

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 647**

51 Int. Cl.:

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/83 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2012 PCT/EP2012/066939**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13030324**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2012 E 12751538 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2751162**

54 Título: **Sistemas catalíticos basados en complejos de fenolato para polimerización con apertura de anillo inmortal de ésteres y carbonatos cíclicos**

30 Prioridad:

02.09.2011 EP 11290394

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

10.11.2017

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(50.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**POIRIER, VALENTIN;
CARPENTIER, JEAN-FRANÇOIS;
SLAWINSKI, MARTINE;
SARAZIN, YANN y
HELOU, MARION**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 641 647 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

Sistemas catalíticos basados en complejos de fenolato para polimerización con apertura de anillo inmerso de ésteres y carbonatos cíclicos

Campo de la invención

- 5 La presente invención describe nuevos sistemas catalíticos basados en complejos metálicos soportados con fenolato para la polimerización con apertura de anillo inmerso de ésteres cíclicos y carbonatos cíclicos.

Breve descripción de la técnica anterior

- 10 La polimerización con apertura de anillo (PAA) de ésteres cíclicos es la forma más conveniente de generar poliésteres alifáticos biodegradables como se describe en detalles completos, por ejemplo, en artículos de revisión de Urich et al. (K. E. Urich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, Chem. Rev., 1999, 99, 3181-3198), o en Ikada y Tsuji (Y. Ikada, H. Tsuji, Macromol Rapid Commun, 2000, 21, 117-132) o en Langer (R. Langer, Acc. Chem. Res., 2000, 33, 94-101) o en Okada (M. Okada, Prog. Polym. 133).

- 15 Inicialmente se puso énfasis en la (co)polimerización de ϵ -caprolactona (CL) y glicolida (GL) para generar polímeros adecuados para aplicaciones en el campo biomédico como se describe por ejemplo en Vert (M. Vert, Biomacromolecules 2005, 6, 538-546) o en Albertsson y Varma (A.-C. Albertsson, I. K. Varma, Biomacromolecules 2003, 4, 1466-1486) o en Sudesh et al. (K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi Prog. Polym. Sci. 2000, 25, 1503-1555) o en Nair y Laurence (L. S. Nair, C. T. Laurence, Prog. Polym. Sci. 2007, 32, 798).

- 20 Sin embargo, muchos grupos de investigación recientemente han desplazado su atención hacia la polimerización de diésteres cíclicos derivados del ácido láctico y más particularmente a la polimerización de L-láctido (L-LA = S,S-láctido) como se describe por ejemplo en Mecking (Mecking, Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 1078-1085) o en Dechy-Cabaret et al. (O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, Chem. Rev., 2004, 104, 6147-6176). El L-LA es un recurso bio-renovable, que puede obtenerse de la fermentación de plantas que contienen azúcar, por ejemplo, raíces de azúcar, patatas y maíz. Los sistemas catalizadores a base de estaño, basados normalmente en 2-etilhexanoato de estaño (II) (a menudo denominado "octanoato de estaño", en lo sucesivo abreviado Sn(Oct)₂, se usan habitualmente en la industria para la PAA de L-LA, otros estereoisómeros de láctido (por ejemplo, meso-LA y rac-LA, una mezcla 50:50 de L- y D-LA) y otros monómeros cíclicos. La popularidad del Sn(Oct)₂ como catalizador para la PAA de los láctidos se debe en gran medida a su bajo coste, su robustez (al ser poco sensible a las impurezas y capaz de polimerizar el láctido fundido a materiales de alto peso molecular a temperaturas tan altas como 180 °C) y su versatilidad. Por otra parte, estos sistemas catalíticos en general son lentos, bastante mal controlados y pueden presentar problemas en torno al elemento de estaño pesado, como se describe por ejemplo en Drumright et al. (R. E. Drumright, P.R. Gruber, D. E. Henton, Adv. Mater., 2000, 12, 1841-1846) o en Okada (M. Okada, Prog. Polym. Sci., 2002, 27, 87-133).

- 35 Recientemente, se han desarrollado varios iniciadores metálicos bien definidos para la PAA controlada viva de los diversos isómeros de LA, en concreto, rac-, L-, D- y meso-LA, como se describe por ejemplo en O'Keefe et al. (B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 2215-2224), o en Lou et al. (Lou, C. Detrembleur, R. Jérôme, Macromol, Rapid. Commun., 2003, 24, 161-172), o en Nakano et al. (K. Nakano, N. Kosaka, T. Hiyama, K. Nozaki, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2003, 4039-4050), o en Dechy-Cabaret et al. (O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, Chem. Rev., 2004, 104, 6147-6176), o en Wu et al. (Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, Coord. Chem. Rev., 2006, 250, 602-626), o en Amgoune et al. (Amgoune, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, Pure Appl. Chem. 2007, 79, 2013-2030).

Se basan principalmente en:

- 45 – zinc no tóxico (M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 11583-11584; B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Oviatt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 3229-3238; C. K. Williams, L. E. Breyfogle, S. K. Choi, W. Nam, V. G. Young Jr., M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 11350-11359; G. Labourdette, D. J. Lee, B. O. Patrick, M. B. Ezhova, P. Mehrkhodavandi, Organometallics, 2009, 28, 1309-1319; Z. Zheng, G. Zhao, R. Fablet, M. Bouyahyi, C. M. Thomas, T. Roisnel, O. Casagrande Jr., J.-F. Carpentier, New J. Chem., 2008, 32, 2279-2291),
- 50 – aluminio (N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. LeBorgne, Macromol. Chem. Phys., 1996, 197, 2627-2637; T. M. Oviatt, G. W. Coates, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 4072-4073; M. Oviatt, G. W. Coates, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 1316-1326; N. Nomura, R. Ishii, Y. Yamamoto, T. Kondo, Chem. Eur. J., 2007, 13, 4433-4451; H. Zhu, E. Y.-X. Chen, Organometallics, 2007, 26, 5395-5405) o
- metales del grupo 3 y los lantánidos (C.-X. Cai, A. Amgoune, C. W. Lehmann, J.-F. Carpentier, Chem. Commun., 2004, 330-331; A. Amgoune, C. M. Thomas, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Chem. Eur. J., 2006, 12, 169-179; A. Amgoune, C. M. Thomas, S. Ilinca, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 2782-2784).

- 55 Algunos de estos complejos de sitio único también son eficientes para la PAA de la β -butirolactona (BBL), produciendo poli (3-hidroxibutirato)s, una resina termoplástica altamente cristalina de origen natural producida por varias algas y bacterias como su estereoisómero isotáctico, algunos sistemas catalíticos que conducen a los

polímeros sindiotácticos como se describe por Amgoume et al. A. Amgoume, C. M. Thomas, S. Ilinca, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 2782-2784), o por Rieth et al. (L.R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 15239-15248) o por Ajellal et al. (N. Ajellal, D. M. Lyubov, M. A. Sinenkov, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 5440-5448) o por Ajellal et al. (N. Ajellal, M. Bouyahyi, A. Amgoume, C. M. Thomas, A. Bondon, I. Pillin, Y. Grohens, J.-F. Carpentier, *Macromolecules*, 2009, 42, 987-993).

La PAA del carbonato de trimetileno (CTM) también ha comenzado a atraer una atención considerable en los últimos años como se describe en S. Matsumura *Adv. Polym. Sci.* 2005, 194, 95-132, o en Hellaye et al. (M. Le Hellaye, N. Fortin, J. Guilloteau, A. Soum, S. Lecommandoux, S. M. Guillaume, *Biomacromolecules*, 2008, 9, 1924-1933) o en Darensbourg et al. (D.J. Darensbourg, W. Choi, P. Ganguly, C.P. Richers, *Macromolecules*, 2006, 39, 4374-4379) o en Helou et al. (M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 8772-8775) o en la solicitud de patente europea n.º 08290187.7. El CTM puede ser un monómero de recursos biológicos derivado del glicerol, que es un subproducto de la degradación de los triglicéridos. A diferencia del LA, el CTM no se produce por la explotación de recursos utilizados de otra manera en la cadena alimenticia, como se describe por Zhou et al. (C.-H. Zhou, J. N. Beltrami, Y.-X. Fan, G. P. Lu., *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 527-549) o por Behr et al. (A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* 2008, 10, 13-30).

Además de los sistemas catalíticos basados en metales, hay que mencionar los informes de Kamber et al. (N.E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 5813-5840) y Bourissou et al. (D. Bourissou, S. Moebs-Sanchez, B. Martín-Vaca, C. R. Chimie, 2007, 10, 775-794) que han sido pioneros en el desarrollo de organocatalizadores para la PAA controlada de los monómeros heterocíclicos mencionados anteriormente.

Se han logrado avances significativos en la PAA de estos monómeros, especialmente con respecto a la productividad del catalizador. Industrialmente, estos sistemas deben ser capaces de polimerizar varios miles de equivalentes de monómero para producir cientos de cadenas de polímero por centro activo. Una manera de conseguir dicho objetivo de manera fiable en el campo de la PAA es operar la transferencia de cadena durante el curso de una polimerización viva denominada "inmortal", gracias a la adición de un agente de transferencia de cadena, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente europea n.º 08290187.7 o en Asano et al. (S. Asano, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1148-1149) o en Aida et al. (T. Aida, Y. Maekawa, S. Asano, S. Inoue, *Macromolecules*, 1988, 21, 1195-1202) o en Aida e Inoue (T. Aida, S. Inoue, *Acc. Chem. Res.*, 1996, 29, 39-48) o en Martin et al. (E. Martin, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromolecules*, 2000, 33, 1530-1535) o en Amgoume et al. (A. Amgoume, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2007, 28, 693-697). Por ejemplo, la solicitud de patente europea n.º 08290187.7 desveló que el sistema binario (BDI)ZnN(SiMe₃)₂/Bn-OH en el que BDI = (2,6-iPr₂-C₆H₃)N=C(Me)-CH=C)-N(2,6-iPr₂-C₆H₃) y Bn- = C₆H₅CH₂- con gran eficacia para la PAA de CTM, permitiendo la polimerización controlada de hasta 50.000 equivalentes de CTM en presencia de 50 equivalentes de alcohol bencílico. El procedimiento utiliza de 20 a 100 ppm de catalizador metálico, minimizando así los residuos metálicos en los polímeros finales. Sin embargo, aunque este catalizador metálico se basa en zinc, un denominado "bio-metal", el ligando BDI que soporta el centro de metal activo, contiene restos de aminas aromáticas que pueden tener asociados posibles problemas de toxicidad.

Por lo tanto, todavía existe la necesidad de desarrollar sistemas catalizadores más activos y productivos para la PAA de diésteres cíclicos, que idealmente estén basados en metales no tóxicos y que no liberen compuestos tóxicos de los ligandos auxiliares asociados al metal en el catalizador.

Sin embargo, queda mucho espacio para mejorar estos sistemas catalíticos.

Lista de Figuras.

La Figura 1 representa la estructura de estado sólido del complejo metálico Sn(O-2,6-ditBuPh)₂.

La Figura 2 representa la estructura de estado sólido del complejo metálico [LO³]SnN(SiMe₃)₂.

La Figura 3 representa los espectros de RMN ¹H (500 MHz, tolueno-d₈) del complejo metálico [LO³]SnN(SiMe₃)₂ a diversas temperaturas.

La Figura 4 representa la estructura de estado sólido del complejo metálico [Ln³O]SnOSiPh₃.

La Figura 5 representa el espectro de RMN ¹H (500 MHz, tolueno-d₈) del complejo metálico [LO³]SnOSiPh₃.

La Figura 6 representa el porcentaje de conversión, expresado en porcentaje, en función del tiempo, expresado en minutos, para los catalizadores Sn(Oct)₂ y Sn(OAr)₂ y para una relación ([LA]₀/[Sn]₀/[Octanol]₀) de 6000/1/14,8.

La Figura 7 representa la tasa de conversión, expresada en porcentaje, en función del tiempo, expresada en minutos, para los catalizadores Sn(Oct)₂ y Sn(OAr)₂ y para una relación ([LA]₀/[Sn]₀/[Octanol]₀) de 72.000/1/178.

La Figura 8 representa el espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 298 K) de un poli (L-láctido) obtenido con el

sistema catalítico de sistemas binarios $\text{Sn}(\text{O}-2,6\text{-tBu-Ph})_2/\text{i-PrOH}$ usando un $[\text{L-láctido}]/[\text{Sn}]/[\text{i-PrOH}]$ en una relación de 1000:1:20 con una conversión del 87 % (* satélites de ^{13}C).

5 La Figura 9 representa el espectro de masas MALDI-TOF (población principal: Na^+ , población menor K^+) de una muestra de poli (L-láctido) (M_n , SEC = 6300 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) preparada con $[\text{L-láctido}]/\text{Sn}(\text{O}-2,6\text{-tBu-Ph})_2/[\text{i-PrOH}]$ de 1000:1:20 y el 87 % de conversión. Los pesos moleculares observados para los compuestos sobre la matriz y los calculados usando la fórmula $(\text{H})(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4)_n(\text{O-iPr})\cdot\text{Na}^+$, en la que n representa el grado de polimerización difieren en menos de 1 Da.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es preparar nuevos complejos metálicos basados en fenolato.

10 También es un objetivo de la presente invención usar los complejos metálicos en sistemas catalíticos para la PAA inmortal controlada de (di)ésteres cíclicos y carbonatos cíclicos.

Un objetivo adicional de la presente invención es preparar copolímeros de bloques (múltiples) de ésteres y carbonatos.

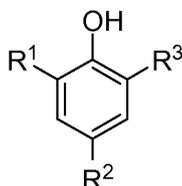
15 Los objetivos anteriores se han llevado a cabo como se describe en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con esto, la presente invención describe un procedimiento para la homopolimerización con apertura de anillo inmortal, o la copolimerización secuencial de bloques con apertura de anillo en dos etapas de carbonatos cíclicos y ésteres cíclicos, con un sistema catalítico que comprende:

- 20 a) complejos metálicos de fórmula $\text{M}(\text{OAr})_n$ en la que M es estaño (II), en la que OAr es un ligando fenolato, y en la que $n = 2$;
- b) un alcohol ROH o una amina primaria RNH_2 en la que R es un grupo hidrocarbilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, que contiene fracciones alifáticas y/o aromáticas, utilizando de 5 a 200 equivalentes de alcohol o amina primaria con respecto al metal M;

25 en el que el ligando fenolato se prepara a partir de un pro-ligando basado en fenol de fórmula

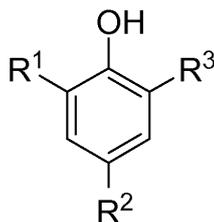


en la que R^1 y R^3 son iguales y son terc-butilo, y R^2 es hidrógeno.

30 La presente invención también describe un procedimiento para la homopolimerización inmortal con apertura de anillo de carbonatos cíclicos y ésteres cíclicos con un sistema catalítico que comprende:

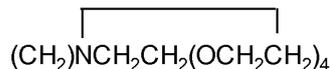
- a) un complejo metálico de fórmula $\text{M}(\text{OAr})_n\text{X}_m$ en la que M es estaño (II), en la que OAr es un ligando fenolato, en la que X se selecciona entre $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, NMe_2 , NET_2 , N-i-Pr_2 y N es al menos 1 y $n + m$ es la valencia del metal M;
- 35 b) un alcohol ROH o una amina primaria RNH_2 en la que R es un grupo hidrocarbilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, que contiene restos alifáticos y/o aromáticos, utilizando de 5 a 200 equivalentes de alcohol o amina primaria con respecto al metal M.

en el que el ligando de fenolato se prepara a partir de pro-ligando de fenol de fórmula:



en la que

R¹ es



Denominado [LO³] o es CH₂N-morfolina denominado [LO²] y R² y R³ son iguales y son terc-butilo.

5 Estos pro-ligandos se pueden preparar siguiendo cualquier procedimiento conocido en la técnica. El presente procedimiento para preparar los pro-ligandos y complejos metálicos es una modificación del procedimiento descrito en Schanmuga et al. (S. Shanmuga Sundara Raj, M. N. Ponnuswamy, G. Shanmugam, M. Kandaswamy, J. Crystallogr, Spectrosc Res.), o en Teipel et al. (S. Teipel, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, Inorg. Chem., 1994, 33, 456-464). Las síntesis completas de ligandos y las síntesis adicionales de complejos metálicos se pueden conseguir en un máximo de 48 horas para dar compuestos analíticamente puros en una escala de varios gramos. Para la comparación, la síntesis de (BDI)ZnN(SiMe₃)₂, que es un iniciador de zinc muy eficiente para la PAA de LA, BBL o CTM, requiere dos semanas completas y condiciones duras.

15 Los pro-ligandos se usan entonces para preparar complejos de metales divalentes de Sn. Los complejos se preparan haciendo reaccionar el pro-ligando con un precursor M(X)₂ en el que X es o bien un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono tal como por ejemplo metilo, etilo, n-butilo, fenilo o un grupo amido tal como por ejemplo N(SiMe₃)₂, NMe₂, NEt₂, N-i-Pr₂, o un grupo alcóxido tal como por ejemplo OEt, OiPr, OtBu, OCH₂Ph, OSiPh₃.

Los presentes ligandos de fenolato son ligandos estabilizadores, que se inactivan por sí mismos, contrariamente a los ligandos de alcóxidos que actúan como iniciadores de la polimerización con apertura de anillos de ésteres o carbonatos cíclicos.

20 Sorprendentemente se ha observado que el complejo metálico basado en dicho ligando es muy activo en la polimerización con apertura de homo- o co-anillo de ésteres cíclicos o carbonatos cíclicos.

En el alcohol o la amina, preferentemente R es un resto alquilo primario o secundario o un grupo bencilo, más preferentemente es isopropilo (iPr) o bencilo (Bn).

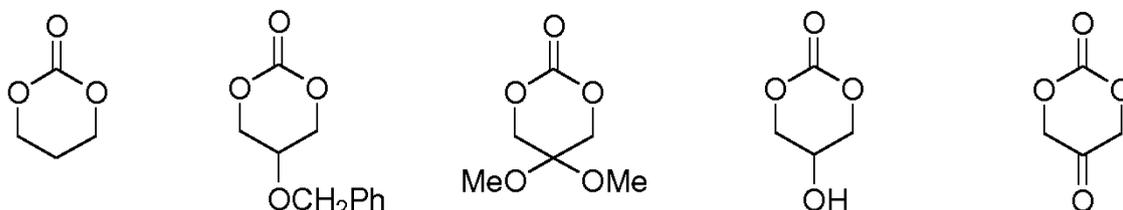
Todos los alcoholes o aminas se pueden usar individualmente o en combinación.

Más preferentemente, el alcohol se selecciona entre iso-propanol, sec-butanol o alcohol bencilo.

25 En presencia de 5 a 200 equivalentes de alcohol o amina con respecto al metal, estos complejos metálicos son precursores catalíticos muy activos y productivos para la PAA incontrolada de láctidos, ésteres cíclicos y carbonatos cíclicos de 5 a 7 miembros. La polimerización puede llevarse a cabo en disolución en un disolvente orgánico o en estado fundido, en ausencia de disolvente, a una temperatura comprendida entre 20 °C y 250 °C, preferentemente entre 50 °C y 180 °C. Normalmente, se puede conseguir la conversión de al menos 50.000 y hasta 30 500.000 equivalentes de monómero, preferentemente de 50.000 a 100.000 equivalentes, en presencia de hasta cientos de equivalentes de alcohol por centro metálico.

Preferentemente, los ésteres cíclicos se seleccionan entre L-láctido (L-LA), rac-láctido (rac-LA), ε-caprolactona o δ-valerolactona.

35 Los carbonatos cíclicos preferidos se seleccionan entre CTM y sus derivados sustituidos. A continuación se muestran ejemplos no limitantes:



TMC

BTMC

TMC(OMe)₂

TMC-OH

OTMC

Los polímeros así preparados normalmente muestran una distribución de peso molecular unimodal que varía de 1,1 a 5,0, más normalmente de 1,1 a 2,5.

40 El peso molecular promedio en número Mn se puede ajustar mediante la relación monómero a alcohol o monómero a amina y oscila entre 1000 y 100.000 g/mol, más normalmente entre 10.000 y 50.000 g/mol. Además, los pesos moleculares experimentales, determinados por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), están en buen

acuerdo con los pesos moleculares calculados a partir de la relación de monómero a alcohol (amina) y de la conversión del monómero.

Otra realización de acuerdo con la presente invención desvela un procedimiento para preparar un copolímero de bloques que comprende bloques de poliéster y bloques de policarbonato en un procedimiento secuencial de dos etapas que comprende las etapas de:

- a) Inyección del complejo metálico, alcohol en exceso y un primer monómero cíclico en el reactor;
- b) Mantenimiento bajo condiciones de la primera polimerización para formar un primer bloque polimérico que termina con un grupo OH;
- c) Inyección de un segundo monómero cíclico en el mismo reactor;
- d) Mantenimiento bajo las condiciones de la segunda polimerización para formar un segundo bloque de polímero unido al primer bloque.

Ejemplos

Se utilizaron SnCl₂ anhidro (Acros, 98 %) y LiNMe₂ (Aldrich, 95 %) según se recibieron. Se preparó Sn(NMe₂)₂ como se ha descrito por ejemplo en Schaeffer y Zuckerman (Schaeffer, CD y Zuckerman, J. J., en J. Am. Chem. Soc., 96, 7160-7162, 1974), o en Foley y Zeldin, P. y Zeldin, M, in Inorg. Chem., 14, 2264-2227, 1975) o en Wang y Roskamp (Wang, W. B. y Roskamp E, J. Am. Chem. Soc., 115, 9417-9420, 1993).

Los espectros de RMN ¹¹⁹Sn se registraron en espectrómetros Bruker AC-300 y AM-400 y se calibraron externamente frente a SnMe₄.

Síntesis de Sn(O-2,6-tBu-Ph)₂.

El complejo Sn(O-2,6-tBu-Ph)₂ (1) se preparó haciendo reaccionar dos equivalentes de 2,6-tBu-fenol con 1 equivalente del precursor amido Sn[N(SiMe₃)₂]₂ en éter dietílico a temperatura ambiente. Se añadieron 0,88 g (2,0 mmol) de Sn[N(SiMe₃)₂]₂ un dedo doblado a una solución de 0,82 g de 2,6-tBu-fenol (4,0 mmol) en 30 ml de éter dietílico a temperatura ambiente. La mezcla resultante se agitó durante 16 h a temperatura ambiente; se observó una rápida formación de un precipitado amarillo. El disolvente se separó por filtración y el polvo resultante se lavó dos veces con 10 ml de pentano, obteniéndose, después de secado al vacío, 0,86 g del complejo homoléptico Sn(O-2,6-tBu-Ph) con un Rendimiento del 87 %.

La espectroscopía de RMN (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn) del polvo amarillo resultante, insoluble en hidrocarburos alifáticos y parcialmente soluble en disolventes aromáticos, confirmó la naturaleza esperada del producto en solución. RMN ¹H (C₆D₆, 400,13 MHz, 25 °C): δ_H 7,37 (4 H, d, ³J_{HH} = 7,8 Hz, arom-H), 6,90 (2 H, t, ³J_{HH} = 7,8 Hz, arom-H), 1,58 (36 H, s a, C(CH₃)₃) ppm, RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆, 75,47 MHz, 25 °C): δ_C 157,9, 139,5, 125,2, 119,1 (aromático), 34,9 (C(CH₃)₃), 30,0 (C(CH₃)₃) ppm, RMN ¹¹⁹Sn{¹H} (C₆D₆, 149,20 MHz, 25 °C): δ_{Sn} -216 ppm,

Su estructura de estado sólido se determinó por cristalografía de difracción de rayos X y se representa en la Figura 1. Se reveló una especie monomérica con un ángulo O-Sn-O estrecho de 88,9°, lo que evidencia la influencia del par solitario de los electrones del centro de estaño. A pesar de la falta de quelación, el complejo demostró ser perfectamente estable en solución (C₆D₆) sin descomposición observada durante varios días.

Síntesis de [LO³]₂Sn (16)

Se añadió una solución de 1,43 g de [LO³]H (3,28 mmol) en 30 ml de pentano a una solución de 0,329 g de Sn[NMe₂]₂ (1,59 mmol) en 30 ml de pentano. La mezcla resultante se agitó durante 3 h a temperatura ambiente; se observó una rápida formación de un precipitado blanco. Después de concentrar la solución, el disolvente se separó por filtración y el sólido resultante se lavó dos veces con 10 ml de pentano, obteniéndose, después de secar bajo vacío, 1,40 g del complejo homoléptico **16** con un Rendimiento del 89 %. Anál. Elem. Encontrado: C 60,6 %, H 8,4 %, N 2,7 %, C₅₀H₈₄N₂O₁₀Sn requiere: C 60,5 %, H 8,5 %, N 2,8 %, RMN ¹H (C₆D₆, 500,13 MHz, 25 °C): δ_H = 7,64 (2 H, d, ⁴J_{HH} = 2,7 Hz, arom-H), 6,94 (2 H, d, ⁴J_{HH} = 2,7 Hz, arom-H), 4,80 (2 H, s a, Ar-CH₂-N), 3,95-3,70 y 3,45-3,25 (38 H, m a, O-CH₂, N-CH₂-CH₂, N-CH₂-Ar), 3,04 (4 H, s a, N-CH₂-CH₂), 1,75 (9 H, s, C(CH₃)₃), 1,46 (9 H, s, C(CH₃)₃) ppm, RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆, 125,76 MHz, 25 °C): δ_C = 159,2, 137,5, 137,2, 127,1, 123,7, 123,0 (aromáticos), 71,0, 70,3, 70,2, 66,4 (O-CH₂), 56,0 (Ar-CH₂-N), 50,2 (N-CH₂-CH₂), 35,2 (C(CH₃)₃), 33,8 (C(CH₃)₃), 31,8 (C(CH₃)₃), 30,2 (C(CH₃)₃) ppm, RMN ¹¹⁹Sn{¹H} (C₆D₆, 149,20 MHz, 25 °C): δ_{Sn} = - 566 ppm.

Síntesis de [LO³]SnNMe₂ (17)

Se añadió una solución de 0,43 g de [LO³]H (0,98 mmol) en 15 ml de pentano a una temperatura de -80 °C durante un periodo de 10 min a una solución de 0,21 g de Sn[NMe₂]₂ (1,01 mmol) en 30 ml de pentano. La mezcla resultante se agitó durante un periodo de tiempo de 2 h y la temperatura se elevó hasta -30 °C; se observó la formación de un precipitado. Los volátiles se eliminaron a continuación al vacío a temperatura ambiente y el sólido resultante se lavó tres veces con 3 ml de pentano, se secó al vacío para dar el complejo **17** contaminado por menos del 5 % de **16** homoléptico (0,28 g, 48 %). RMN ¹H (C₆D₆, 500,13 MHz, 25 °C): δ_H = 7,63 (1 H, d, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz, arom-H), 6,91 (1 H, d, ⁴J_{HH} = 2,5 Hz, arom-H), 4,20-2,50 (22 H, m a, O-CH₂, N-CH₂-CH₂, N-CH₂-Ar), 3,26 (6 H, s, N-CH₃), 1,77 (9 H,

s, $C(CH_3)_3$, 1,44 (9 H, s, $C(CH_3)_3$) ppm, RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 125,76 MHz, 25 °C): $\delta_C = 159,3, 139,1, 137,5, 125,9, 124,0, 122,6$ (aromáticos), 71,4, 69,9, 65,8 (*O-CH₂*, *N-CH₂-CH₂*), 57,3 (*Ar-CH₂-N*), 40,9 (*N-CH₃*), 35,2 ($C(CH_3)_3$), 33,9 ($C(CH_3)_3$), 31,9 ($C(CH_3)_3$), 30,2 ($C(CH_3)_3$) ppm, RMN $^{119}Sn\{^1H\}$ (C_6D_6 , 149,20 MHz, 25 °C): $\delta_{Sn} = -147$ ppm.

Síntesis de $[LO^3]SnN(SiMe_3)_2$ (18)

- 5 Se añadió una solución de 2,77 g de $[LO^3]H$ (6,32 mmol) en 30 ml de éter dietílico a una temperatura de -80 °C durante un periodo de tiempo de 60 minutos a una solución de 2,92 g de $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ (6,64 mmol) en 50 ml de éter dietílico. Viró de una solución naranja intenso a una solución de color amarillo pálido. La mezcla resultante se agitó durante un periodo de tiempo de 90 minutos, dejando que la temperatura se calentara hasta -40 °C y los volátiles se eliminaron al vacío. El polvo resultante se lavó tres veces con 10 ml de pentano frío a una temperatura de -20 °C y se secó al vacío para dar 4,1 g de 18 en forma de un polvo blanco con un Rendimiento del 91 %. Se obtuvieron cristales individuales adecuados para la difracción de rayos X por recristalización a partir de una solución de pentano frío. La estructura de estado sólido del complejo 18 se representa en la Figura 2 y la RMN 1H se representa en la Figura 3. RMN 1H (C_6D_6 , 500,13 MHz, 25 °C): $\delta_H = 7,63$ (1 H, d, $^4 J_{HH} = 2,6$ Hz, arom-*H*), 7,00 (1 H, d, $^4 J_{HH} = 2,6$ Hz, arom-*H*), 4,18 (1 H, s a, *Ar-CH₂-N*), 3,88, 3,79, 3,64, 3,64 (4 H, s a, *N-CH₂-CH₂*), 3,47-3,17 (15 H, m a, *O-CH₂*, *N-CH₂-CH₂*, *Ar-CH₂-N*), 2,88 (2 H, s a, *N-CH₂-CH₂*), 1,70 (9 H, s, $C(CH_3)_3$), 1,39 (9 H, s, $C(CH_3)_3$), 0,50 (18 H, s, $N(Si(CH_3)_3)_2$) ppm, RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 125,76 MHz, 25 °C): $\delta_C = 158,4, 140,33, 139,13, 126,6, 124,5, 124,3$ (aromáticos), 71,0, 70,2 (*O-CH₂*), 65,5, 65,2 (*N-CH₂-CH₂*), 57,2 (*Ar-CH₂-N*), 53,1, 51,8 (*N-CH₂-CH₂*), 34,9 ($C(CH_3)_3$), 33,9 ($C(CH_3)_3$), 31,7 ($C(CH_3)_3$), 30,3 ($C(CH_3)_3$), 6,5 ($N(Si(CH_3)_3)_2$) ppm, RMN $^{29}Si\{^1H\}$ (C_7D_8 , 79,49 MHz, 25 °C): $\delta_{Si} = -0,49$ ppm, RMN $^{119}Sn\{^1H\}$ (C_6D_6 , 149,20 MHz, 25 °C): $\delta_{Sn} = -55$ ppm.

20 Síntesis de $[LO^3]SnOSiPh_3$ (21)

- Se añadió una solución de 0,63 g de $[LO^3]H$ (1,44 mmol) en 10 ml de éter dietílico a una temperatura de -50 °C durante un periodo de tiempo de 20 minutos a una solución de 0,64 g de $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ (1,46 mmol) en éter dietílico (20 ml). La mezcla resultante se agitó durante 20 minutos más a una temperatura de -50 °C antes de añadir gota a gota una solución de 0,41 g de $HOSiPh_3$ (1,39 mmol) en 10 ml de éter dietílico. La solución resultante se agitó durante otros 20 min a una temperatura de -30 °C y los volátiles se eliminaron a continuación al vacío. El sólido resultante se lavó tres veces con 10 ml de pentano y se secó al vacío, proporcionando 1,0 g de 21 como un polvo blanco con un Rendimiento del 88 %. Se obtuvieron cristales individuales adecuados para la difracción de rayos X por recristalización a partir de una solución de pentano. La estructura de estado sólido del complejo 21 se representa en la Figura 4 y su RMN 1H está representada en la Figura 5. Anál. Elem. Encontrado: C 62,3, H 6,8, N 1,6 %, $C_{43}H_{57}NO_6SiSn$ requiere: C 62,2, H 6,9, N 1,7 %, RMN 1H (C_6D_6 , 500,13 MHz, 25 °C): $\delta_H = 8,06$ (6 H, m, arom-*H*), 7,66 (1 H, d, $^4 J_{HH} = 2,6$ Hz, arom-*H*), 7,24 (6 H, m, arom-*H*), 7,29 (3 H, m, arom-*H*), 6,80 (1 H, d, $^4 J_{HH} = 2,6$ Hz, arom-*H*), 4,63 (1 H, m, *Ar-CH₂-N*), 3,91 (1 H, m a, *N-CH₂-CH₂*), 3,64 (1 H, m a, *N-CH₂-CH₂*), 3,57 (1 H, m a, *N-CH₂-CH₂*), 3,27, 3,20, 3,14-2,92 (14 H, m a, *O-CH₂*, *N-CH₂-CH₂*), 2,82 (2 H, m a, *Ar-CH₂-N*, *N-CH₂-CH₂*), 2,43, 2,09 (2 H, s a, *N-CH₂-CH₂*), 1,81 (9 H, s, $C(CH_3)_3$), 1,44 (9 H, s, $C(CH_3)_3$) ppm, RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 125,76 MHz, 25 °C): $\delta_C = 158,9, 140,7, 138,5, 137,0, 135,6, 128,7, 128,0$ (superpuesto con C_6D_6), 128,5, 124,1, 122,0 (aromáticos), 70,8, 70,6, 69,5, 69,0 (*O-CH₂*), 66,2, 64,5 (*N-CH₂-CH₂*), 58,9 (*Ar-CH₂-N*), 53,8, 48,6 (*N-CH₂-CH₂*), 35,2 ($C(CH_3)_3$), 33,9 ($C(CH_3)_3$), 31,9 ($C(CH_3)_3$), 30,1 ($C(CH_3)_3$) ppm, RMN $^{29}Si\{^1H\}$ (C_6D_6 , 79,49 MHz, 25 °C): $\delta_{Si} = -22,2$ ppm, RMN $^{119}Sn\{^1H\}$ (C_6D_6 , 149,20 MHz, 25 °C): $\delta_{Sn} = -459$ ppm.

Síntesis de $[LO^2]SnN(SiMe_3)_2$ (23)

- 40 Se añadió una solución de 0,25 g de $[LO^2]H$ (0,81 mmol) en 20 ml de éter dietílico a una temperatura de -45 °C durante un periodo de tiempo de 15 minutos a una solución de 0,37 g de $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ (0,84 mmol) en 20 ml de éter dietílico. La mezcla resultante se agitó durante un periodo de tiempo de 15 minutos a una temperatura de -45 °C y los volátiles se eliminaron a continuación al vacío. El sólido pegajoso se separó con seis volúmenes de 5 ml de pentano, pero no se pudo lograr la eliminación completa de la amina. Se puede obtener una pequeña cantidad de 30 g de 23 completamente puro por precipitación durante semanas de una solución concentrada en pentano a una temperatura de -50 °C. RMN 1H (C_6D_6 , 400,13 MHz, 25 °C): $\delta_H = 7,68$ (1 H, d, $^4 J_{HH} = 2,6$ Hz, arom-*H*), 6,80 (1 H, d, $^4 J_{HH} = 2,6$ Hz, arom-*H*), 4,3-1,8 (10 H, m a, *Ar-CH₂-N-CH₂-CH₂-O*), 1,68 (9 H, s, $C(CH_3)_3$), 1,41 (9 H, s, $C(CH_3)_3$), 0,45 (18 H, s, $N(Si(CH_3)_3)_2$) ppm, RMN $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 100,62 MHz, 25 °C): $\delta_C = 157,8, 139,8, 138,8, 125,6, 124,1, 122,3$ (aromáticos), 64,0 (*O-CH₂*), 60,1 (*Ar-CH₂-N*), 52,4 (*N-CH₂-CH₂*), 34,3 ($C(CH_3)_3$), 33,4 ($C(CH_3)_3$), 31,1 ($C(CH_3)_3$), 29,7 ($C(CH_3)_3$), 5,8 ($N(Si(CH_3)_3)_2$) ppm, RMN $^{29}Si\{^1H\}$ (C_7D_8 , 79,49 MHz, 25 °C): $\delta_{Si} = 0,14$ ppm, RMN $^{119}Sn\{^1H\}$ (C_7D_8 , 149,20 MHz, 25 °C): $\delta_{Sn} = -42$ ppm.

Resultados de la polimerización

La polimerización con apertura del anillo de L-láctido se llevó a cabo en tolueno con $[L-LA]_0$ 2,0 M o 4,0 M como se indica en la Tabla 1.

- 55 Se usaron varios pre-catalizadores metálicos con un exceso de *i*PrOH como se indica en la Tabla 1. La cantidad de monómero, la temperatura de polimerización y el tiempo y los resultados de polimerización se indican también en la Tabla 1.

TABLA 1

Complejo	La/Sn/alcohol	T °C	[L-LA] mol/L	Tiempo min	Rendimiento %	Mn _{calc} g/mol	Mn _{SEC} g/mol	Mw/Mn
17	1000/1/10	60	2	90	82	11800	10600	1,09
17	1000/1/10	60	2	180	89	12800	11400	1,11
18	500/1/10	60	2	150	91	6600	7700	1,17
18	1000/1/10	60	2	180	87	12500	11900	1,11
18	1000/1/5	60	2	180	87	25100	28800	1,29
18	1000/1/20	60	2	180	91	6600	7600	1,15
23	1000/1/10	60	2	180	83	11900	1300	1,11
16	1000/1/10	60	2	180	88	12700	14000	1,17
21	500/1/10	60	2	300	0	-	-	-
<u>Sn(O-2,6- tBu-Ph)₂</u>	1000/1/10	60	2	180	90	13000	15000	1,14
<u>Sn(O-2,6- tBu-Ph)₂</u>	1000/1/5	60	2	180	92	26500	28400	1,23
<u>Sn(O-2,6- tBu-Ph)₂</u>	1000/1/20	60	2	180	87	6300	7700	1,11
Sn(Oct) ₂	1000/1/10	60	2	180	0	-	-	-
Sn(Oct) ₂	1000/1/10	60	2	1440	72	10300	11600	1,07
<u>Sn(O-2,6- tBu-Ph)₂</u>	5000/1/25	110	4	120	95	27600	32900	1,85 ^a
Sn(Oct) ₂	5000/1/25	110	4	120	75	21500	23700	1,11 ^a
<u>Sn(O-2,6- tBu-Ph)₂</u>	5000/1/25	110	4	120	56	16100	15700	1,12 ^b
a: fabricado con monómero ultra puro b: fabricado con monómero técnico (húmedo)								

El índice de polidispersidad está representado por la relación Mw/Mn del peso molecular promedio en peso Mw sobre el peso molecular promedio en número Mn.

5 El peso molecular promedio en número se mide mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) frente a los patrones de poliestireno y se corrige por un factor de 0,58. Se calcula a partir de la fórmula $Mn = [L\text{-láctido}]_0 / [iPrOH]_0 \times \text{conversión de monómero} \times M_{L\text{-láctido}} + M_{iPrOH}$, en la que $M_{L\text{-láctido}} = 144 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $M_{iPrOH} = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

10 Se prepararon ejemplos adicionales con L-LA no purificado y purificado dos veces, usando los sistemas catalizadores Sn(Oct)₂/octanol o Sn(O-2,6-tBu-Ph)₂/octanol. Las condiciones de copolimerización y los resultados para el L-LA no purificado se resumen en la Tabla 2. Las condiciones de copolimerización y los resultados para el L-LA purificado dos veces se resumen en la Tabla 3.

TABLA 2

Complejo	La/Sn/octanol	T °C	Tiempo en min	Rendimiento %	Mn _{calc} g/mol	Mn _{SEC} g/mol	M _w /M _n
Sn(Oct) ₂	6000/1/14,8	185	5	25	-	-	-
Sn(Oct) ₂	6000/1/14,8	185	15	79	-	-	-
Sn(Oct) ₂	6000/1/14,8	185	30	92	53.838	41.260	1,60
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	6000/1/14,8	185	5	47,5	-	-	-
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	6000/1/14,8	185	15	89,6	-	-	-
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	6000/1/14,8	185	30	92,9	54.364	45.850	1,43
Sn(Oct) ₂	72.000/1/178	185	60	42,4	-	-	-
Sn(Oct) ₂	72.000/1/178	185	180	85,6	-	-	-
Sn(Oct) ₂	72.000/1/178	185	300	89,6	52.319	40.812	1,62
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	72.000/1/178	185	60	42,9	-	-	-
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	72.000/1/178	185	180	84,8	-	-	-
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	72.000/1/178	185	300	91	53.135	42.150	1,41

TABLA 3

Complejo	La/Sn/octanol	T °C	Tiempo en min	Rendimiento %	Mn _{calc} g/mol	Mn _{SEC} g/mol	M _w /M _n
Sn(Oct) ₂	6000/1/14,8	185	1	0	-	-	-
Sn(Oct) ₂	6000/1/14,8	185	5	79	-	-	-
Sn(Oct) ₂	6000/1/14,8	185	15	91,4	-	-	-
Sn(Oct) ₂	6000/1/14,8	185	30	92,1	53.896	49.321	1,65
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	6000/1/14,8	185	1	84,7	-	-	-
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	6000/1/14,8	185	5	88	-	-	-
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	6000/1/14,8	185	15	91,9	-	-	-
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	6000/1/14,8	185	30	93	54.421	56.326	1,46
Sn(Oct) ₂	72.000/1/178	185	5	0	-	-	-
Sn(Oct) ₂	72.000/1/178	185	10	62,2	-	-	-
Sn(Oct) ₂	72.000/1/178	185	20	88,2	51.504	44.231	1,61
<u>Sn(O-2,6-ⁱBu-Ph)₂</u>	72.000/1/178	185	5	51,7	-	-	-

(continuación)

Complejo	La/Sn/octanol	T °C	Tiempo en min	Rendimiento %	Mn _{calc} g/mol	Mn _{SEC} g/mol	M _w /M _n
$\text{Sn}(\text{O}-2,6\text{-}^t\text{Bu-Ph})_2$	72.000/1/178	185	10	66,9	-	-	-
$\text{Sn}(\text{O}-2,6\text{-}^t\text{Bu-Ph})_2$	72.000/1/178	185	20	92,3	53.892	49.985	1,43

La tasa de conversión, expresada en porcentaje, en función del tiempo, expresada en minutos, se representa en la Figura 6 para los dos catalizadores $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ y $\text{Sn}(\text{OAr})_2$ y para una relación ($[\text{LA}]_0/[\text{Sn}]_0/[\text{Octanol}]_0$) de 6000/1/14,8. En la Figura 7 se representa para los mismos dos catalizadores y una relación ($[\text{LA}]_0/[\text{Sn}]_0/[\text{Octanol}]_0$) de 72.000/1/178.

La polimerización con apertura de anillo de L-LA purificado dos veces también se ha llevado a cabo con el sistema catalizador $\text{Zn}(\text{LO}^3)_2/\text{octanol}$.

Síntesis de $\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$

A una solución de 0,92 g de $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (2,39 mmol) en 40 ml de tolueno se le añadió a temperatura ambiente una solución de 2,20 g de $[\text{LO}^3]\text{H}$ (5,02 mmol) en 50 ml de tolueno. La mezcla resultante se agitó a una temperatura de 40 °C durante un periodo de tiempo de 3 h y los volátiles se eliminaron al vacío. Se añadió pentano al aceite resultante hasta que precipitó un sólido blanco. El sólido se aisló por filtración y se lavó 3 veces con 10 ml de pentano para proporcionar 2,20 g de $\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$ con un Rendimiento del 98 %, en forma de un polvo incoloro que se secó al vacío.

Encontrado: C 64,2, H 8,8, N 2,9 %, $\text{C}_{50}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Zn}$ requiere: C 64,0, H 9,0, N 3,0 %
 RMN ^1H (C_6D_6 , 500,13 MHz, 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 7,57$ (2 H, d, $^4 J_{\text{HH}} = 2,6$ Hz, arom-H), 6,94 (2 H, d, $^4 J_{\text{HH}} = 2,6$ Hz, arom-H), 4,3-3,0 (44 H, m a, macrocíclico-H), 1,69 (18 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,45 (18 H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.
 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100,03 MHz, 25 °C): $\delta_{\text{C}} = 163,9, 137,9, 134,8, 125,9, 124,0, 119,8$ (aromáticos), 71,1, 70,8, 70,5 (a), 67,0, 65,4, 61,2, 54,3, 49,8, 35,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31,9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Las condiciones de polimerización y los resultados se muestran en la tabla 4.

TABLA 4

Complejo	La/Sn/octanol	T °C	Tiempo en min	Rendimiento %	Mn _{calc} g/mol	Mn _{SEC} g/mol	M _w /M _n
$\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$	6000/1/14,8	185	10	0	-	-	-
$\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$	6000/1/14,8	185	20	9	-	-	-
$\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$	6000/1/14,8	185	30	20	-	-	-
$\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$	6000/1/14,8	150	10	0	-	-	-
$\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$	6000/1/14,8	150	20	0	-	-	-
$\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$	6000/1/14,8	150	30	0	-	-	-
$\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$	6000/1/14,8	110	10	21,2	-	-	-
$\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$	6000/1/14,8	110	20	46,4	-	-	-
$\text{Zn}(\text{LO}^3)_2$	6000/1/14,8	110	30	76,4	45.118	42.250	1,63

Se observó una solución amarilla y conversiones muy pobres a temperaturas de 150 °C y 185 °C. Parece que una temperatura de 110 °C es la más adecuada para llevar a cabo la PAA eficiente y controlada de L-La.

El procedimiento de PAA inmortal controlado se observó utilizando los sistemas catalíticos basados en estos $\text{Sn}(\text{OAr})_2/\text{iPrOH}$, ya que se podía ver claramente que los pesos moleculares se determinaron mediante la relación monómero/alcohol. Los índices de polidispersidad correspondientes también fueron muy estrechos.

La espectroscopía de RMN (Figura 8) y el análisis MALDI-ToF-MS (Figura 9) de los polímeros resultantes confirmaron su estructura esperada, especialmente la naturaleza de sus extremos de cadena, incluso si las reacciones cuantitativas de transesterificación parecían ocurrir como se detecta mediante el incremento entre dos

señales consecutivas del espectro de masas MALDI-ToF que se midió como 72 Da en lugar de 144 Da. Estos resultados obtenidos con los complejos del tipo $\text{Sn}(\text{O}-2,6\text{-tBu-Ph})_2$ son particularmente adecuados para aplicaciones industriales ya que son muy robustos, baratos y tan eficaces como complejos heterolépticos más complejos tales como $[\text{LO}^3]\text{SnNMe}_2$ o $[\text{LO}^3]\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$. Sorprendentemente se ha observado que eran más eficientes que el $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ utilizado actualmente.

Debe añadirse que los presentes precursores de catalizadores, Sn-bis(fenolatos o $[\text{LO}^3]\text{SnNMe}_2$ o $[\text{LO}^3]\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$, basados en ligandos de fenolato, son mejores precursores de catalizadores que $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, lo que significa que para una cantidad equivalente de precursor Sn la reacción de polimerización es más rápida que con el precursor $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Como resultado, se necesita menos precursor que con los sistemas de la técnica anterior, dejando así menos metal residual en el polímero final.

Se transformaron completamente grandes cargas de monómero de aproximadamente 5000 equivalentes, con una temperatura de polimerización de 110 °C. Debe observarse que un tiempo de reacción sobrestimado generalmente da como resultado una distribución de pesos moleculares mayor de lo usual. Un estudio comparativo con el $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ arquetípico confirmó la superioridad de $\text{Sn}(\text{O}-2,6\text{-tBu-Ph})_2$ con respecto a las actividades catalíticas a 60 °C a todas las cargas de monómeros y temperaturas de polimerización.

Copolimerización de bloques secuencial de carbonato de trimetileno y láctido.

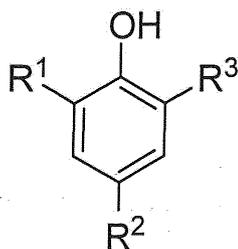
Se llevó a cabo la polimerización por apertura del anillo de carbonato de trimetileno (1000 equiv. frente a Sn) con el sistema $\text{Sn}(\text{O}-2,6\text{-tBu-Ph})_2/\text{BnOH}$ (1:10) en solución de tolueno con $[\text{CTM}]_0 = 2,0$ M, a una temperatura de 60 °C durante 3 h. Después de este periodo de tiempo, se toma una muestra de una alícuota de la mezcla de reacción y se analizó por RMN ^1H y SEC. Esto reveló un 96 % de conversión de CTM y la producción de un polímero BnO-PTMC-OH con $M_n = 9800$ g/mol y $M_w/M_n = 1,25$. A continuación, se introdujo L-Láctido (1000 equiv. frente a Sn) en el recipiente de reacción, bajo atmósfera controlada, y la mezcla de reacción se calentó a 60 °C durante un periodo adicional de 3 horas. La mezcla se analizó por RMN ^1H y SEC. Esto reveló una conversión de L-LA del 90 % y la producción de un copolímero de bloques BnO-PTMC-b-PLLA-OH con $M_n = 22.800$ g/mol y $M_w/M_n = 1,30$. El copolímero de bloques se aisló por precipitación después de añadir metanol a la mezcla de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de homopolimerización con apertura de anillo inmortal, o la copolimerización secuencial de bloques con apertura de anillo inmortal en dos etapas de carbonatos cíclicos y ésteres cíclicos, con un sistema catalítico que comprende:

- 5 a) un complejo metálico de fórmula $M(OAr)_n$ en la que M es estaño (II), en la que OAr es un ligando fenolato, y en la que $n = 2$;
 b) un alcohol ROH o una amina primaria RNH_2 en las que R es un grupo hidrocarbilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, que contiene restos alifáticos y/o aromáticos, utilizando de 5 a 200 equivalentes de alcohol o amina primaria con respecto al metal M;

10 en el que el ligando fenolato se prepara a partir de un pro-ligando basado en fenol de fórmula



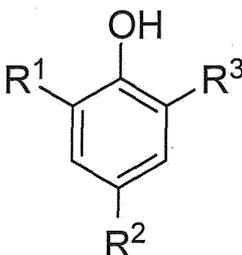
en la que

R^1 y R^3 son iguales y son terc-butilo, y R^2 es hidrógeno.

15 2. Un procedimiento para la homopolimerización inmortal con apertura de anillo de carbonatos cíclicos y ésteres cíclicos con un sistema catalítico que comprende:

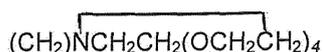
- a) un complejo metálico de fórmula $M(OAr)_nX_m$ en la que M es estaño (II), en la que OAr es un ligando fenolato, en el que X se selecciona entre $N(SiMe_3)_2$, NMe_2 , NEt_2 , $N-i-Pr_2$ y en la que n es al menos 1 y $n + m$ es la valencia del metal M;
 20 b) un alcohol ROH o una amina primaria RNH_2 en las que R es un grupo hidrocarbilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, que contiene restos alifáticos y/o aromáticos, utilizando de 5 a 200 equivalentes de alcohol o amina primaria con respecto al metal M;

en el que el ligando fenolato se prepara a partir de un pro-ligando basado en fenol de fórmula



en la que

25 R^1 es



denominado $\{LO^3\}$ o es CH_2N -morfolina denominado $\{LO^2\}$ y R^2 y R^3 son iguales y son terc-butilo.

3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R, en el alcohol ROH o la amina primaria RNH_2 , es un resto alquilo primario o secundario o un grupo bencilo.

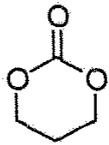
30 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que R es iPr o un grupo bencilo o $(CH_2)_7CH_3$.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar de monómero/metal oscila entre 500 y 500.000.

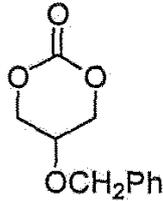
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la relación molar de monómero/metal oscila entre 1000 y 100.000.

7. Un procedimiento secuencial en dos etapas de preparación de un copolímero de bloques que comprende bloques de poliéster y bloques de policarbonato que comprende las etapas de:

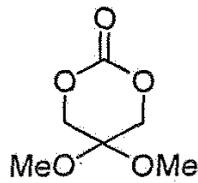
- a) Inyección del complejo metálico de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, más de un equivalente de alcohol con respecto al metal M, y un primer monómero cíclico en el reactor;
 - 5 b) Mantenimiento bajo las condiciones de la primera polimerización para formar un primer bloque polimérico que termina con un grupo OH;
 - c) Inyección de un segundo monómero cíclico en el mismo reactor;
 - d) Mantenimiento bajo las condiciones de la segunda polimerización para formar un segundo bloque polimérico unido al primer bloque.
- 10 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el monómero de éster cíclico se selecciona entre L-láctido (L-LA), rac-láctido (rac-LA), ϵ -caprolactona o δ -valerolactona y el carbonato cíclico se selecciona entre CTM y sus derivados sustituidos.



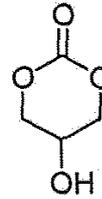
TMC



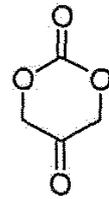
BTMC



TMC(OMe)₂



TMC-OH



OTMC

FIGURA 1

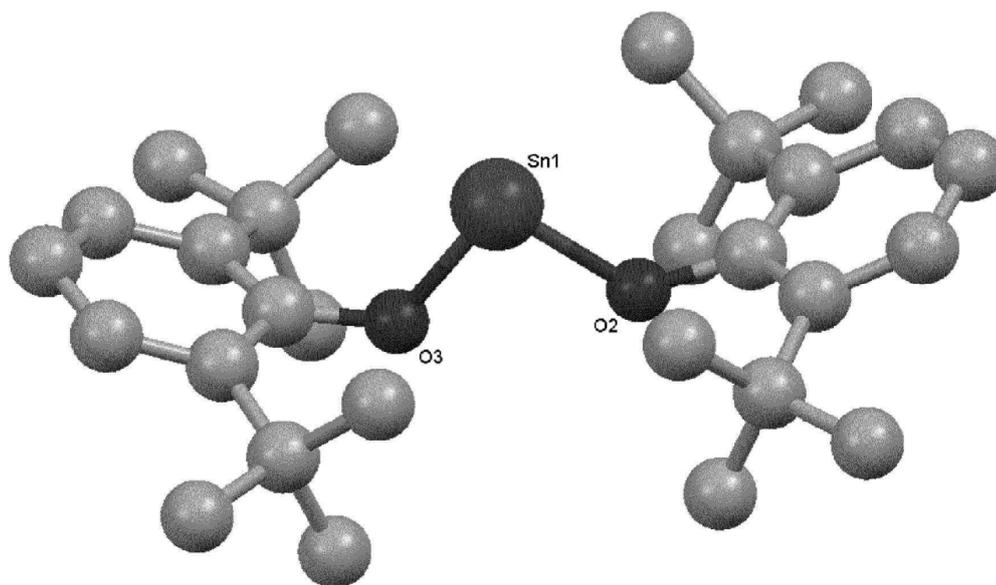


FIGURA 2

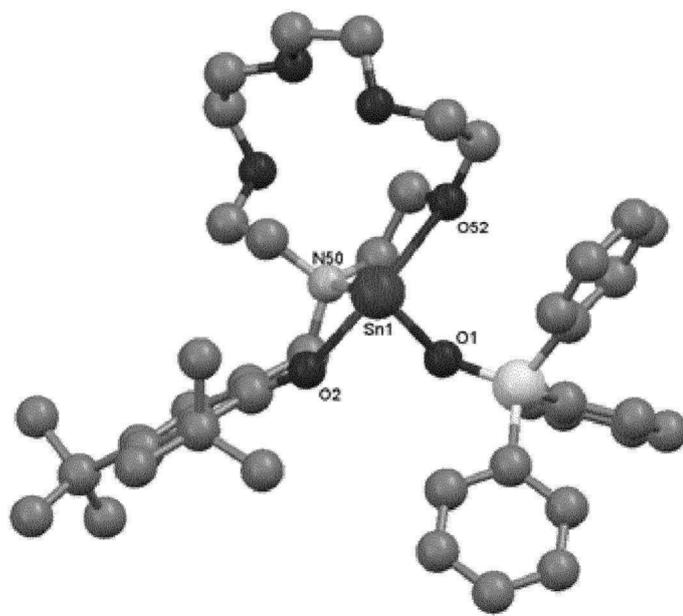


FIGURA 3

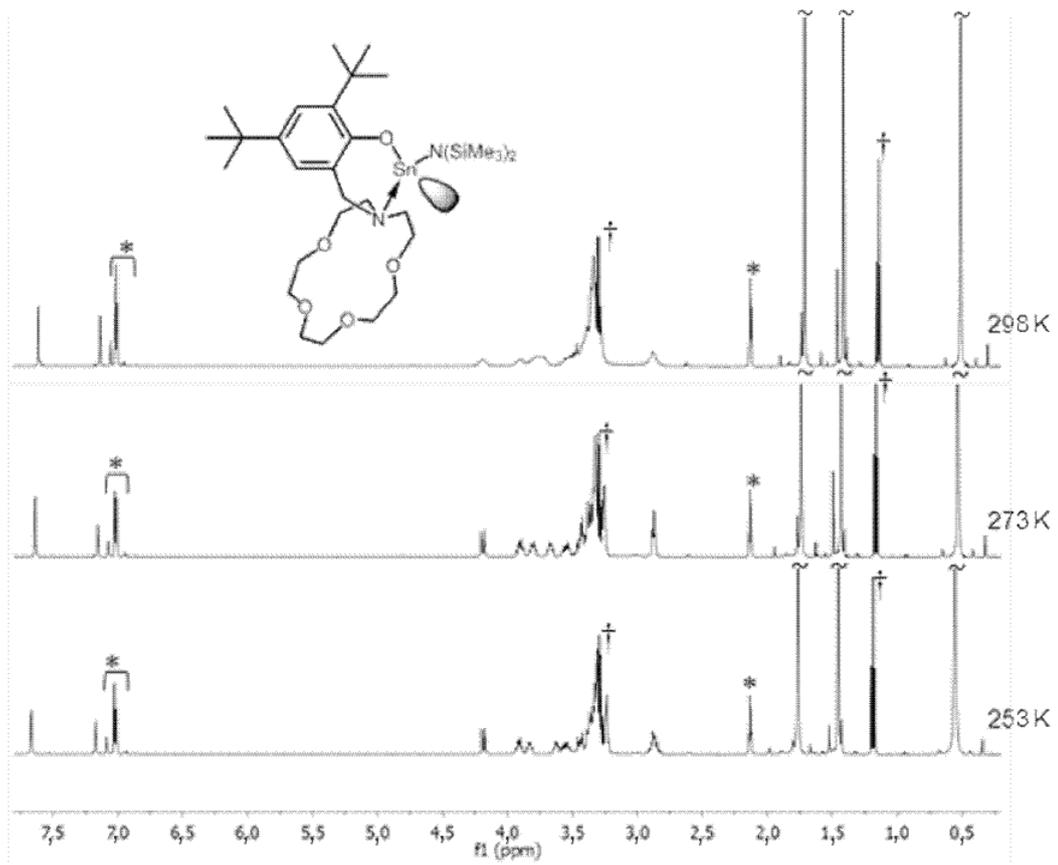


FIGURA 4

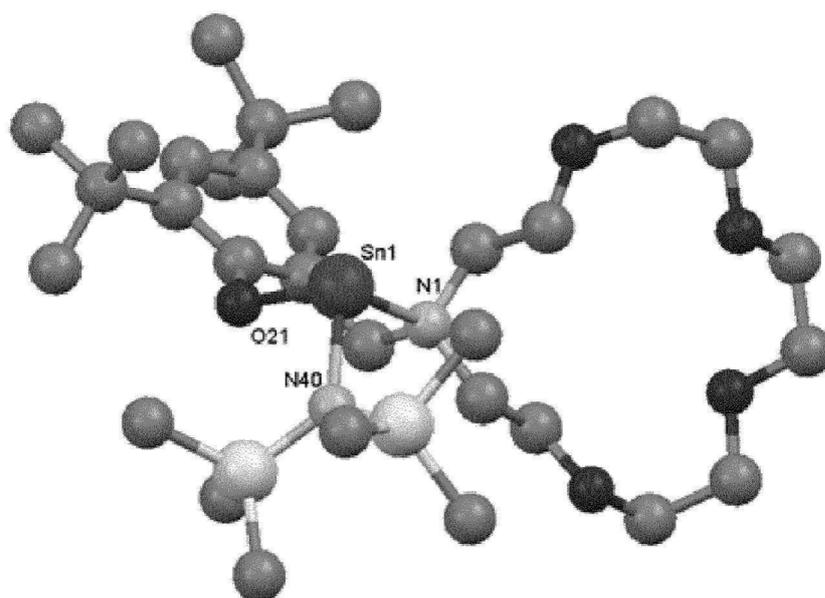


FIGURA 5

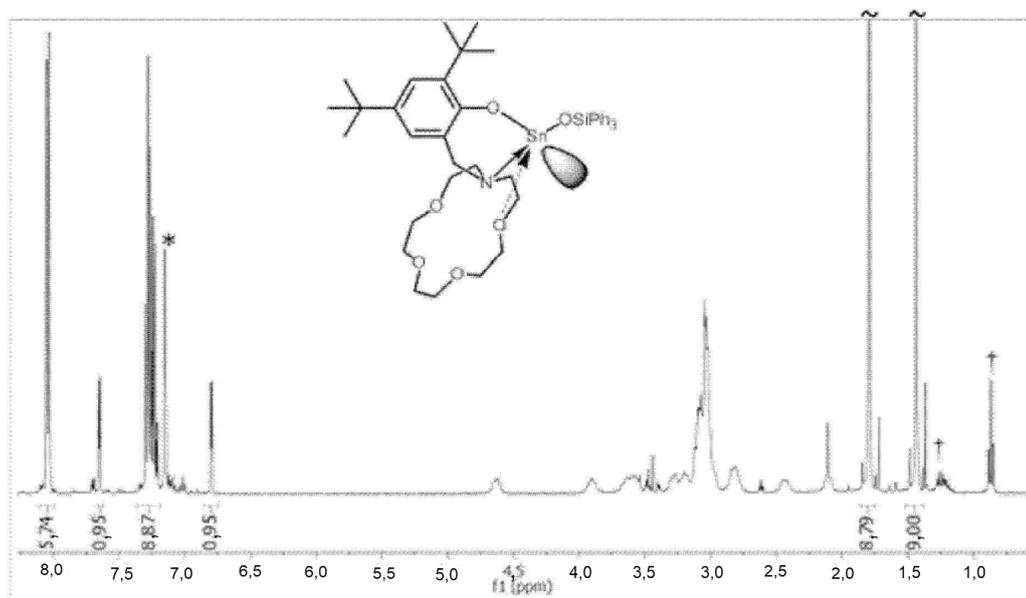


FIGURA 6

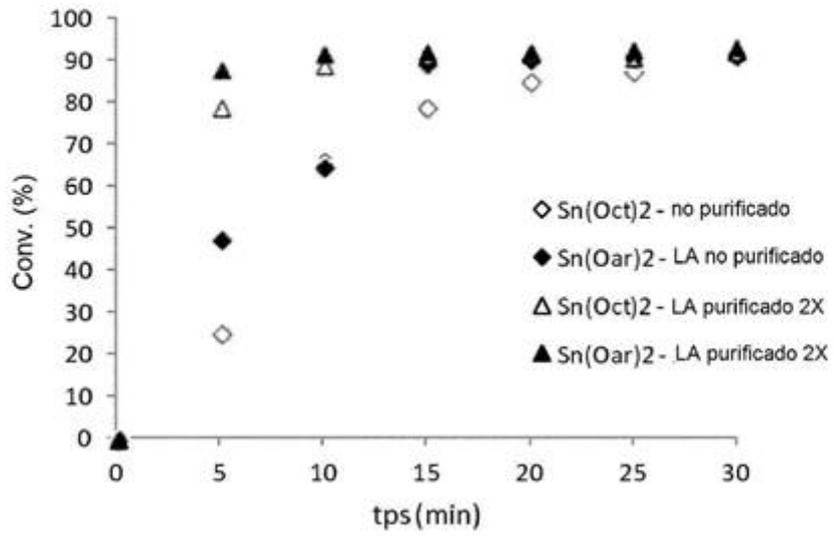


FIGURA 7

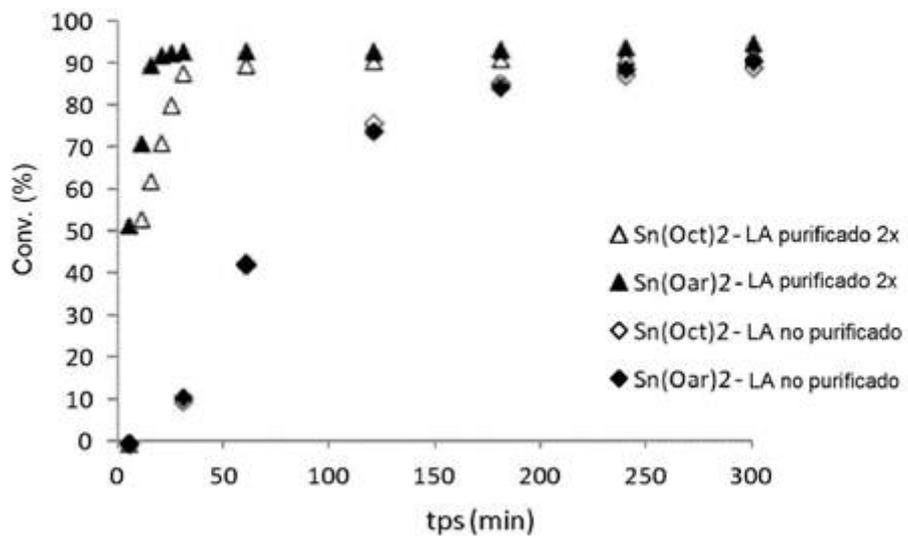


FIGURA 8

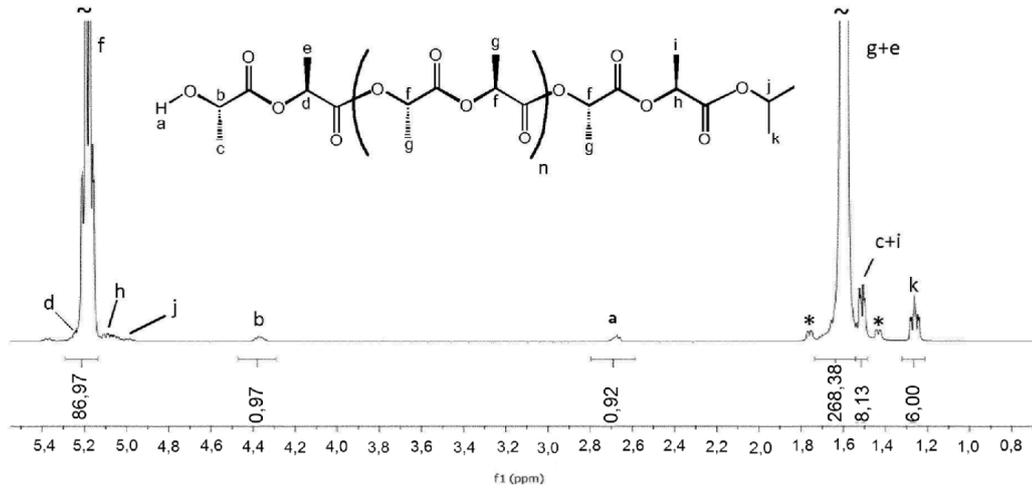


FIGURA 9

