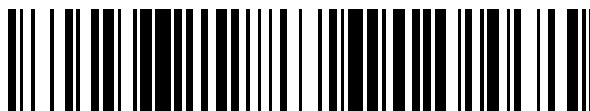


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 681**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2015 PCT/EP2015/052496**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15118100**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015 E 15702799 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3102327**

54 Título: **Catalizador**

30 Prioridad:
07.02.2014 GB 201402109

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2019

73 Titular/es:
**IMPERIAL INNOVATIONS LTD (100.0%)
52 Princes Gate Exhibition Road
London SW7 2PG, GB**

72 Inventor/es:
**WILLIAMS, CHARLOTTE;
SAINI, PRABHJOT;
ROMAIN, CHARLES y
GARDEN, JENNIFER**

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 703 681 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

Catalizador

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de los catalizadores de polimerización, y en particular a los catalizadores heterometálicos y mezclas de los mismos, y a los sistemas que comprenden dichos catalizadores para polimerizar dióxido de carbono y un epóxido, una lactida y/o lactona, o un epóxido y un anhídrido.

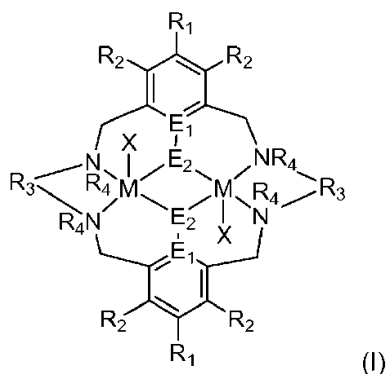
10

Antecedentes

Las preocupaciones medioambientales y económicas asociadas con el agotamiento de los recursos petroleros han provocado un interés creciente en la conversión química del dióxido de carbono (CO₂), a fin de permitir su uso como fuente de carbono renovable. El CO₂ es, a pesar de su baja reactividad, un material de carbono altamente atractivo, ya que es económico, prácticamente no tóxico, está disponible en abundancia y no es peligroso. Por lo tanto, el CO₂ podría ser un sustituto prometedor para sustancias como el monóxido de carbono o el fosgeno en muchos procesos. Una de las aplicaciones en desarrollo del CO₂ es la copolimerización con epóxidos para producir policarbonatos alifáticos, un campo iniciado por Inoue et al. Hace más de 40 años (Inoue, S. et al, J. Polym. Sci., Parte B: Polym. Lett. 1969, 7, pp287).

20

En el documento WO2009/130470 se describió la copolimerización de un epóxido con CO₂ utilizando un catalizador de una clase representada por la fórmula (I):



25

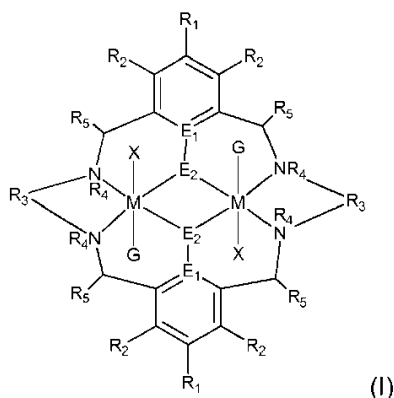
Entre los epóxidos empleados en la copolimerización, el óxido de ciclohexeno (CHO) recibió un interés especial, ya que el producto, poli(carbonato de ciclohexeno) (PCHC) muestra una alta temperatura de transición vítrea y una resistencia razonable a la tracción. El óxido de propileno también ha recibido interés ya que produce un polímero (carbonato de polipropileno, conocido como PPC) con propiedades elastoméricas que son útiles en aplicaciones de películas. Kember et al. (Angew. Chem., Int. Ed., 2009, 48, pp931 e Inorg. Chem., 2009, 48, pp9535) informaron de un complejo de acetato de dizinc estable al aire, coordinado por un ligando macrocíclico, que encaja dentro de la fórmula (I) anterior, que muestra una alta actividad catalítica, incluso a la presión ambiente de CO₂. El catalizador exhibe una excelente selectividad de copolimerización, que provee altas proporciones de unidades de repetición de carbonato y bajos rendimientos de subproducto de carbonato de ciclohexeno cíclico (CHC). El complejo de acetato de dizinc es un ejemplo raro de un catalizador que es capaz de una alta actividad a la presión ambiente (1 bar) de CO₂, produciendo PCHC de peso molecular moderado, con un índice de polidispersidad estrecho (PDI) y alcanzando cifras de rendimiento notablemente altas (TON).

30

El documento WO2013/034750 describe la copolimerización de un epóxido con CO₂ en presencia de un agente de transferencia de cadena utilizando un catalizador de una clase representada por la fórmula (I):

35

40



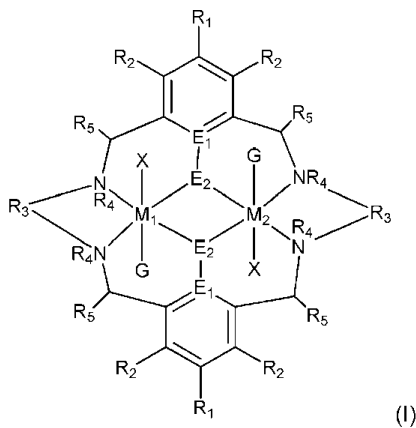
Se probaron diversos compuestos de acuerdo con la fórmula (I) anterior para determinar su capacidad para catalizar la reacción entre diferentes epóxidos y dióxido de carbono. En cada uno de estos catalizadores ensayados, ambas apariciones de M fueron las mismas (referidas a continuación como catalizadores homometálicos). Mientras que el documento WO2013/034750 contempla que podrían usarse catalizadores que comprenden dos metales diferentes (denominados en lo sucesivo catalizadores heterometálicos), tales catalizadores no fueron probados.

Los inventores han encontrado ahora sorprendentemente que los catalizadores heterometálicos también son activos como catalizadores, y tienen una actividad que es comparable o mejor que cualquiera de los catalizadores homometálicos correspondientes solos o una mezcla 50:50 de los mismos. Por ejemplo, los inventores han encontrado que un catalizador que contiene un centro metálico de zinc y un centro de magnesio tiene sorprendentemente mejor actividad que los catalizadores de dizinc o dimagnesio correspondientes, o una mezcla 50:50 del correspondiente catalizador de dizinc y dimagnesio. Los catalizadores y sistemas heterometálicos de la invención que comprenden dicho catalizador también retienen inesperadamente su selectividad y grado de control sobre el polímero producido.

Por lo tanto, la presente invención representa una selección novedosa e inventiva sobre las divulgaciones de la técnica anterior.

Resumen de la invención

En el primer aspecto de la invención, se proporciona un catalizador de fórmula (I):



en donde:

M₁ es Zn y M₂ es Mg;

R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo sililo, un grupo silil éter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfonilo, un grupo sulfinato o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituido;

R₃ se selecciona independientemente entre alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileno opcionalmente sustituidos, en donde alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno y heteroalquinileno, puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico;

R₄ se selecciona independientemente de H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

5 R⁵ es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

E₁ es C, E₂ es O;

10 X se selecciona independientemente de OC(O)R^x, OSO₂R^x, OSOR^x, OSO(R^x)₂, S(O)R^x, OR^x, fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

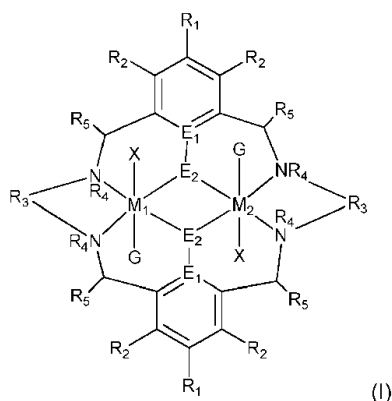
15 R_x es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos; y

G está ausente o se selecciona independientemente de un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis.

20 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un sistema catalizador que comprende un catalizador de acuerdo con el primer aspecto y, opcionalmente, un segundo catalizador y/o un cocatalizador.

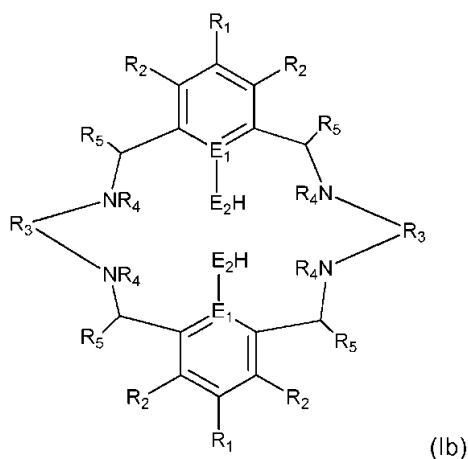
25 En un tercer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la reacción de (i) dióxido de carbono con un epóxido, (ii) un anhídrido y un epóxido, o (iii) una lactida y/o una lactona en la presencia de un catalizador de acuerdo con el primer aspecto o un sistema catalizador de acuerdo con el segundo aspecto, opcionalmente en presencia de un agente de transferencia de cadena.

El cuarto aspecto de la invención proporciona un método para la síntesis de un catalizador de fórmula (I)



30 comprendiendo el método

a) Hacer reaccionar un ligando de fórmula (Ib):



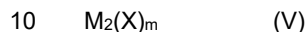
35 con un compuesto de fórmula (IV):



n corresponde al estado de oxidación de M_1 ;

- 5 RM_1 se selecciona independientemente de hidrógeno, y un alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, arilo, heteroarilo, amino, alcoxi, ariloxi, alquiltio o alquilarilo opcionalmente sustituidos; y

b) Hacer reaccionar el producto de la etapa a) con un compuesto de fórmula (V):



en donde m corresponde al estado de oxidación de M_2 ;

c) añadir opcionalmente un compuesto que comprende G;

15 en donde

M_1 y M_2 son diferentes y se seleccionan independientemente de Mg, Zn, Fe, Co, Al y Cr;

- 20 R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo sililo, un grupo silil éter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfonilo, un grupo sulfinato o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituido;

- 25 R_3 se selecciona independientemente entre alquilenilo, alquenilenilo, alquinilenilo, heteroalquilenilo, heteroalquenilenilo, heteroalquinilenilo, arileno, heteroarileno o cicloalquilenilo opcionalmente sustituidos, en donde alquilenilo, alquenilenilo, alquinilenilo, heteroalquilenilo, heteroalquenilenilo y heteroalquinilenilo, pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico;

- 30 R_4 se selecciona independientemente de H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

R_5 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

- 35 E_1 es C, E_2 es O, S o NH o E_1 es N y E_2 es O;

X se selecciona independientemente de $OC(O)R^x$, OSO_2R^x , $OSOR^x$, $OSO(R^x)_2$, $S(O)R^x$, OR^x , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico opcionalmente sustituido heteroalicíclico, arilo o heteroarilo;

- 40 R_x es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos; y

- 45 G está ausente o se selecciona independientemente de un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis.

Breve descripción de las figuras

- 50 Se describen a continuación realizaciones de la invención a modo de ejemplo y con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

Figura 1: Espectro de masas MALDIToF para el producto del Ejemplo 1a, Sistema Catalizador 1, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

- 55 Figura 2: Espectro de masas ESI para el producto del Ejemplo 1b, Sistema Catalizador 2, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

- 60 Figura 3: Espectro de masas ESI para el producto del Ejemplo 1c, $[L^4ZnMg(OAc)_2]$, cristalizado en el Sistema Catalizador 2, con las estructuras para los iones moleculares ilustradas.

Figura 4: Espectro de masas ESI para el producto del Ejemplo 1d, Sistema Catalizador 3, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

- 65 Figura 5: Espectro de masas ESI para el producto del Ejemplo 1e, Sistema Catalizador 4, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

Figura 6: Espectro de masas ESI para el producto del Ejemplo 1f, Sistema Catalizador 5, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

5 Figura 7: Espectro de masas ESI para el producto del Ejemplo 1g, Sistema Catalizador 6, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

Figura 8: Espectro de masas MALDIToF para el producto del Ejemplo 1h, Sistema Catalizador 7, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

10 Figura 9: Comparación del espectro de ^1H RMN del Sistema Catalizador 7 (arriba) y el producto del Ejemplo 1i, $[\text{L}^1\text{MgZnBr}_2]$ (abajo) que indica las diferencias en la pureza.

Figura 10: Espectro de masas MALDIToF para el producto del Ejemplo 1j, Sistema Catalizador 8, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

15 Figura 11: Espectro de masas MALDIToF para el producto del Ejemplo 1k, Sistema Catalizador 9, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

20 Figura 12: Espectro de masas MALDIToF para el producto del Ejemplo 1l, Sistema Catalizador 10, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

Figura 13: Espectro de masas MALDIToF para el producto del Ejemplo 1m, Sistema Catalizador 11, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

25 Figura 14: Espectro de masas MALDIToF para el producto del Ejemplo 1n, Sistema Catalizador 12, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

Figura 15: Espectro de masas MALDIToF para el producto del Ejemplo 1o, Sistema Catalizador 13, con las estructuras para los iones moleculares ilustrados.

30 Figura 16: Espectro de ^1H RMN de la mezcla de reacción de copolimerización de CHO/CO₂ en bruto utilizada para calcular TON y TOF del Sistema Catalizador 1. El espectro confirma la ausencia de señales debidas a carbonato cíclico (4 ppm) o enlaces éter (3.4 ppm) como subproductos.

35 Figura 17: Espectro MALDIToF del poli(carbonato de ciclohexeno) producido usando el Sistema Catalizador 1.

Figura 18: Espectro MALDIToF del poli(carbonato de ciclohexeno) producido usando el Sistema Catalizador 1, con 16 equivalentes de agua.

40 Definiciones

Para los fines de la presente invención, un grupo alifático es una unidad estructural hidrocarburo que puede ser de cadena lineal o ramificada y puede estar completamente saturada, o contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromática. El término "insaturado" significa una unidad estructural que tiene uno o más enlaces dobles y/o triples. El término "alifático" pretende por lo tanto abarcar grupos alquilo, alqueno y alquino, y combinaciones de los mismos. Un grupo alifático es preferiblemente un grupo alifático C₁₋₂₀, es decir, un grupo alifático con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono. Preferiblemente, un grupo alifático es un alifático C₁₋₁₅, más preferiblemente un alifático C₁₋₁₂, más preferiblemente un alifático C₁₋₁₀, incluso más preferiblemente un alifático C₁₋₈, tal como un grupo alifático C₁₋₆.

50 Un grupo alquilo es preferiblemente un "grupo alquilo C₁₋₂₀", que es un grupo alquilo que es una cadena lineal o ramificada con 1 a 20 carbonos. Por lo tanto, el grupo alquilo tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono. Preferiblemente, un grupo alquilo es un alquilo C₁₋₁₅, preferiblemente un alquilo C₁₋₁₂, más preferiblemente un alquilo C₁₋₁₀, incluso más preferiblemente un alquilo C₁₋₈, aún más preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₆. Específicamente, los ejemplos de "grupo alquilo C₁₋₂₀" incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo iso-propilo, grupo n-butilo, grupo iso-butilo, grupo sec-butilo, grupo tert-butilo, grupo n-pentilo, grupo n-hexilo, grupo n-heptilo, grupo n-octilo, grupo n-nonilo, grupo n-decilo, grupo n-undecilo, grupo n-dodecilo, grupo n-tridecilo, grupo n-tetradecilo, n- grupo pentadecilo, grupo n-hexadecilo, grupo n-heptadecilo, grupo n-octadecilo, grupo n-nonadecilo, grupo n-eicosilo, 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.

65 Los grupos alqueno y alquino son preferiblemente "alqueno C₂₋₂₀" y "alquino C₂₋₂₀", más preferiblemente "alqueno C₂₋₁₅" y "alquino C₂₋₁₅", incluso más preferiblemente "alqueno C₂₋₁₂" y "alquino C₂₋₁₂", aún más preferiblemente

- propoxi, grupo n-butoxi, grupo iso-butoxi, grupo sec-butoxi, grupo tert-butoxi, grupo n-pentiloxi, grupo iso-pentiloxi, grupo sec-pentiloxi, grupo n-hexiloxi, grupo iso-hexiloxi, grupo n-hexiloxi, grupo n-heptiloxi, grupo n-octiloxi, grupo n-noniloxi, grupo n-deciloxi, grupo n-undeciloxi, grupo n-dodeciloxi, grupo n-trideciloxi, grupo n-tetradeciloxi, grupo n-pentadeciloxi, grupo n-hexadeciloxi, grupo n-heptadeciloxi, grupo n-octadeciloxi, grupo n-nonadeciloxi, grupo n-eicosiloxi, grupo 1,1 dimetilpropoxi, grupo 1,2-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.
- 5
- 10 Un grupo ariloxi es preferiblemente un "grupo ariloxi C₅₋₂₀", más preferiblemente un "grupo ariloxi C₆₋₁₂", aún más preferiblemente un "grupo ariloxi C₆₋₁₀" y es un grupo oxi que está unido a los grupos arilo C₅₋₂₀, arilo C₆₋₁₂ o arilo C₆₋₁₀ respectivamente.
- 15 Un grupo alquiltio es preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₂₀", más preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₁₅", más preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₁₂", más preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₁₀", incluso más preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₈", aún más preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₆" y es un grupo tio (-S-) que está unido al alquilo C₁₋₂₀ previamente definido, alquilo C₁₋₁₅, alquilo C₁₋₁₂, alquilo C₁₋₁₀, alquilo C₁₋₈ o grupo alquilo C₁₋₆ respectivamente.
- 20 Un grupo ariltio es preferiblemente un "grupo ariltio C₅₋₂₀", más preferiblemente un "grupo ariltio C₆₋₁₂", incluso más preferiblemente un "grupo ariltio C₆₋₁₀" y es un grupo tio (-S-) que está unido al arilo C₅₋₂₀ previamente definido, arilo C₆₋₁₂ o arilo C₆₋₁₀ respectivamente.
- 25 Un grupo alquilarilo es preferiblemente un "grupo arilo C₆₋₁₂ arilo C₁₋₂₀", más preferiblemente un "grupo arilo C₆₋₁₂ arilo C₁₋₁₆", incluso más preferiblemente un "arilo C₆₋₁₂ grupo alquilo C₁₋₆" y es un grupo arilo como se definió anteriormente unido en cualquier posición a un grupo alquilo como se definió anteriormente. El punto de unión del grupo alquilarilo a una molécula puede ser a través de la porción alquilo y, por lo tanto, preferiblemente, el grupo alquilarilo es -CH₂-Ph o -CH₂CH₂-Ph. Un grupo alquilarilo también puede denominarse "aralquilo".
- 30 Un grupo sililo es preferiblemente un grupo -Si(R_s)₃, en donde cada R_s puede ser independientemente un grupo hidrógeno, alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, cada R_s es independientemente hidrógeno, o un alifático no sustituido, alicíclico o arilo. Preferiblemente, cada R_s se selecciona independientemente de hidrógeno o un grupo alquilo seleccionado de metilo, etilo o propilo.
- 35 Un grupo éter de sililo es preferiblemente un grupo OSi(R₆)₃ en donde cada R₆ puede ser independientemente hidrógeno o un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, cada R₆ puede ser independientemente un hidrógeno o alifático no sustituido, alicíclico o arilo. Preferiblemente, cada R₆ es hidrógeno o un grupo alquilo seleccionado de metilo, etilo o propilo.
- 40 Un grupo nitrilo (también denominado grupo ciano) es un grupo CN.
- 45 Un grupo imina es un grupo -CRNR, preferiblemente un grupo -CHNR₇ en donde R₇ es un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R₇ es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₇ es un grupo alquilo seleccionado de metilo, etilo o propilo.
- 50 Un grupo acetiluro contiene un triple enlace -C=C-R_g, preferiblemente en donde R_g puede ser un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. Para los fines de la invención, cuando R_g es alquilo, el triple enlace puede estar presente en cualquier posición a lo largo de la cadena de alquilo. En ciertas realizaciones, R_g es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R_g es metilo, etilo, propilo o fenilo.
- 55 Un grupo amino es preferiblemente -NH₂, -NHR₁₀ o -N(R₁₀)₂ en donde R₁₀ puede ser un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, un grupo sililo, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. Se apreciará que cuando el grupo amino es N(R₁₀)₂, cada grupo R₁₀ puede ser igual o diferente. En ciertas realizaciones, cada R₁₀ es independientemente un alifático no sustituido, alicíclico, sililo o arilo. Preferiblemente, R₁₀ es metilo, etilo, propilo, SiMe₃ o fenilo.
- 60 Un grupo amido es preferiblemente -NR₁₁C(O)- o -C(O)-NR₁₁- en donde R₁₁ puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R₁₁ es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₁₁ es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo. El grupo amido puede estar terminado por hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo.
- 65

Un grupo éster es preferiblemente $-OC(O)R_{12}$ o $-C(O)OR_{12}$ en donde R_{12} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{12} es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R_{12} es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo. El grupo éster se puede terminar con hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo.

Un sulfóxido es preferiblemente $-S(O)R_{13}$ y un grupo sulfonilo es preferiblemente $-OS(O)_2R_{13}$ en donde R_{13} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{13} es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R_{13} es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

Un grupo carboxilato es preferiblemente $-OC(O)R_{14}$, en donde R_{14} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{14} es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R_{14} es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo (por ejemplo, n-butilo, isobutilo o tert-butilo), fenilo, pentafluorofenilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, trifluorometilo o adamantilo.

Una acetamida es preferiblemente $MeC(O)N(R_{15})_2$ en donde R_{15} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{15} es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R_{15} es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

Un grupo fosfinato es preferiblemente un grupo $-OP(O)(R_{16})_2$ o $-P(O)(OR_{16})$ en donde cada R_{16} se selecciona independientemente de hidrógeno, o un alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo grupo como se define anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{16} es alifático, alicíclico o arilo, que están opcionalmente sustituidos con alifático, alicíclico, arilo o alcoxi C_{1-6} . Preferiblemente, R_{16} es arilo opcionalmente sustituido o alquilo C_{1-20} , más preferiblemente fenilo opcionalmente sustituido con alcoxi C_{1-6} (preferiblemente metoxi) o alquilo C_{1-20} no sustituido (tal como hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, estearilo).

Un grupo sulfinato es preferiblemente $-OSOR_{17}$ en donde R_{17} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, haloalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{17} es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R_{17} es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

Un grupo carbonato es preferiblemente $OC(O)OR_{18}$, en donde R_{18} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{18} es opcionalmente sustituido alifático, alicíclico o arilo. Preferiblemente, R_{18} es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo (por ejemplo, n-butilo, isobutilo o tert-butilo), fenilo, pentafluorofenilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, trifluorometilo, ciclohexilo, bencilo o adamantilo.

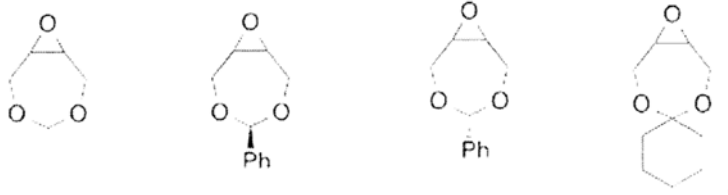
Se apreciará que cuando cualquiera de los grupos anteriores esté presente en una base G de Lewis, uno o más grupos R adicionales pueden estar presentes, según corresponda, para completar la valencia. Por ejemplo, en el contexto de un grupo amino, puede estar presente un grupo R adicional para dar $RNHR_{10}$, en donde R es hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido como se definió anteriormente. Preferiblemente, R es hidrógeno o alifático, alicíclico o arilo.

Cualquiera de los alifáticos, heteroalifáticos, alicíclicos, heteroalícíclicos, arilo, heteroarilo, haloalquilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alquilarilo, sililo, silil éter, éster, sulfóxido, sulfonilo, carboxilato, carbonato, imina, acetiluro, amino, fosfinato, los grupos sulfonato o amido siempre que se mencionen en las definiciones anteriores, pueden estar opcionalmente sustituidos con halógeno, hidroxilo, nitro, carboxilato, carbonato, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, heteroariloxi, alquilarilo, amino, amido, imina, nitrilo, sililo, silil éter, éster, sulfóxido, sulfonilo, acetiluro, fosfinato, sulfonato o alifáticos, heteroalifáticos, alicíclicos, heteroalícíclicos, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos (por ejemplo, sustituidos opcionalmente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, amino, imina, nitrilo, sililo, sulfóxido, sulfonilo, fosfinato, sulfonato o acetiluro).

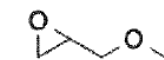
Se apreciará que, aunque en la fórmula (I), los grupos X y G se ilustran asociados a un solo centro metálico M_1 o M_2 , uno o más grupos X y/o G pueden formar un puente entre el M_1 y centros metálicos M_2 .

Para los fines de la presente invención, el sustrato de epóxido no está limitado. El término epóxido, por lo tanto, se refiere a cualquier compuesto que comprende una unidad estructural de epóxido. Ejemplos preferidos de epóxidos para los fines de la presente invención incluyen óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, óxido de propileno, óxidos de ciclohexeno sustituidos (tales como óxido de limoneno, $C_{10}H_{16}O$ o 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, $C_{11}H_{22}O$), óxidos de alquileo (tales como óxido de etileno y óxidos de etileno sustituidos) u oxiranos no sustituidos o sustituidos (como epoclorhidrina, 1,2-epoxibutano, glicidil éteres), 2-(2-metoxietoxi)metiloxirano (MEMO), 2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)metil oxirano (ME2MO), 2-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)metiloxirano (ME3MO), 1,2-epoxibutano, glicidil éteres), óxido de vinil-ciclohexeno, 3-fenilo-1,2-epoxipropano, 1,2- y 2,3-epoxibutano, óxido de isobutileno,

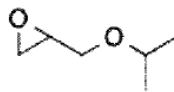
óxido de ciclopenteno, 2,3-epoxi-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, óxido de indeno y 3,5-dioxaepóxicos funcionalizados .
Ejemplos de 3,5-dioxaepóxicos funcionalizados incluyen:



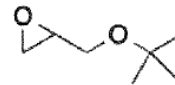
5 La unidad estructural epóxido puede ser un glicidil éter o glicidil carbonato. Ejemplos de glicidil éteres y glicidil carbonatos incluyen:



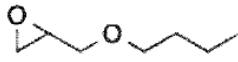
glicidil metil éter



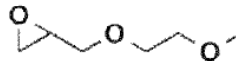
isopropil glicidil éter



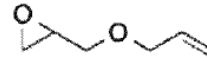
tert-butil glicidil éter



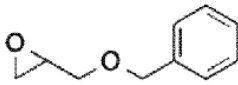
butil glicidil éter



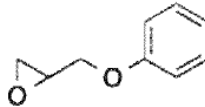
metoxietil glicidil éter



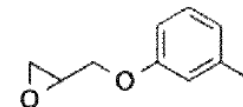
alil glicidil éter



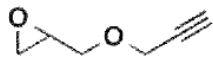
fenil glicidil éter



bencil glicidil éter



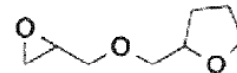
m-toluil glicidil éter



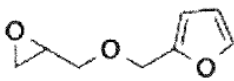
glicidil propargil éter



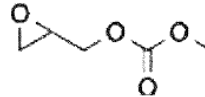
β -cloroetil glicidil éter



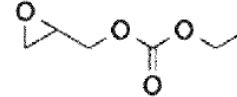
furfuril glicidil éter



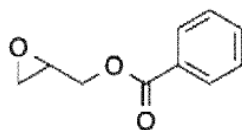
tetrahidrofurfuril glicidil éter



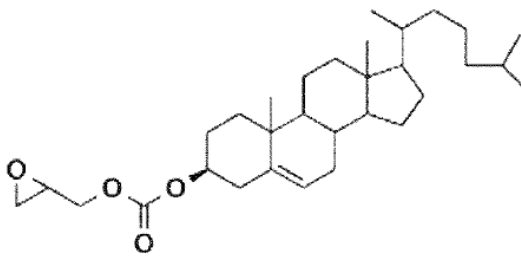
metil glicidil carbonato



etil glicidil carbonato



glicidil benzoato



colestonil glicidil carbonato

El sustrato de epóxido puede contener más de una unidad estructural de epóxido, es decir, puede ser un bis-epóxido, un tris-epóxido, o una unidad estructural que contiene multiepóxido. Ejemplos de compuestos que incluyen más de una unidad estructural epóxido incluyen bisfenol A diglicidil éter y 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato. Se entenderá que las reacciones llevadas a cabo en presencia de uno o más compuestos que tienen más de una unidad estructural epóxido pueden conducir a la reticulación en el polímero resultante.

La persona experta apreciará que el epóxido puede obtenerse a partir de recursos "verdes" o renovables. El epóxido se puede obtener a partir de un compuesto (poli)insaturado, como los que se derivan de un ácido graso y/o terpeno, obtenidos usando químicos de oxidación estándar.

La unidad estructural epóxido puede contener unidades estructurales -OH, o unidades estructurales -OH protegidas. Las unidades estructurales -OH pueden ser protegidas por cualquier grupo protector adecuado. Los grupos protectores adecuados incluyen grupos metilo u otros grupos alquilo, bencilo, alilo, tert-butilo, tetrahidropiranilo (THP), metoximetilo (MOM), acetilo (C(O)alquilo), benzolilo (C(O)Ph), dimetoxitritilo (DMT), metoxietoximetilo (MEM), p-metoxibencilo (PMB), tritilo, sililo (como trimetilsililo (TMS), t-butildimetilsililo (TBDMS), t-butildifenilsililo (TBDPS), tri-isopropilsililoximilo (TOM) y triisopropilsililo (TIPS), (4-metoxifenil)difenilmetilo (MMT), tetrahidrofurano (THF) y tetrahidropiranilo (THP).

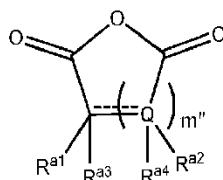
Preferiblemente, el epóxido se selecciona entre óxido de propileno, óxido de ciclohexeno y óxido de estireno.

El epóxido tiene preferiblemente una pureza de al menos 98%, más preferiblemente >99%.

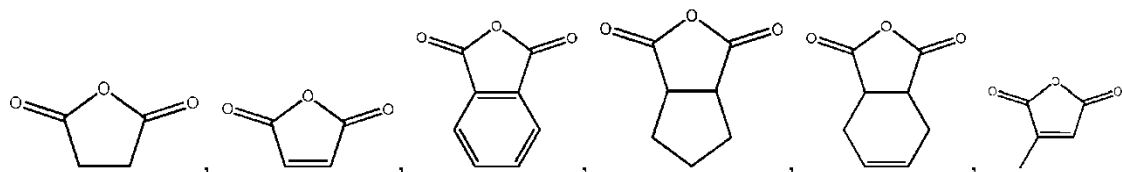
Se entenderá que el término "un epóxido" pretende abarcar uno o más epóxidos. En otras palabras, el término "un epóxido" se refiere a un solo epóxido, o una mezcla de dos o más epóxidos diferentes. Por ejemplo, el sustrato de epóxido puede ser una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, una mezcla de óxido de ciclohexeno y óxido de propileno, una mezcla de óxido de etileno y óxido de ciclohexeno, o una mezcla de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de ciclohexeno.

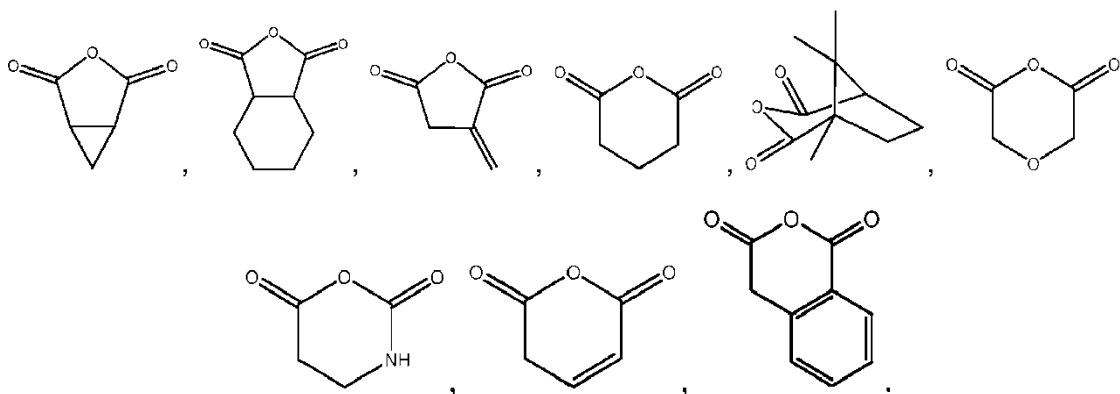
La persona experta también entenderá que se pueden usar oxetanos sustituidos y no sustituidos en lugar de, y además de, los epóxidos del segundo aspecto de la invención. Los oxetanos adecuados incluyen oxetanos no sustituidos o sustituidos (preferiblemente sustituidos en la posición 3 con halógeno, alquilo (no sustituido o sustituido con -OH o halógeno), amino, hidroxilo, arilo (por ejemplo, fenilo), alquilarilo (por ejemplo, bencilo)). Ejemplos de oxetanos incluyen oxetano, 3-etil-3-oxetanometanol, oxetano-3-metanol, 3-metil-3-oxetanometanol, 3-metiloxetano, 3-etiloxetano, etc.

El término anhídrido se refiere a cualquier compuesto que comprende una unidad estructural anhídrido en un sistema de anillo (es decir, un anhídrido cíclico). Preferiblemente, los anhídridos que son útiles en la presente invención tienen la siguiente fórmula:

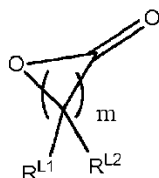


Donde m["] es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 (preferiblemente 1 o 2), cada R^{a1}, R^{a2}, R^{a3} y R^{a4} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos, de dos o más de R^{a1}, R^{a2}, R^{a3} y R^{a4} se pueden tomar juntos para formar un sistema de anillo saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3 a 12 miembros, opcionalmente sustituido, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, o se pueden tomar juntos para formar un doble enlace. Cada Q es independientemente C, O, N o S, preferiblemente C, en donde R^{a3} y R^{a4} están presentes o ausentes, y ----- pueden ser = o -, según la valencia de Q. Se apreciará que cuando Q es C, y ----- es =, R^{a3} y R^{a4} (o dos R^{a4} en los átomos de carbono adyacentes) están ausentes. Los anhídridos preferibles se exponen a continuación.

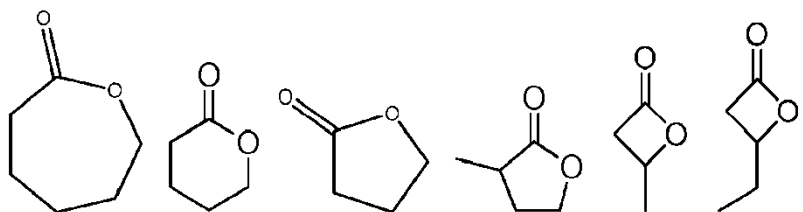




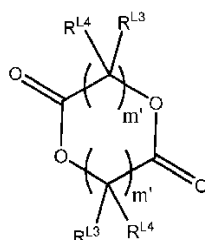
5 El término lactona se refiere a cualquier compuesto cíclico que comprende una unidad estructural a-C(O)O en el anillo. Preferiblemente, las lactonas que son útiles en la presente invención tienen la siguiente fórmula:



10 En donde m es 1 a 20 (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20), preferiblemente 2, 4 o 5; y R^{L1} y R^{L2} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituido. Dos o más de R^{L1} y R^{L2} se pueden tomar juntos para formar un sistema de anillo saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3 a 12 miembros, opcionalmente sustituido, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos. Cuando m es 2 o más, el R^{L1} y R^{L2} en cada átomo de carbono pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, R^{L1} y R^{L2} se seleccionan de hidrógeno o alquilo. Preferiblemente, R^{L1} y R^{L2} se seleccionan de hidrógeno o alquilo. Preferiblemente, la lactona tiene la siguiente estructura:

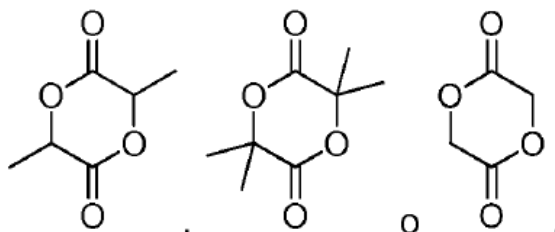


20 El término lactida es un compuesto cíclico que contiene dos grupos éster. Preferiblemente, las lactidas que son útiles en la presente invención tienen la siguiente fórmula:



25 Donde m' es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, (preferiblemente 1 o 2, más preferiblemente, 1) y R^{L3} y R^{L4} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos. Dos o más de R^{L3} y R^{L4} se pueden tomar juntos para formar un sistema de anillo saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3 a 12 miembros, opcionalmente sustituido, que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos. Cuando m' es 2 o más, R^{L3} y R^{L4} en cada átomo de carbono puede ser igual o diferente o uno o más R^{L3} y R^{L4} en átomos de carbono adyacentes pueden estar ausentes, formando así un doble o triple enlace. Se apreciará que, aunque el compuesto tiene dos unidades estructurales representadas por (-CR^{L3}R^{L4})_{m'}, ambas unidades estructurales serán idénticas. Preferiblemente, m' es 1, R^{L4} es H, y R^{L3} es H, hidroxilo o

un alquilo C₁₋₆, preferiblemente metilo. La estereoquímica de la unidad estructural representada por (-CR^{L3}R^{L4})_m, puede ser la misma (por ejemplo, RR-lactida o SS-lactida), o diferente (por ejemplo, meso-lactida). La lactida puede ser una mezcla racémica, o puede ser un isómero ópticamente puro. Preferiblemente, la lactida tiene la siguiente fórmula:



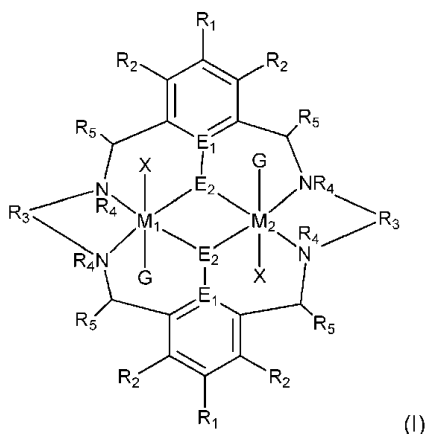
5

El término "lactona y/o lactida" usado en este documento abarca una lactona, una lactida y una combinación de una lactona y una lactida. Preferiblemente, el término "lactona y/o lactida" significa una lactona o una lactida.

10 Los sustituyentes opcionales preferidos de los grupos R^{a1}, R^{a2}, R^{a3}, R^{a4}, R^{L1}, R^{L2}, R^{L3} y R^{L4} incluyen halógeno, nitro, hidroxilo, alifático no sustituido, heteroalifático no sustituido, arilo no sustituido, heteroarilo no sustituido, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro y carboxilato.

15 Descripción detallada

En el primer aspecto de la invención, se proporciona un catalizador de fórmula (I):



20

en donde:

M₁ es Zn y M₂ es Mg;

25 R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo sililo, un grupo silil éter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfonilo, un grupo sulfinato o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alicíclico o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;

30 R₃ se selecciona independientemente de forma alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileno opcionalmente sustituidos, en donde alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno y heteroalquinileno, puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

35 R₄ se selecciona independientemente de H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

R₅ es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

40

E₁ es C, E₂ es O;

X se selecciona independientemente de OC(O)R^x , OSO_2R^x , OSOR^x , $\text{OSO(R}^x)_2$, S(O)R^x , OR^x , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico opcionalmente sustituido heteroalícíclico, arilo o heteroarilo;

5 R_x es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos; y

G está ausente o se selecciona independientemente de un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis.

10 La persona experta entenderá que cuando M_1 es Zn y M_2 es Mg, el metal o los metales estarán en el estado de oxidación +2, es decir, Mg es Mg(II) y Zn es Zn(II) .

15 Cada aparición de los grupos R_1 y R_2 puede ser igual o diferente. Preferiblemente, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sililo, sulfonilo, sulfinato y un alquilo, alqueno, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi o alquiltio opcionalmente sustituidos. Preferiblemente, R_2 es hidrógeno.

20 Incluso más preferiblemente, cada R_2 es hidrógeno y R_1 se selecciona independientemente de hidrógeno, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sililo, sulfonilo, sulfinato y alquilo opcionalmente sustituido, alqueno, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, como hidrógeno, alquilo C_{1-6} (por ejemplo, haloalquilo), alcoxi, arilo, haluro, nitro, sililo, sulfonilo y alquiltio, por ejemplo, ^tBu , $i\text{Pr}$, Me, OMe, H, nitro, halógeno, SiH_2Me , SiEt_3 , SO_2Me o fenilo. Preferiblemente, cada aparición de R_2 es la misma, y cada aparición de R_1 es la misma, y R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes.

25 Se apreciará que el grupo R_3 es un grupo alquilo, alqueno, alquino, heteroalquilo, heteroalqueno o heteroalquino disustituido que puede estar opcionalmente interrumpido por un grupo arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico, o puede ser un grupo arilo o cicloalquilo disustituido grupo que actúa como un grupo puente entre dos centros de nitrógeno en el catalizador de fórmula (I). Por lo tanto, cuando R_3 es un grupo alqueno, tal como dimetilpropileno, el grupo R_3 tiene la estructura $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$. Las definiciones de los grupos alquilo, arilo, cicloalquilo, etc., expuestas anteriormente, por lo tanto, también se refieren respectivamente a los grupos alqueno, arileno, cicloalqueno, etc. establecidos para R_3 y R_3 pueden estar opcionalmente sustituidas. Las opciones de ejemplo para R_3 incluyen etileno, 2,2-dimetilpropileno, propileno, butileno, fenileno, ciclohexileno o bifenileno, más preferiblemente 2,2-dimetilpropileno. Cuando R_3 es ciclohexileno, puede ser la forma racémica, RR- o SS- . Preferiblemente, R_3 es un propileno sustituido, tal como 2,2-di(alquil)propileno.

35 Preferiblemente, cada R_4 se selecciona independientemente entre hidrógeno, y un alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino o heteroarilo opcionalmente sustituidos. Las opciones de ejemplo para R_4 incluyen H, Me, Et, Bn, $i\text{Pr}$, $t\text{Bu}$ o Ph. Otra opción ejemplar es $-\text{CH}_2-$ (piridina). En realizaciones particularmente preferidas, cada R_4 es hidrógeno.

40 Preferiblemente, cada R_5 se selecciona independientemente de hidrógeno, y alifático o arilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, R_5 se selecciona de hidrógeno, y alquilo o arilo opcionalmente sustituido. Los grupos R_5 de ejemplo incluyen hidrógeno, metilo, etilo, fenilo y trifluorometilo, preferiblemente hidrógeno, metilo o trifluorometilo. En realizaciones particularmente preferidas, cada R_5 es hidrógeno.

45 Cada X se selecciona independientemente de OC(O)R^x , OSO_2R^x , OS(O)R^x , $\text{OSO(R}^x)_2$, S(O)R^x , OR^x , fosfinato, haluro, nitro, hidroxilo, carbonato, amino, amido y alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático (por ejemplo, sililo), alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo. Preferiblemente, cada X es independientemente OC(O)R^x , OSO_2R^x , OS(O)R^x , $\text{OSO(R}^x)_2$, S(O)R^x , OR^x , haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, nitro, amido, alquilo (por ejemplo, alquilo ramificado), heteroalquilo (por ejemplo, sililo), arilo o heteroarilo. En realizaciones particularmente preferidas, cada X es independientemente OC(O)R^x , OR^x , haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO_2R^x . Los sustituyentes opcionales preferidos para cuando X es alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo incluyen halógeno, hidroxilo, nitro, ciano, amino o alifático, heteroalifático, heteroalícíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroalícíclico sustituido o no sustituido. Cada X puede ser igual o diferente y, preferiblemente, cada X es igual.

55 R^x es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, R^x es alquilo, alqueno, alquino, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos. Los sustituyentes opcionales preferidos para R^x incluyen halógeno, hidroxilo, ciano, nitro, amino, alcoxi, alquiltio, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido (por ejemplo, alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos).

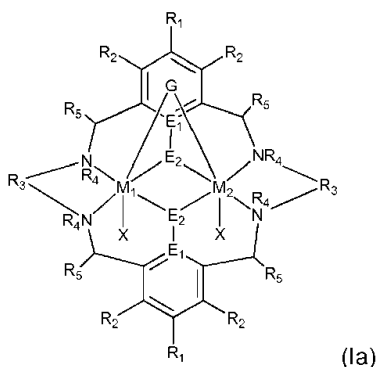
60 Opciones de ejemplo para X incluyen OAc, OCOEt, OC(O)CF_3 , halógeno, $\text{OSO(CH}_3)_2$, Et, Me, OMe, $\text{O}i\text{Pr}$, $\text{O}t\text{Bu}$, Cl, Br, I, F, $\text{N}(i\text{Pr})_2$ o $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, OPh, OBn, salicilato, difenilfosfinato, bis-(4-metoxi)fenilfosfinato, dioctilfosfinato, OCOBn, $\text{OCOCH}_2\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{OCO(CH}_2)_5\text{CH}_3$, $\text{OCO(CH}_2)_7\text{CH}_3$, $\text{OCO(CH}_2)_9\text{CH}_3$, $\text{O(CH}_2)_5\text{CH}_3$, $\text{O(CH}_2)_7\text{CH}_3$, $\text{O(CH}_2)_9\text{CH}_3$, etc.

65 Cuando G no está ausente, es un grupo que puede donar un solo par de electrones (es decir, una base de Lewis). En ciertas realizaciones, G es una base de Lewis que contiene nitrógeno. Cada G puede estar neutral o cargado

negativamente. Si G está cargado negativamente, entonces se requerirán uno o más contraiones positivos para equilibrar la carga del complejo. Los contraiones positivos adecuados incluyen iones metálicos del grupo 1 (Na⁺, K⁺, etc.), iones metálicos del grupo 2 (Mg²⁺, Ca²⁺, etc.), iones imidazolio, un grupo heteroarilo, heteroalifático o heteroalíclico cargado positivamente, heteroalifático o heteroalíclico opcionalmente cargado (es decir, N(R¹²)₄⁺), iones iminio (es decir, (R¹²)₂C=N(R¹²)₂⁺, como los iones bis(trifenilfosfina)iminio) o iones fosfonio (P(R¹²)₄⁺), en donde cada R¹² se selecciona independientemente de hidrógeno o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Los contraiones de ejemplo incluyen [H-B]⁺ en donde B se selecciona de trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.

G preferiblemente se selecciona independientemente de un grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, un grupo heteroalíclico opcionalmente sustituido, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, un haluro, hidróxido, hidruro, un carboxilato y agua. Más preferiblemente, G se selecciona independientemente de agua, un alcohol, un heteroarilo sustituido o no sustituido (imidazol, metilimidazol (por ejemplo, N-metilimidazol), piridina, 4-dimetilaminopiridina, pirrol, pirazol, etc.), un éter (dimetilo éter, éter dietílico, éteres cíclicos, etc.), un tioéter, carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, un heteroalíclico sustituido o no sustituido (morfolina, piperidina, tetrahydrofurano, tetrahydrotiofeno, etc.), una amina, una trimetilamina de trietilamina, trietilamina, etc.), acetónitrilo, un éster (acetato de etilo, etc.), una acetamida (dimetilacetamida, etc.), un sulfóxido (dimetilsulfóxido, etc.), un carboxilato, un hidróxido, un hidruro, un haluro, un nitrato, un sulfonato, etc. En algunas realizaciones, una o ambas apariciones de G se seleccionan independientemente de heteroarilo opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, heteroalíclico opcionalmente sustituido, haluro, hidróxido, hidruro, un éter, un tioéter, carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, una amina, una alquilamina, acetónitrilo, un éster, una acetamida, un sulfóxido, un carboxilato, un nitrato o un sulfonato. En ciertas realizaciones, G puede ser un haluro; hidróxido; hidruro; agua; un grupo heteroarilo, heteroalíclico o carboxilato que está opcionalmente sustituido con alquilo, alqueno, alquino, alcoxi, halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo. En realizaciones preferidas, G se selecciona independientemente de haluro; agua; un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, etc.), alqueno, alquino, alcoxi (preferiblemente metoxi), halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo. En algunas realizaciones, una o ambas instancias de G están cargadas negativamente (por ejemplo, haluro). En realizaciones adicionales, una o ambas apariciones de G son un heteroarilo opcionalmente sustituido. Los grupos G de ejemplo incluyen cloruro, bromuro, piridina, metilimidazol (por ejemplo, N-metilimidazol) y dimetilaminopiridina (por ejemplo, 4-metilaminopiridina).

Se apreciará que cuando un grupo G está presente, el grupo G puede estar asociado con un solo centro metálico M como se muestra en la fórmula (I), o el grupo G puede estar asociado con ambos centros metálicos y formar un puente entre los dos centros metálicos, como se muestra a continuación en la fórmula (Ia):



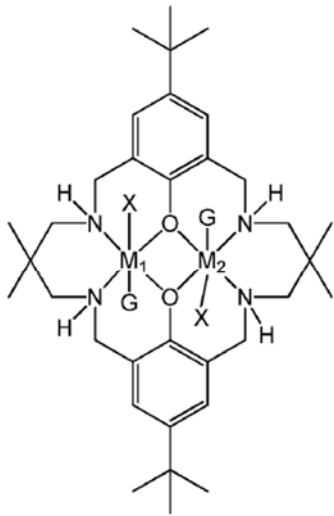
en donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, M, G, X, E₁ y E₂ son como se definen para la fórmula (I).

Se apreciará que las características preferidas descritas anteriormente para el catalizador del primer aspecto pueden estar presentes en combinación *mutatis mutandis*.

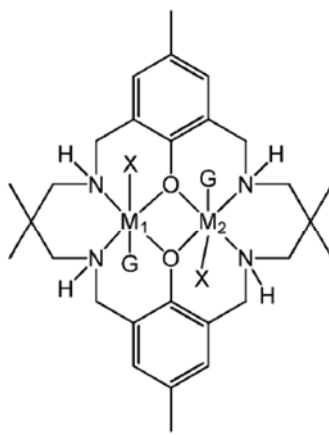
Por ejemplo, en realizaciones preferidas del primer aspecto, cada aparición de R₂, R₄ y R₅ son H, y R₃ es un propileno, fenileno o ciclohexileno opcionalmente sustituido.

Preferiblemente, cada aparición de R₂, R₄ y R₅ es H, R₃ es un propileno, fenileno o ciclohexileno opcionalmente sustituido, cada X es independientemente OC(O)R^x, OR^x, haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO₂R^x, cada R₁ es independientemente hidrógeno, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroarilo, alcoxi, alquilo, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo, sulfinato o sililo, y cada G (cuando está presente) se selecciona independientemente de haluro agua; un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, etc.), alqueno, alquino, alcoxi (preferiblemente metoxi), halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo.

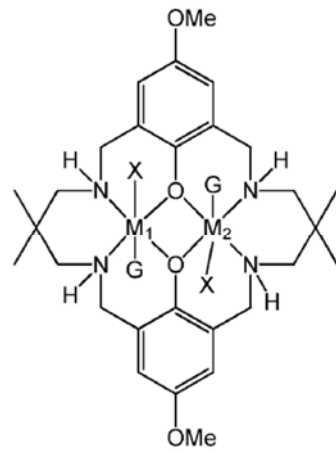
Catalizadores de ejemplo del primer aspecto son los siguientes:



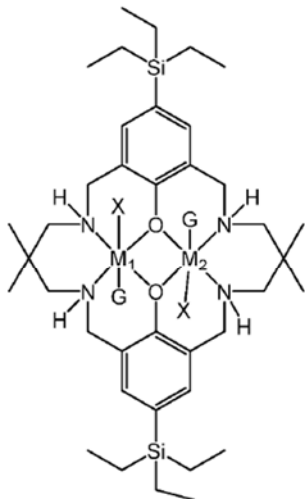
[L¹M₁M₂(X)₂G₂]



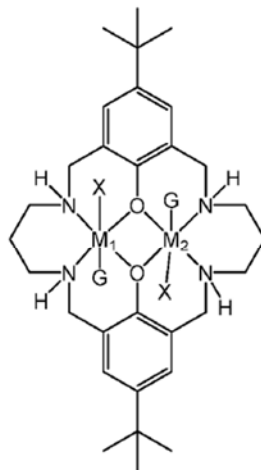
[L²M₁M₂(X)₂G₂]



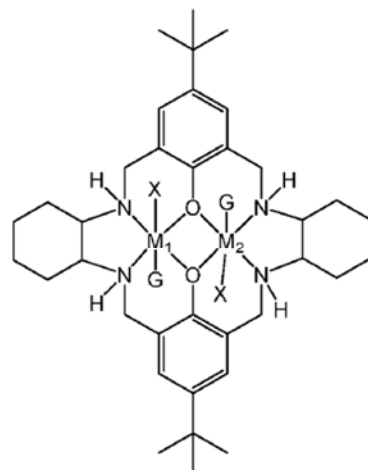
[L³M₁M₂(X)₂G₂]



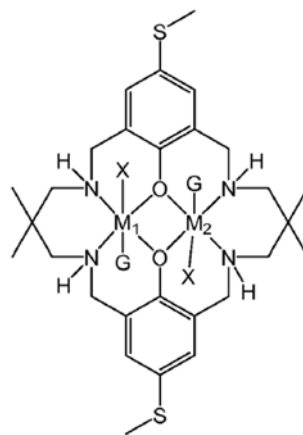
[L⁴M₁M₂(X)₂G₂]



[L⁵M₁M₂(X)₂G₂]



[L⁶M₁M₂(X)₂G₂]

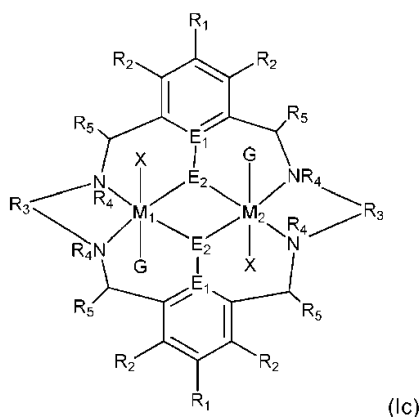


[L⁷M₁M₂(X)₂G₂]

en donde cualquiera de los casos de G está ausente o presente, y preferiblemente donde X es independientemente OC(O)R^x, OR^x, haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO₂R^x, incluso más preferiblemente X es OAc.

- 5 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un sistema catalizador que comprende un catalizador de acuerdo con el primer aspecto.

El sistema catalizador del segundo aspecto puede comprender uno o más segundos catalizadores que son capaces de catalizar la reacción entre (i) dióxido de carbono y un epóxido, (ii) un epóxido y un anhídrido o (iii) una lactida y/o una lactona, dependiendo de la naturaleza de la reacción a realizar. Los segundos catalizadores adecuados incluyen los catalizadores de fórmula (I) como se describe en el documento WO 2009/130470 y los catalizadores de fórmulas (I) o (III) como se describe en el documento WO 2013/034750. En otras palabras, el segundo catalizador puede ser uno o más de un catalizador de fórmula (Ic):



15 en donde R₁ a R₅, E₁, E₂, G y X son como se describió anteriormente para el primer aspecto, y en donde M₁ es Zn (II) y M₂ es Mg (II), o en donde el segundo catalizador se selecciona de [L¹Mg₂(OAc)₂] y [L¹Zn₂(OAc)₂],

20 El experto entenderá que las opciones preferidas para cada uno de R₁ a R₅, G y X como se describe para el primer aspecto se aplican igualmente a los segundos catalizadores de fórmula (Ic), y que las características preferidas descritas anteriormente para cada uno de R₁ a R₅, G y X para el primer aspecto pueden estar presentes en combinación mutatis mutandis para los segundos catalizadores. Para los segundos catalizadores, X es preferiblemente un carboxilato tal como acetato, benzoato y trifluoroacetato, o haluro. Para los segundos catalizadores, M₁ y M₂ se seleccionan preferiblemente de Mg(II) y Zn(II).

25 El sistema catalizador del segundo aspecto puede comprender un cocatalizador. Los cocatalizadores adecuados incluyen sales tales como sales de amonio y sales de fosfonio, o bases de Lewis, tales como dimetilaminopiridina (DMAP), metilimidazol y piridina.

30 El sistema catalizador puede comprender al menos aproximadamente el 0.5% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 0.5% en peso hasta aproximadamente el 99.5% en peso del catalizador de acuerdo con el primer aspecto. Preferiblemente, el sistema catalizador comprende al menos aproximadamente el 5% en peso, tal como al menos aproximadamente el 10% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente el 30% en peso, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente el 50% en peso e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 75% en peso, por ejemplo, al menos aproximadamente el 95% en peso del catalizador de acuerdo con el primer aspecto.

40 Los segundos catalizadores pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 99.5% en peso del sistema catalizador. Por ejemplo, el segundo catalizador puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 70% en peso, tal como aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso, por ejemplo, de aproximadamente un 10% en peso a aproximadamente un 30% en peso, por ejemplo, de aproximadamente un 15% en peso a aproximadamente un 25% en peso del sistema catalizador.

45 Cuando el cocatalizador está presente, puede estar presente en el sistema catalizador en una relación molar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100, cocatalizador:contenido total de catalizador (es decir, la suma del catalizador del primer aspecto y el segundo catalizador).

50 Los catalizadores del primer aspecto y el sistema catalizador del segundo aspecto son capaces de polimerizar (i) dióxido de carbono y un epóxido, (ii) un epóxido y un anhídrido, y (iii) una lactida y/o una lactona. Por lo tanto, en un tercer aspecto de la invención se proporciona un proceso para la reacción de dióxido de carbono con un epóxido, un

anhídrido con un epóxido, o una lactida y/o una lactona en presencia de un catalizador de acuerdo con el primer aspecto o un sistema catalizador según el segundo aspecto.

5 El proceso del tercer aspecto se puede llevar a cabo en presencia de un agente de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen los agentes de transferencia de cadena, por ejemplo, como se define por la fórmula (II), en el documento WO 2013/034750. Por ejemplo, el agente de transferencia de cadena puede ser agua, o puede comprender al menos una amina (-NHR), alcohol (-OH) o tiol (-SH), donde R se selecciona de hidrógeno, o alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo, por ejemplo, seleccionado de hidrógeno, o alquilo, heteroalquilo, alqueno, heteroalqueno, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos.

10 El proceso del tercer aspecto se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente. Ejemplos de disolventes útiles en el tercer aspecto incluyen tolueno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, dioxano, diclorobenceno, cloruro de metileno, carbonato de propileno, carbonato de etileno, etc.

15 Cuando el proceso del tercer aspecto implica la reacción de un epóxido, el epóxido puede ser cualquier compuesto que comprenda una unidad estructural de epóxido. El epóxido se puede purificar (por ejemplo, por destilación, tal como sobre hidruro de calcio) antes de la reacción con dióxido de carbono o el anhídrido. Por ejemplo, el epóxido puede destilarse antes de agregarse a la mezcla de reacción que comprende el catalizador o sistema catalizador.

20 El proceso del tercer aspecto de la invención se puede llevar a cabo a una presión de 1 a 100 atmósferas, preferiblemente de 1 a 40 atmósferas, tal como de 1 a 10 atmósferas, más preferiblemente a 1 o 2 atmósferas. Los catalizadores y sistemas de catalizadores utilizados en el proceso del tercer aspecto permiten que la reacción se lleve a cabo a bajas presiones.

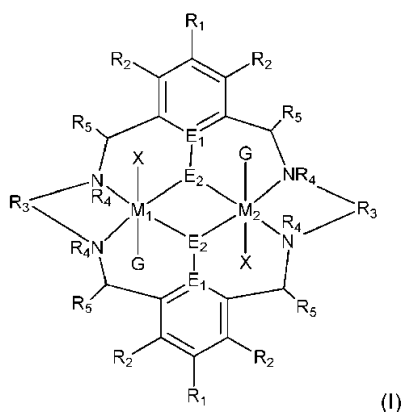
25 Los catalizadores del primer aspecto o los sistemas catalíticos del segundo aspecto pueden operar a temperaturas de hasta 250°C. El proceso del tercer aspecto de la invención se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 250°C, tal como de aproximadamente 0°C a aproximadamente 120°C, preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C. La duración del proceso puede ser de hasta 168 horas, por ejemplo, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 12 horas, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 horas.

35 El proceso del tercer aspecto de la invención se puede llevar a cabo con una carga catalítica baja. Por ejemplo, cuando la reacción implica la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido, la carga catalítica para el proceso está preferiblemente en el rango de 1:1.000-100.000 catalizador: epóxido, más preferiblemente en la región de 1:1.000-50.000 catalizador:epóxido, incluso más preferiblemente en la región de 1:1.1000-10.000, y lo más preferiblemente en la región de 1:10.000 catalizador:epóxido. Cuando el proceso implica la copolimerización de un epóxido y un anhídrido, o la reacción de una lactida y/o lactona, la carga catalítica para el proceso está preferiblemente en el rango de 1:1.000-100.000 catalizador:contenido total de monómero, más preferiblemente en la región de 1:1.000-50.000 catalizador:contenido de monómero total, incluso más preferiblemente en la región de 1:1.1000-10.000, y lo más preferiblemente en la región de 1:10.000 catalizador:contenido de monómero total. Las relaciones anteriores son relaciones molares.

40 Se apreciará que las diversas características descritas anteriormente para el proceso del tercer aspecto pueden estar presentes en combinación mutatis mutandis. Todas las características preferidas del primer y segundo aspecto se aplican igualmente al tercer aspecto y pueden estar presentes en combinación mutatis mutandis.

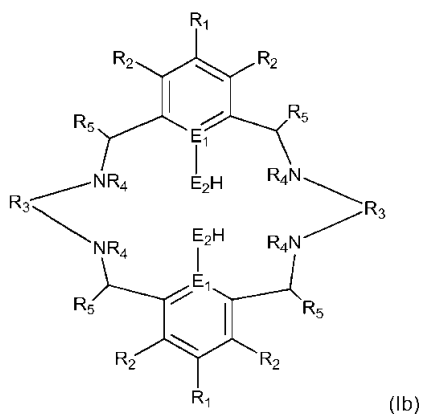
45 También se describe un producto del proceso del tercer aspecto de la invención.

50 El cuarto aspecto de la invención proporciona un método para la síntesis de un catalizador de fórmula (I)

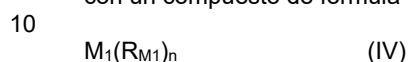


comprendiendo el método

- 5 a) Hacer reaccionar un ligando de fórmula (Ib):



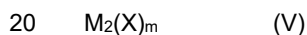
con un compuesto de fórmula (IV):



en donde n corresponde al estado de oxidación de M_1 ;

- 15 R_{M1} se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquino, arilo, heteroarilo, amino, alcoxi, ariloxi, alquiltio y alquilarilo; y

b) Hacer reaccionar el producto de la etapa a) con un compuesto de fórmula (V):



en donde m corresponde al estado de oxidación de M_2 ;

c) añadir opcionalmente un compuesto que comprende G;

- 25 en donde

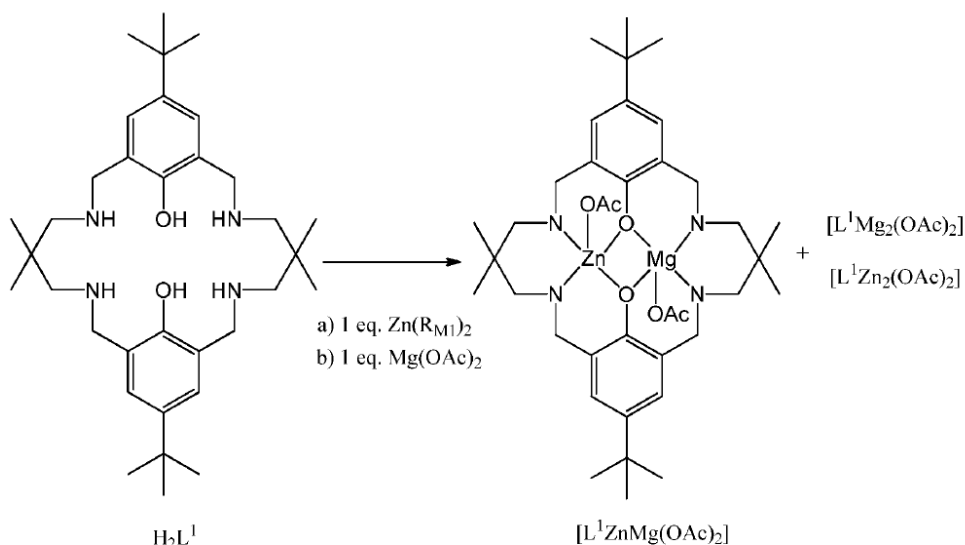
M_1 y M_2 son diferentes y se seleccionan independientemente de Mg, Zn, Fe, Co, Al y Cr;

- 30 R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo sililo, un grupo silil éter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfonilo, un grupo sulfonato o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alqueno, alquino, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituido;

- 35 R_3 se selecciona de forma independiente entre alquileo, alquenilo, alquinilo, heteroalquileo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, arileno, heteroarileno o cicloalquileo opcionalmente sustituidos, en donde alquileo, alquenilo, alquinilo, heteroalquileo, heteroalquenilo y heteroalquinilo, puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico;

ES 2 703 681 T3

- R₄ se selecciona independientemente de H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;
- 5 R₅ es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;
- E₁ es C, E₂ es O, S o NH o E₁ es N y E₂ es O;
- 10 X se selecciona independientemente de OC(O)R^x, OSO₂R^x, OSOR^x, OSO(R^x)₂, S(O)R^x, OR^x, fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico opcionalmente sustituido heteroalícíclico, arilo o heteroarilo;
- 15 R_x es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos; y
- G está ausente o se selecciona independientemente de un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis.
- 20 La persona experimentada entenderá que las definiciones de los grupos R₁ a R₅, E₁, E₂, X, G M₁ y M₂ en el cuarto aspecto de la invención corresponden a las definiciones de los grupos R₁ a R₅, E₁, E₂, X, M₁ y M₂ en el catalizador del primer aspecto que va a ser producido por el método.
- 25 Preferiblemente, M₁ es Zn o Mg, e incluso más preferiblemente M₁ es Zn y M₂ es Mg. Sin embargo, el experto apreciará que, para el método del cuarto aspecto, el marcado del átomo metálico puede cambiarse de modo que M₂ sea preferiblemente Zn o Mg, e incluso más preferiblemente M₁ es Mg y M₂ es Zn.
- 30 El compuesto de fórmula (IV) puede ser cualquier compuesto organometálico que comprenda M₁. El término "organometálico" pretende cubrir los compuestos que tienen un enlace M₁-C, así como los compuestos que tienen un enlace M₁-S, un enlace M₁-N y/o un enlace M₁-O. Preferiblemente, R_{M1} puede seleccionarse independientemente entre alquilo, alqueno, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, amino, tioalquilo y alquilarilo opcionalmente sustituidos. R_{M1} puede ser igual o diferente. Las opciones de ejemplo para R_{M1} incluyen Me, Et, n-Pr, iPr, N-Bu, tBu, etilhexilo, hexilo, octilo, ciclohexilo, bencilo (Bn), adamantilo, OEt, OPh, C(SiMe₃)₃, N(SiMe₃)₂, N(SiHMe₂)₂, N(SiH₂Me)₂ y N(SiH₃)₂. Por ejemplo, cuando M₁ es Zn, el compuesto de fórmula (IV) puede ser Et₂Zn o EtZnOEt.
- 35 El compuesto de fórmula (IV) se puede agregar en una relación de aproximadamente 1:0.01 a aproximadamente 0.01:1, tal como aproximadamente 1:1 en relación con el ligando de fórmula (Ib). El compuesto de fórmula (V) se puede agregar en una relación de aproximadamente 1:0.01 a aproximadamente 0.01:1, tal como aproximadamente 1:1 con respecto al ligando de fórmula (Ib).
- 40 El proceso del cuarto aspecto se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente. Ejemplos de disolventes útiles en el cuarto aspecto incluyen tolueno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, dioxano, diclorobenceno, cloruro de metileno, carbonato de propileno, carbonato de etileno, tetrahidrofurano (THF), piridina, acetonitrilo, etc.
- 45 El experto apreciará que cuando G está presente, puede añadirse a la reacción en cualquier momento. Si la reacción se lleva a cabo en un disolvente, G puede estar presente en el disolvente utilizado (es decir, el disolvente y G pueden ser THF, piridina o acetonitrilo). La persona experta también apreciará que cuando G se carga negativamente, entonces se requerirán uno o más contraiones positivos para equilibrar la carga del compuesto agregado al proceso. Los contraiones adecuados son los descritos anteriormente para el primer aspecto. Por ejemplo, si G es Cl⁻, entonces el compuesto que se agregará al proceso puede ser cloruro de bis(trifenilfosfina)iminio (PPNCl), Et₃NHCl o KCl.
- 50 La etapa a) del proceso del cuarto aspecto de la invención se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente -80°C a aproximadamente 100°C. La duración del paso a) puede ser de hasta 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 12 horas.
- 55 La etapa b) del proceso del cuarto aspecto de la invención se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente -80°C a aproximadamente 100°C. La duración del paso b) puede ser de hasta 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 12 horas.
- 60 Simplemente a modo de ejemplo del método del cuarto aspecto, cuando el catalizador por producir es [L¹ZnMg(OAc)₂], el método del cuarto aspecto implica a) hacer reaccionar el compuesto H₂L¹ con un compuesto Zn(R_{M1})₂, y luego b) haciendo reaccionar posteriormente el producto de la etapa a) con Mg(OAc)₂.



Esquema 1: Ejemplo de proceso del cuarto aspecto

Ejemplos

5 Ejemplo 1

Materiales

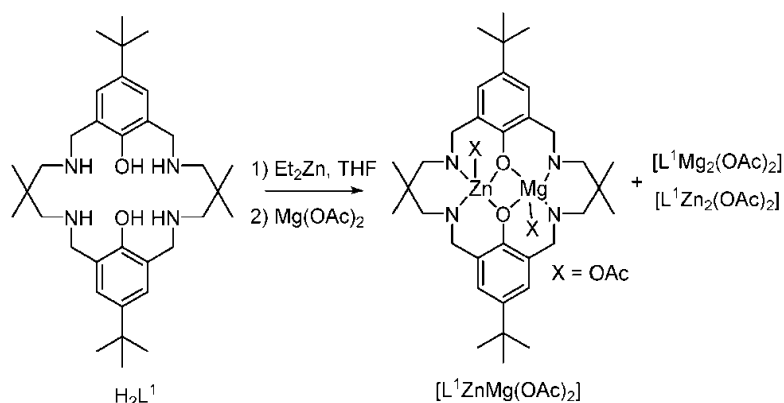
La síntesis de los proligandos H_2C^n macrocíclicos se llevó a cabo como se informó anteriormente (M. R. Kember et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 931-933). La síntesis de complejos metálicos y sistemas catalíticos se llevó a cabo en condiciones anhidras, utilizando una línea Schlenk o una cabina con guantes llena con nitrógeno. Los catalizadores A y B se sintetizaron de acuerdo con el procedimiento de la literatura (M.R. Kember, P.D. Knight, P.T.R. Reung and C.K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 931-933, 1. M.R. Kember et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 931-933, M.R. Kember and C.K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 15676-15679).

Todos los disolventes y reactivos se obtuvieron de Sigma Aldrich y Strem. El THF se secó a reflujo sobre sodio y benzofenona y se almacenó bajo nitrógeno. El óxido de ciclohexeno (CHO) se secó sobre MgSO_4 y se destiló fraccionadamente bajo nitrógeno. Todos los disolventes y reactivos secos se almacenaron bajo nitrógeno y se desgasificaron mediante varios ciclos de congelación, bombeo y descongelación. Se utilizó dióxido de carbono de grado de investigación para estudios de copolimerización. Las reacciones de copolimerización a alta presión se llevaron a cabo en un reactor de banco Parr 5513 de 100 mL.

Los espectros de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN fueron registrados en un instrumento Bruker AV-400, a menos que se indique lo contrario. Todas las mediciones de espectrometría de masas se llevaron a cabo utilizando un instrumento de micromasa MALDI micro MX. La matriz utilizada fue ditranol con KOAc como agente ionizante y THF como disolvente. El análisis elemental fue determinado por Stephen Boyer en London Metropolitan University y Alan Dickerson en Cambridge University. La cromatografía de exclusión por tamaño se registró mediante un instrumento Polymer labs PL GPC-50. Se utilizó THF como eluyente, a una velocidad de flujo de 1 mLmin^{-1} . Se usaron dos columnas D de laboratorio mixtas y se realizó la calibración utilizando estándares de poliestireno de M_w estrecho.

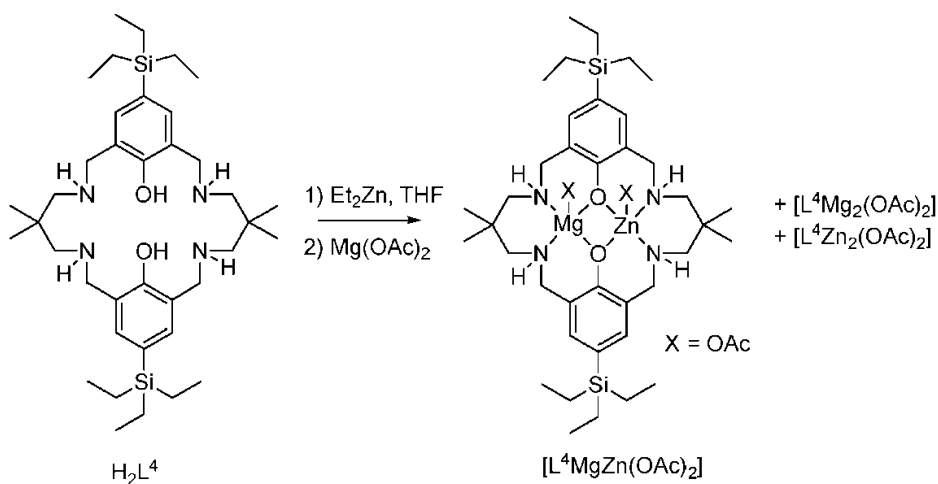
1. Preparación de catalizadores.

a) Preparación del Sistema Catalizador 1



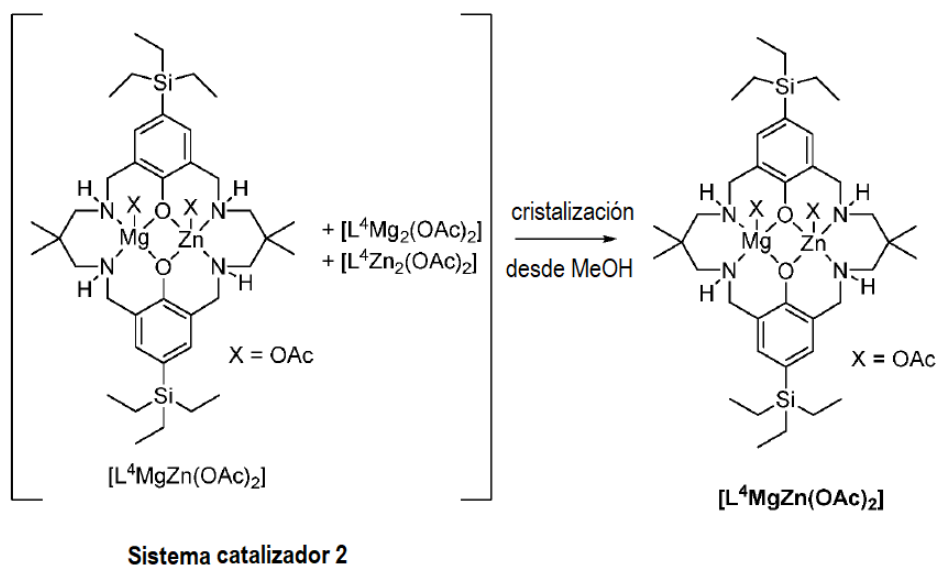
Se disolvió H_2L^1 (0.60 g, 1.09 mmoles) en THF seco (30 mL) y se enfrió a -20°C . Se disolvió Et_2Zn (0.14 g, 1.09 mmoles) en THF seco (10 mL) y se enfrió a -20°C . La solución de Et_2Zn se añadió gota a gota a la solución proligando, a -20°C y se dejó calentar, durante 4 h, a 25°C . Luego, se añadió $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ (0.16 g, 1.09 mmoles) a la mezcla de reacción y se dejó agitar durante 16 h. El disolvente se eliminó al vacío para producir un sólido blanco (0.70 g, 85%). Calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{N}_2\text{MgZn}$: C, 60.17; H, 7.97; N, 7.39; Encontrado: C, 59.88; H, 7.87; N, 7.31%; MS (MALDITOF): m/z 697 ($[\text{L}^1\text{MgZn}(\text{OAc})]^\dagger$, 100%), 657 ($[\text{L}^1\text{Mg}_2(\text{OAc})]^\dagger$, 25%), 739 ($[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{OAc})]^\dagger$, 45%); ^{13}C RMN (400 MHz, C_6D_6): δC = 176.2, 163.5, 135.6, 125.9, 123.6, 62.3, 56.2, 34.2, 32.1, 27.9, 26.5, 24.4, 20.9 ppm.

b) Preparación del Sistema Catalizador 2



Se disolvió H_2L^4 (0.2 g, 0.3 mmol) en THF seco (5 mL) bajo nitrógeno a 25°C . Se disolvió Et_2Zn (0.037 g, 0.3 mmol) en THF seco (2 mL), se añadió a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ (0.043 g, 0.3 mmol) y la solución se agitó durante 4 horas más. El disolvente se eliminó a vacío para dar un sólido blanco (0.23 g, 0.27 mmol, 90%). MS (ESI): m/z 799.3 (100%, $[\text{L}^4\text{MgZn}(\text{O}_2\text{CH})]^\dagger$), 813.4 (20%, $[\text{L}^4\text{Mg}_2(\text{OAc})]^\dagger$), 759.4 (10%, $[\text{L}^4\text{Mg}_2(\text{O}_2\text{CH})]^\dagger$), 841.3 (15%, $[\text{L}^4\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CH})]^\dagger$). Los espectros ESI-MS se ejecutan en MeCN que contiene (0.1% $\text{NH}_4^+\text{O}_2\text{CH}^\dagger$); véase figura 2.

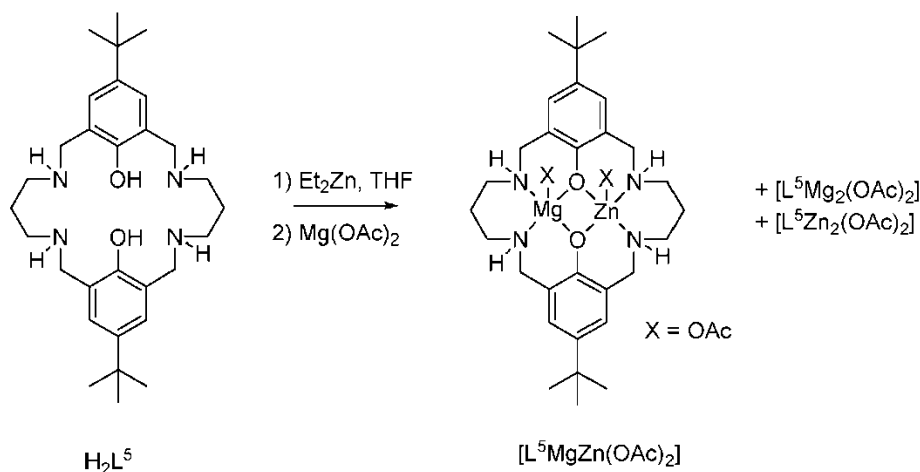
c) Preparación de $[\text{L}^4\text{ZnMg}(\text{OAc})_2]$ a partir del Sistema Catalizador 2



El Sistema catalizador 2 (0.15 g) se disolvió en 2 mL de MeOH y se colocó en un tubo de RMN con un tapón. Durante la noche crecieron cristales incoloros grandes y se separaron por filtración. Los cristales se analizaron por ESI-MS (en MeCN con 0.1% de $\text{NH}_4^+\text{O}_2\text{CH}^-$); véase la Figura 3, que mostró casi una desaparición completa de los picos correspondientes a los dos compuestos homobimetálicos, $[\text{L}^4\text{Mg}_2(\text{OAc})_2]$ y $[\text{L}^4\text{Zn}_2(\text{OAc})_2]$ que indican que el compuesto contiene compuesto heterobimetálico casi puro (>95%) $[\text{L}^4\text{MgZn}(\text{OAc})_2]$. MS (ESI): m/z 799.3 (100%, $[\text{L}^4\text{MgZn}(\text{O}_2\text{CH})]^+$), 813.4 (50%, $[\text{L}^4\text{MgZn}(\text{OAc})]^+$), 759.4.

10 Los espectros ESI-MS se ejecutan en MeCN que contiene (0.1% $\text{NH}_4^+\text{O}_2\text{CH}^-$); véase Figura 3.

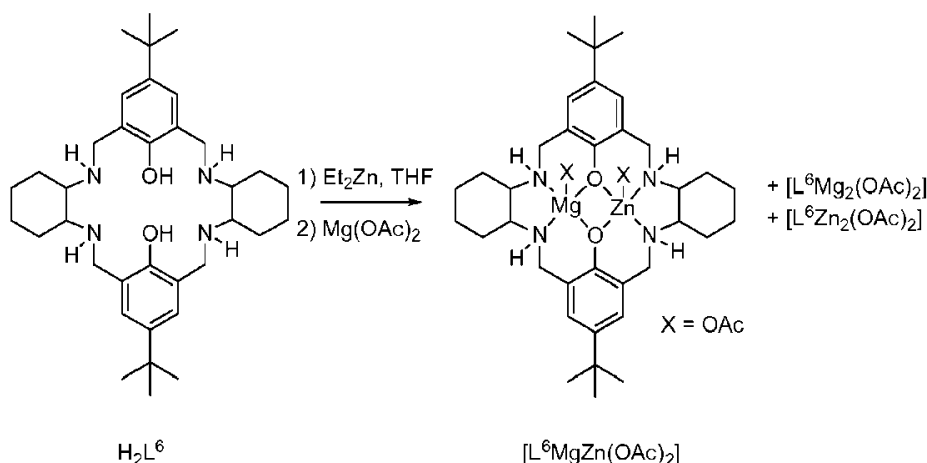
d) Preparación del sistema catalizador 3.



15 Se disolvió H_2L^5 (0.5 g, 1.01 mmol) en THF seco (10 mL) bajo nitrógeno a 25°C. Se disolvió Et_2Zn (0.124 g, 1.01 mmol) en THF seco (3 mL), se añadió a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ (0.143 g, 1.01 mmol) junto con MeOH (5 mL) y la solución se agitó durante 4 horas más. El disolvente se eliminó a vacío para dar un sólido blanco (0.62 g, 0.88 mmol, 89%). MS (ESI): m/z 627.3 (100%, $[\text{L}^5\text{MgZn}(\text{O}_2\text{CH})]^+$), 641.3 (60%, $[\text{L}^5\text{MgZn}(\text{OAc})]^+$), 587.3 (15%, $[\text{L}^5\text{Mg}_2(\text{O}_2\text{CH})]^+$), 601.3 (10%, $[\text{L}^5\text{Mg}_2(\text{OAc})]^+$), 667.3 (40%, $[\text{L}^5\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CH})]^+$), 681.2 (40%, $[\text{L}^5\text{Zn}_2(\text{OAc})]^+$).

Los espectros ESI-MS se ejecutan en MeCN que contiene (0.1% $\text{NH}_4^+\text{O}_2\text{CH}^-$); véase figura 4.

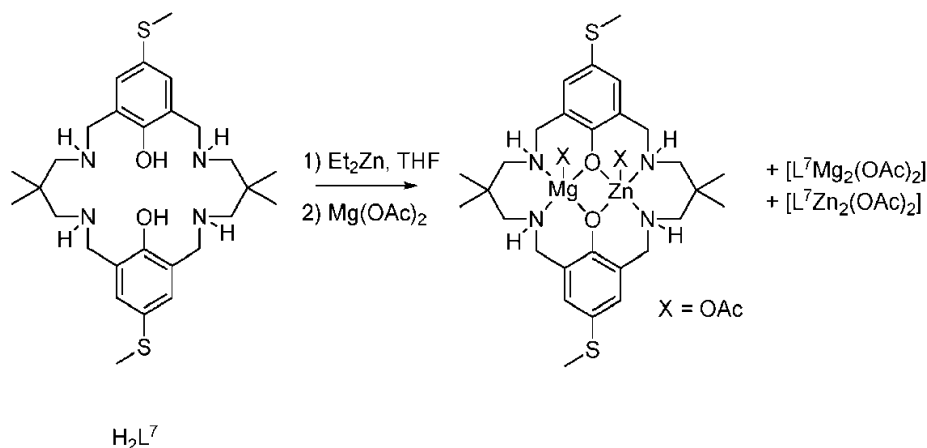
25 e) Preparación del Sistema Catalizador 4



Se disolvió H_2L^6 (0.33 g, 0.58 mmol) en THF seco (5 mL) bajo nitrógeno a 25°C. Se disolvió Et_2Zn (0.071 g, 0.58 mmol) en THF seco (3 mL), se añadió a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ (0.082 g, 0.58 mmol) junto con MeOH (5 mL) y la solución se agitó durante 4 horas más. El disolvente se eliminó a vacío para dar un sólido blanco. (0.4g, 0.52 mmol, 89%). MS (ESI): m/z 707.4 (100%, $[\text{L}^6\text{MgZn}(\text{O}_2\text{CH})]^+$), 667.3 (10%, $[\text{L}^6\text{Mg}_2(\text{O}_2\text{CH})]^+$), 747.2 (30%, $[\text{L}^6\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CH})]^+$).

Los espectros ESI-MS se ejecutan en MeCN que contiene (0.1% $\text{NH}_4^+\text{O}_2\text{CH}^-$); véase figura 5.

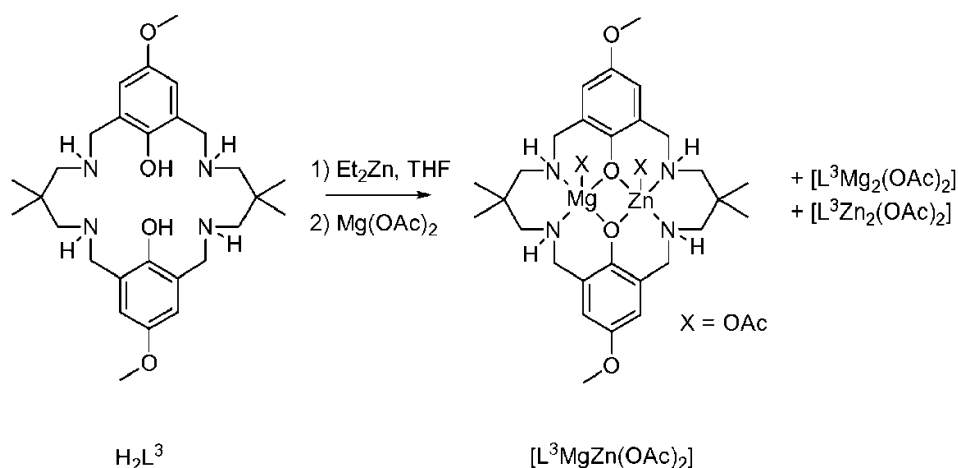
e) Preparación del Sistema Catalizador 5



Se disolvió H_2L^7 (0.37 g, 0.70 mmol) en THF seco (5 mL) bajo nitrógeno a 25°C. Se disolvió Et_2Zn (0.087 g, 0.70 mmol) en THF seco (3 mL), se añadió a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ (0.10 g, 0.70 mmol) junto con MeOH (1 mL) y la solución se agitó durante 4 horas más. El disolvente se eliminó a vacío para dar un sólido blanco (0.38 g, 0.52 mmol, 74%). MS (ESI): m/z 677.2 (90%, $[\text{L}^7\text{MgZn}(\text{OAc})]^+$), 637.3 (100%, $[\text{L}^7\text{Mg}_2(\text{OAc})]^+$), 717.1 (50%, $[\text{L}^7\text{Zn}_2(\text{OAc})]^+$).

Los espectros ESI-MS se ejecutan en MeCN que contiene (0.1% $\text{NH}_4^+\text{O}_2\text{CH}^-$); véase Figura 6.

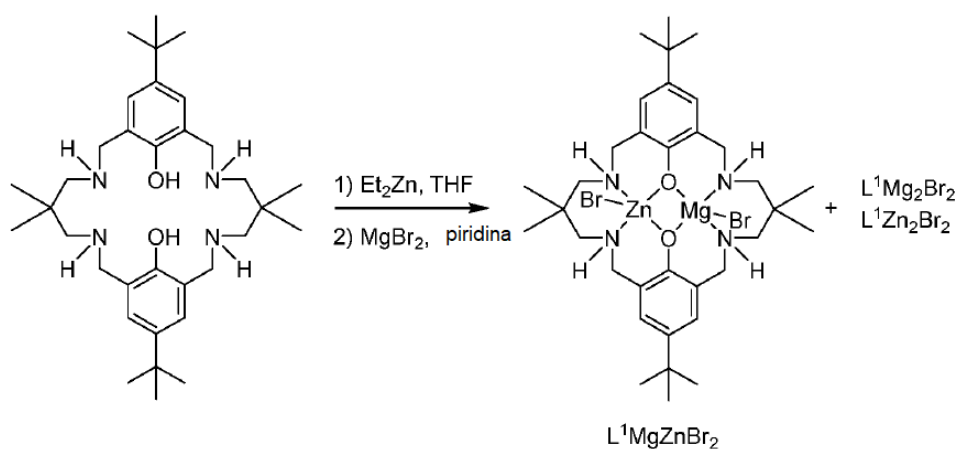
g) Preparación del Sistema Catalizador 6



Se disolvió H_2L^3 (0.34 g, 0.67 mmol) en THF seco (5 mL) bajo nitrógeno a 25°C. Se disolvió Et_2Zn (0.083 g, 0.67 mmol) en THF seco (3 mL), se añadió a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ (0.096 g, 0.67 mmol) junto con MeOH (1 mL) y la solución se agitó durante 4 horas más. El disolvente se eliminó a vacío para dar un sólido blanco (0.42 g, 0.60 mmol, 90%). MS (ESI): m/z 631.2 (5%, $[\text{L}^3\text{MgZn}(\text{O}_2\text{CH})]^+$), 645.3 (30%, $[\text{L}^3\text{MgZn}(\text{OAc})]^+$), 591.3 (10%, $[\text{L}^3\text{Mg}_2(\text{O}_2\text{CH})]^+$), 605.4 (100%, $[\text{L}^3\text{Mg}_2(\text{OAc})]^+$), 673.2 (10%, $[\text{L}^3\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CH})]^+$), 685.2 (75%, $[\text{L}^3\text{Zn}_2(\text{OAc})]^+$).

Los espectros ESI-MS se ejecutan en MeCN que contiene (0.1% $\text{NH}_4^+\text{O}_2\text{CH}^-$); véase Figura 7.

h) Preparación del Sistema Catalizador 7 (~65% $[\text{L}^1\text{MgZnBr}_2]$)

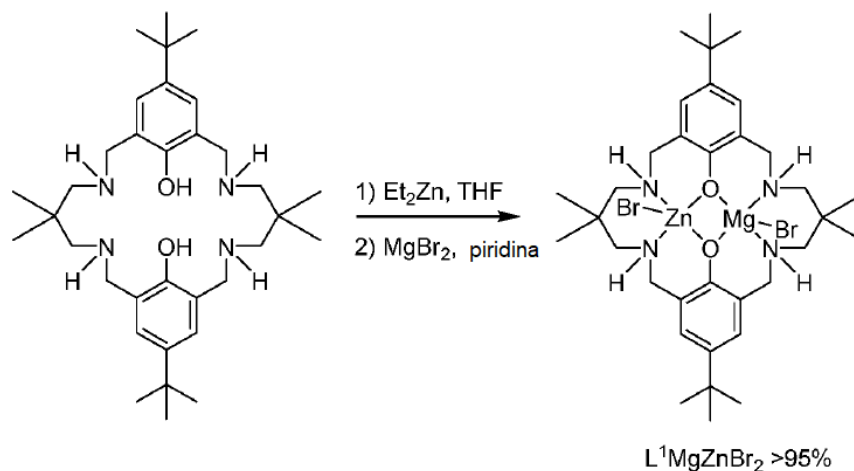


Se disolvió H_2L^1 (0.112 g, 0.2 mmol) en THF seco (10 mL) bajo nitrógeno a 25°C. Se añadió Et_2Zn (20 μL , 0.2 mmol) a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió disolvente de piridina (5 mL), seguido de una solución de MgBr_2 (0.038 g, 0.2 mmol) en un sistema mixto de disolvente THF (15 mL)/piridina (5 mL). La solución se agitó durante 1 hora y el disolvente se eliminó posteriormente a vacío para dar un sólido blanquecino (0.158 g, 98%).

Los espectros MALDI-TOF (Figura 8) se ejecutan utilizando matriz de ditranol con KCl como agente ionizante y THF como disolvente: m/z 677.5 $[\text{LMg}_2\text{Br}]^+$, 717.4 $[\text{LMgZnBr}]^+$, 757.4 $[\text{LZn}_2\text{Br}]^+$.

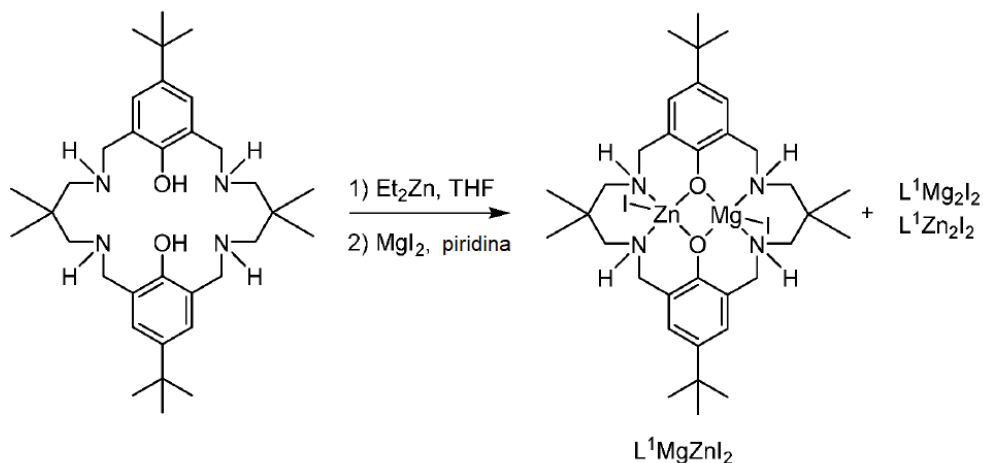
En este caso, el espectro de ^1H RMN (Figura 9, arriba) podría interpretarse y compararse fácilmente con los de los dos compuestos homobimetálicos $[\text{L}^1\text{Mg}_2\text{Br}_2]$ y $[\text{L}^1\text{Zn}_2\text{Br}_2]$. El análisis de las integrales de ^1H RMN confirma que el Sistema Catalizador 7 contiene ~65% de heterobimetálico $[\text{L}^1\text{MgZnBr}_2]$.

i) Preparación de $[\text{L}^1\text{MgZnBr}_2]$ (>95%)



5 Se pesó H_2L^1 (0.112 g, 0.2 mmol) en un matraz Schlenk y se disolvió en THF seco (10 mL). Posteriormente, se añadió Et_2Zn (20 μL , 0.2 mmol) y la mezcla de reacción se agitó durante la noche. Posteriormente se añadió piridina (5 mL) y el medio de reacción se enfrió a -78°C . A esto, se añadió gota a gota una solución de MgBr_2 (0.0375 g, 0.204 mmol) en piridina (5 mL)/THF (15 mL) durante un período de 15 minutos. Una vez que se terminó la adición, se dejó agitar la reacción durante 15 minutos y luego se retiró el baño de hielo seco. Después de 30 minutos más, se eliminó todo el disolvente a vacío, proporcionando un polvo amarillo pálido. El producto se secó al vacío durante 2 horas para dar un sólido amarillo pálido (0.0910 g, 51%). Los espectros MALDIToF se ejecutaron utilizando matriz de ditranol con KCl como agente ionizante y THF como disolvente: m/z 677.5 [LMg_2Br] $^+$, 717.4 [LMgZnBr] $^+$, 757.4 [LZn_2Br] $^+$. El espectro de ^1H RMN (Figura 9, parte inferior) demuestra la desaparición casi completa de los picos que se sabe que corresponden a [$\text{L}^1\text{Mg}_2\text{Br}_2$] y [$\text{L}^1\text{Zn}_2\text{Br}_2$].

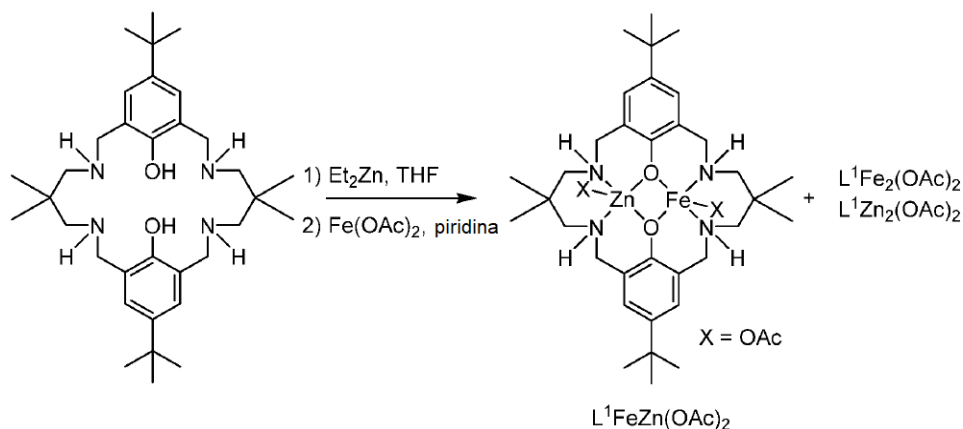
15 j) Preparación del Sistema Catalizador 8



20 Se disolvió H_2L^1 (0.112 g, 0.2 mmol) en THF seco (5 mL) bajo nitrógeno a 25°C . Posteriormente, se añadió Et_2Zn (20 μL , 0.2 mmol) a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió disolvente de piridina (5 mL), seguido de una solución turbia de MgI_2 (0.057 g, 0.2 mmol) en un sistema de disolvente THF mixto (15 mL)/piridina (5 mL). La solución se agitó durante 90 minutos y el disolvente se eliminó posteriormente a vacío para dar un sólido amarillo pálido (0.046 g, 25%).

25 Los espectros MALDIToF (Figura 10) se ejecutan utilizando matriz de ditranol con KCl como agente ionizante y THF como disolvente: m/z 725.7 [LMg_2I] $^+$, 765.7 [LMgZnI] $^+$, 805.6 [LZn_2I] $^+$.

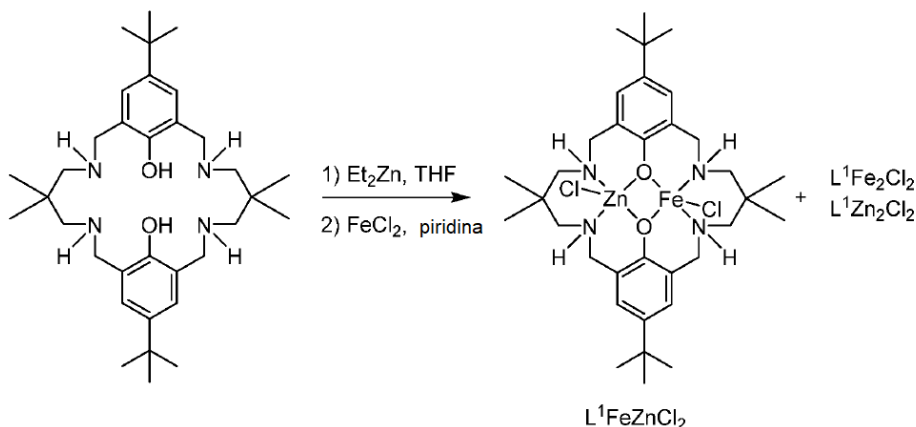
k) Preparación del Sistema Catalizador 9.



Se disolvió H_2L^1 (0.179 g, 0.3 mmol) en THF seco (12.5 mL) bajo nitrógeno a 25°C. Posteriormente, se añadió Et_2Zn (33 μL , 0.3 mmol) a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió disolvente de piridina (2.5 mL), seguido de la adición gota a gota de una solución amarilla/marrón de Fe(OAc)_2 (0.057 g, 0.3 mmol) en un sistema mixto de disolvente THF (7.5 mL)/piridina (1 mL). La solución se agitó durante 1 hora, tiempo durante el cual se produjo un cambio de color de amarillo/marrón a marrón. Posteriormente, se eliminó todo el disolvente a vacío para obtener un polvo marrón (0.142 g, 55%).

Los espectros MALDIToF (Figura 11) se ejecutan utilizando matriz de ditranol con KCl como agente ionizante y THF como disolvente: m/z 721.5 [$\text{LFe}_2(\text{OAc})$] $^+$, 729.5 [LFeZn(OAc)] $^+$, 737.5 [$\text{LZn}_2(\text{OAc})$] $^+$.

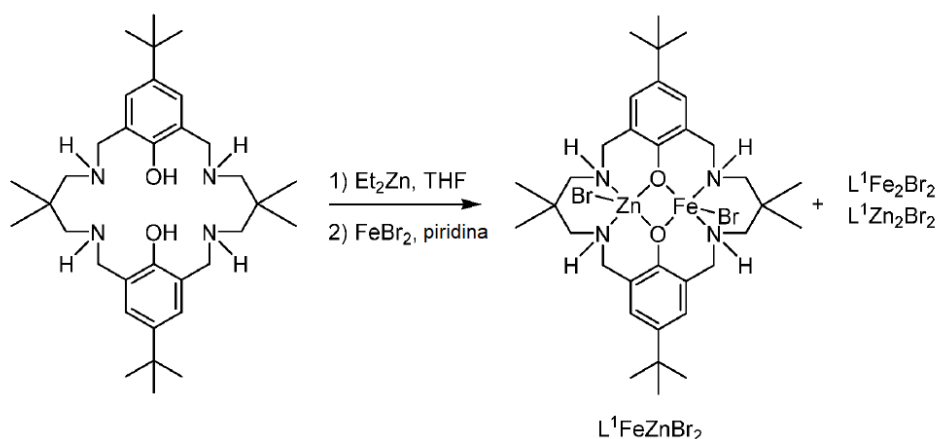
l) Preparación del Sistema Catalizador 10



Se disolvió H_2L^1 (0.179 g, 0.3 mmol) en THF seco (10 mL) bajo nitrógeno a 25°C. Posteriormente, se añadió Et_2Zn (33 μL , 0.3 mmol) a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió disolvente de piridina (2.5 mL), seguido de la adición gota a gota de una solución amarilla de FeCl_2 (0.041 g, 0.3 mmol) en un sistema de disolvente THF mixto (7.5 mL)/piridina (2.5 mL). La solución se agitó durante 1 hora, tiempo durante el cual se produjo un cambio de color de amarillo a marrón. Posteriormente, se eliminó todo el solvente a vacío para obtener un polvo marrón (0.181 g, 75%).

Los espectros MALDIToF (Figura 12) se ejecutan utilizando matriz de ditranol con KCl como agente ionizante y THF como disolvente: m/z 697.5 [LFe_2Cl] $^+$, 705.5 [LFeZnCl] $^+$, 713.5 [LZn_2Cl] $^+$.

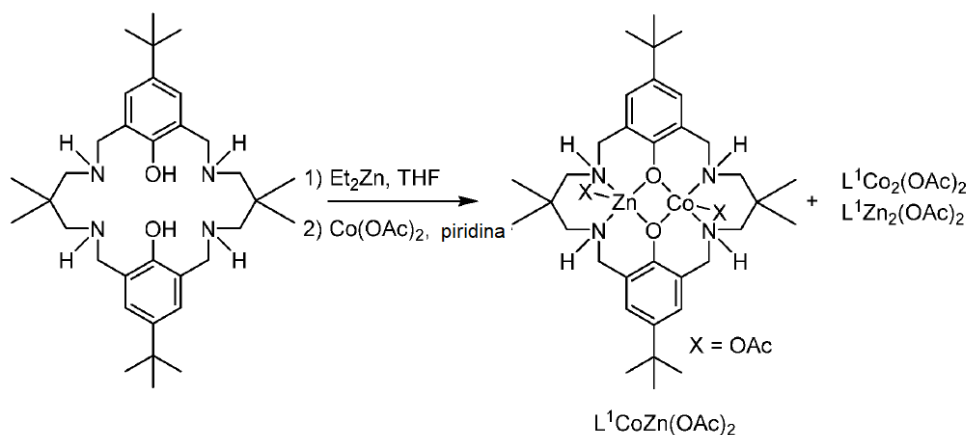
m) Preparación del Sistema Catalizador 11



5 Se disolvió H_2L^1 (0.179 g, 0.3 mmol) en THF seco (12.5 mL) bajo nitrógeno a 25°C. Posteriormente, se añadió Et_2Zn (33 μL , 0.3 mmol) a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió disolvente de piridina (2.5 mL), seguido de la adición gota a gota de una suspensión de color marrón/amarillo de FeBr_2 (0.070 g, 0.3 mmol) en un sistema de disolvente THF mixto (9 mL)/piridina (1 mL). La solución se agitó durante 1 hora, tiempo durante el cual se observó un cambio de color a una suspensión naranja/marrón. Posteriormente, se eliminó todo el disolvente a vacío para obtener un polvo marrón (0.157 g, 58%).

10 Los espectros MALDIToF (Figura 13) se ejecutan utilizando matriz de ditranol con KCl como agente ionizante y THF como disolvente: m/z 741.4 [LFe_2Br]⁺, 749.4 [LFeZnCl]⁺, 757.4 [LZn_2Cl]⁺.

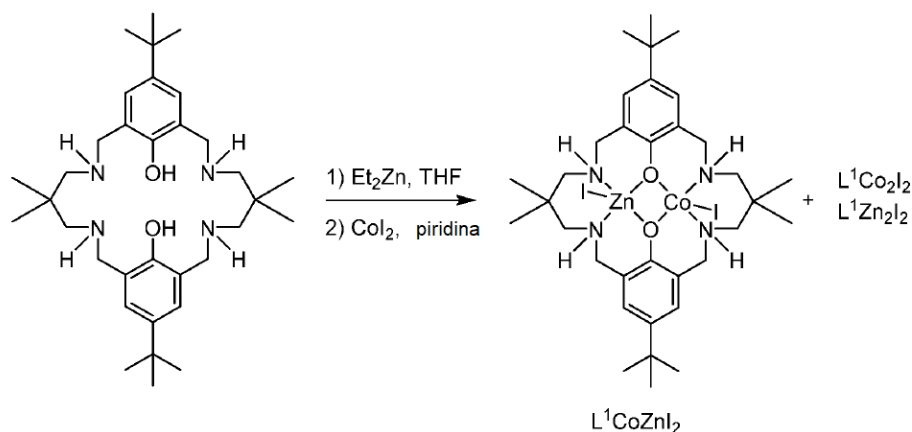
n) Preparación del Sistema Catalizador 12



15 Se disolvió H_2L^1 (0.179 g, 0.3 mmol) en THF seco (10 mL) bajo nitrógeno a 25°C. Posteriormente, se añadió Et_2Zn (33 μL , 0.3 mmol) a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió disolvente de piridina (2.5 mL), seguido de la adición gota a gota de una solución púrpura de $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0.057 g, 0.3 mmol) en un sistema de disolvente THF mixto (10 mL)/piridina (2.5 mL). La solución se agitó durante 1 hora, tiempo durante el cual se produjo un cambio de color de rosa a marrón. Posteriormente, se eliminó todo el disolvente a vacío para obtener un polvo marrón (0.172 g, 67%).

25 Los espectros de MALDIToF (Figura 14) se ejecutan utilizando matriz de ditranol con KCl como agente ionizante y THF como disolvente: m/z 727.5 [$\text{LCo}_2(\text{OAc})$]⁺, 732.5 [$\text{LCoZn}(\text{OAc})$]⁺, 737.5 [$\text{LZn}_2(\text{OAc})$]⁺.

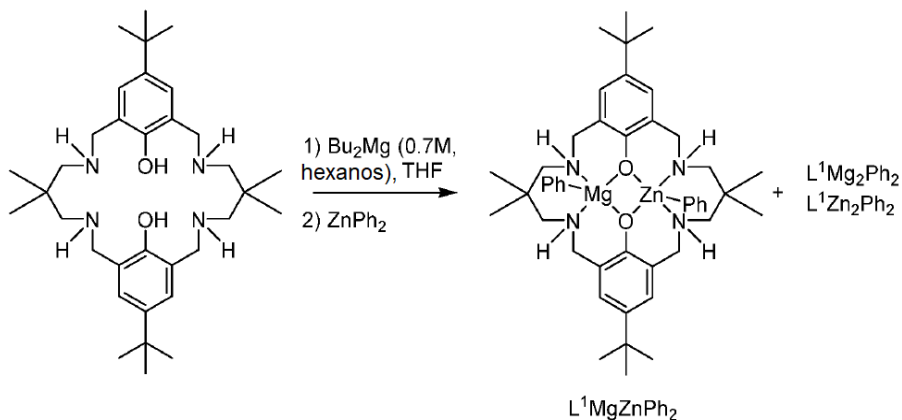
o) Preparación del Sistema Catalizador 13



5 Se disolvió H_2L^1 (0.179 g, 0.3 mmol) en THF seco (12.5 mL) bajo nitrógeno a 25°C . Posteriormente, se añadió Et_2Zn (33 μL , 0.3 mmol) a la solución de ligando y se agitó durante la noche. Se añadió disolvente de piridina (2.5 mL), seguido de la adición gota a gota de una suspensión azul/verde de CoI_2 (0.101 g, 0.3 mmol) en un sistema de disolvente THF mixto (27.5 mL)/piridina (2.5 mL). La solución se agitó durante 1 hora, tiempo durante el cual se formó una solución púrpura. Posteriormente, se eliminó todo el disolvente a vacío para obtener un polvo púrpura (0.234 g, 78%).

10 Los espectros MALDI-TOF (Figura 15) se ejecutan utilizando matriz de ditranol con KCl como agente ionizante y THF como disolvente: m/z 795.4 [LCo_2I] $^+$, 800.4 [LCoZnI] $^+$, 805.4 [LZn_2I] $^+$.

p) Preparación del Sistema Catalizador 14



15 Se disolvió H_2L^1 (0.1 g, 0.181 mmol) en THF seco (10 mL) y se colocó en el congelador en cabina con guantes (-40°C). Se añadieron 0.26 mL de solución de *n*-butil-sec-butilmagnesio (0.7 M en hexano) a la solución de THF gota a gota. Luego, después de cuatro horas, se añadió Ph_2Zn (40 mg) a la solución y se dejó agitar durante 16 horas a 25°C en la caja de guantes. El disolvente se evaporó luego para producir un sólido blanquecino. (). Calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{MgN}_4\text{O}_2\text{Zn}$: C, 69.52; H, 8.12; N, 7.05%. Encontrado: C, 69.31; H, 7.85; N, 6.88%. MALDI-TOF MS m/z : 675.4 (30%, [L^1MgZnPh] $^+$), 715.3 (60%, [L^1MgZnPh] $^+$), 755.3 (40%, [$\text{L}^1\text{Zn}_2\text{Ph}$] $^+$). Debido a la naturaleza sensible al aire de este compuesto, también se observaron muchos productos de descomposición en el espectro de masas.

Resultados

25 Los datos de caracterización para los sistemas de catalizador de metales mixtos fueron diferentes a cualquiera de las especies homobimetálicas correspondientes. Un ejemplo del análisis se da para el sistema catalizador 1, en comparación con $\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{OAc})_2$ (catalizador A) y $\text{L}^1\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$ (Catalizador B).

30 El espectro de ^1H RMN del Sistema Catalizador 1 (Figura 16) mostró el consumo completo del grupo etilo unido a zinc y la formación de resonancias de ligando ampliadas que son consistentes con la coordinación del metal. Estas señales amplias no se pudieron resolver cambiando el disolvente (por ejemplo, benceno, tolueno, tetracloroetano) o mediante experimentos de alta/baja temperatura (-50 a 80°C). Esto contrasta con los complejos homodinucleares A y B, que

muestran picos claramente resueltos a temperaturas elevadas. El análisis elemental mostró que el producto contenía cantidades iguales de Zn y Mg, como se esperaba. El espectro MALDIToF (Figura 1) mostró un pico a 697 amu, que corresponde al catión heterodinuclear Zn/Mg $[LZnMg(OAc)]^+$. Se ha observado previamente que esta clase de complejos se ionizan durante los experimentos MALDIToF para producir los cationes resultantes de la pérdida de un coligando de carboxilato (M.R. Kember and C.K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 15676-15679, y M.R. Kember, P.D. Knight, P.T.R. Reung and C.K. Williams, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2009, 48, 931-933). El espectro de masas MALDIToF también indicó la presencia de ambos complejos homodinucleares A y B, como lo demuestran los picos en 657 y 739 amu, debido a $[LMg_2(OAc)]^+$ y $[LZn_2(OAc)]^+$, respectivamente.

Para descartar la posibilidad de que las especies de metales mixtos se formen solo durante los experimentos MALDIToF, se comparó una mezcla equimolar de A y B. La mezcla equimolar de complejos muestra solo los iones asociados con los dos complejos homodinucleares (es decir, A y B); no hay evidencia de cationes complejos heterodinucleares. Además, cuando la mezcla equimolar se calentó a 80°C durante 16 h (condiciones equivalentes a las de la polimerización), el espectro permaneció igual, mostrando solo los dos complejos homodinucleares.

No fue posible cuantificar la composición de la mezcla debido a las amplias señales de RMN, aunque la estequiometría esperada sería 1:2:1 ($[L^1Zn_2(OAc)_2]:[L^1MgZn(OAc)_2]:L^1Mg_2(OAc)_2$) en línea con los resultados del análisis elemental.

El sistema catalizador obtenido en el Ejemplo 1a (Sistema Catalizador 1) se investigó por su capacidad para polimerizar CO₂ y un epóxido.

2. Polimerización de dióxido de carbono y un epóxido.

Reacciones de copolimerización a baja presión

Se colocaron óxido de ciclohexeno destilado y seco (2.5 mmoles, 25 mmoles) y el catalizador (0.025 mmoles) en un tubo Schlenk. La mezcla de reacción se desgasificó y luego se calentó a 80°C a 1 bar de presión de CO₂. Después de un cierto tiempo de reacción, la mezcla se apagó por exposición al aire y se registró un espectro de ¹H RMN de la mezcla cruda. Luego, el óxido de ciclohexeno se eliminó, al vacío, para producir el policarbonato, que se purificó disolviéndolo en THF y precipitándolo con MeOH.

Reacciones de copolimerización a alta presión

El reactor de Parr se secó durante 20 horas a 140°C y se purgó con CO₂ tres veces y se dejó enfriar hasta 25°C. Luego, se añadió al reactor de Parr el catalizador (0.03 mmol) disuelto en óxido de ciclohexeno (15 mL, 148 mmol). Después de sellar el reactor, se agregaron 50 bar de CO₂ mientras la mezcla de reacción se agitaba a baja frecuencia para facilitar la disolución del CO₂. Este paso se repitió varias veces hasta que la disolución de CO₂ alcanzó el equilibrio y la presión del espacio de cabeza se mantuvo constante. El recipiente se calentó a la temperatura apropiada y se agitó durante un cierto tiempo y luego se registró un espectro de ¹H RMN de la mezcla de reacción cruda. La mezcla se recogió en cloruro de metileno y se evaporó a sequedad. El polímero en polvo blanco se purificó disolviéndolo en THF y luego precipitando con MeOH.

a) Polimerización de un epóxido y dióxido de carbono con el Sistema Catalizador 1

La actividad del Sistema Catalizador 1 para la copolimerización de óxido de ciclohexeno y dióxido de carbono se evaluó utilizando 0.1% en moles de catalizador (frente al epóxido, suponiendo una composición 1:2:1), 1 bar de presión de CO₂, a 80°C y durante un período de 6 horas, ya que estas condiciones habían demostrado ser más efectivas para A. El catalizador del sistema 1 se comparó con los dos catalizadores homodinucleares (A, B) y con la mezcla equimolar (relación molar 1:1 de los compuestos A:B). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Muestra la actividad catalítica, la productividad, la selectividad y los datos de peso molecular para los ensayos que utilizan los catalizadores A y B, y el Sistema Catalizador 1.

Catalizador	TON ^a	TOF ^b (h ⁻¹)	% CO ₂ ^c	<i>M_n</i> ^d (g/mol)	PDI ^d
A (LZn ₂ (OAc) ₂)	99 ± 11	17 ± 2	>99	1300	1.23
B (LMg ₂ (OAc) ₂)	309 ± 34	52 ± 5	>99	5600	1.04
Sistema Catalizador 1	476 ± 31	79 ± 5	>99	5200	1.12
50:50; A:B	239 ± 36	40 ± 6	>99	2900	1.18

Todas las copolimerizaciones se realizaron en un tubo Schlenk con una carga de catalizador del 0.1% (vs. CHO), 80°C, 1 bar de CO₂ durante 6 h. a) El número de rendimiento (TON) = número de moles de óxido de ciclohexeno consumido/número de moles de catalizador. b) La frecuencia de rendimiento (TOF) = TON/6. c) Expresado como el

porcentaje de consumo de dióxido de carbono frente al máximo teórico (100%). Esto se determina comparando las integrales relativas de las resonancias de ^1H RMN debidas a los enlaces carbonato (δ : 4.65 ppm) y éter (δ : 3.45 ppm) en el esqueleto del polímero. d) Determinado por SEC, en THF, usando estándares de poliestireno de M_n estrecho como calibrador.

5 El sistema catalizador 1 es claramente significativamente más activo que el catalizador A o B; de hecho, tiene casi el doble de actividad que el catalizador B, que en sí mismo es un catalizador de actividad notablemente alta. Además, muestra una actividad considerablemente mayor que la mezcla equimolar de catalizadores A y B. La mezcla equimolar tiene valores de productividad (TON) y actividad (TOF) que coinciden estrechamente con los esperados en base a la
10 composición de la mezcla: es decir, $\text{TON}_{\text{mezcla}} = (\text{TON}_1 + \text{TON}_2)/2$. Esto está en línea con los estudios de espectrometría de masas que indicaron que no hubo un intercambio sustancial de metales entre los dos catalizadores. En contraste, el Sistema Catalizador 1 ejerce una actividad significativamente mayor que la suma de sus partes.

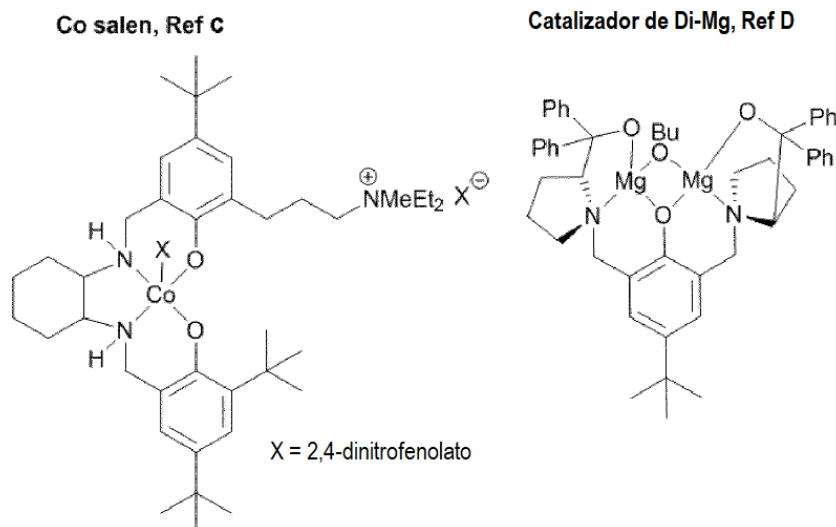
15 El sistema catalizador 1 muestra una excelente selectividad, con una captación casi teórica de dióxido de carbono en el esqueleto del polímero y una cantidad muy baja de enlaces éter en el polímero resultante (Tabla 1, Figura 16). Todos los catalizadores producen policarbonatos de bajo M_n ($M_n < 6000$ g/mol), debido a las eficientes reacciones de transferencia de cadena con impurezas próticas (alcoholes); ver, A. Cyriac, et al, *Macromolecules*, 2010, 43, 7398-7401, F. Jutz, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 17395-17405; W. J. van Meerendonk, et al, *Macromolecules*, 2005, 38, 7306-7313. Dichos valores de M_n son altamente deseables para la aplicación del objetivo como polioles para una
20 mayor síntesis de polímeros. Además, utilizando el Sistema Catalizador 1, el índice de polidispersidad del policarbonato resultante es estrecho, lo que indica un alto grado de control de polimerización. El espectro MALDIToF muestra dos series de cadenas, ambas con >99% de enlaces carbonato, y que difieren según los grupos finales de la cadena: una serie es α -acetil- ω -hidroxilo y la otra es carbonato de policiclohexeno protegido con α,ω -dihidroxilo terminal (Figura 17).

25 Para comprender y comparar mejor la actividad del Sistema Catalizador 1 con otros catalizadores conocidos de epóxido/ CO_2 , los experimentos se realizaron bajo un rango de condiciones; véase Tabla 2.

30 Tabla 2: Datos de actividad catalítica, productividad, selectividad y peso molecular para experimentos que utilizan el Sistema Catalizador 1.

Sis. Cat. 1:CHO (relación molar)	Tiempo (h), Temp ($^{\circ}\text{C}$), Presión (bar)	TON ^{a)}	TOF ^{b)} (h^{-1})	% CO_2 ^{c)}	M_n ^{d)} (g/mol)	PDI ^{d)}
1:1000	6, 80, 1	476	79	>99	5200	1.12
1:2000	6, 80, 1	246	41	>99	2600	1.12
1:10,000	6, 80, 1	196	33	>99	800	1.12
1:10,000	6, 80, 50	196	33	>99	710	1.19
1:10,000	6, 90, 50	1379	230	>99	2900	1.09
1:1000	3, 90, 50	875	292	>99	15400	1.03
Ref C (diMg) 1:200	6, 60, 1	194	32	>99	42800	1.56
Ref D (Co salen) 1:5000	5, 50, 1	1315	263	>99	48000	1.16

a) El número de rendimiento (TON) = número de moles de óxido de ciclohexeno consumido/número de moles de catalizador. b) La frecuencia de rendimiento (TOF) = TON/periodo de reacción. c) Expresado como el porcentaje de consumo de dióxido de carbono frente al máximo teórico (100%). Esto se determina comparando las integrales relativas de las resonancias de ^1H RMN debidas a los enlaces carbonato (δ : 4.65 ppm) y éter (δ : 3.45 ppm) en el esqueleto del polímero. d) Determinado por SEC, en THF, utilizando estándares de poliestireno de M_n estrecho.



- En todas las condiciones, el Sistema Catalizador 1 muestra grados muy altos de control de polimerización, como lo demuestran los aumentos lineales en el peso molecular con la disminución de la concentración de catalizador. Además, no hay ninguna diferencia en la actividad, a una concentración de catalizador fijo, cambiando la presión de CO₂ que es consistente con el hallazgo anterior, usando un catalizador de zinc, que la tasa es independiente de su presión (F. Jutz, et al, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 17395-17405). Por otro lado, como se esperaba, el aumento de la temperatura mejora significativamente la actividad, al tiempo que mantiene una selectividad muy alta para los enlaces carbonato. Comparado con algunos de los mejores catalizadores para la copolimerización de CHO/CO₂, este nuevo sistema muestra una excelente actividad, selectividad y productividad. Por ejemplo, muestra productividades y actividades equivalentes o mayores a uno de los catalizadores de cobalto más activos (W.-M. Ren, et al, Macromolecules, 2010, 43, 1396-1402). Además, comparado con uno de los otros pocos ejemplos de un catalizador de di-Mg, es 2.5 veces más rápido mientras opera a una carga 5 veces menor (Y. L. Xiao, et al, Macromolecules, 2006, 39, 128-137).
- El poli(carbonato de ciclohexeno) (PCHC) muestra distribuciones de peso molecular monomodales e índices de polidispersidad estrechos. Esto es sorprendente dado que hay tres catalizadores diferentes presentes en la mezcla. Sin embargo, se propone que la rápida velocidad de transferencia de cadena, en comparación con la propagación, conduce a una distribución estrecha en las longitudes de las cadenas y una rápida interconversión entre todas las cadenas con todos los catalizadores presentes (S. Inoue, J. Polym. Sci, Parte A: Polym. Chem., 2000, 38, 2861-2871). Este descubrimiento es particularmente importante ya que ilustra el potencial de tales sistemas catalíticos mixtos en la copolimerización de CO₂/epóxido. Nuestro enfoque destaca el potencial para mejorar sustancialmente la actividad del catalizador a través de este enfoque de sistemas mixtos. Por lo tanto, el uso del Sistema Catalizador 1 permite una excelente calidad del copolímero formado en términos de peso molecular/PDI.
- Se llevaron a cabo reacciones para determinar la actividad y estabilidad del Sistema 1 Catalizador en presencia de agua; véase tabla 3.

Tabla 3: Datos de copolimerización de CHO/CO₂ para el Sistema Catalizador 1 con 16 eq. de H₂O.

Sistema Catalizador 1	TON ^a	TOF (h ⁻¹) ^b	% Carbonato ^c	% Éter ^c	M _n (g/mol ^d)	PDI ^d
Sin H ₂ O	286	71	99	1	4000	1.16
Con 16 eq. De H ₂ O	248	62	99	1	1300	1.14

- Todas las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un tubo Schlenk durante 4 horas a 80°C y 1 bar de CO₂, a una carga de 1:1000 CHO:catalizador. ^a El número de rendimiento (TON) = número de moles de óxido de ciclohexeno consumido/número de moles de catalizador. ^b La frecuencia de rendimiento (TOF) = TON/período de reacción. ^c Determinada por las integrales relativas de las señales a 3.45 ppm (enlaces éter) y 4.65 ppm (policarbonato) ^d Determinada por SEC en THF, utilizando estándares de poliestireno de M_n estrechos.

- Es importante que el Sistema Catalizador 1 retenga su alta actividad incluso cuando se agregan 16 equivalentes de H₂O (vs. catalizador) a la reacción (Tabla 3). Esta notable tolerancia al agua es altamente ventajosa, especialmente porque evita el secado complejo y difícil de los epóxidos y el CO₂, al tiempo que mejora la selectividad para el producto

de poliol deseado. La adición de reactivos práticos, como el agua, produce una transferencia de cadena a través de la formación de ciclohexano diol a partir de la cual se producen los polímeros terminados en dihidroxilo telequéricos (F. Jutz, et al. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 17395-17405). Así, cuando se agregan 16 equivalentes de agua a las polimerizaciones catalizadas por el Sistema Catalizador 1, el M_n del policarbonato se reduce a 1300 g/mol, mientras que el PDI permanece estrecho (1.14). Es importante destacar que las cadenas de PCHC rematadas en los extremos α,ω -dihidroxilo se producen como el producto principal, con una supresión casi completa de las cadenas terminadas en monohidroxilo (Figura 18). Esta selectividad para las cadenas terminadas en dihidroxilo es importante, ya que tales "polioles" son reactivos clave para la fabricación de poliuretanos/poliésteres.

10 b) Polimerización de un epóxido y dióxido de carbono con otros sistemas catalizadores

i) Copolimerización de óxido de ciclohexeno/ CO_2 con el sistema catalizador 7 y $[\text{L}^1\text{MgZnBr}_2]$

15 Tabla 4: Datos de copolimerización de CHO/ CO_2 para el Sistema Catalizador 7 (~65% $[\text{L}^1\text{MgZnBr}_2]$), $[\text{L}^1\text{MgZnBr}_2]$ (>95%) y los correspondientes catalizadores homobimetálicos

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	TON	TOF (h^{-1})	Selectividad % polímero
$\text{L}^1\text{Zn}_2\text{Br}_2$	24	0	0	0	0
$\text{L}^1\text{Mg}_2\text{Br}_2$	18	42.6	426	24	> 99
Sistema Catalizador 7 (~65% $[\text{L}^1\text{MgZnBr}_2]$)	4	8.2	82	20	> 99
$[\text{L}^1\text{MgZnBr}_2]$ > 95%	6	32.9	329	55	> 99

Todas las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un tubo Schlenk a 80°C y 1 bar de CO_2 , a una carga de 1:1000 CHO:carga del catalizador.

20 ii) Copolimerización de óxido de ciclohexeno/ CO_2 para el Sistema Catalizador 2, $[\text{L}^4\text{ZnMg}(\text{OAc})_2]$ purificado y los correspondientes catalizadores homobimetálicos

Tabla 5: Datos de copolimerización de CHO/ CO_2 para el Sistema Catalizador 2 y los correspondientes catalizadores homobimetálicos

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	TON	TOF (h^{-1})	Selectividad % polímero
$\text{L}^4\text{Zn}_2(\text{OAc})_2$	6	41.6	416	70	91
$\text{L}^4\text{Mg}_2(\text{OAc})_2$	3.5	38.1	381	109	> 99
Sistema catalizador 2	2.4	44.5	445	184	95
$[\text{L}^4\text{ZnMg}(\text{OAc})_2]$	2.4	57.8	578	239	96

Todas las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un tubo Schlenk a 100°C y 1 bar de CO_2 , a 1:1000 CHO:carga del catalizador.

25 iii) Copolimerización de óxido de ciclohexeno/ CO_2 para el sistema catalizador 6 y el correspondiente catalizador homobimetálico

Tabla 6: Datos de copolimerización de CHO/ CO_2 para Sistema catalizador 6 y el catalizador homobimetálico relacionado

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	TON	TOF (h^{-1})	Selectividad % polímero
$\text{L}^3\text{Zn}_2(\text{OAc})_2$	24	28.8	288	12	96
Sistema catalizador 6	6	24.2	242	42	> 99

Todas las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un tubo Schlenk a 80°C y 1 bar de CO_2 , con una carga de 1:1000 CHO: catalizador.

30 iv) Copolimerización de óxido de ciclohexeno/ CO_2 para el sistema Catalizador 5 y el correspondiente catalizador homobimetálico

Tabla 7: Datos de copolimerización de CHO/CO₂ para Sistema catalizador 5 y el catalizador homobimetálico relacionado

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	Selectividad % polímero
Sistema Catalizador 5	2.25	52.9	529	144	93
L ⁷ Mg ₂ (OAc) ₂	4	10.1	101	24.7	> 99

Todas las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un tubo Schlenk a 100°C y 1 bar de CO₂, con una carga de 1:1000 CHO: catalizador.

5 v) Copolimerización de óxido del ciclohexeno del CO₂ para el sistema Catalizador 14Tabla 8: Datos de copolimerización de CHO/CO₂ para Sistema Catalizador 14

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	Selectividad % polímero
Sistema catalizador 14	6	25.8	258	43	95
Sistema catalizador 14 + 10 eq. iPrOH	6	16.6	166	27.3	95

Todas las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un tubo Schlenk a 80°C y 1 bar de CO₂, con una carga de 1:1000 CHO: catalizador.

10 Las Tablas 4 y 5 comparan la actividad catalítica de los complejos homobimetálicos y sus correspondientes Sistemas Catalizadores heterobimetálicos, así como los complejos heterobimetálicos de alta pureza. Se puede observar claramente en la Tabla 4 que el Sistema Catalizador 7 mixto (que contiene -65% [L¹MgZnBr₂] por ¹H RMN) muestra una actividad similar al complejo de Mg homobimetálico [L¹MgZnBr₂] y una actividad significativamente mayor que el análogo dizinc. La alta pureza heterobimetálica [L¹MgZnBr₂] muestra una actividad significativamente mayor que el Sistema Catalizador 7 y cualquiera de los complejos homobimetálicos. La Tabla 5 demuestra que el Sistema Catalizador 2 mixto (que ya contiene una cantidad significativa del complejo heterobimetálico [L⁴ZnMg(OAc)₂]) muestra una actividad mucho mayor cuando se compara con las dos especies homobimetálicas basadas en la misma estructura de ligando. El compuesto heterobimetálico purificado [L⁴ZnMg(OAc)₂] muestra una actividad aun mayor, demostrando la sorprendente actividad de los sistemas heterobimetálicos en comparación con sus análogos homometálicos y las mezclas de catalizadores que contienen los compuestos homobimetálicos.

15 Las tablas 6 y 7 demuestran el aumento de la actividad de los sistemas de catalizador heterobimetálicos en comparación con uno de los catalizadores homobimetálicos correspondientes. La Tabla 8 demuestra la actividad catalítica del Sistema Catalizador 14 con y sin un agente de transferencia de cadena agregado (isopropanol).

25 vi) Copolimerización de óxido de ciclohexeno/CO₂ para otros metalesTabla 9: Datos de copolimerización de CHO/CO₂ para sistemas de catalizador que contienen otros metales

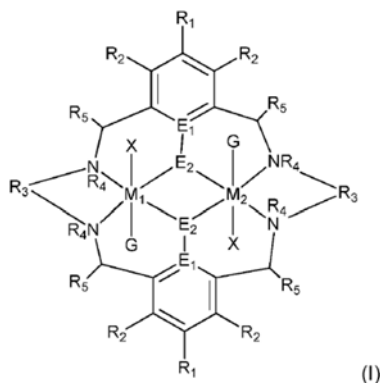
Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	Selectividad % polímero
Sistema Catalizador 12 (Zn/Co)	4	17	172	43	> 99
Sistema Catalizador 13 (Zn/Co)	24	51	512	21	> 99
Sistema Catalizador 9 (Zn/Fe)	4	7	65	16	97
Sistema Catalizador 10 (Zn/Fe)	6	2	18	3	69

Todas las copolimerizaciones se llevaron a cabo en un tubo Schlenk a 80°C y 1 bar de CO₂, con una carga de 1:1000 CHO: catalizador.

30 La Tabla 9 demuestra la actividad del catalizador de otros sistemas catalíticos 9, 10, 12 y 13 que contienen otros sistemas de metales mixtos (Zn/Co y Zn/Fe). Todos los sistemas son catalizadores activos.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de fórmula (I):



5

en donde:

M₁ es Zn y M₂ es Mg;

10

R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo sililo, un grupo silil éter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfonilo, un grupo sulfinato o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituido;

15

R₃ se selecciona independientemente entre alquileo, alquenileo, alquinileo, heteroalquileo, heteroalquenileo, heteroalquinileo, arileno, heteroarileno o cicloalquileo opcionalmente sustituidos, en donde alquileo, alquenileo, alquinileo, heteroalquileo, heteroalquenileo y heteroalquinileo, puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico;

20

R₄ se selecciona independientemente de H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

25

R₅ es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido

25

E₁ es C, E₂ es O;

30

X se selecciona independientemente de OC(O)R^x, OSO₂R^x, OSOR^x, OSO(R^x)₂, S(O)R^x, OR^x, fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico opcionalmente sustituido heteroalicíclico, arilo o heteroarilo;

35

R^x es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos; y

35

G está ausente o se selecciona independientemente de un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis.

40

2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cada aparición de R₂, R₄ y R₅ es H, y R₃ es un propileno opcionalmente sustituido.

40

3. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde R₁ se selecciona independientemente de hidrógeno, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo, sililo, sulfinato y alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi o alquiltio opcionalmente sustituidos.

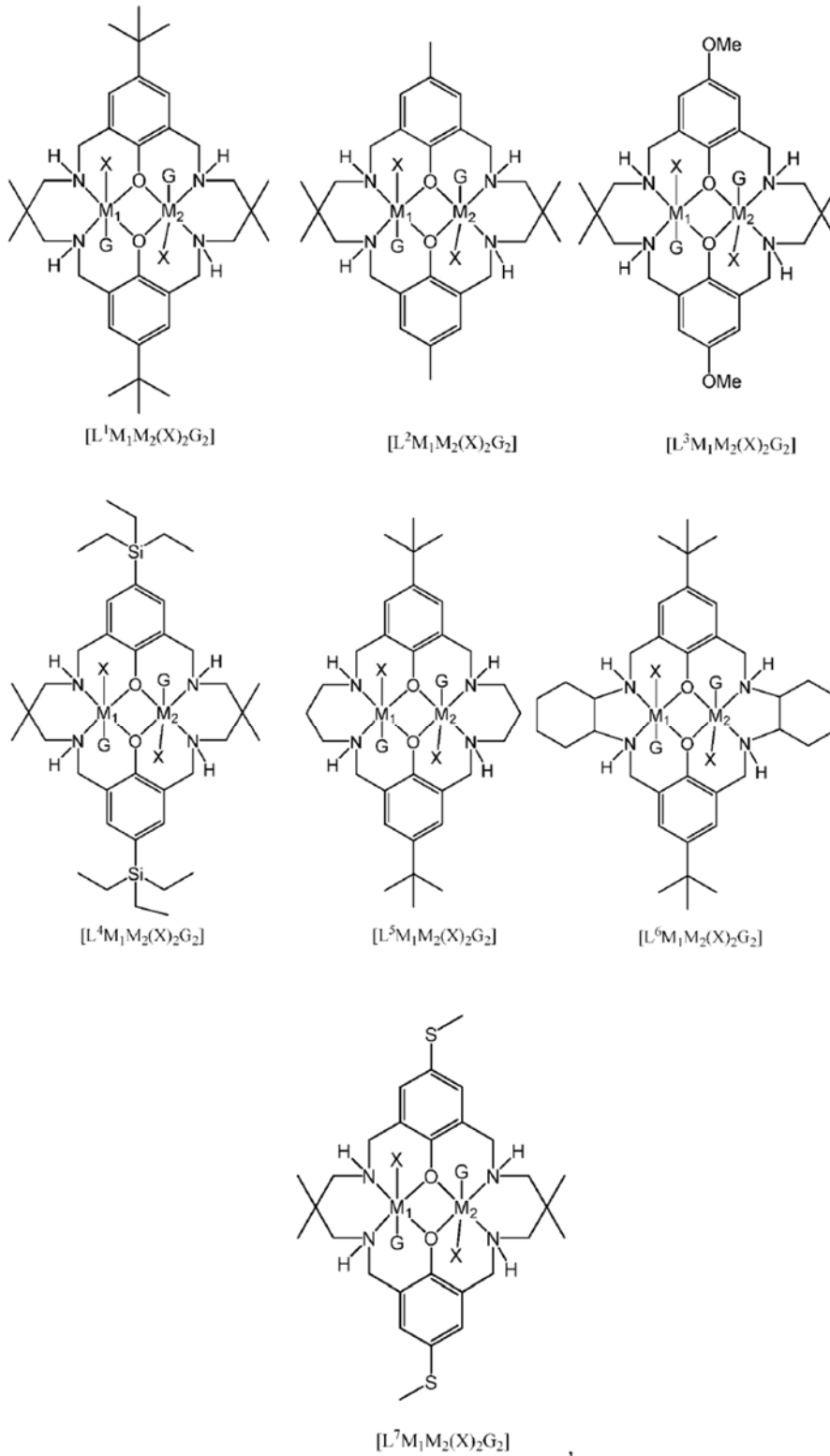
45

4. El catalizador de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde X es independientemente OC(O)R^x, OSO₂R^x, OS(O)R^x, OSO(R^x)₂, S(O)R^x, OR^x, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, amido, y alquilo, heteroalquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos.

50

5. El catalizador de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde R^x es independientemente alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido.

6. El catalizador de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que tiene la fórmula:

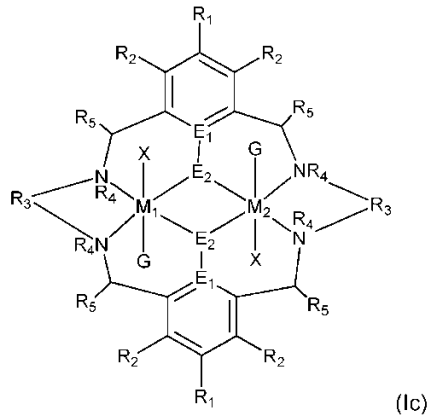


5 en donde cualquiera de los casos de G está ausente o presente y en donde X, G M₁ y M₂ son como se definen en cualquier reivindicación precedente, preferiblemente en donde X es OAc o haluro.

10 7. Un sistema catalizador que comprende un catalizador como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende además un segundo catalizador o un cocatalizador.

5 9. Sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el segundo catalizador es un compuesto de fórmula (Ic):



10 en donde R₁ a R₅, E₁, E₂, G y X son como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

M₁ es Zn(II) y M₂ es Mg(II), o en donde el segundo catalizador se selecciona de [L¹Mg₂(OAc)₂] y [L¹Zn₂(OAc)₂].

10. Un proceso para la reacción de:

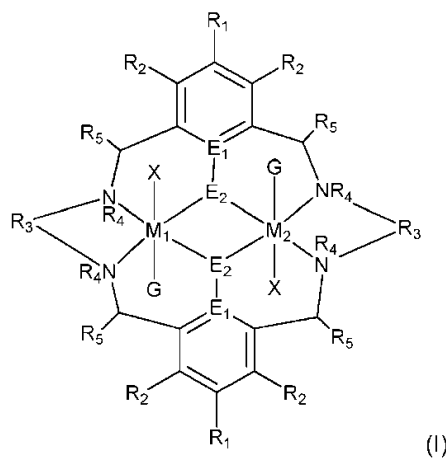
15 (i) dióxido de carbono con un epóxido;

(ii) un epóxido y un anhídrido, o

20 (iii) una lactida y/o una lactona,

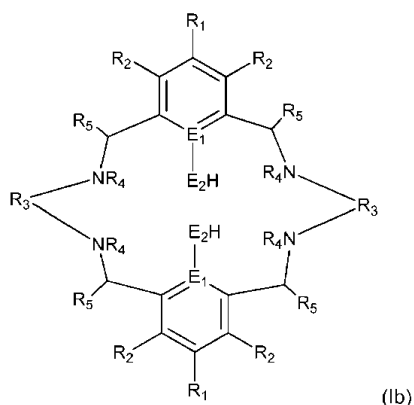
en presencia de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o un sistema catalizador como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, opcionalmente en donde el proceso se lleva a cabo en presencia de un agente de transferencia de cadena.

25 11. Un proceso para la producción de un catalizador de fórmula (I)

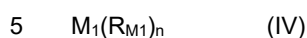


comprendiendo dicho proceso los pasos de:

30 a) Hacer reaccionar un ligando de fórmula (Ib):



con un compuesto de fórmula (IV):



n corresponde al estado de oxidación de M_1 ;

10 R_{M1} se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, arilo, heteroarilo, amino, alcoxi, ariloxi, alquiltio o alquilarilo opcionalmente sustituidos; y

b) Hacer reaccionar el producto de la etapa a) con un compuesto de fórmula (V):



m corresponde al estado de oxidación de M_2 ;

c) añadir opcionalmente un compuesto que comprende G;

20 en donde

M_1 y M_2 son diferentes y se seleccionan independientemente de Mg, Zn, Fe, Co, Al y Cr;

25 R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo sililo, un grupo silil éter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfonilo, un grupo sulfinato o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituido;

30 R_3 se selecciona de forma independiente entre alquilenilo, alquenileno, alquinileno, heteroalquilenilo, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileno opcionalmente sustituidos en donde alquilenilo, alquenileno, alquinileno, heteroalquilenilo, heteroalquenileno y heteroalquinileno, puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico;

35 R_4 se selecciona independientemente de H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

R_5 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

40 E_1 es C, E_2 es O, S o NH o E_1 es N y E_2 es O;

X se selecciona independientemente de $OC(O)R^x$, OSO_2R^x , $OSOR^x$, $OSO(R^x)_2$, $S(O)R^x$, OR^x , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

45 R^x es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos; y

50 G está ausente o se selecciona independientemente de un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde cada R_{M1} se selecciona independientemente de alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, amino, tioalquilo y alquilarilo opcionalmente sustituidos.

13. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, en donde M_1 es Zn y M_2 es Mg.

14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde cada aparición de R_2 , R_4 y R_5 son H, R_3 es un propileno opcionalmente sustituido, E_1 es C y E_2 es O, S o NH, preferiblemente en donde R_1 es independientemente seleccionado de hidrógeno, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo, sililo, sulfinato y alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi o alquiltio opcionalmente sustituidos.

15. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en donde X es independientemente $OC(O)R^x$, OSO_2R^x , $OS(O)R^x$, $OSO(R^x)_2$, $S(O)R^x$, OR^x , haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, amido, y alquilo, heteroalquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente en donde R^x es independientemente alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos.

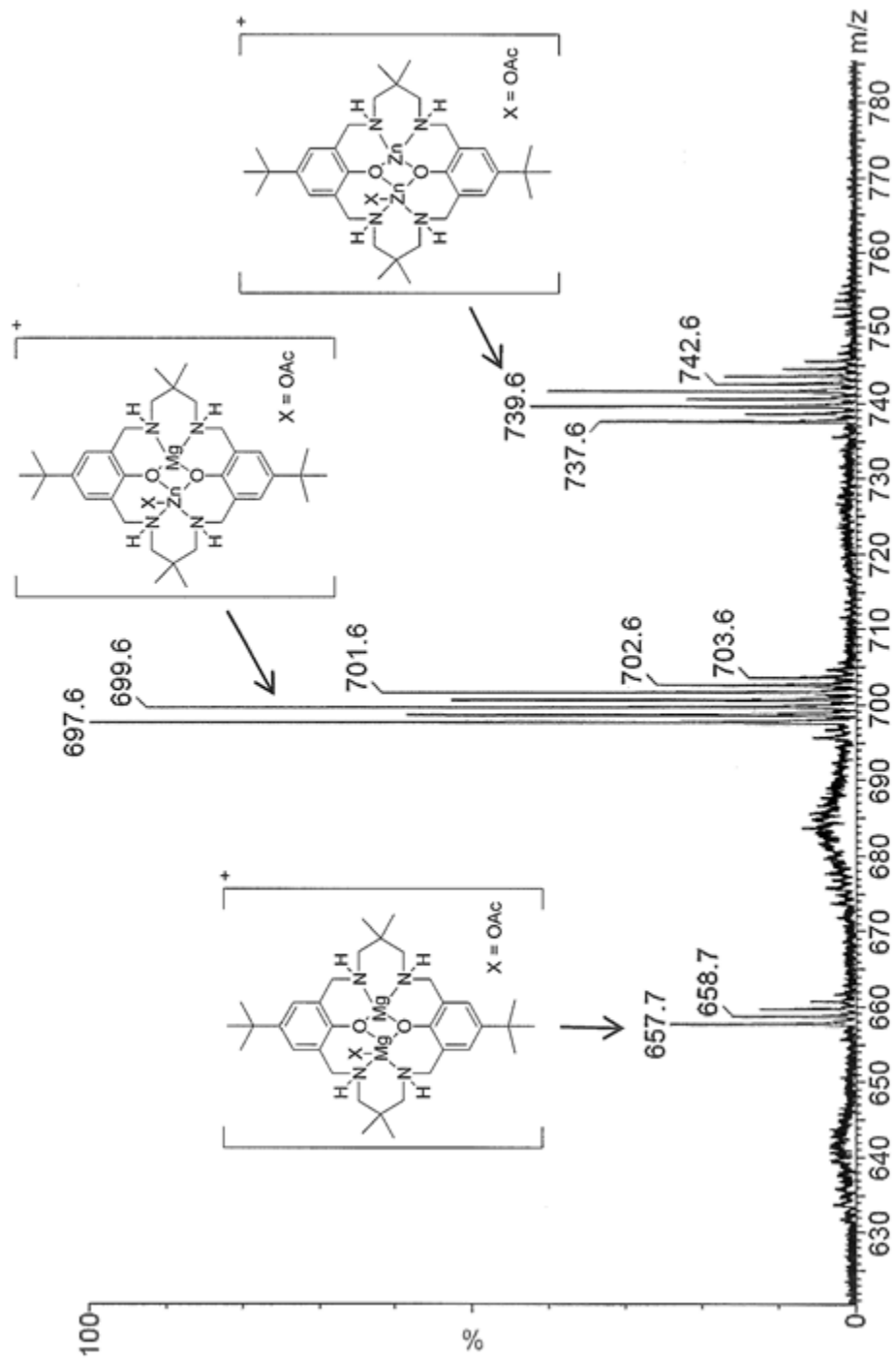


Figure 1

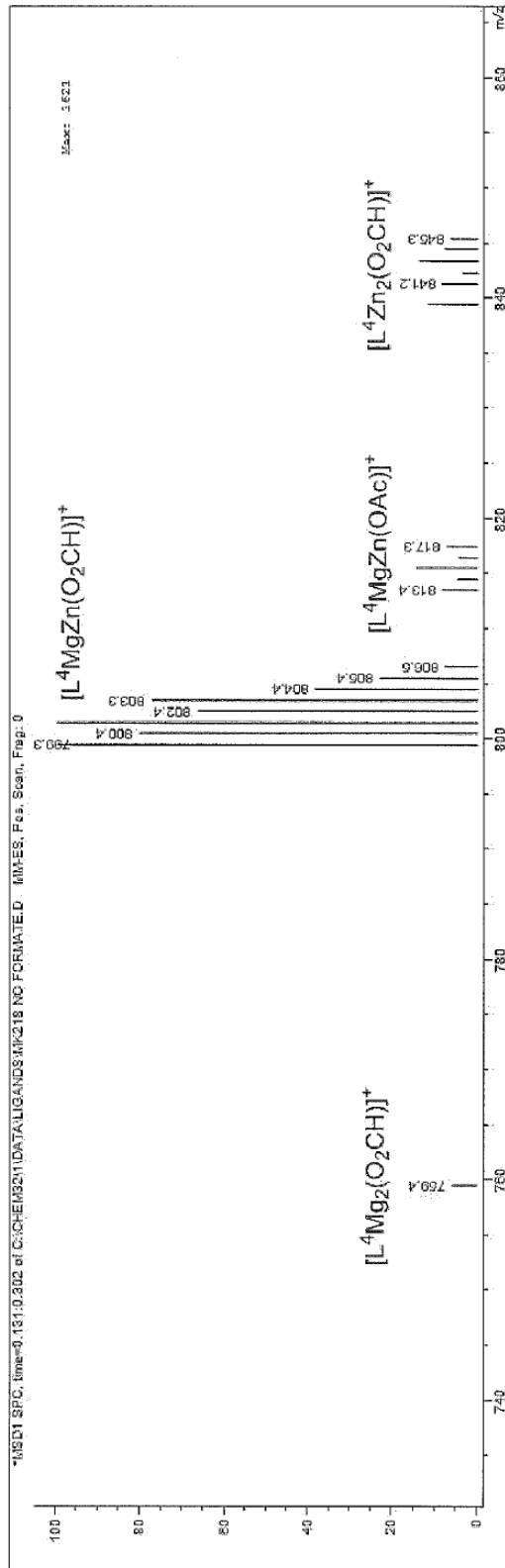


Figura 2

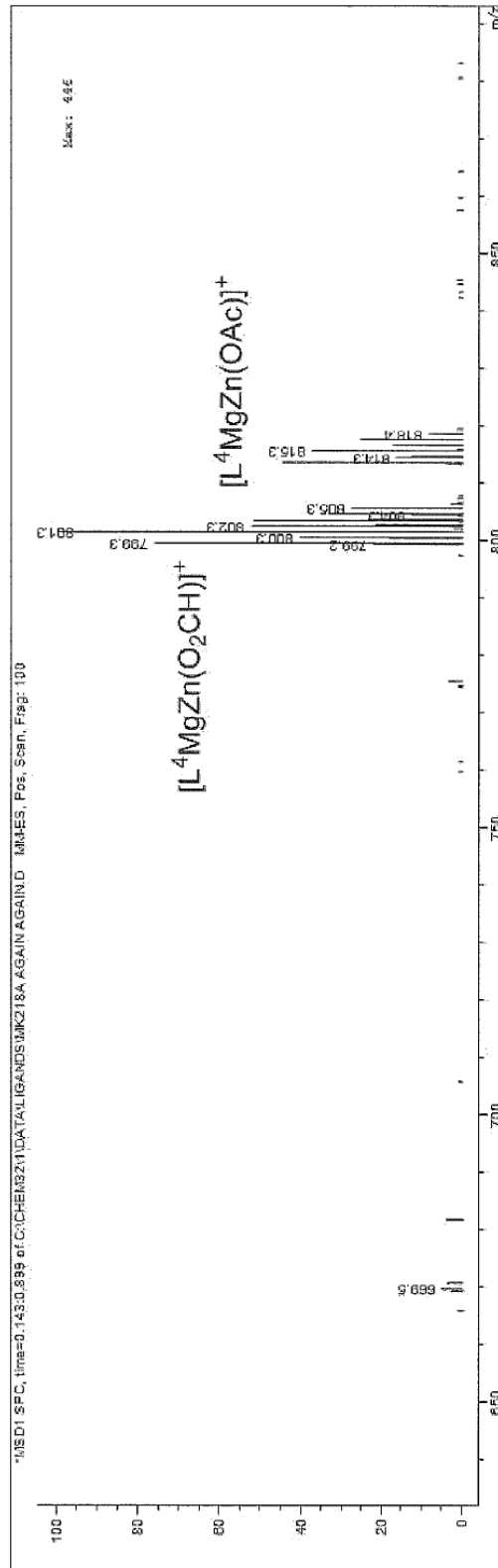


Figure 3

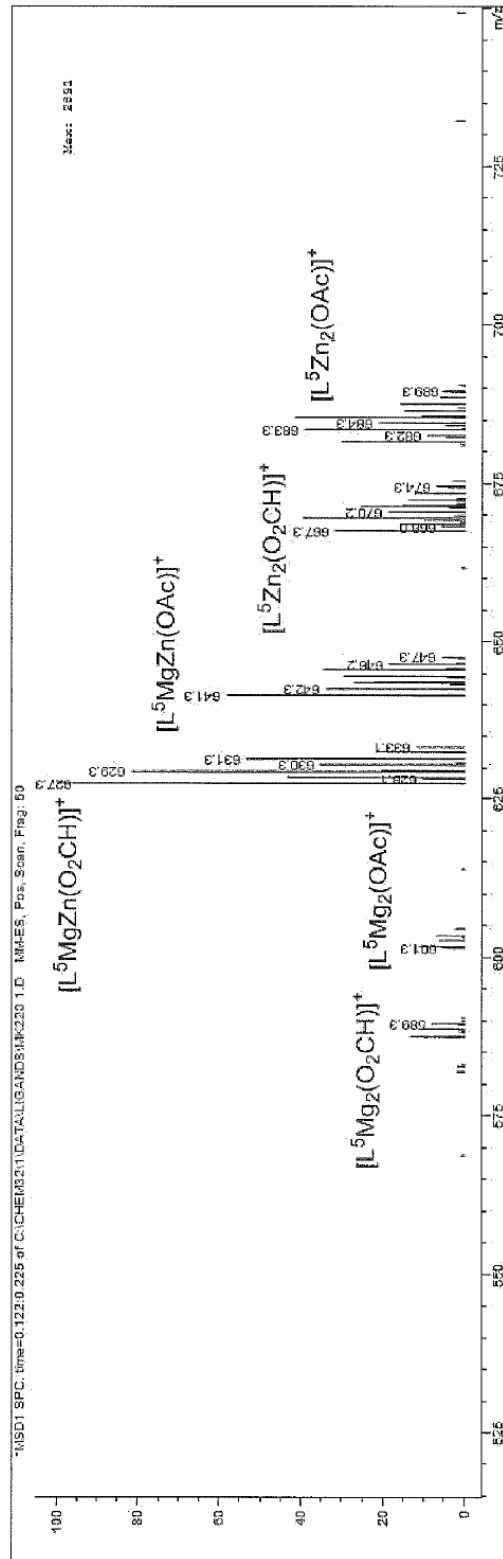


Figure 4

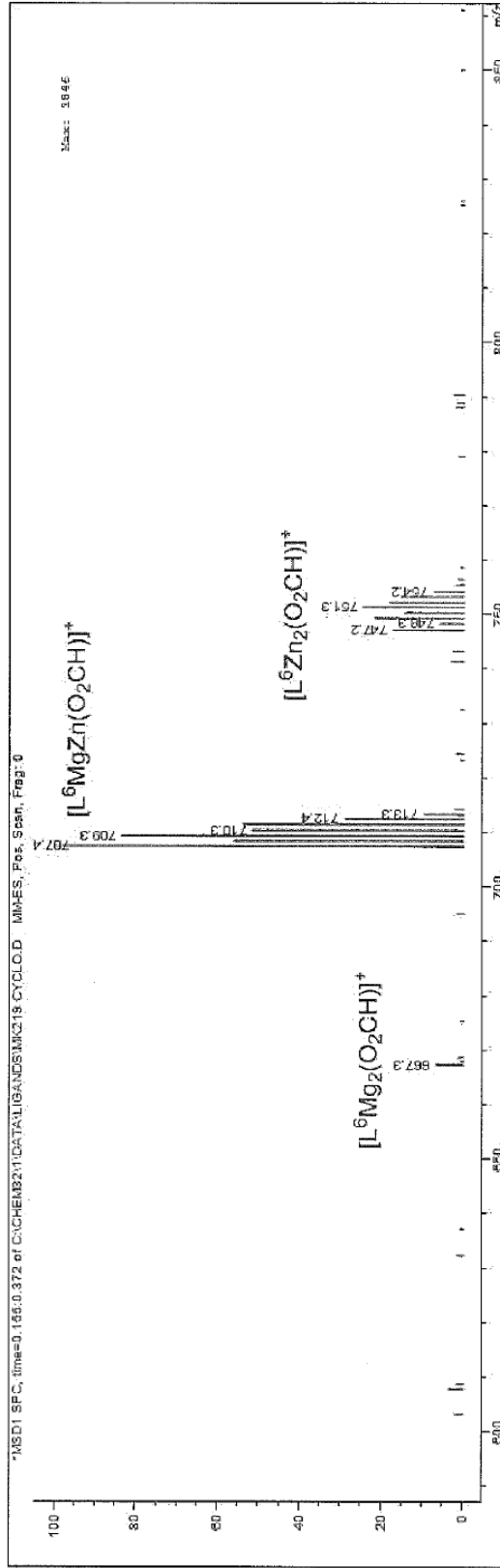


Figura 5

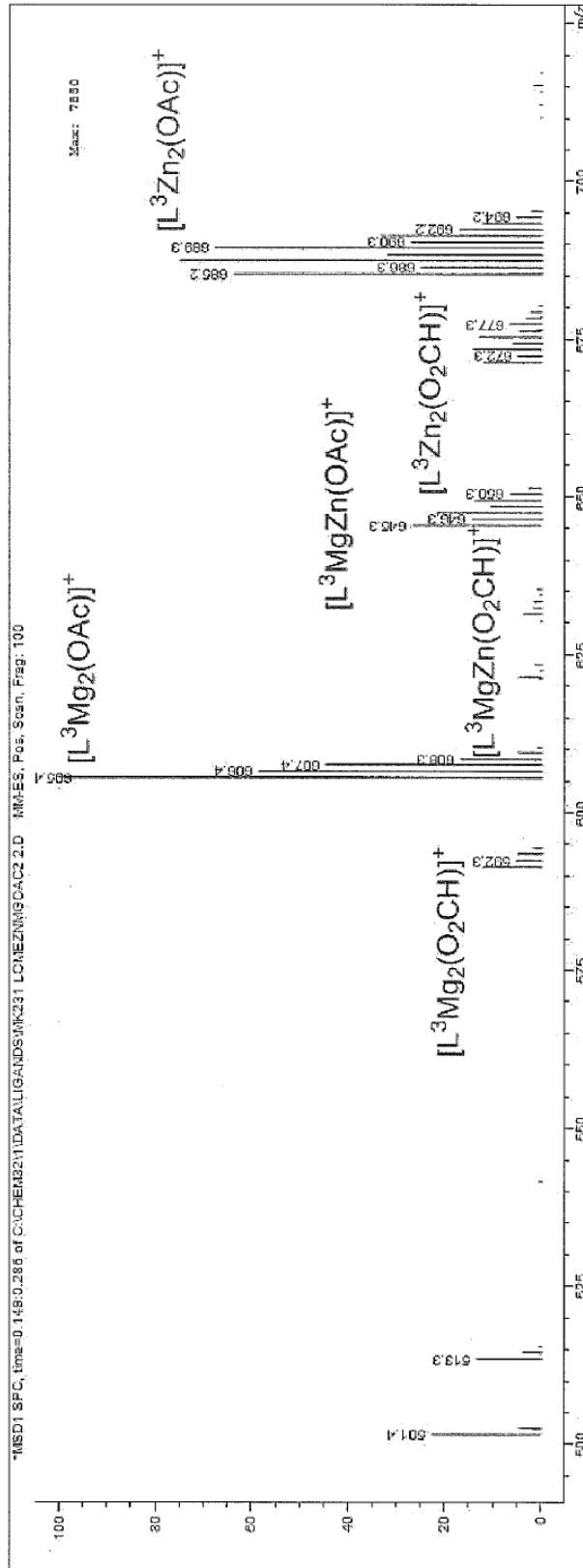


Figura 6

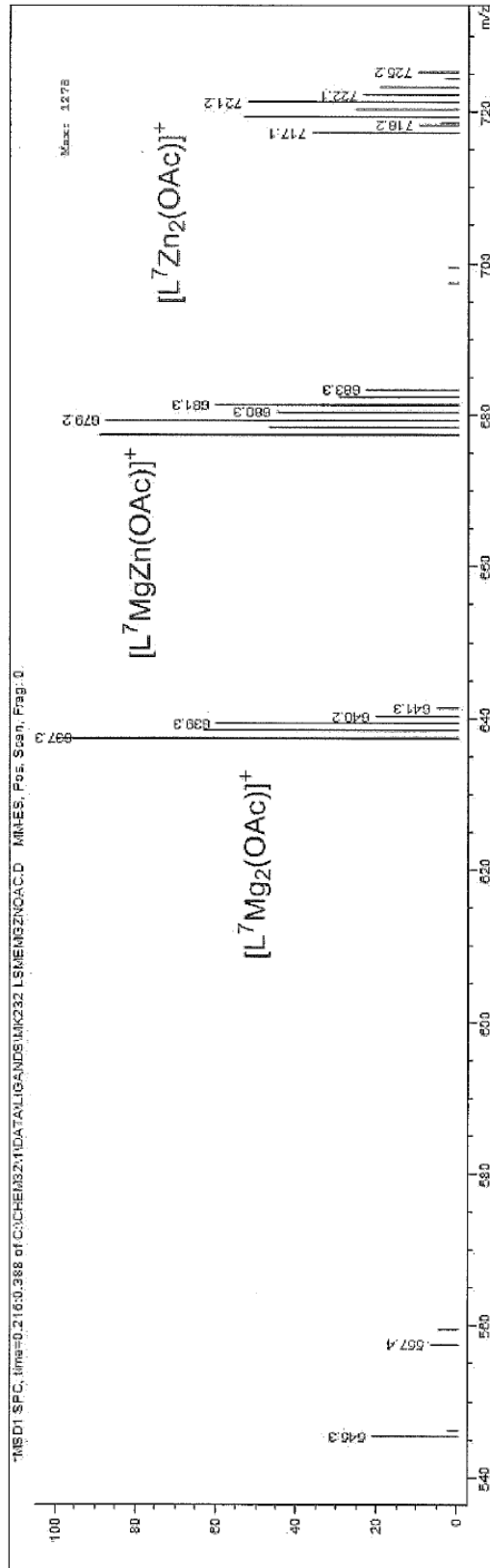


Figura 7

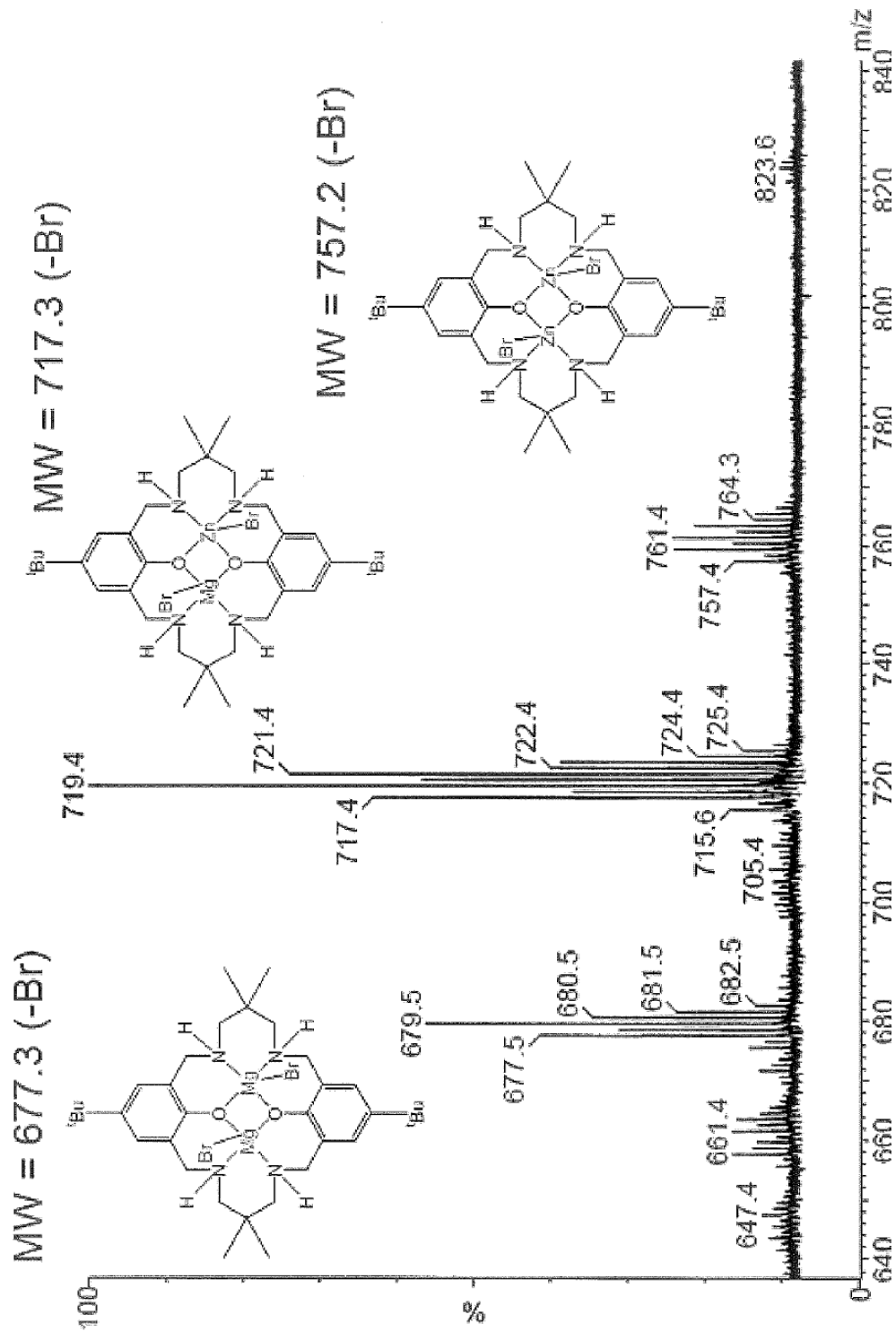


Figure 8

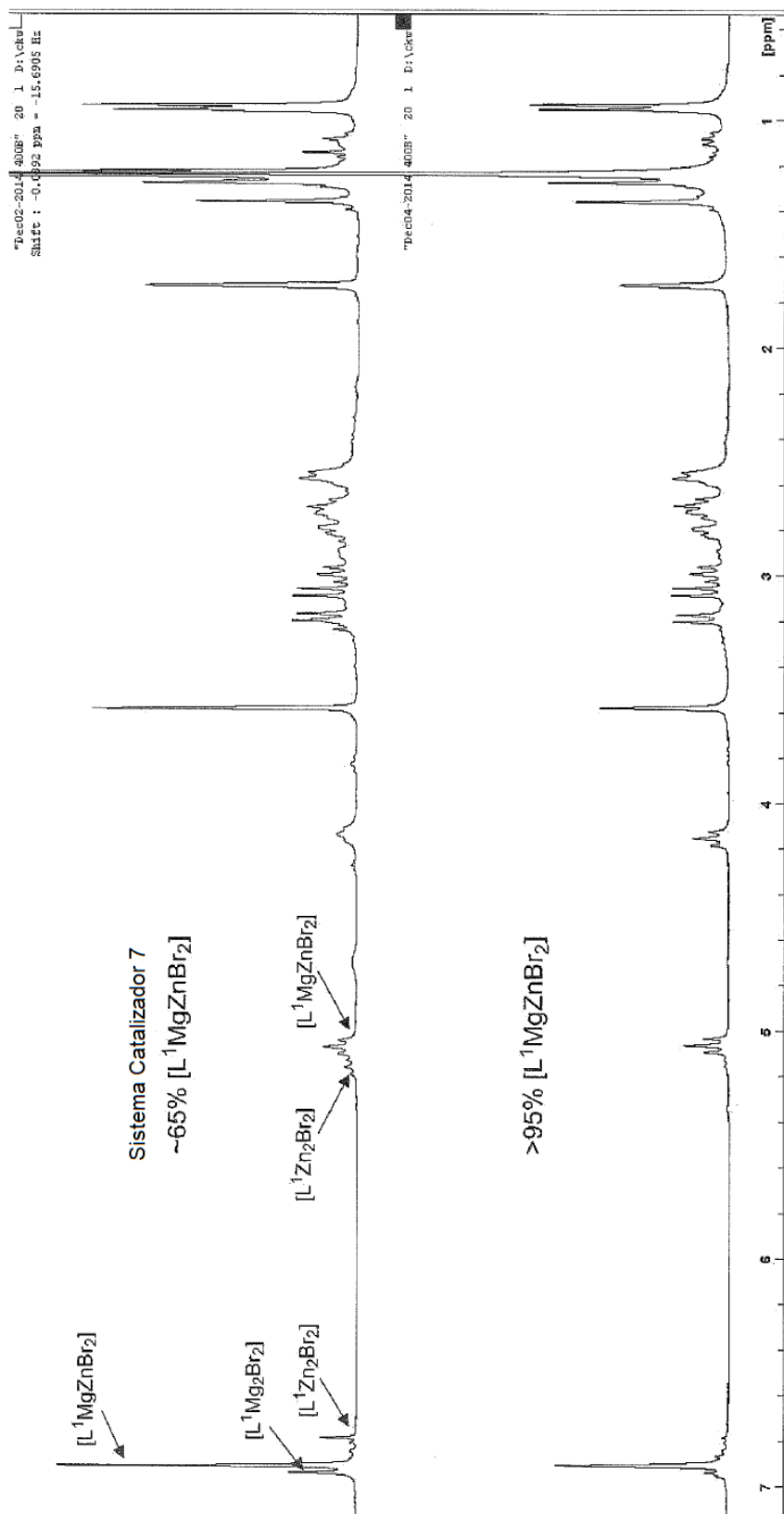


Figura 9

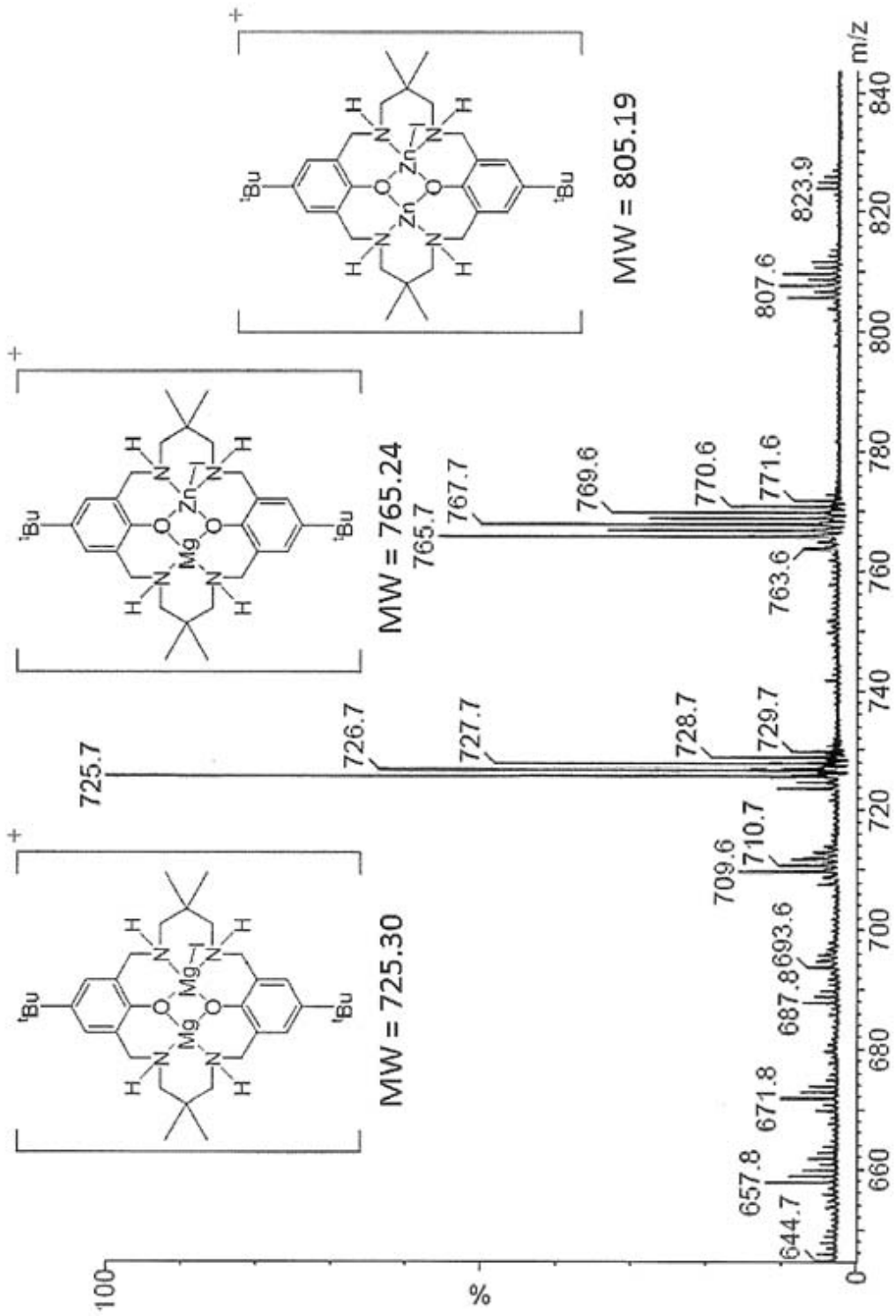


Figure 10

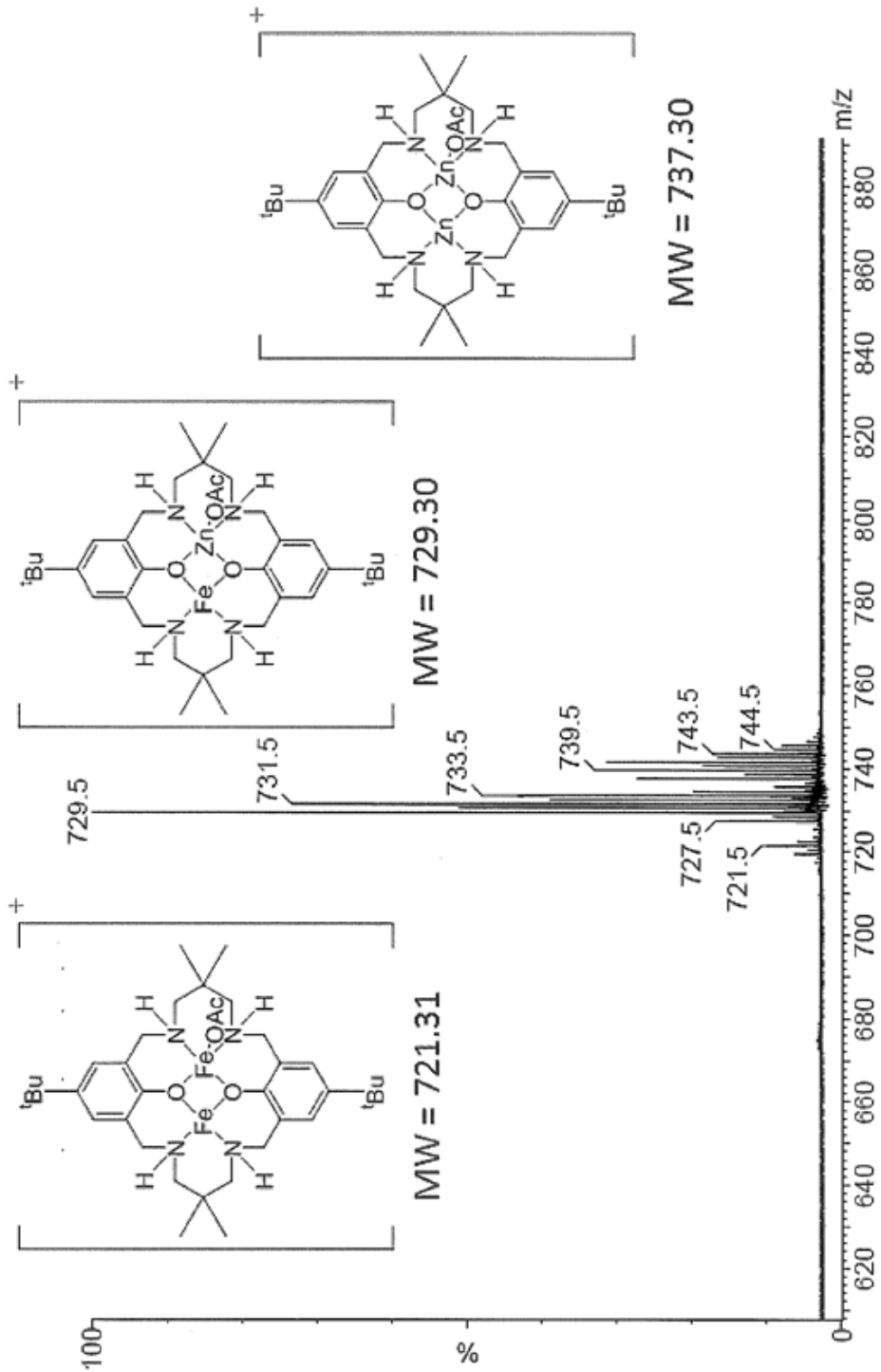


Figure 11

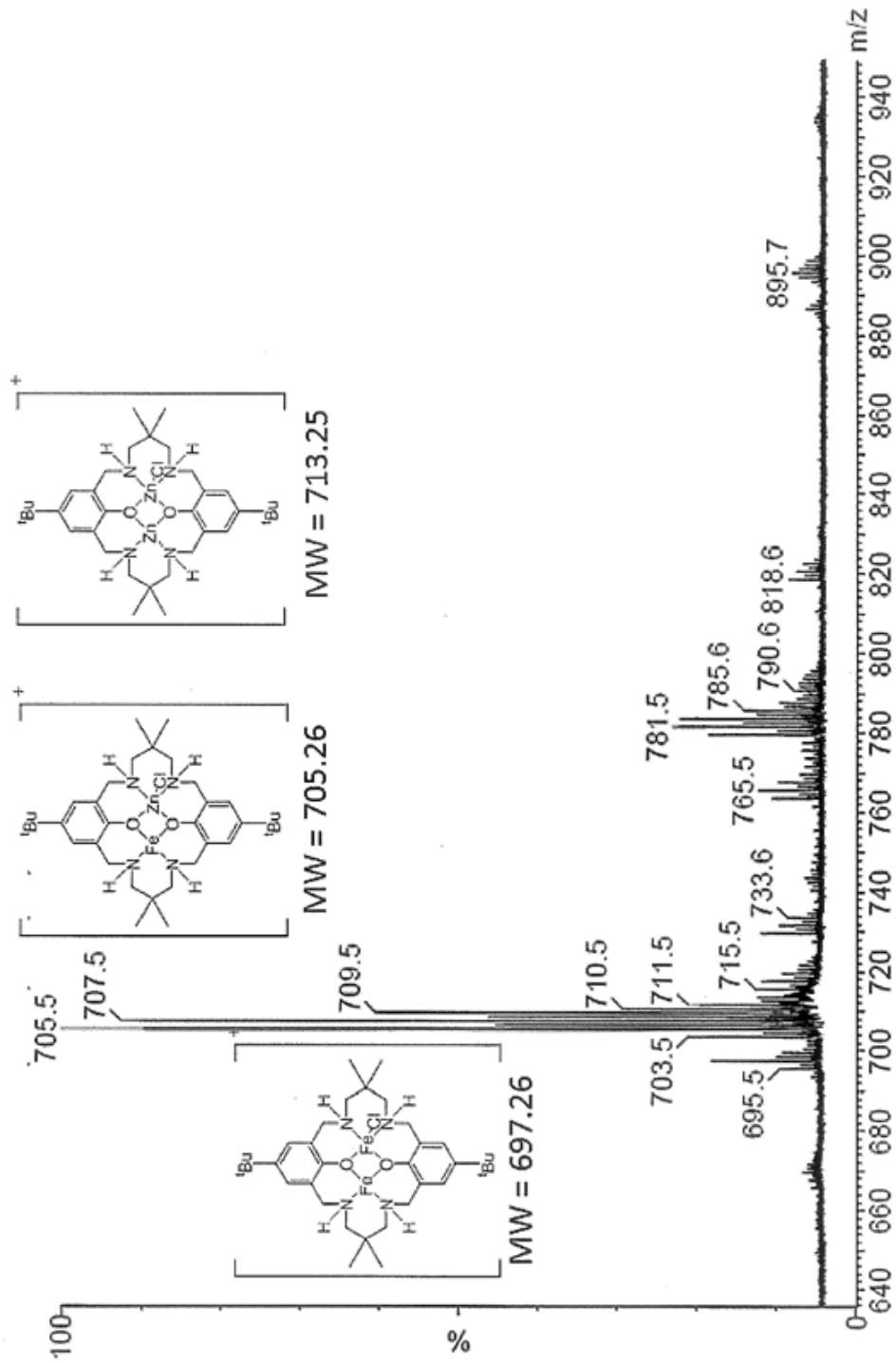


Figura 12

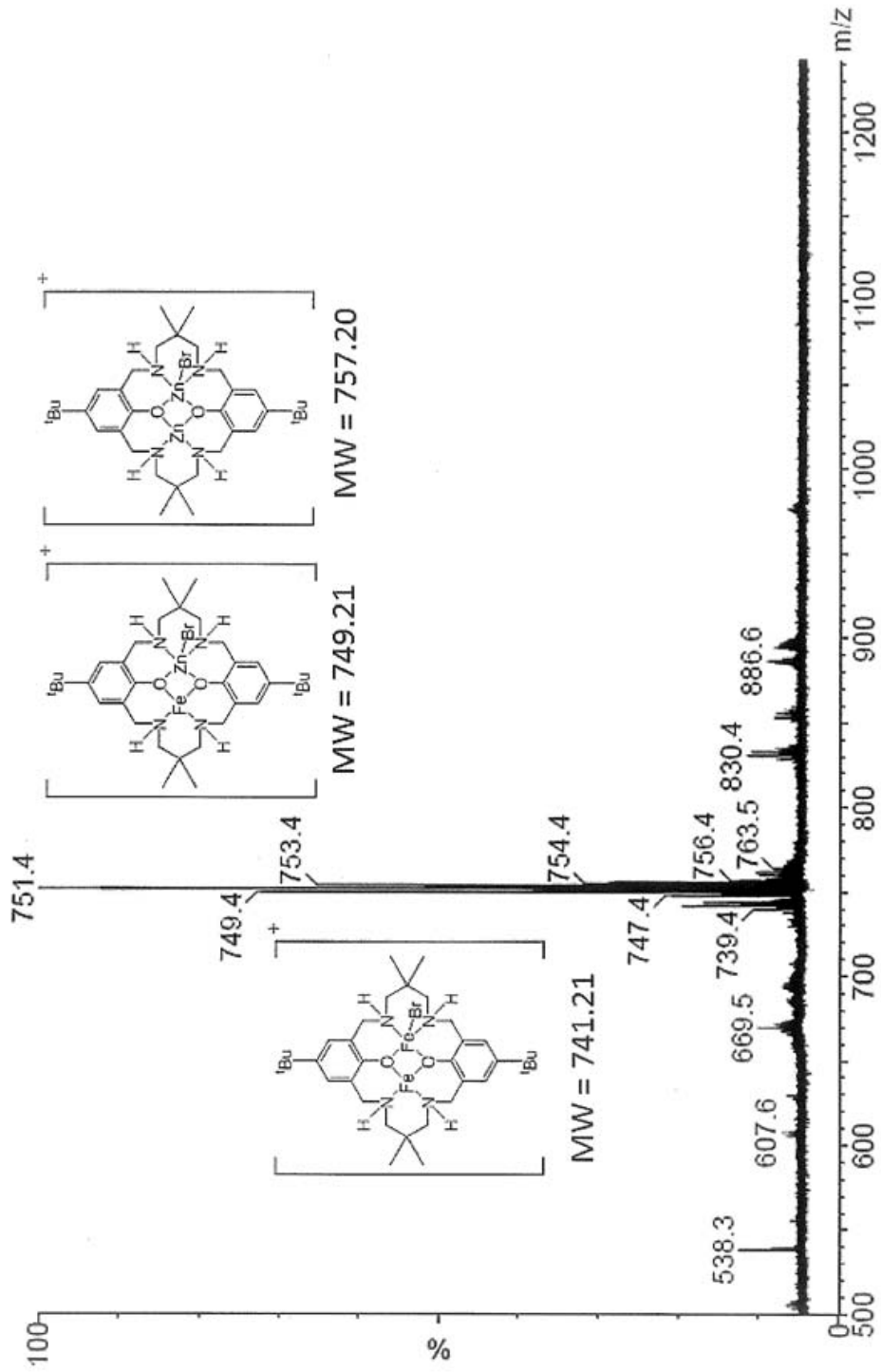


Figure 13

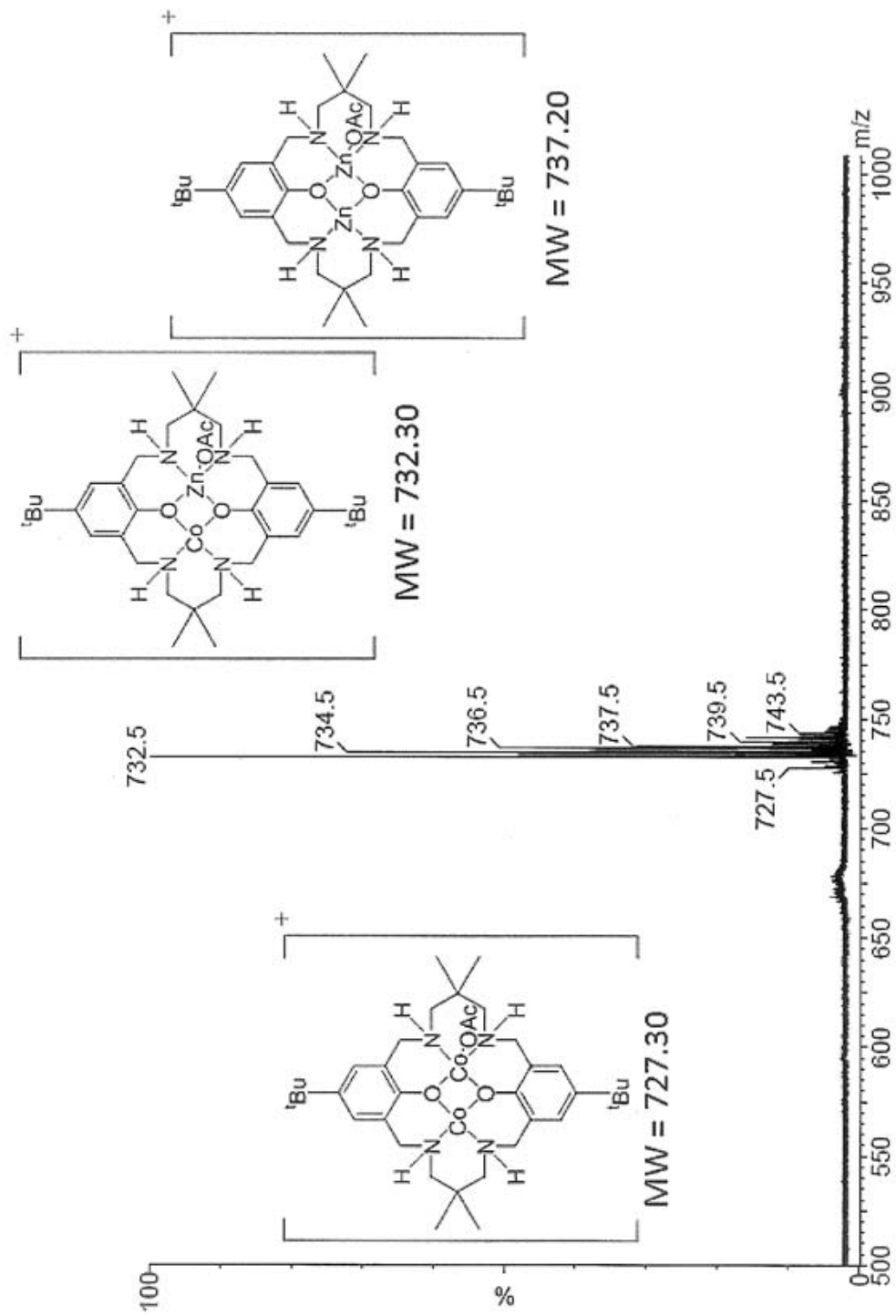


Figure 14

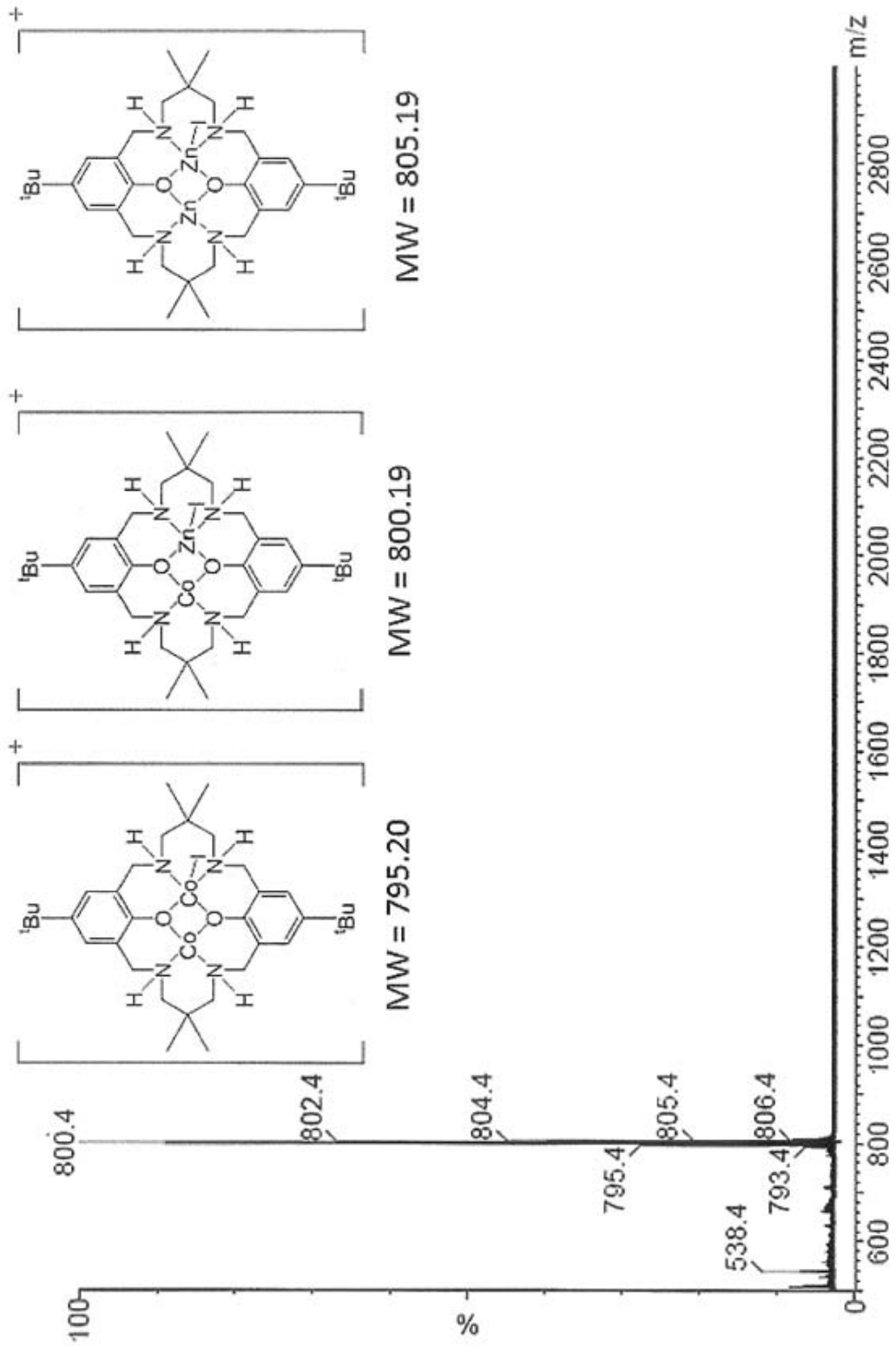


Figura 15

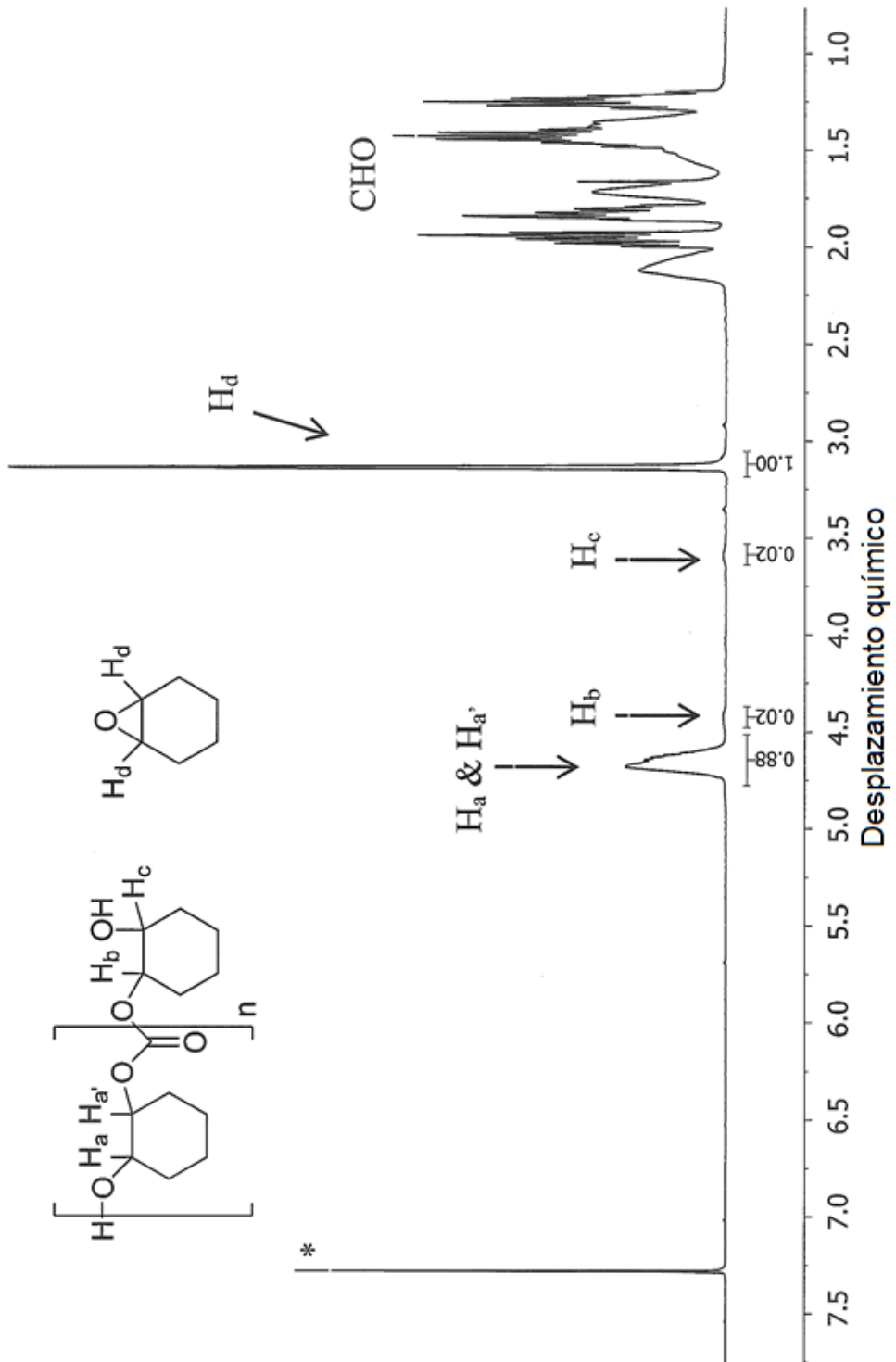


Figura 16

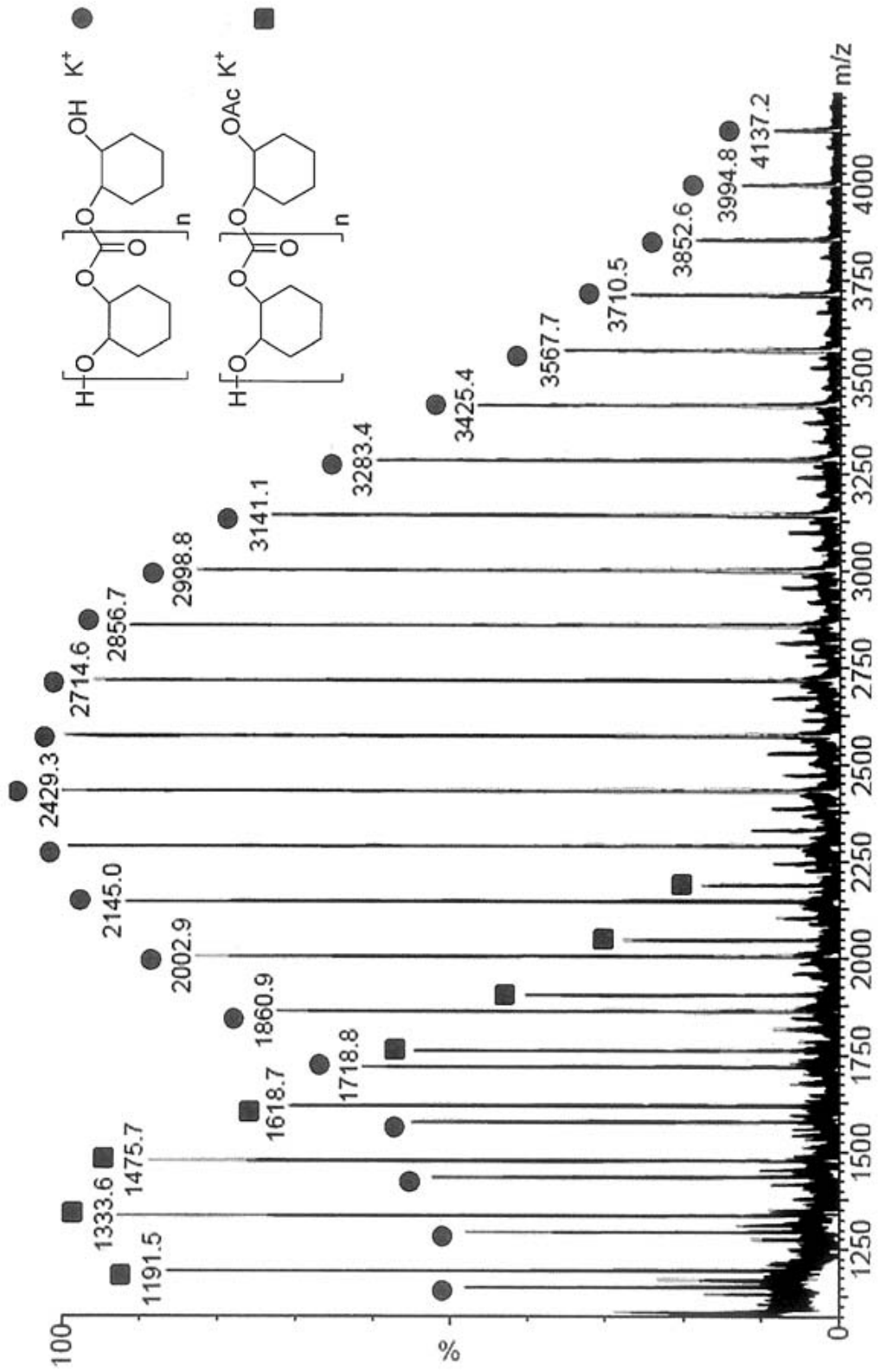


Figure 17

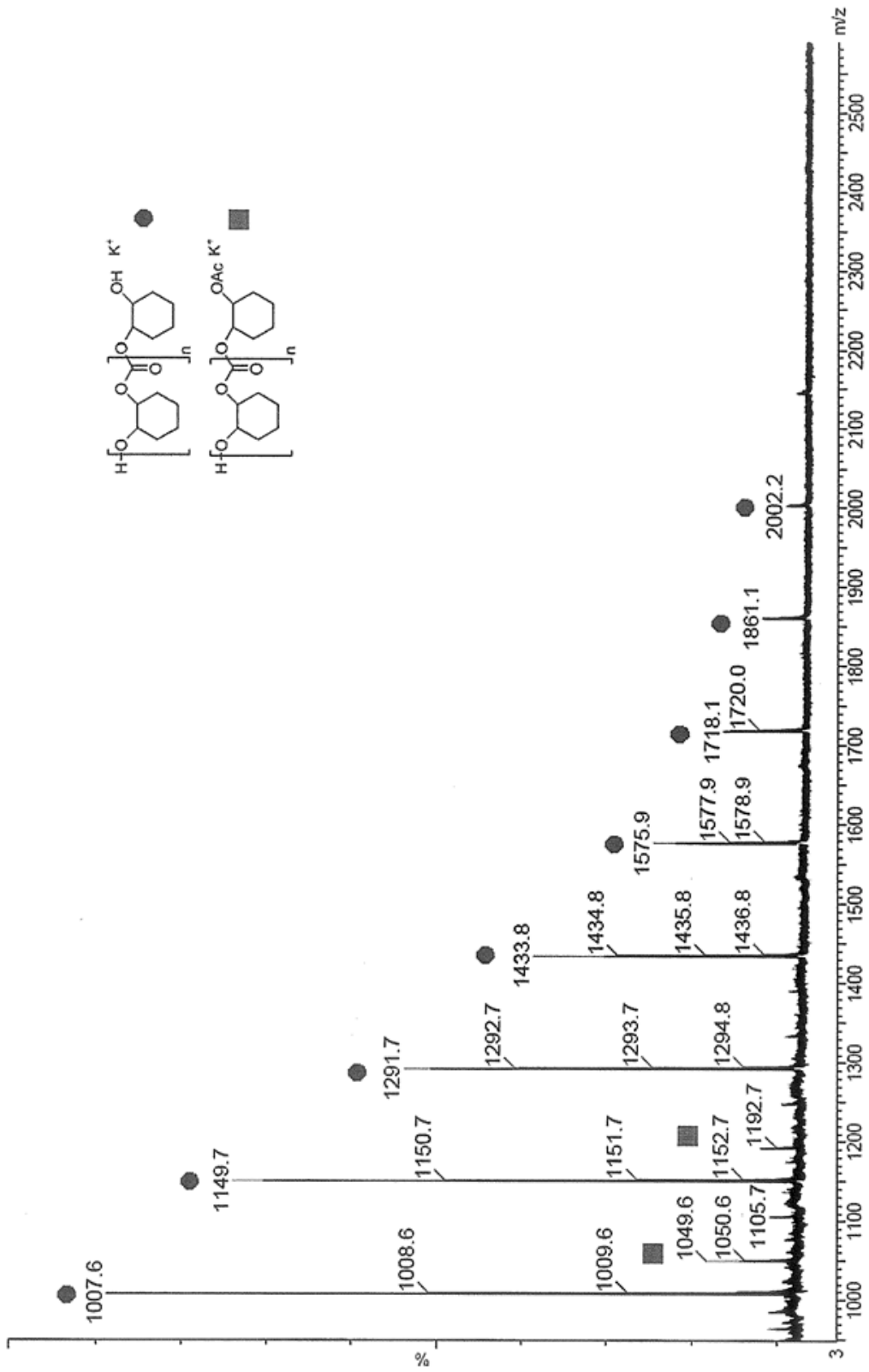


Figura 18