  $R_3$  tendrá la estructura  $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ . Por lo tanto, las definiciones de los grupos alquilo, arilo y cicloalquilo expuestas anteriormente también se refieren respectivamente a los grupos alquilo, arileno y cicloalquilo expuestas para  $R_3$ . Preferentemente,  $R_3$  es etileno, 2,2-dimetilpropileno, propileno, butileno, fenileno, ciclohexileno o bifenileno, más preferentemente, 2,2-dimetilpropileno. Cuando  $R_3$  es ciclohexileno, puede presentarse en forma racémica,  $RR-$  o  $SS-$ .
- 30 Preferentemente,  $R_4$  es H, Me, Et, Bn,  $iPr$ ,  $tBu$  o Ph, más preferentemente hidrógeno.
- Preferentemente, X es  $OCOCH_3$ ,  $OCOCF_3$ ,  $OSO_2C_7H_7$ ,  $OSO(CH_3)_2$ , Et, Me,  $PhOEt$ , OMe,  $O^iPr$ ,  $O^tBu$ , Cl, Br, I, F,  $N^iPr_2$  o  $N(SiMe_3)_2$ , más preferentemente  $OCOCH_3$ .
- 35 Preferentemente, M es  $Zn(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Cr(II)$ ,  $Co(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Mn(III)$ ,  $Mn(II)$ , Mg (II),  $Fe(II)$  o  $Fe(III)$ , más preferentemente  $Zn(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Fe(II)$  o  $Fe(III)$  y más preferentemente  $Zn(II)$  o  $Mg(II)$ . Se apreciará que cuando M es  $Cr(III)$ ,  $Co(III)$ ,  $Mn(III)$  o  $Fe(III)$ , el catalizador de fórmula (I) contendrá un grupo X adicional coordinado al centro metálico, donde X es tal como se ha definido anteriormente.
- 40 En un aspecto particularmente preferido del primer aspecto de la invención, se proporciona un catalizador seleccionado entre:



Un catalizador de fórmula (I) del primer aspecto de la invención se puede preparar por complejación de un ligando (por ejemplo,  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  o  $H_2L^3$ , donde  $L^1$ ,  $L^2$  o  $L^3$  son tal como se han representado en las estructuras que se han mostrado anteriormente) con un complejo metálico que comprende los grupos M y X. Si se lleva a cabo esta complejación en presencia de agua, donde X es  $OCOCH_3$ ,  $OCOCF_3$ ,  $OSO_2C_7H_7$ ,  $OSO(CH_3)_2$  o haluro esto puede conllevar, además de la formación de un catalizador de fórmula (I), a la formación de una especie catalítica dimérica que comprende dos complejos catalíticos de fórmula (I), unidos por un ligando puente X, con una molécula de agua unida. En consecuencia, la memoria descriptiva proporciona un catalizador dimérico formado a partir de dos subunidades monoméricas idénticas y una molécula de agua unida, donde cada subunidad monomérica es un catalizador de fórmula (I) de la invención donde X es  $OCOCH_3$ ,  $OCOCF_3$ ,  $OSO_2C_7H_7$ ,  $OSO(CH_3)_2$  o haluro y donde las dos subunidades monoméricas están unidas por un ligando puente X. El grupo puente X puede actuar de puente entre un M de cada subunidad monomérica, con una molécula de agua que está unida a un M de una subunidad monomérica. Cada subunidad monomérica de fórmula (I) que forma el complejo dimérico tiene la misma estructura (es decir, cada subunidad tiene el mismo grupo en las posiciones  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  y M respectivamente).

El catalizador dimérico se puede ilustrar mediante la fórmula (II):

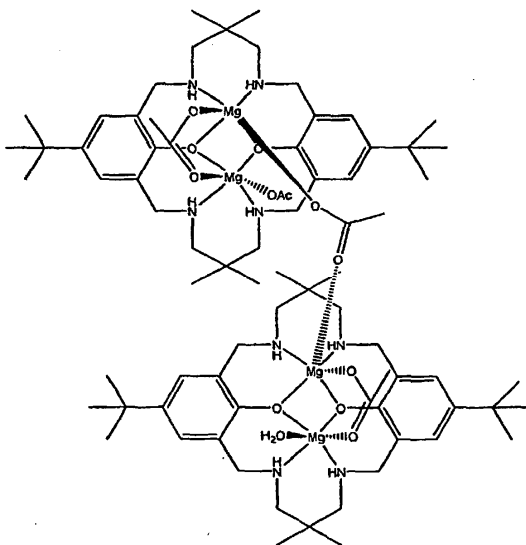


donde los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  y  $M$  son tal como se han definido para el primer aspecto de la invención y  $X$  es  $\text{OCOCH}_3$ ,  $\text{OCOCF}_3$ ,  $\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{OSO}(\text{CH}_3)_2$  o haluro.

Preferentemente  $X$  es  $\text{OCOCH}_3$ ,  $\text{OCOCF}_3$ ,  $\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$  u  $\text{OSO}(\text{CH}_3)_2$  y más preferentemente  $\text{OCOCH}_3$ .

- 5  $M$  es preferentemente  $\text{Zn}(\text{II})$  o  $\text{Mg}(\text{II})$ , más preferentemente  $\text{Mg}(\text{II})$ .

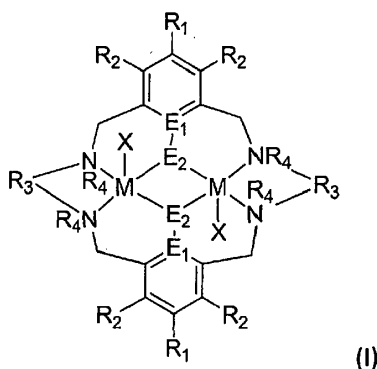
Se proporciona un catalizador tal como se ilustra a continuación:



10

Cuando un ligando (por ejemplo,  $\text{H}_2\text{L}^1$ ,  $\text{H}_2\text{L}^2$  o  $\text{H}_2\text{L}^3$ ) se combina con un complejo metálico que comprende los grupos  $M$  y  $X$  en presencia de agua, el producto formado puede ser una mezcla del catalizador de fórmula (I) y el catalizador dimérico, donde  $X$  es  $\text{OCOCH}_3$ ,  $\text{OCOCF}_3$ ,  $\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{OSO}(\text{CH}_3)_2$  o haluro. En consecuencia, la memoria descriptiva proporciona una mezcla de las especies catalíticas.

El segundo aspecto de la invención proporciona un proceso para la reacción de dióxido de carbono con un epóxido en presencia de un catalizador de fórmula (I):



donde  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, alquilo, haloalquilo, arilo, haluro, amina, un grupo nitro, un grupo éter, un grupo sililéter, un grupo nitrilo o un grupo acetilido;

$R_3$  es alquileno, arileno o cicloalquileno;

5  $R_4$  es H, alquilo, arilo o alquilarilo;

$E_1$  es C,  $E_2$  es O;

X es  $\text{OCOCH}_3$ ,  $\text{OCOCF}_3$ ,  $\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{OSO}(\text{CH}_3)_2$ , alquilo, alcoxi, haluro o amido; y

M es Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg (II), Fe(II), Cr (III)-X, Co (III)-X, Mn (III)-X o Fe(III)-X.

10 A efectos de la presente invención, el sustrato de tipo epóxido no está limitado. El término epóxido, por lo tanto, se refiere a cualquier compuesto que comprende un resto de tipo epóxido. Los ejemplos preferidos de epóxidos a efectos de la presente invención incluyen el óxido de ciclohexeno, óxido de propileno, óxidos de ciclohexeno sustituidos (tales como óxido de limoneno,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  o 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ ), óxidos de alquileno (tales como óxido de etileno y óxidos de etileno sustituidos) u oxiranos sustituidos (tales como epíclorohidrina, 1,2-epoxibutano, éteres glicidílicos).

15 El proceso del segundo aspecto de la invención se proporciona particularmente para la reacción de dióxido de carbono con un epóxido a presiones bajas. Por lo tanto, la reacción se puede llevar a cabo a una presión de 1-10 atmósferas, preferentemente a 1 o 2 atmósferas.

El proceso del segundo aspecto de la invención se puede llevar a cabo a una temperatura de 50 °C-100 °C. La duración del proceso puede ser de hasta 48 horas, preferentemente de 20-24 horas.

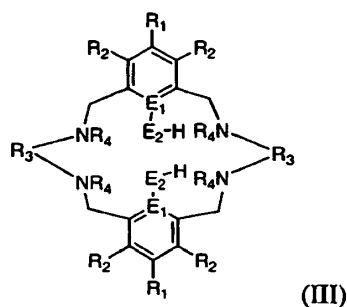
20 El proceso del segundo aspecto de la invención se puede llevar a cabo de manera ventajosa con una carga catalítica baja, por ejemplo, la carga catalítica para el proceso está comprendida preferentemente en el intervalo de 1:1000-10000 catalizador:epóxido, más preferentemente en la región de 1:1000 catalizador:epóxido y aún más preferentemente en la región 1:10000 catalizador:epóxido.

25 La presente invención proporciona un complejo catalítico bimetalico y permite la reacción de epóxidos con dióxido de carbono con números de ciclos catalíticos y frecuencias de ciclos catalíticos elevados.

Cabe destacar que los catalizadores de la presente invención operan a una presión notablemente baja, p. ej., 1 atm de  $\text{CO}_2$ . Ciertamente, los catalizadores muestran un TON y TOF comparables a los de los catalizadores de la bibliografía pero operan a 1/60 de presión de  $\text{CO}_2$ .

30 Además, al contrario que los catalizadores convencionales, la mayoría de los catalizadores de la presente invención son estables al aire y no requieren la manipulación especial asociada con los catalizadores convencionales sensibles al aire.

El tercer aspecto de la invención proporciona un proceso para la producción de un catalizador del primer aspecto de la invención, donde dicho proceso comprende la reacción de un compuesto de fórmula (III)



con un complejo metálico que comprende los grupos M y X, donde los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, M, X, E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub> son tal como se han definido para el primer aspecto de la invención.

5 A efectos de esta invención, el número de los grupos X presente en el complejo metálico dependerá de la valencia del metal M. Por ejemplo, cuando M es Zn(II) y X es OAc, el complejo metálico será Zn(OAc)<sub>2</sub>. Como alternativa, el complejo metálico podrá tener la fórmula M-XH.

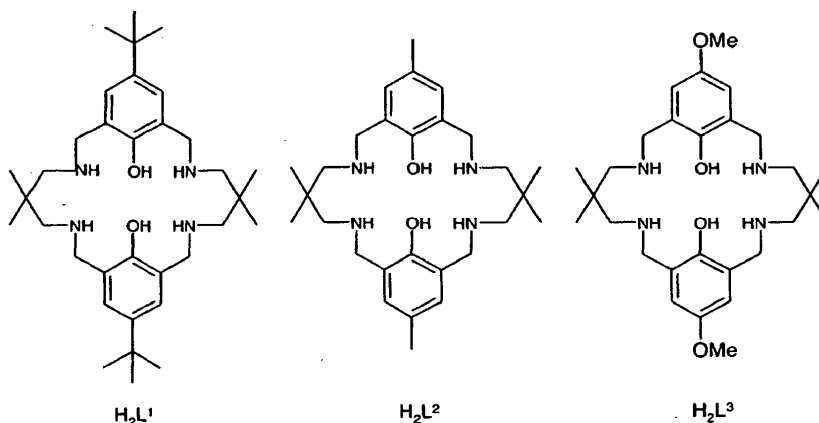
10 A efectos del tercer aspecto de la invención, la reacción del compuesto de fórmula (III) con un complejo metálico se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de una base. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de una base, la base se puede seleccionar entre una o más bases de tipo amina, tales como Et<sub>3</sub>N o una base de tipo hidruro, tal como NaH, LiH o KH.

La reacción del compuesto de fórmula (III) con un complejo metálico se puede llevar a cabo en un disolvente (por ejemplo, THF, tolueno, diclorometano o metanol). El disolvente es preferentemente anhidro.

En ciertas realizaciones el proceso se lleva a cabo en condiciones anhidras y, preferentemente, el complejo metálico es anhidro.

15 Se apreciará que se puede utilizar un proceso tal como se ha definido en el tercer aspecto de la invención para producir un catalizador del segundo o tercer aspecto de la invención, donde X es OCOCH<sub>3</sub>, OCOCF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, OSO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o haluro, mediante la inclusión de agua en la reacción, por ejemplo, proporcionando un complejo metálico que no es completamente anhidro.

El cuarto aspecto de la invención proporciona un ligando tal como se ilustra a continuación:



20 Se proporciona el ligando del cuarto aspecto de la invención para su utilización en la producción de un catalizador del primer aspecto de la invención. Por lo tanto, el cuarto aspecto de la invención proporciona además un proceso para la producción de un catalizador del primer aspecto de la invención, donde dicho proceso comprende la reacción del ligando del cuarto aspecto de la invención con un complejo metálico que comprenda los grupos M y X tal como se han definido en el primer aspecto de la invención.

25

En ciertas realizaciones, el proceso para la producción de un catalizador del primer aspecto de la invención se lleva a cabo en un disolvente (por ejemplo, THF, tolueno, diclorometano o metanol), preferentemente donde el disolvente es anhidro. El proceso para la producción de un catalizador del primer aspecto de la invención se puede llevar a cabo en presencia de KH. A efectos del cuarto aspecto de la invención, el complejo metálico es preferentemente Zn(OAc)<sub>2</sub> o Mg(OAc)<sub>2</sub>.

30

Todas las características preferidas de cada uno de los aspectos de la invención se aplican a todos los otros aspectos *mutatis mutandis*.



La invención se puede llevar a la práctica de diversas maneras y se describirán varias realizaciones específicas a modo de ejemplo para ilustrar la invención haciendo referencia a los dibujos que la acompañan, en los cuales:

la figura 1 muestra la copolimerización de dióxido de carbono y óxido de ciclohexeno, donde [cat]=catalizador, frecuentemente un complejo de Zn(II), Cr(III) o Co(III);

5 la figura 2 muestra la síntesis del complejo de dicinc  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ . Reactivos y condiciones: i) KH, THF,  $-78^\circ C \rightarrow t. amb.$ , 1 hora. ii)  $Zn(OAc)_2$ , THF, t. amb., 16 horas;

la figura 3 muestra un gráfico que muestra el  $M_n$  del policarbonato, tal como se ha determinado por GPC, frente al porcentaje de conversión, tal como se ha determinado por  $^1H$  RMN. Los valores entre paréntesis representan el índice de polidispersidad;

10 la figura 4 muestra un espectro de  $^1H$  RMN, a  $110^\circ C$  del complejo de dicinc  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ ; y

la figura 5 muestra una estructura por cristalografía de rayos X del complejo catalítico dimérico  $[L^1_2Mg_4(OAc)_4(H_2O)]$ .

A continuación se ilustrará la presente invención haciendo referencia a uno o más de los siguientes ejemplos no limitantes.

## 15 EJEMPLOS

### Ejemplo 1

Se llevó a cabo la reacción de varios epóxidos con dióxido de carbono utilizando un complejo de cinc bimetálico  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$  tal como se ha ilustrado en la Figura 2. El ligando macrocíclico,  $H_2L^1$ , se preparó en dos pasos con un 84% de rendimiento global, a partir de reactivos comercializados tal como se describe a continuación. El complejo de 20 cinc bimetálico,  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ , se preparó mediante la doble desprotonación de  $H_2L^1$  utilizando hidruro de potasio y la posterior reacción con acetato de cinc. Se aisló el complejo en forma de sólido blanco con un 70% de rendimiento.

Se confirmó la estequiometría del complejo mediante el análisis elemental que estuvo en total concordancia con los valores calculados y un pico de fragmentación en el espectro de masas FAB para el ión molecular menos un grupo acetato. El espectro de  $^1H$  RMN, a  $25^\circ C$ , mostró varias resonancias ensanchadas, coherentes con la presencia de 25 varios diastereoisómeros, con carácter fluxional en la escala temporal de la RMN. Cuando la muestra se calentó hasta  $110^\circ C$ , se observó coalescencia tal como se ilustra en la Figura 4. Se observó una única resonancia para los protones aromáticos y los grupos NH mostraron una resonancia ensanchada a 4.78 ppm. Los grupos metileno son diastereotópicos y, por tanto, se observaron cuatro resonancias ensanchadas en 3.32-2.46 ppm, cada una con una integral de 4H. Los grupos metilo del *tert*-butilo y acetato resuenan como singletes con integrales de 18H y 6H 30 respectivamente. Los grupos metilo del esqueleto del ligando también son diastereotópicos y se observan como dos singletes, cada uno con una integral relativa de 6H.

Se sometió a ensayo el complejo, en condiciones muy suaves, para determinar la copolimerización del dióxido de carbono y óxido de ciclohexeno tal como se ilustra en la figura 1. Los resultados de la copolimerización se exponen en la tabla 1 a continuación. Por lo tanto, a tan solo 1 atm de presión de dióxido de carbono y a  $70^\circ C$ , se produjo 35 poli(carbonato de ciclohexeno) con un TON de 300 y un TOF de  $12 h^{-1}$ . Al incrementar la temperatura hasta  $100^\circ C$  (Tabla 1, 1-4), el TON aumentó hasta 530 y el TOF hasta  $26 h^{-1}$ . Existen muy pocos catalizadores que sean eficaces a una presión tan baja, de ellos el más activo es un complejo de dicinc con un TON de 20 y un TOF de  $3.3 h^{-1}$  (Tabla 1, entrada 9).  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$  también es tolerante, opera eficazmente con una carga de un 0.01% molar (Tabla 1, 40 entradas 5-9). El catalizador muestra una actividad mucho mejor a 1 atm en comparación con cualquiera de los catalizadores publicados previamente; tiene TON que son hasta 35 veces mayores y TOF hasta 10 veces mayores (entrada 10). Ciertamente,  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$  muestra TON y TOF comparables a los de los catalizadores bis(fenóxido)cinc de Darensbourg (entrada 12), pero a 1/60 de la presión de dióxido de carbono. Cuando se 45 aumentó la presión de  $CO_2$  (entradas 7-9), los TON y TOF aumentaron hasta un máximo de 3400 y  $140 h^{-1}$  respectivamente. Ciertamente, en condiciones comparables ( $70^\circ C$ , 7 atm),  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$  tiene un TON ligeramente mayor (entrada 7) que los catalizadores de  $\beta$ -diiminato de Coates (entrada 11).

| Entrada n.º     | T(°C) | p(CO <sub>2</sub> ) [atm] | TON <sup>a)</sup> | TOF <sup>b)</sup> [h <sup>-1</sup> ] | % de carbonato <sup>c)</sup> | % de polímero <sup>d)</sup> | M <sub>n</sub> <sup>e)</sup> | PDI <sup>e)</sup> |
|-----------------|-------|---------------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------|
| 1               | 70    | 1                         | 292               | 12.2                                 | >99                          | >99.6                       | 3518                         | 1.22              |
| 2               | 80    | 1                         | 439               | 18.3                                 | >99                          | 96                          | 6193                         | 1.19              |
| 3               | 90    | 1                         | 567               | 23.6                                 | >99                          | 95                          | 6519                         | 1.21              |
| 4               | 100   | 1                         | 527               | 25.1                                 | >99                          | 94                          | 7358                         | 1.21              |
| 5 <sup>f)</sup> | 70    | 1                         | 321               | 13.4                                 | >99                          | >99                         | N/A                          | N/A               |

| Entrada n.º              | T(°C) | $p(\text{CO}_2)$ [atm] | TON <sup>a)</sup> | TOF <sup>b)</sup> [h <sup>-1</sup> ] | % de carbonato <sup>c)</sup> | % de polímero <sup>d)</sup> | $M_n$ <sup>e)</sup> | PDI <sup>e)</sup> |
|--------------------------|-------|------------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------|-------------------|
| 6 <sup>f)</sup>          | 100   | 1                      | 708               | 29.5                                 | >99                          | 89                          | 1395                | 1.19              |
| 7 <sup>f)</sup>          | 70    | 7                      | 728               | 30.3                                 | >99                          | >99                         | 1861                | 1.23              |
| 8 <sup>f)</sup>          | 70    | 10                     | 760               | 31.6                                 | >99                          | >99                         | 2585                | 1.24              |
| 9 <sup>f)</sup>          | 100   | 10                     | 3347              | 139.5                                | >99                          | 95                          | 14100 <sup>g)</sup> | 1.03              |
| 10)                      | 60    | 1                      | 20                | 3.3                                  | >99                          | N/A                         | 19200               | 1.56              |
| Ejemplo comparativo (15) |       |                        |                   |                                      |                              |                             |                     |                   |
| 12)                      | 50    | 7                      | 494               | 247                                  | 90                           | N/A                         | 31000               | 1.10              |
| Ejemplo comparativo (5)  |       |                        |                   |                                      |                              |                             |                     |                   |
| 11)                      | 80    | 60                     | 774               | 32.2                                 | >99                          | N/A                         | 8900                | 1.2               |
| Ejemplo comparativo (3)  |       |                        |                   |                                      |                              |                             |                     |                   |

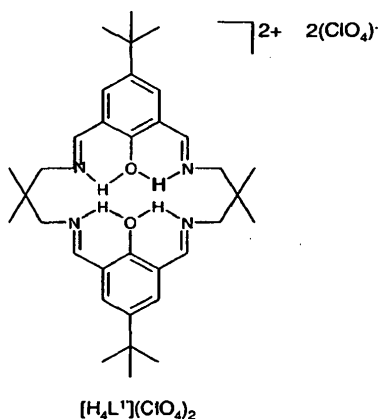
5 Tabla 1: copolimerización de dióxido de carbono y óxido de ciclohexeno, catalizada por  $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2]$ . Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un tubo Schlenk durante 20-24 h, con una carga de  $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2]$ :óxido de ciclohexeno de 1:1000 (a menos que se indique lo contrario) o en un reactor Parr a 7-10 atm durante 24 h (entradas 7-9). a) el número de ciclos catalíticos (TON) = número de moles de óxido de ciclohexeno consumidos/número de moles de  $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2]$ . b) la frecuencia de ciclos catalíticos (TOF) = TON/periodo de reacción. c) determinado por la integración de la señal a 3.45 ppm asignada al poli(éter de ciclohexeno) en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN. d) asignado por la integración de la señal a 4.65 ppm asignada al carbonato de ciclohexeno. e) determinado por GPC en THF utilizando patrones de poliestireno con una distribución de  $M_w$  estrecha. f) se llevó a cabo con una carga de  $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2]$ :óxido de ciclohexeno de 1:10 000. g) se observó un pico bimodal con  $M_n$  de 14 100 y 6600.

10 El catalizador también es selectivo, y da lugar a un polímero con >99% de uniones de tipo policarbonato. Al contrario que los catalizadores previos de la bibliografía,  $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2]$  es notablemente robusto, aún es activo tras 24 h de reacción y con cargas de un 0.01% molar. También es estable en contacto con el aire; ciertamente se obtienen TON y TOF comparables mediante polimerizaciones cuando se manipula  $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2]$  en contacto con el aire. La polimerización está muy controlada, y proporciona un policarbonato con un índice de polidispersidad estrecho (Tabla 1) y una relación lineal entre  $M_n$  y el porcentaje de conversión (tal como se ilustra en la Figura 3).

### 15 Materiales y métodos

20 Todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno, utilizando técnicas anaeróbicas habituales o en una campana hermética con nitrógeno. Las reacciones a presión elevada se llevaron a cabo en un reactor Parr de sobremesa 5513 de 100 mL. Se sintetizó 4-*tert*-butil-2,6-diformilfenol de acuerdo con un procedimiento de la bibliografía. Todos los disolventes y reactivos se adquirieron de proveedores comerciales (Aldrich y Merck). Se destiló THF sobre sodio y se almacenó en nitrógeno. El óxido de ciclohexeno, diclorometano y  $d_2$ -TCE se destilaron sobre  $\text{CaH}_2$  y se almacenaron en nitrógeno. Se utilizó dióxido de carbono de grado CP para los estudios de polimerización.

25 Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN se realizaron en un instrumento AV-400 de Bruker a menos que se indique lo contrario. Todas las medidas de espectrometría de masas se realizaron utilizando un espectrómetro Autospec (VG) de Fisons Analytical. D. Stephen Boyer determinó los análisis elementales en la London Metropolitan University, North Campus, Holloway Road, Londres, N7. Los datos SEC se recogieron utilizando un instrumento PL GPC-50 de Polymer labs con THF como eluyente, con un caudal de 1 mLmin<sup>-1</sup>. Se utilizaron dos columnas mixtas D de Polymer labs en serie. Se utilizaron patrones de poliestireno con una distribución de  $M_w$  estrecha para calibrar el instrumento.

**Síntesis de  $[H_4L^1](ClO_4)_2$** 

A un matraz de fondo redondo se añadió 4-*tert*-butil-2,6-diformilfenol (1.20 g, 5.80 mmol),  $NaClO_4$  (2.81 g, 23.2 mmol), ácido acético (0.66 mL, 11.6 mmol) y metanol (90 mL). Esta solución se calentó hasta 70 °C a la vez que se agitaba, cuando la solución entró en ebullición, se añadió lentamente 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina (0.70 mL, 5.8 mmol) en metanol (30 mL). Se permitió que la mezcla de reacción amarilla se enfriara hasta la temperatura ambiente, se dejó agitando durante 72 horas, tras lo cual se filtró un precipitado naranja brillante y se lavó con metanol frío (-78 °C) (1.85 g, 95%).

$\delta_H$  (400 MHz;  $d^6$ -dmsó) 13.61 (4 H, s a,  $NH/OH$ ), 8.68 (4 H, d,  $N=CH$ ), 7.66 (4 H, s,  $Ar-H$ ), 3.87 (8 H, s,  $CH_2$ ), 1.28 (12 H, s,  $CH_3$ ), 1.15 (18 H, s,  $CH_3$ );  $\delta_C$  (400 MHz;  $d^6$ -dmsó) 176.5, 169.3, 142.5, 136.2, 116.6, 60.7, 35.2, 34.0, 31.2 y 23.6.

**Síntesis de  $H_2L^1$** 

Se suspendió  $[H_4L^1](ClO_4)_2$  (1.80 g, 2.69 mmol) en metanol (180 mL). La suspensión se enfrió hasta 0 °C y se añadió  $NaBH_4$  (2.65 g, 69.9 mmol) lentamente. Según se añadía  $NaBH_4$ , la suspensión roja-naranja se tornó una solución transparente. Se añadió agua lentamente y la solución se tornó turbia. Una vez que se empezó a formar un precipitado, se dejó la mezcla durante toda la noche y se separó por filtración  $H_2L^1$  como un sólido blanco (1.21 g, 88%).

Pf 162 °C (en metanol); Anal. Calc. para  $C_{34}H_{56}N_4O_2$ : C, 73.87; H, 10.21; N, 10.13. Detectado: C, 73.87; H, 10.26; N, 10.18;  $\delta_H$  (400 MHz;  $CDCl_3$ ) 6.95 (s, 4H,  $Ar-H$ ), 3.76 (s, 8H,  $CH_2$ ), 2.53 (s, 8H,  $CH_2$ ), 1.27 (s, 18H,  $CH_3$ ), 1.02 (s, 12H,  $CH_3$ );  $\delta_C$  (400 MHz;  $CDCl_3$ ) 154.7, 140.7, 124.9, 124.3, 59.9, 53.4, 34.7, 34.1, 33.9, 31.7, y 25.2;  $m/z$  (ES) 553 ( $M^+$ , 75%), 277 (100), 216 (8), 175 (7).

**Síntesis de  $[L^1Zn_2OAc_2]$** 

Se disolvió  $H_2L^1$  (0.40 g, 0.72 mmol) en THF seco (10 mL) y se transfirió a un tubo Schlenk que contenía KH (0.04 g, 1.08 mmol) y se enfrió a -78 °C en nitrógeno. Se permitió que esta suspensión se calentara hasta la temperatura ambiente y se dejó que se agitara durante 1 hora. Se eliminó por filtración el exceso de KH y la solución se transfirió a un tubo Schlenk que contenía  $Zn(OAc)_2$  (0.27 g, 1.48 mmol). Se dejó que la reacción se agitara durante 16 horas durante toda la noche, tras lo cual se eliminó el THF al vacío y se disolvió el producto en  $CH_2Cl_2$  seco (10 mL). A continuación esto se filtró y se eliminó el  $CH_2Cl_2$  al vacío para proporcionar el compuesto del título en forma de un polvo blanco (0.40 g, 69.5%).

Anal. Calc. para  $C_{36}H_{60}N_4O_2Zn_2$ : C, 57.07; H, 7.56; N, 7.01; Detectado: C, 56.91; H, 7.46; N, 6.92;  $\delta_H$  (400 MHz,  $d^2$ -tce, 383 K) 7.00 (4 H, s,  $Ar-H$ ), 4.78 (4 H, s a,  $NH$ ), 3.32 (4 H, d a,  $CH_2$ ), 2.95 (4 H, s a,  $CH_2$ ), 2.84 (4 H, s a,  $CH_2$ ), 2.46 (~ 4 H, s a,  $CH_2$ ), 2.08 (- 6H, s,  $OAc$ ), 1.35 (18 H, s,  $Ar-C-CH_3$ ), 1.29 (6 H, s,  $CH_2-C-CH_3$ ), 1.05 (6 H, s,  $CH_2-C-CH_3$ );  $\delta_C$  (400 MHz,  $d^2$ -tce, 383 K) 174.7, 159.5 (a), 139.5 (a), 127.4, 124.4, 63.2, 56.3, 33.5, 31.4, 27.9, 21.1 y 20.7;  $m/z$  (FAB) 739 ( $[M-OAc]^+$ , 100%).

**Condiciones de polimerización**

Se añadieron óxido de ciclohexeno (5 mL, 49.4 mmol) y  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$  (0.049 mmol) a un tubo Schlenk. Se desgasó el óxido de ciclohexeno, antes de dejarlo en agitación en 1 atm de  $CO_2$ , a una cierta temperatura durante 24 horas. A continuación la mezcla del crudo de reacción se disolvió en  $CH_2Cl_2$  y se evaporó en contacto con el aire, tras lo cual el producto se secó al vacío durante toda la noche.

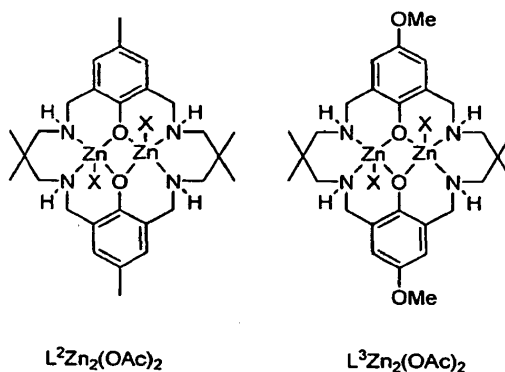
Para las reacciones a presión elevada, se disolvió  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$  (0.0198 mmol) en óxido de ciclohexeno (20 mL, 197.6 mol) en un tubo Schlenk. Esto se transfirió a un recipiente de reacción Parr (el cual se secó en un horno a 140

°C durante toda la noche) en nitrógeno. El reactor se llevó a una temperatura en 2 atm de CO<sub>2</sub> antes de dejarlo a una cierta presión y temperatura durante 24 horas. Tratamiento de la reacción como anteriormente.

El número de ciclos catalíticos se calculó como [(rendimiento aislado-peso del catalizador)/142.1]/moles de catalizador.

## 5 Ejemplo 2

Se prepararon complejos de [L<sup>2</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] y [L<sup>3</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] del mismo modo que [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>].



Se observó que ambos complejos reaccionaron con óxido de ciclohexeno del mismo modo que [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]. Se confirmó la naturaleza de los complejos mediante las características muy similares de los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C RMN, análisis elemental y espectro de masas FAB respecto a [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>].

Tanto [L<sup>2</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] como [L<sup>3</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] se sometieron a ensayo en condiciones suaves (80 °C, 1 atm de CO<sub>2</sub>, 24 horas) para la copolimerización de dióxido de carbono y óxido de ciclohexeno. Los resultados mostraron que ambos complejos tenían una actividad similar a [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]. Los resultados de la copolimerización se exponen en la tabla 2.

15 Tabla 2. Comparación de la actividad catalítica entre [L<sup>1,2,3</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] a 80 °C, 1 atm de CO<sub>2</sub>, 24 horas. Proporción molar de catalizador:óxido de ciclohexeno – 1:1000

| Catalizador                                     | TON | TOF [h <sup>-1</sup> ] | % de carbonato | % de polímero | Mn   | PDI  | % de conversión |
|---|-----|------------------------|----------------|---------------|------|------|-----------------|
| L <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> OAc <sub>2</sub> | 439 | 18.4                   | >99            | 96            | 6200 | 1.20 | 45              |
| L <sup>2</sup> Zn <sub>2</sub> OAc <sub>2</sub> | 398 | 16.6                   | >99            | 96            | 5800 | 1.21 | 40              |
| L <sup>3</sup> Zn <sub>2</sub> OAc <sub>2</sub> | 288 | 12                     | >99            | 97            | 2800 | 1.21 | 29              |

También se sometió a ensayo [L<sup>2</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] a una temperatura y presión más elevadas (100 °C, 10 atm de CO<sub>2</sub>, 24 horas) y se observó que exhibía actividades muy similares a [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] en estas condiciones. Estos resultados se resumen en la tabla 3 a continuación.

20 Tabla 3: Comparación de la actividad catalítica entre [L<sup>1,2</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] a 100 °C, 10 atm de CO<sub>2</sub>, 24 horas. Proporción molar de catalizador:óxido de ciclohexeno – 1:10 000

| Catalizador                                       | TON  | TOF [h <sup>-1</sup> ] | % de carbonato | % de polímero | Mn    | PDI  |
|---|------|------------------------|----------------|---------------|-------|------|
| L <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> | 3347 | 140                    | >99            | 96            | 14100 | 1.03 |
| L <sup>2</sup> Zn <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> | 2839 | 118                    | >99            | 96            | 13000 | 1.04 |

## Procedimiento general para la síntesis de [H<sub>4</sub>L<sup>n</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

25 A un matraz de fondo redondo se añadió 4-R<sub>1</sub>-2,6-diformilfenol, donde R<sub>1</sub> es como se ha definido para la fórmula (I), (5.80 mmol), NaClO<sub>4</sub> (2.81 g, 23.2 mmol), ácido acético (0.66 mL, 11.6 mmol) y metanol (90 mL). Esta solución se calentó hasta 70 °C a la vez que se agitaba, cuando la solución entró en ebullición, se añadió lentamente 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina (0.70 mL, 5.8 mmol) en metanol (30 mL). Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 24 horas, tras lo cual se filtró un precipitado y se lavó con metanol frío (-78 °C).

30 Este procedimiento se llevó a cabo para producir [H<sub>4</sub>L<sup>2</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> donde R<sub>1</sub> es metilo y para producir [H<sub>4</sub>L<sup>3</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> donde R<sub>1</sub> es metoxi.

**[H<sub>4</sub>L<sup>2</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** (cristales naranjas; 1.72 g, 2.26 mmol, 76%): <sup>1</sup>H RMN (*d*<sub>6</sub>-DMSO): δ 8.63 (d, *J* = 13.5 Hz, 4H, N=CH), 7.34 (s, 4H, Ar-H), 3.90 (d, 8H, N-CH<sub>2</sub>-C), 2.13 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 12H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (*d*<sub>6</sub>-DMSO): δ 176.1, 168.1, 145.2, 122.5, 116.3, 60.2, 33.7, 30.4, 18.7. Anal. Calc. para C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>: C, 50.84; H, 5.79; N, 8.47. Detectado: C, 50.79; H, 5.77; N, 8.41.

- 5 **[H<sub>4</sub>L<sup>3</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** (polvo rojo ladrillo; 0.63 g, 0.90 mmol, 31%): <sup>1</sup>H RMN (*d*<sub>6</sub>-DMSO): δ 13.83 (s, 4H, OH/NH), 8.67 (d, 4H, N=CH), 7.22 (s, 4H, Ar-H), 3.90 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>-C), 3.69 (s, 6H, Ar-O-CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 12H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (*d*<sub>6</sub>-DMSO): δ 174.3, 168.5, 147.3, 130.7, 116.9, 61.2, 56.4, 34.4, 23.5. Anal. Calc. para C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 48.49; H, 5.52; N, 8.08. Detectado: C, 48.47; H, 5.46; N, 8.12.

### Síntesis de H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>

- 10 Se suspendió [H<sub>4</sub>L<sup>2</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2.7 mmol) en metanol (180 mL). La suspensión se enfrió hasta 0 °C y se añadió NaBH<sub>4</sub> (2.65 g, 70 mmol) lentamente. Según se añadía NaBH<sub>4</sub>, la suspensión roja-naranja se tornó una solución transparente. Se permitió que la solución se agitara a temperatura ambiente durante 1 hora, tras la cual se añadió agua lentamente y la solución se tornó turbia. Una vez que comenzó a formarse un precipitado, la mezcla se dejó durante toda la noche. Se filtró el producto, se lavó con agua y se secó al vacío para proporcionar cristales blancos del compuesto del título.

H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> (0.75 g, 1.6 mmol, 59 %): Pf 154 °C. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.74 (s, 4H, Ar-H), 3.74 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>-Ar), 2.51 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>-C), 2.22 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 12H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 154.6, 128.7, 127.2, 124.7, 59.7, 52.7, 34.7, 25.0, 20.4. *m/z* (ES): 469 ([M+H]<sup>+</sup>, 100 %), 235 (14 %). Anal. Calc. para C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C, 71.76; H, 9.46; N, 11.95. Detectado: C, 71.60; H, 9.52; N, 11.88.

- 20 **Síntesis de H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>**

Se suspendió [H<sub>4</sub>L<sup>3</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (140 g, 2.02 mmol) en MeOH (110 mL). La suspensión se enfrió hasta 0 °C y se añadió NaBH<sub>4</sub> lentamente (1.99 g, 52.6 mmol). Según se añadía NaBH<sub>4</sub>, la suspensión roja ladrillo se tornó una solución transparente marrón clara. Se eliminó el disolvente al vacío y el producto crudo se disolvió en una cantidad mínima de CHCl<sub>3</sub>. Después de una hora se separó por filtración un precipitado marrón y el disolvente se eliminó al vacío. Se recristalizó el producto en MeOH/H<sub>2</sub>O y se secó al vacío.

H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> (Cristales blancos, 0.340 g, 0.68 mmol, 34% de rendimiento): Pf 74 °C (en CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.52 (s, 4H, Ar-H), 3.74 (m, 14H, N-CH<sub>2</sub>-Ar y Ar-O-CH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 8H, N-CH<sub>3</sub>-C), 1.02 (s, 12H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 151.7, 150.5, 125.6, 113.5, 59.4, 55.7, 52.6, 34.6, 24.9; *m/z* (ES): 501 (100 %, [M+H]<sup>+</sup>), 251 (25 %). Anal. Calc. para C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 67.17; H, 8.86; N, 11.19. Detectado: C, 67.28; H, 8.98; N, 11.06.

- 30 **Procedimiento general para la síntesis de [L<sup>n</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]**

Se disolvió H<sub>2</sub>L<sup>n</sup> (0.72 mmol) en THF seco (10 mL) en un tubo Schlenk. La solución se transfirió a otro tubo Schlenk que contenía Zn(OAc)<sub>2</sub> (0.27 g, 1.48 mmol). Se dejó la reacción en agitación durante 16 horas toda la noche, tras lo cual se eliminó el THF al vacío y se disolvió el producto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (10 mL). A continuación se filtró la solución, se eliminó el disolvente al vacío y el producto pulverulento blanco se secó al vacío durante toda la noche.

- 35 **[L<sup>2</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]** (0.37 g, 0.52 mmol, 72 %): <sup>1</sup>H RMN (*d*<sub>2</sub>-TCE, 383 K): δ 6.83 (s, 4H, Ar-H), 4.76 (s, 4H, NH), 3.26 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.96 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 6H, OAc), 1.26 (s, 6H, C-CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 6H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (*d*<sub>2</sub>-TCE, 383 K): δ 175.1, 159.0 (a), 139.0 (a), 131.0, 124.7, 63.4, 56.1, 33.4, 27.9, 21.3, 19.7. *m/z* (FAB): 656 ([M - OAc]<sup>+</sup>, 100 %). Anal. Calc. para C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Zn<sub>2</sub>: C, 53.71; H, 6.76; N, 7.83. Detectado: C, 53.60; H, 6.74; N, 7.82.

- 40 **[L<sup>3</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]** (0.40 g, 0.54 mmol, 75 %): <sup>1</sup>H RMN (*d*<sub>2</sub>-TCE, 383 K): δ 6.61 (s, 4H, Ar-H), 4.68 (s, 4H, NH), 3.77 (s, 6H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.21 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.98 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.76 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.49 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.01 (s, 6H, OAc), 1.25 (s, 6H, C-CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 6H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (*d*<sub>2</sub>-TCE, 383 K): δ 174.5, 155.2, 150.4, 125.5, 116.2, 63.2, 56.8, 33.4, 27.8, 21.4, 20.8. *m/z* (FAB): 687 ([M - OAc]<sup>+</sup>, 98 %). Anal. Calc. para C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub>: C, 51.42; H, 6.47; N, 7.49. Detectado: C, 51.36; H, 6.56; N, 7.49.

- 45 **Ejemplo 3**

Se preparó un complejo de H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> y Mg(OAc)<sub>2</sub> del mismo modo que [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]. Los datos de cristalografía de rayos X, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C RMN sugieren que el complejo de magnesio bimetalico producido es una mezcla de dos estructuras diferentes, una que contiene dos grupos acetato ([L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]) y otra que es una estructura dimérica que contiene dos restos que son ligandos unidos por un grupo acetato puente con una molécula de agua unida ([L<sup>1</sup><sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>(OAc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]. La estructura dimérica se muestra en la figura 5. La estructura dimérica se forma debido a la presencia de una impureza de agua durante la complejación del ligando macrocíclico H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> con Mg(OAc)<sub>2</sub>. A diferencia de Zn(OAc)<sub>2</sub>, Mg(OAc)<sub>2</sub> no está comercializado en forma anhidra. Se secó Mg(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O comercializado al vacío a 100 °C antes de su utilización en la reacción de complejación. Se ha observado que este secado es insuficiente para eliminar toda el agua y, por lo tanto, proporciona una fuente de agua para permitir la formación de un complejo dimérico.

Otros complejos catalíticos de fórmula (I) de la presente invención pueden formar una estructura dimérica o mezcla de monómero y dímero cuando la síntesis del catalizador se lleva a cabo en presencia de agua. Se evita la formación del dímero cuando la síntesis es anhidra.

5 La mezcla del complejo  $[L^1Mg_2(OAc)_2]$  y una estructura dimérica de este se sometió a ensayo en condiciones suaves para determinar la copolimerización de dióxido de carbono y óxido de ciclohexano. Los resultados de la copolimerización se exponen en la tabla 4. Los datos muestran que la mezcla del complejo de magnesio muestra una actividad excelente en condiciones idénticas a las utilizadas para  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ .

10 Tabla 4: Comparación de las actividades de  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$  y el complejo de magnesio para la copolimerización de óxido de ciclohexano y  $CO_2$ . Donde  $[L^1Mg_2(OAc)_2]$  representa una mezcla de  $[L^1Mg_2(OAc)_2]$  y  $[L^1_2Mg_4(OAc)_3(H_2O)]$ . La carga catalítica molar es 1:1000 (catalizador:epóxido) a 1 atm de  $CO_2$  y 1:10 000 (catalizador:epóxido) a 10 atm de  $CO_2$ .

| Catalizador      | Tiempo (h) | T (°C) | P (atm) | TON  | TOF [ $h^{-1}$ ] | % de carbonato | % de polímero | Mn    | PDI  |
|------------------|------------|--------|---------|------|------------------|----------------|---------------|-------|------|
| $L^1Zn_2(OAc)_2$ | 24         | 80     | 1       | 439  | 18.3             | >99            | 96            | 6200  | 1.19 |
| $L^1Mg_2(OAc)_2$ | 16         | 80     | 1       | 527  | 33.3             | >99            | >99           | 7200  | 1.23 |
| $L^1Zn_2(OAc)_2$ | 24         | 100    | 1       | 527  | 25.1             | >99            | 94            | 7400  | 1.21 |
| $L^1Mg_2(OAc)_2$ | 5          | 100    | 1       | 482  | 96.4             | >99            | >99           | 6400  | 1.24 |
| $L^1Zn_2(OAc)_2$ | 24         | 100    | 10      | 3347 | 140              | >99            | 96            | 14100 | 1.03 |
| $L^1Mg_2(OAc)_2$ | 5          | 100    | 10      | 3660 | 732              | >99            | >99           | 14300 | 1.05 |

15 Tal como se puede observar a partir de la tabla 4, la mezcla catalítica de magnesio muestra un TOF de casi  $34 h^{-1}$  a  $80^\circ C$  y 1 atm de  $CO_2$ , este valor se incrementa hasta casi  $97 h^{-1}$  cuando la temperatura se incrementa hasta  $100^\circ C$  (entradas 2 y 4). Si la presión se incrementa hasta 10 atm, la actividad se incrementa aún más (entrada 6). Además, no hay evidencia de la formación de ningún carbonato cíclico en el espectro de  $^1H$  RMN. Esto se observó para todas las copolimerizaciones que utilizaban el catalizador de magnesio y es muy inusual, ya que la formación del carbonato cíclico se mantuvo generalmente bajo control termodinámico, y aumentó con la temperatura. Las propiedades poliméricas son muy similares a las producidas mediante  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ , con polidispersidades y pesos moleculares similares y donde no se observan otros enlaces de tipo éter.

### Síntesis de complejos de magnesio mixtos

25 Se disolvió  $H_2L^1$  (0.40 g, 0.72 mmol) en THF seco (10 mL) en un tubo Schlenk. Se transfirió la solución a otro tubo Schlenk que contenía  $Mg(OAc)_2$  (0.21 g, 1.48 mmol). La reacción se dejó en agitación durante 16 horas toda la noche, tras lo cual se eliminó el THF al vacío y el producto se disolvió en  $CH_2Cl_2$  seco (10 mL). A continuación se filtró la solución, se eliminó el disolvente al vacío y el producto pulverulento blanco se secó al vacío durante toda la noche.

30  $^1H$  RMN ( $CD_3OD$ ):  $\delta$  Complejo A ( $[L^1Mg_2(OAc)_2]$  monomérico): 7.03 (s, 4H, Ar-H), 4.03 (d, J = 11.8 Hz, 4H,  $CH_2$ ), 3.22 (d, J = 11.8 Hz, 4H,  $CH_2$ ), 2.79 (d, J = 11.6 Hz, 4H,  $CH_2$ ), 2.65 (d, J = 11.5 Hz, 4H,  $CH_2$ ), 1.91 (s, ~6H, OAc), 1.28 (s, 18H, Ar-C- $CH_3$ ), 1.26 (s, 6H, C-C- $CH_3$ ), 1.03 (s, 6H, C-C- $CH_3$ ). Complejo B (complejo dimérico de  $[L^1_2Mg_4(OAc)_4(H_2O)]$ ): 7.14 (s, 4H, Ar-H), 3.97 (s, 8H, Ar- $CH_2$ -N), 2.73 (s, 8H, N- $CH_2$ -C), 1.91 (s, ~6H, OAc), 1.29 (s, 18H, Ar-C- $CH_3$ ), 1.26 (s, ~6H, C-C- $CH_3$ ), 1.06 (s, 6H, C-C- $CH_3$ ).  $m/z$  (FAB): 657 ( $[M-OAc]^+$ , 100 %).

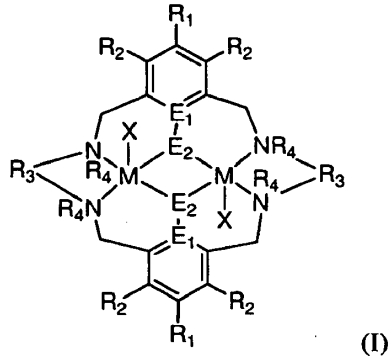
### Referencias

- 35 (1) S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci Part B* 1969, vol. 7, pág. 287  
 (2) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgodna, P. Rainey, J. B. Robertson, L. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, vol 121, pág. 107  
 (3) D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies, *J. Ant. Chem. Soc.* 2000, vol 122, pág. 12487  
 (4) D. J. Darensbourg, M. S. Zimmer, P. Rainey, D. L. Larkins, *Inorg. Chem.* 2000, vol 39, pág. 1578  
 (5) M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, vol 123, pág. 8738  
 (6) M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, vol 120, pág. 11018  
 (7) S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol 124, pág. 14284  
 (8) D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol 125, pág. 11911  
 (9) R. Eberhardt, M. Allmendinger, G. A. Luinstra, B. Reiger, *Organometallics*, 2003, vol 22, pág. 211  
 45 (10) W. J. van Meerendonk, R. Duchateau, C. E. Koning, G. J. M. Gruter, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, vol 25, pág. 382

- 5
- (11) W. J. van Meerendonk, R. Duchateau, C. E. Koning, G. J. M. Gruter, *Macromolecules*, 2005, vol 38, pág. 7306
  - (12) R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol 123, pág. 11498
  - (13) Z. W. Qin, C. M. Thomas, S. Lee, G. W. Coates, *Angew. Chem.*, 2003, vol 115, pág. 5642; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, vol 42, pág. 5484
  - (14) D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol 124, pág. 6335
  - (15) Y. L. Xiao, Z. Wang, K. L. Ding, *Chem. Eur. J.*, 2005, vol 11, 3668

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de fórmula (I)



5 donde  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, alquilo, haloalquilo, arilo, haluro, amina, un grupo nitro, un grupo éter, un grupo sililéter, un grupo nitrilo o un grupo acetilido;

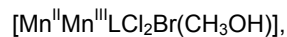
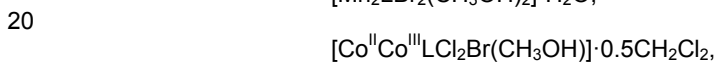
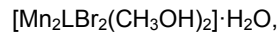
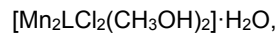
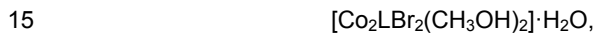
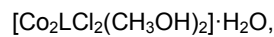
$R_3$  es alquileo, arileno o cicloalquileo;

$R_4$  es H, alquilo, arilo o alquilarilo;

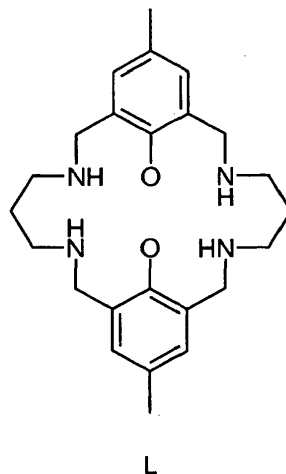
$E_1$  es C,  $E_2$  es O;

10 X es  $\text{OCOCH}_3$ ,  $\text{OCOCF}_3$ ,  $\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{OSO}(\text{CH}_3)_2$ , alquilo, alcoxi, haluro o amido; y M es Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X o Fe(III)-X

donde el compuesto no es:



donde L es





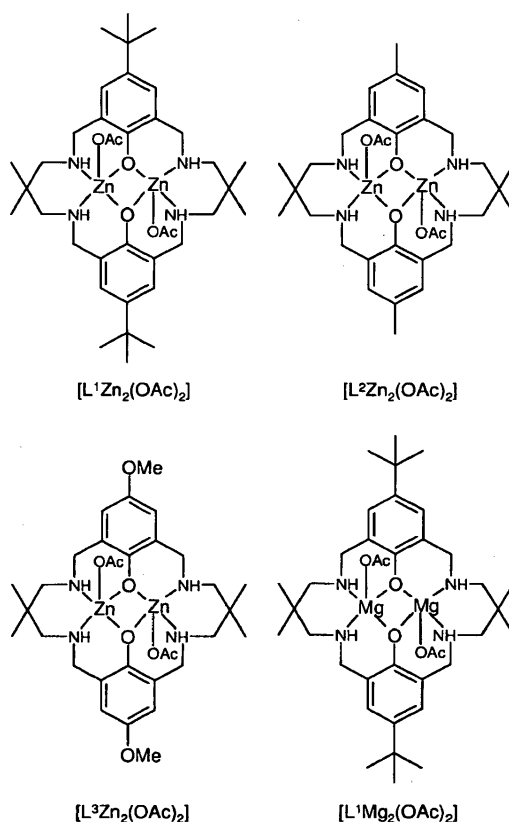
2. Un catalizador tal como se reivindica en la reivindicación 1, donde  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno,  $t$ Bu, Me,  $CF_3$ , fenilo, F, Cl, Br, I,  $NMe_2$ ,  $NEt_2$ ,  $NO_2$ , OMe,  $OSiEt_3$ , CNMe, CN o  $CCPh$ .

5 3. Un catalizador tal como se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde  $R_3$  es etileno, 2,2-dimetilpropileno, propileno, butileno, fenileno, ciclohexileno o bifenileno.

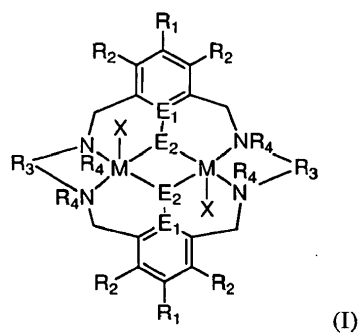
4. Un catalizador tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde  $R_4$  es H, Me, Et, Bn,  $i$ Pr,  $t$ Bu o Ph.

5. Un catalizador tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde X es  $OCOCH_3$ ,  $OCOCF_3$ ,  $OSO_2C_7H_7$ ,  $OSO(CH_3)_2$ , Et, Me, PhOEt, OMe,  $O^iPr$ ,  $O^tBu$ , Cl, Br, I, F,  $N(iPr)_2$  o  $N(SiMe_3)_2$ .

10 6. Un catalizador tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde dicho catalizador tiene una estructura seleccionada entre:



15 7. Un proceso para la reacción de dióxido de carbono con un epóxido en presencia de un catalizador de fórmula (I)



donde  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, alquilo, haloalquilo, arilo, haluro, amina, un grupo nitro, un grupo éter, un grupo sililéter, un grupo nitrilo o un grupo acetilido;

$R_3$  es alquileno, arileno o cicloalquileno;

R<sub>4</sub> es H, alquilo, arilo o alquilarilo;

E<sub>1</sub> es C, E<sub>2</sub> es O;

X es OCOCH<sub>3</sub>, OCOCF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, OSO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, alquilo, alcoxi, haluro o amido; y

M es Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X o Fe(III)-X.

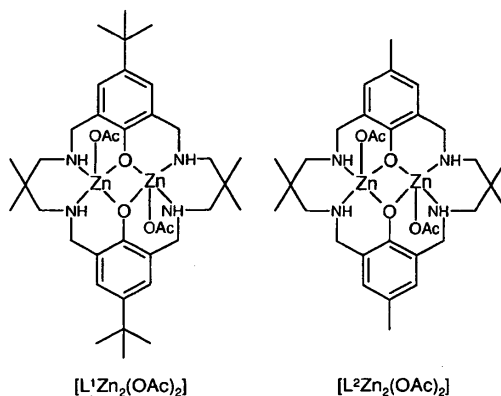
5 8. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 7, donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, <sup>t</sup>Bu, Me, CF<sub>3</sub>, fenilo, F, Cl, Br, I, NMe<sub>2</sub>, NEt<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OMe, OSiEt<sub>3</sub>, CNMe, CN o CPh.

9. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 7 o la reivindicación 8, donde R<sub>3</sub> es etileno, 2,2-dimetilpropileno, propileno, butileno, fenileno, ciclohexileno o bifenileno.

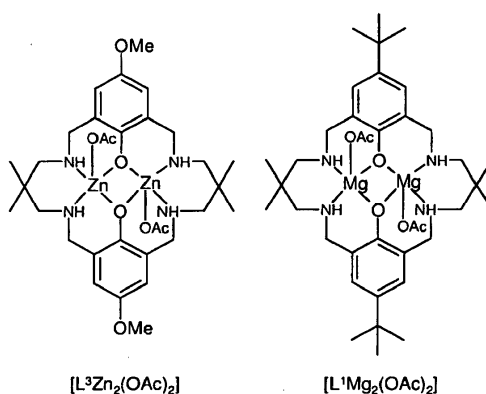
10 10. Un proceso tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7-9, donde R<sub>4</sub> es H, Me, Et, Bn, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu o Ph.

11. Un proceso tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7-10, donde X es OCOCH<sub>3</sub>, OCOCF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, OSO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Et, Me, PhOEt, OMe, O<sup>i</sup>Pr, O<sup>t</sup>Bu, Cl, Br, I, F, N(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> o N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

12. Un proceso tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7-11, donde dicho catalizador tiene una estructura seleccionada entre:



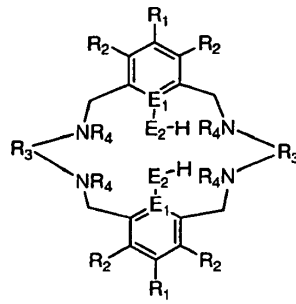
15



13. Un proceso tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7-12, donde el epóxido se selecciona entre óxido de ciclohexeno, óxido de propileno, un óxido de ciclohexeno sustituido, un óxido de alquileno o un oxirano sustituido.

20 14. Un proceso tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 7-13, donde dicho proceso se lleva a cabo a 1 atmósfera.

15. Un proceso para la producción de un catalizador tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde dicho proceso comprende la reacción de un compuesto de fórmula (III)

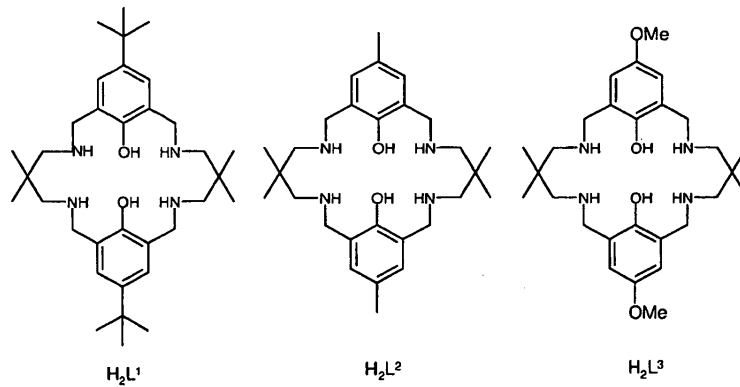


con un complejo metálico que comprende los grupos M y X, donde los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , M, X,  $E_1$  y  $E_2$  son tal como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-5.

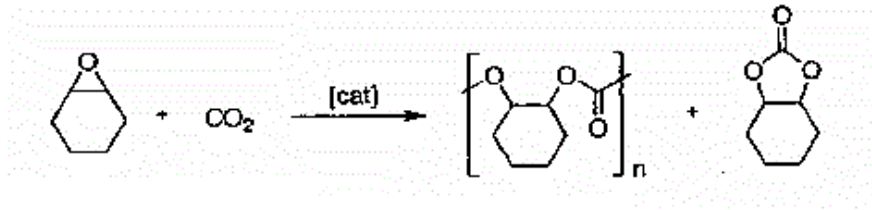
16. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 15, donde dicha reacción ocurre en presencia de base.

5 17. Un proceso tal como se reivindica en la reivindicación 16, donde la base es una o más bases seleccionadas entre una base de tipo amina o una base de tipo hidruro.

18. Un ligando que tiene la estructura:



10 19. Un proceso para la producción de un catalizador tal como se reivindica en la reivindicación 6, donde dicho proceso comprende la reacción de un ligando tal como se reivindica en la reivindicación 18 con  $Zn(OAc)_2$  o  $Mg(OAc)_2$ .

**Figura 1**

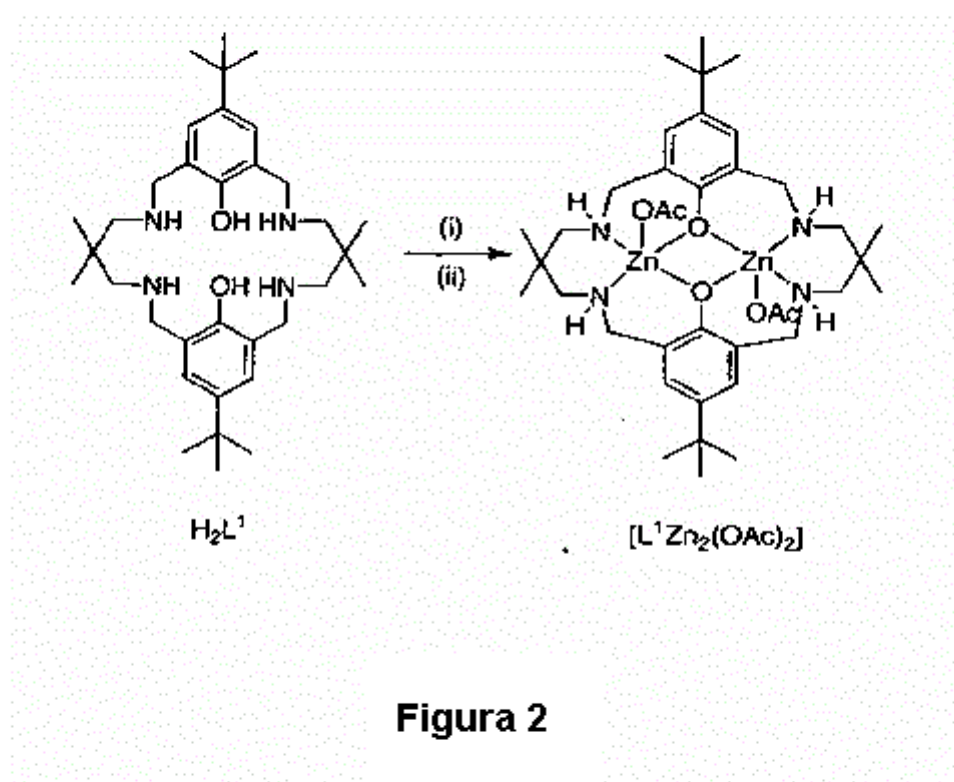


Figura 2

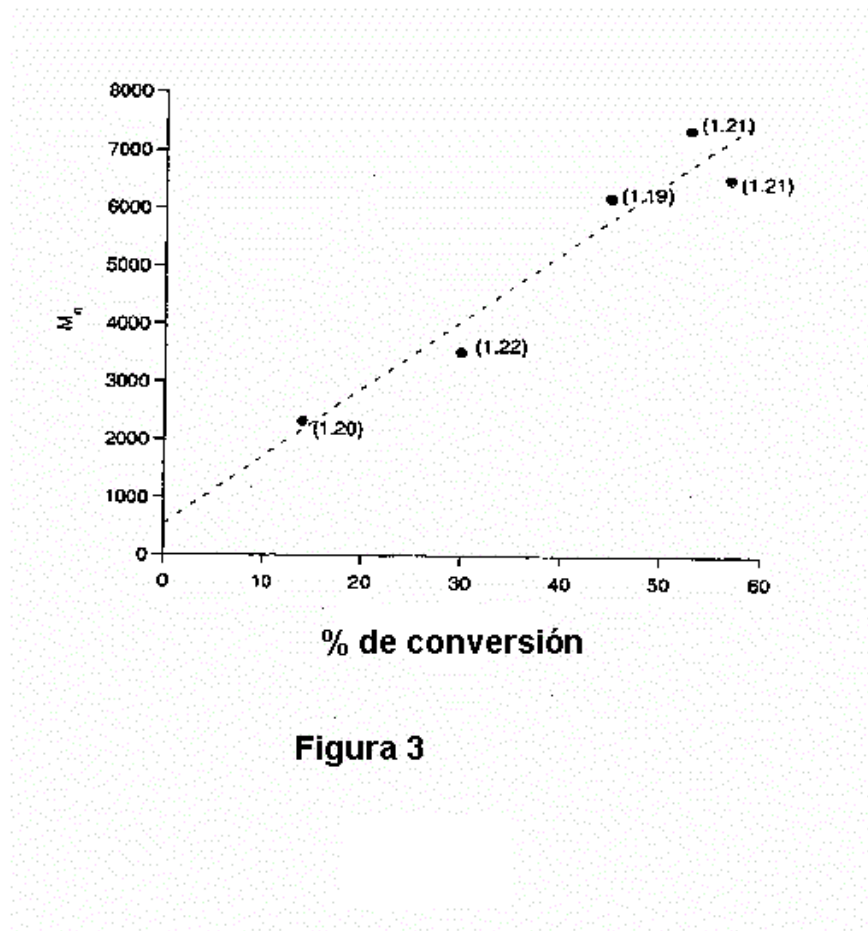


Figura 3

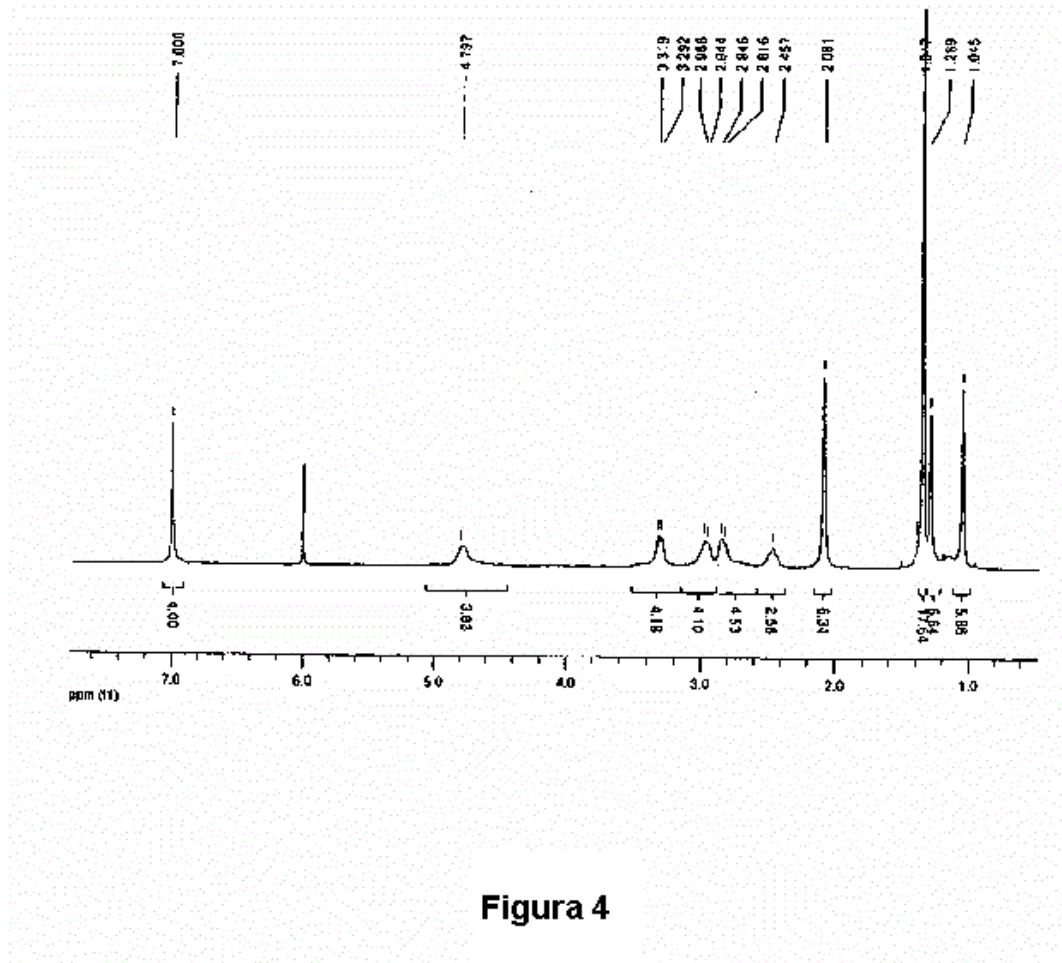


Figura 4

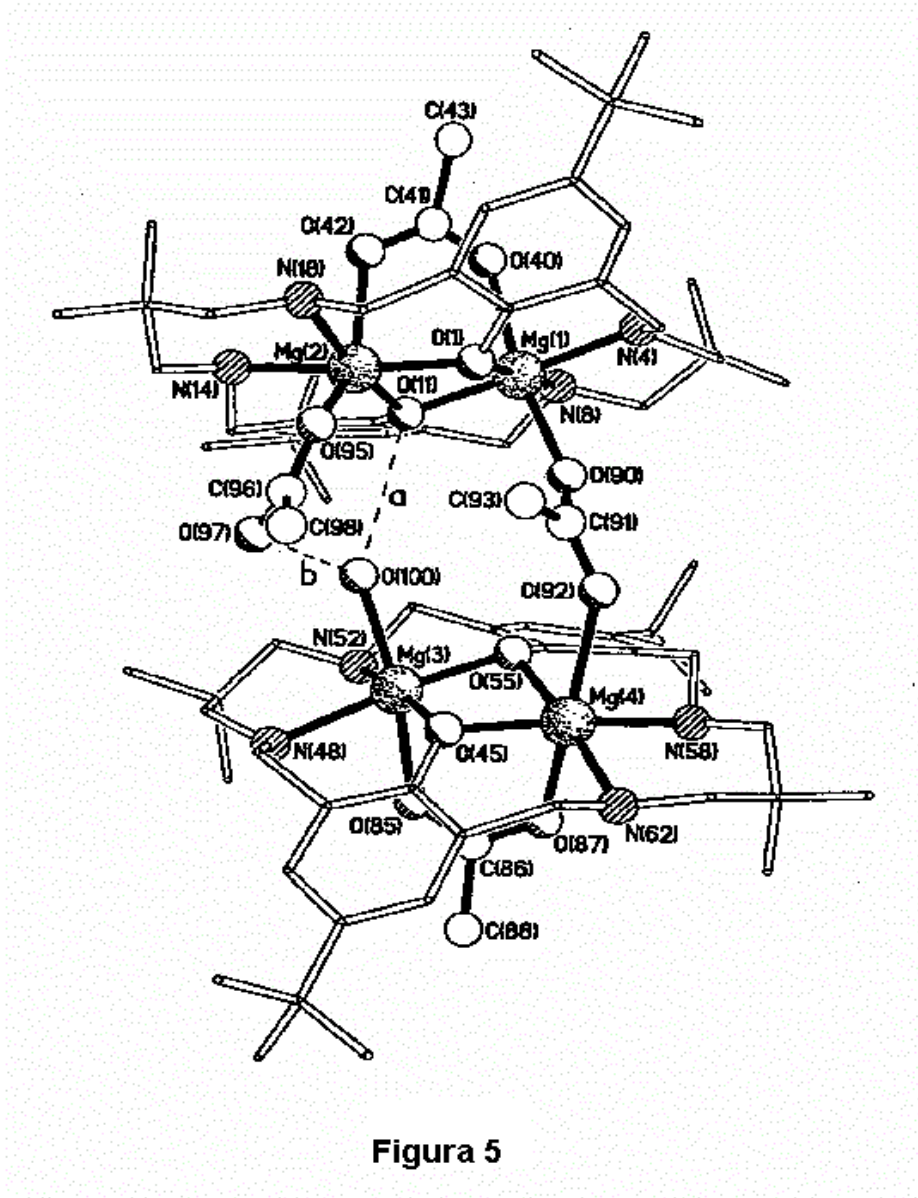


Figura 5