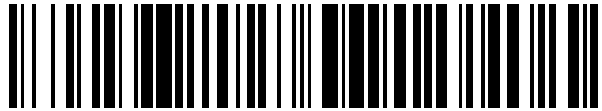


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 931**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/64** (2006.01)

**C08G 64/02** (2006.01)

**C08G 64/34** (2006.01)

**B01J 31/18** (2006.01)

**B01J 31/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2012 PCT/EP2012/067588**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13034750**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2012 E 12758838 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2753651**

54 Título: **Método para la síntesis de policarbonatos en presencia de un catalizador bimetálico y un agente de transferencia de cadena**

30 Prioridad:

**08.09.2011 GB 201115565**

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

**14.11.2017**

73 Titular/es:

**IMPERIAL INNOVATIONS LIMITED (100.0%)  
52 Princes Gate, South Kensington  
London SW7 2PG, GB**

72 Inventor/es:

**WILLIAMS, CHARLOTTE;  
KEMBER, MICHAEL;  
BUCHARD, ANTOINE y  
JUTZ, FABIAN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 641 931 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

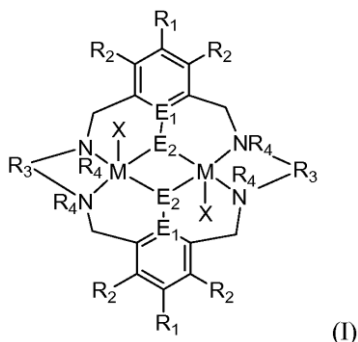
Método para la síntesis de policarbonatos en presencia de un catalizador bimetalico y un agente de transferencia de cadena

5 CAMPO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis de un policarbonato a partir de dióxido de carbono y un epóxido, en presencia de un catalizador bimetalico y un agente de transferencia de cadena.

10 ANTECEDENTES

Las preocupaciones ambientales y económicas asociadas con el agotamiento de los recursos petrolíferos han provocado un creciente interés en la conversión química del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), para permitir su uso como fuente de carbono renovable. El CO<sub>2</sub> es, a pesar de su baja reactividad, una materia prima de carbono altamente atractiva, ya que es barato, prácticamente no tóxico, abundantemente disponible en alta pureza y no es peligroso. Por lo tanto, el CO<sub>2</sub> podría ser un sustituto prometedor para sustancias tales como monóxido de carbono o fosgeno en muchos procesos. Una de las aplicaciones en desarrollo del CO<sub>2</sub> 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., PaR<sup>T</sup> B: Polym. Lett., 1969, 7, pp. 287). En el documento WO2009/130470 se describió la copolimerización de un epóxido con CO<sub>2</sub> usando un catalizador de una clase representada por la fórmula (I):

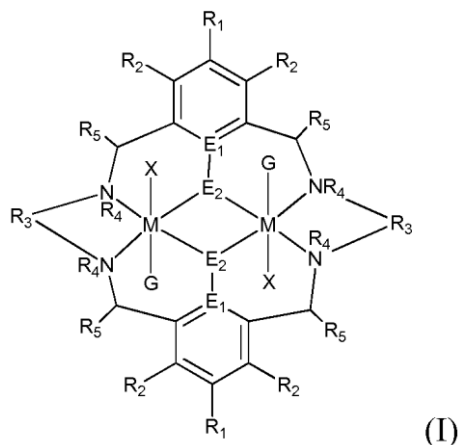


25 Entre los epóxidos empleados en la copolimerización, el óxido de ciclohexeno (CHO) ha recibido especial interés, ya que el producto, poli(carbonato de ciclohexeno) (PCHC) muestra una alta temperatura de transición vítrea y una resistencia a la tracción razonable. El óxido de propileno también ha recibido interés ya que produce un polímero (polipropilencarbonato, conocido como PPC) con propiedades elastoméricas que son útiles en aplicaciones de película. Kember et al. (Angew Chem., Int. Ed., 2009, 48, pp. 931 e Inorg. Chem., 2009, 48, pp. 9535) informaron recientemente un complejo de acetato de dizinc estable al aire, coordinado por un ligando macrocíclico, dentro de la fórmula (I) anterior, que muestra una alta actividad catalítica, incluso a presión ambiental de CO<sub>2</sub>. El catalizador exhibe una excelente selectividad de copolimerización, dando 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 presión ambiental (1 bar) de CO<sub>2</sub>, dando PCHC de peso molecular moderado, con índice de polidispersidad estrecho (PDI) y alcanzando números de rotación notablemente altos (TON).

Los policarbonatos tales como PCHC o PPC, son bloques de construcción útiles en la preparación de diversos materiales copoliméricos. Los policarbonatos producidos por copolimerización de un epóxido con dióxido de carbono utilizando un catalizador de la clase representada por la fórmula (I) se terminan generalmente en un extremo con al menos un grupo hidroxilo y en el otro extremo por un grupo correspondiente al ligando X. Para usar estos policarbonatos como bloques de construcción en la formación de, por ejemplo, copolímeros de bloque, es deseable que toda la terminación sea por grupos hidroxilo. En un policarbonato lineal, por ejemplo, esto permitiría el acoplamiento directo de bloques poliméricos adicionales a los extremos del policarbonato, o el crecimiento de polímero adicional desde los extremos, es decir, por polimerización de apertura del anillo, iniciado por los grupos hidroxilo terminales. Por lo tanto, pueden ser necesarias otras etapas de purificación/elaboración para sustituir los grupos terminales X por grupos hidroxilo. Un procedimiento para producir policarbonatos que se terminan con grupos hidroxilo, evitando la necesidad de etapas de purificación/elaboración, es deseable y se ha determinado que esto se puede lograr mediante el uso de un agente de transferencia de cadena (CTA) durante la polimerización de CO<sub>2</sub> con un epóxido.

RESUMEN

En el primer aspecto de la invención se proporciona un procedimiento para la síntesis de un policarbonato, comprendiendo el procedimiento la etapa de reacción de dióxido de carbono con al menos un epóxido en presencia de un catalizador de fórmula (I):



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituido;

R<sub>3</sub> es alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileno opcionalmente sustituido, en donde alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno y heteroalquinileno pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico;

R<sub>4</sub> es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

R<sub>5</sub> es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

E<sub>1</sub> es C, E<sub>2</sub> es O, S o NH o E<sub>1</sub> es N y E<sub>2</sub> es O;

X es OC(O)R<sup>x</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>, OSO(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>, OS(O)R<sup>x</sup>, OR<sup>x</sup>, fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

R<sup>x</sup> es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, arilalquilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos;

cada G está independientemente ausente o un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis;

M es Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)<sub>2</sub> o Ti(IV)-(X)<sub>2</sub>;

y un agente de transferencia de cadena seleccionado de agua o un compuesto de fórmula (II):



en el que

Z es una unidad estructural opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, poliolefina, poliéster, poliéter, policarbonato o combinaciones de los mismos,

cada W se selecciona independientemente entre un grupo hidroxilo, amina, tiol o carboxilato, y

n es un número entero que es al menos 1; en el que cuando el agente de transferencia de cadena es agua, está presente en una relación molar de al menos 1:1 con relación al catalizador de fórmula (I).

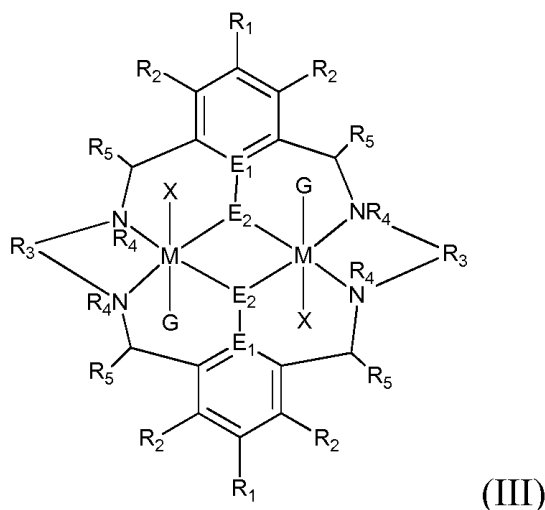
El segundo aspecto de la invención proporciona un sistema de polimerización para la copolimerización de dióxido de carbono y al menos un epóxido que comprende un catalizador tal como se define en el primer aspecto y un agente de transferencia de cadena como se define en el primer aspecto.

5 El tercer aspecto de la invención proporciona un policarbonato como el producido por el procedimiento del primer aspecto de la invención.

10 El cuarto aspecto de la invención proporciona un copolímero de bloques de fórmula B(A)<sub>n</sub>, en el que B es un policarbonato producido por el procedimiento del primer aspecto de la invención y A es una unidad polimérica que difiere en la estructura de B.

15 El quinto aspecto de la invención proporciona un método para producir el copolímero de bloques del cuarto aspecto, que comprende las etapas de sintetizar un policarbonato de acuerdo con el procedimiento del primer aspecto y hacer reaccionar el policarbonato con al menos otro monómero, o hacer reaccionar el policarbonato con al menos una unidad polimérica adicional.

En un sexto aspecto (no de acuerdo con la invención) se proporciona un catalizador de fórmula (III):



20 en los que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;

25 R<sub>3</sub> es alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileno opcionalmente sustituido, en donde alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno y heteroalquinileno pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

30 R<sub>4</sub> es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

R<sub>5</sub> es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo, opcionalmente sustituidos;

35 E<sub>1</sub> es C, E<sub>2</sub> es O, S o NH o E<sub>1</sub> es N y E<sub>2</sub> es O;

cada G está independientemente ausente o un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis;

40 M es Zn(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Cr(II), Ti(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)<sub>2</sub> o Ti(IV)-(X)<sub>2</sub>;

45 en la que cuando ambos casos de G están ausentes y todas las instancias de R<sub>5</sub> son hidrógeno, X es OC(O)R<sup>Z</sup>, OSO(R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>Y</sup>, OS(O)R<sup>T</sup>, OR<sup>V</sup>, fosfinato, hidroxilo, carbonato, nitrato u opcionalmente sustituido arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

R<sup>Z</sup> es independientemente hidrógeno o C<sub>2-20</sub>alifático opcionalmente sustituido, C<sub>2-20</sub>haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo;

$R^Y$  es hidrógeno o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido, con la condición de que  $R^Y$  no sea  $C_7H_7$ ; y

$R^V$  es arilo opcionalmente sustituido, haloarilo, heteroarilo, heteroalifático, alicíclico, alquilarilo o heteroalíclico;

$R^T$  es hidrógeno o alifático opcionalmente sustituido, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo, y en el que cuando no están ausentes uno o ambos casos de G, o uno o más  $R_5$  no es hidrógeno, X es  $OC(O)R^X$ ,  $OSO_2R^X$ ,  $OSO(R^X)_2$ ,  $OS(O)R^X$ ,  $OR^X$ , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; y

$R^X$  es independientemente hidrógeno, o alifático opcionalmente sustituido, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Se describen a continuación realizaciones de la invención a manera de ejemplo y con referencia a los dibujos acompañantes en los cuales :

La Figura 1 muestra la estructura molecular de  $[L^1Mg_2Cl_2(\text{dimetilaminopiridina})]$

La Figura 2 muestra el espectro molecular de  $^1H$  RMN de  $[L^1Mg_2Cl_2(\text{metilimidazol})]$

La Figura 3 muestra el espectro molecular de  $^1H$  RMN de  $[L^1Mg_2Br_2(\text{dimetilaminopiridina})]$

La Figura 4 muestra el espectro molecular de  $^1H$  RMN de  $[L^1Zn_2(O_2CCF_3)_2]$  en  $CDCl_3$

La Figura 5 muestra el espectro LSIMS de  $[L^1Zn_2(OOCC(CH_3)_3)_2]$

La Figura 6 muestra la estructura molecular de  $[L^1CO_2Cl_3][HNEt_3]$

La Figura 7 muestra la estructura molecular de  $[L^1CO_2Cl_2(\text{metilimidazol})]$

La Figura 8 muestra el espectro MALDI-TOF MS del policarbonato producido por  $[L^1CO_2(OAc)_3]$  y 10 equivalentes de etilén glicol como CTA.

La Figura 9 muestra las trazas de GPC superpuesto de HO-PCHC-OH de etilén glicol ( $M_n = 2000$ ) y PLA-PCHC-PLA ( $M_n = 30400$ )

La Figura 10 muestra el espectro molecular de  $^1H$  RMN de PCHC producido por  $[L^1Zn_2(O_2CCF_3)_2]$ . El pico A es asignado a protones metino de enlaces policarbonatos. Los picos B son asignados a los protones metino del grupo hidroxilo terminal final. El pico C es asignado al carbonato cíclico carbonato subproducto CHC. El grupo D es asignado a los protones metino de enlaces éter. El pico E es asignado a CHO sin reaccionar.

La Figura 11 muestra el espectro MALDI-TOF MS de PCHC producido por  $[L^1Zn_2(O_2CCF_3)_2]$ , que muestra la serie polimérica  $[HO(C_7H_{10}O_3)_n C_6H_{11}O_2]Li^+$ .  $[17.01 + (142.15)n + 99.15 + 6.9]$ .

La Figura 12 muestra el espectro  $^1H$  RMN superpuesto de PCHC (azul) y PLA-PCHC-PLA (rojo), que muestra los protones terminales y de enlace metino ciclohexano.

La Figura 13 muestra las trazas GPC superpuesto de PCHC ( $M_n = 9100$ ) y PLA-PCHC-PLA ( $M_n = 51000$ ) vs estándares de polietileno estrechos en THF.

La Figura 14 muestra el espectro molecular de  $^1H$  RMN de PLA-PCHC-PLA (PCHC  $M_n = 9000$ , 400 equiv. PLA, PLAPCHC-PLA  $M_n = 51000$ ) precipitado.

La Figura 15 muestra las distribuciones de pesos moleculares, determinadas usando SEC, para PCHC producido por los catalizadores  $[L^1Mg_2(OAc)_2]$  y  $[L^1Mg_2(OCOCF_3)_2]$  (catalizadores 2a y 2c, respectivamente) en la presencia de agua.

#### DEFINICIONES

Para el propósito de la presente invención, un grupo alifático es una unidad estructural hidrocarbonada que puede ser de cadena lineal o ramificada y puede estar completamente saturado o contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromática. El término "insaturada" significa una unidad estructural que tiene uno o más enlaces dobles y/o triples. Por lo tanto, el término "alifático" abarca grupos alquilo, alqueno o alquino, y combinaciones de los mismos. Un grupo alifático es preferiblemente un grupo alifático  $C_{1-20}$ , 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 C<sub>1-15</sub>, más preferiblemente un alifático C<sub>1-12</sub>, más preferiblemente un alifático C<sub>1-10</sub>, incluso más preferiblemente un alifático C<sub>1-8</sub>, tal como un grupo alifático C<sub>1-6</sub>.

5 Un grupo alquilo es preferiblemente un "grupo alquilo C<sub>1-20</sub>", esto es, un grupo alquilo que es una cadena recta o ramificada con 1 a 20 carbonos. El grupo alquilo tiene por lo tanto 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 C<sub>1-15</sub>alquilo, preferiblemente a C<sub>1-12</sub>alquilo, más preferiblemente a C<sub>1-10</sub>alquilo, incluso más preferiblemente a C<sub>1-8</sub>alquilo, incluso más preferiblemente un grupo C<sub>1-6</sub>alquilo. En ciertas realizaciones, un grupo alquilo es un "Grupo C<sub>1-6</sub> alquilo", esto es, un grupo alquilo que es una  
10 cadena recta o ramificada con 1 a 6 carbonos. El grupo alquilo tiene por lo tanto 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono.

Específicamente, ejemplos de "Grupo C<sub>1-20</sub>" 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, grupo n-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. Grupos alqueno y alquino son preferiblemente "C<sub>2-20</sub>alqueno" y "C<sub>2-20</sub>alquino", más preferiblemente "C<sub>2-15</sub>alqueno" y "C<sub>2-15</sub>alquino", incluso más preferiblemente "C<sub>2-12</sub>alqueno" y "C<sub>2-12</sub>alquino", incluso más preferiblemente "C<sub>2-10</sub>alqueno" y "C<sub>2-10</sub>alquino", incluso más preferiblemente "C<sub>2-8</sub>alqueno" y "C<sub>2-8</sub>alquino", lo más preferiblemente grupos "C<sub>2-6</sub>alqueno" y "C<sub>2-6</sub>alquino" respectivamente.

25 Un grupo heteroalifático es un grupo alifático como se ha descrito anteriormente, que contiene adicionalmente uno o más heteroátomos. Por lo tanto, los grupos heteroalifáticos contienen preferiblemente de 2 a 21 átomos, preferiblemente de 2 a 16 átomos, más preferiblemente de 2 a 13 átomos, más preferiblemente de 2 a 11 átomos, más preferiblemente de 2 a 9 átomos, aún más preferiblemente de 2 a 7 átomos, en donde al menos un átomo es un átomo de carbono. Los heteroátomos particularmente preferidos se seleccionan entre O, S, N, P y Si. Cuando los  
30 grupos heteroalifáticos tienen dos o más heteroátomos, los heteroátomos pueden ser iguales o diferentes.

Un grupo alicíclico es un sistema de anillos saturado o parcialmente insaturado, cíclico, alifático, monocíclico o policíclico (incluyendo fusiones, un puente y un espirofusionado) que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, es decir un grupo alicíclico con 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono. Preferiblemente,  
35 un grupo alicíclico tiene de 3 a 15, más preferiblemente de 3 a 12, incluso más preferiblemente de 3 a 10, incluso más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. El término "alicíclico" abarca grupos cicloalquilo, cicloalqueno y cicloalquino. Se apreciará que el grupo alicíclico puede comprender un anillo alicíclico que lleva uno o más sustituyentes alquilo de enlace o no enlazante, tales como -CH<sub>2</sub>-ciclohexilo.

40 Los grupos cicloalquilo, cicloalqueno y cicloalquino tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Por lo tanto, los grupos cicloalquilo, cicloalqueno y cicloalquino tienen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilo, cicloalqueno y cicloalquino tienen preferiblemente de 3 a 15, más preferiblemente de 3 a 12, incluso más preferiblemente de 3 a 10, incluso más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Cuando un grupo alicíclico tiene de 3 a 8 átomos de carbono, esto significa que el grupo alicíclico tiene 3,  
45 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono. Específicamente, los ejemplos del grupo cicloalquilo C<sub>3-20</sub> incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, adamantilo y ciclooctilo.

Un grupo heteroalíclico es un grupo alicíclico como se ha definido anteriormente que tiene, además de átomos de carbono, uno o más heteroátomos en el anillo, que se seleccionan preferiblemente entre O, S, N, P y Si. Los grupos heteroalíclicos contienen preferiblemente de uno a cuatro heteroátomos, que pueden ser iguales o diferentes. Los grupos heterocíclicos contienen preferiblemente de 5 a 20 átomos, más preferiblemente de 5 a 14 átomos, aún más preferiblemente de 5 a 12 átomos.

55 Un grupo arilo es un sistema de anillo monocíclico o policíclico que tiene de 5 a 20 átomos de carbono. Un grupo arilo es preferiblemente un "grupo arilo C<sub>6-12</sub>" y es un grupo arilo constituido por 6, 7, 8, 9, 10, 11 u 12 átomos de carbono e incluye grupos de anillo condensados tales como un grupo de anillo monocíclico o un grupo de anillo bicíclico y similares. Específicamente, los ejemplos de "grupo arilo C<sub>6-10</sub>" incluyen grupo fenilo, grupo bifenilo, grupo indenilo, grupo naftilo o grupo azuleno y similares. Debe observarse que también se incluyen en el grupo arilo anillos condensados tales como indano y tetrahidro naftaleno.

60 Un grupo heteroarilo es un grupo arilo que tiene, además de átomos de carbono, de uno a cuatro heteroátomos de anillo que se seleccionan preferiblemente de O, S, N, P y Si. Un grupo heteroarilo tiene preferiblemente de 5 a 20, más preferiblemente de 5 a 14 átomos en el anillo. Específicamente, los ejemplos de un grupo heteroarilo incluyen piridina, imidazol, N-metilimidazol y 4-dimetilaminopiridina.

65

- Ejemplos de grupos alicíclicos, heteroalicíclicos, arilo y heteroarilo incluyen, pero sin limitación, ciclohexilo, fenilo, acridina, bencimidazol, benzofurano, benzotiofeno, benzoxazol, benzotiazol, carbazol, cinolina, dioxina, dioxano, dioxolano, ditiato, ditiagina, ditiazol, ditiolano, furano, imidazol, imidazolina, imidazolidina, indol, indolina, indolizina, indazol, isoindol, isoquinolina, isoxazol, isotiazol, morfolina, naftiridina, oxazol, oxadiazol, oxatiazol, oxatiazolidina, oxazina, oxadiazina, fenazina, fenotiazina, fenoxazina, ftalazina, piperazina, piperidina, pteridina, purina, pirano, pirazina, pirazol, pirazolina, pirazolidina, piridazina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolidina, pirrolina, quinolina, quinoxalina, quinazolina, quinolizina, tetrahidrofurano, tetrazina, tetrazol, tiofeno, tiadiazina, tiadiazol, tiatriazol, tiazina, tiazol, tiomorfolina, tianaftileno, tiopirano, triazina, triazol y tritiano.
- El término "haluro" o "halógeno" se usan indistintamente y, como se usa en la presente memoria, significa un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo y similares, preferiblemente un átomo de flúor, un átomo de bromo o un átomo de cloro, y más preferiblemente un átomo de flúor o un átomo de bromo.
- Un grupo haloalquilo es preferiblemente un "grupo haloalquilo C<sub>1-20</sub>", más preferiblemente un "grupo haloalquilo C<sub>1-15</sub>", más preferiblemente un "grupo haloalquilo C<sub>1-12</sub>", más preferiblemente un "grupo haloalquilo C<sub>1-10</sub>", incluso más preferiblemente un "grupo haloalquilo C<sub>1-8</sub>", aún más preferiblemente un "grupo haloalquilo C<sub>1-6</sub>" y es un alquilo C<sub>1-20</sub>, un alquilo C<sub>1-15</sub>, un alquilo C<sub>1-12</sub>, un alquilo C<sub>1-10</sub>, un alquilo C<sub>1-8</sub> alquilo, o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, respectivamente, como se ha descrito anteriormente sustituido con al menos un átomo de halógeno, preferiblemente 1, 2 o 3 átomos de halógeno. Específicamente, los ejemplos de "grupo haloalquilo C<sub>1-20</sub>" incluyen grupo fluorometilo, grupo difluorometilo, grupo trifluorometilo, grupo fluoroetilo, grupo difluoroetilo, grupo trifluoroetilo, grupo clorometilo, grupo bromometilo, grupo yodometilo y similares.
- Un grupo alcoxi es preferiblemente un "grupo C<sub>1-20</sub> alcoxi", más preferiblemente un "grupo C<sub>1-15</sub> alcoxi", más preferiblemente un "grupo C<sub>1-12</sub> alcoxi", más preferiblemente a "grupo C<sub>1-10</sub> alcoxi", incluso más preferiblemente un "grupo C<sub>1-8</sub> alcoxi", incluso más preferiblemente un "grupo C<sub>1-6</sub> alcoxi" y es un grupo oxi que está enlazado a C<sub>1-20</sub> alquilo, C<sub>1-15</sub> alquilo, C<sub>1-12</sub> alquilo, C<sub>1-10</sub> alquilo, C<sub>1-8</sub> alquilo, o grupo C<sub>1-6</sub> alquilo respectivamente definidos previamente. Específicamente, ejemplos de "grupo C<sub>1-20</sub> alcoxi" incluyen grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo iso-propoxi, grupo n-butoxi, grupo iso-butoxi, grupo sec-butoxi, grupo tert-butoxi, grupo n-pentiloxi, grupo iso-pentiloxi, grupo sec-pentiloxi, grupo hexiloxi, grupo isohexiloxi, grupo n-hexiloxi, grupo n-heptiloxi, grupo n-octiloxi, grupo n-noniloxi, grupo n-deciloxi, grupo n-undeciloxi, grupo indodeciloxi, 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-metilbutoxi, grupo 1-etil-2-metilpropoxi, grupo 1,1,2-trimetilpropoxi, grupo 1,1-dimetilbutoxi, grupo 1,2-dimetilbutoxi, grupo 2,2-dimetilbutoxi, grupo 2,3-dimetilbutoxi, grupo 1,3-dimetilbutoxi, grupo 2-etilbutoxi, grupo 2-metilpentiloxi, grupo 3-metilpentiloxi y similares.
- Un grupo alquiltio es preferiblemente un "grupo alquiltio C<sub>1-20</sub>", más preferiblemente un "grupo alquiltio C<sub>1-15</sub>", más preferiblemente un "grupo alquiltio C<sub>1-12</sub>", más preferiblemente un "grupo alquiltio C<sub>1-10</sub>", incluso más preferiblemente un "grupo alquiltio C<sub>1-8</sub>", incluso más preferiblemente un "grupo alquiltio C<sub>1-6</sub>" y es un grupo tio (-S-) que está unido al alquilo C<sub>1-20</sub> previamente definido, alquilo C<sub>1-15</sub>, alquilo C<sub>1-12</sub>, alquilo C<sub>1-10</sub>, alquilo C<sub>1-8</sub> o alquilo C<sub>1-6</sub> respectivamente.
- Un grupo alquiloarilo es preferiblemente un "grupo arilo C<sub>6-12</sub> alquilo C<sub>1-20</sub>", más preferiblemente un "grupo arilo C<sub>6-12</sub> alquilo C<sub>1-16</sub>", incluso más preferiblemente un "grupo arilo C<sub>6-12</sub> alquilo C<sub>1-6</sub>" y es un grupo arilo definido anteriormente enlazado en cualquier posición a un grupo alquilo como se ha definido anteriormente. El punto de unión del grupo alquilo a una molécula puede ser a través de la porción alquilo y así, preferiblemente, el grupo alquiloarilo es -CH<sub>2</sub>-Ph o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Ph. Un grupo de alquiloarilo también puede ser referido como "aralquilo".
- Un grupo éter es preferiblemente un grupo OR<sub>5</sub> en el que R<sub>5</sub> puede ser un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, R<sub>5</sub> puede ser un grupo alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R<sub>5</sub> es un grupo alquilo seleccionado entre metilo, etilo o propilo. Un grupo tioéter es preferiblemente un grupo SR<sub>5</sub> en el que R<sub>5</sub> es como se definió anteriormente.
- Un grupo sililo es preferiblemente un grupo -Si(R<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, en el que cada R<sub>6</sub> puede ser independientemente un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, cada R<sub>6</sub> es independientemente un grupo alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, cada R<sub>6</sub> es un grupo alquilo seleccionado entre metilo, etilo o propilo.
- Un grupo éter de sililo es preferiblemente un grupo OSi(R<sub>6</sub>)<sub>3</sub> en el que cada R<sub>6</sub> puede ser independientemente un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, cada R<sub>6</sub> puede ser independientemente un grupo alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, cada R<sub>6</sub> es un grupo alquilo seleccionado entre metilo, etilo o propilo.
- Un grupo nitrilo es un grupo CN.
- Un grupo imina es un grupo -CRNR, preferiblemente un grupo -CHNR<sub>7</sub> en el que R<sub>7</sub> es un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas

realizaciones,  $R_7$  es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente  $R_7$  es un grupo alquilo seleccionado entre metilo, etilo o propilo.

5 Un grupo acetiluro contiene un enlace triple  $-C\equiv C-R_9$ , preferiblemente en el que  $R_9$  puede ser un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. Para los propósitos de la invención cuando  $R_9$  es alquilo, el enlace triple puede estar presente en cualquier posición a lo largo de la cadena de alquilo. En ciertas realizaciones,  $R_9$  es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente  $R_9$  es metilo, etilo, propilo o fenilo.

10 Un grupo amino es preferiblemente  $-NH_2$ ,  $-NHR_{10}$  o  $-N(R_{10})_2$  en el que  $R_{10}$  puede ser un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, sililalquilo, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. Se apreciará que cuando el grupo amino es  $N(R_{10})_2$ , cada grupo  $R_{10}$  puede seleccionarse independientemente de entre un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, sililalquilo, heteroarilo o un grupo arilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, cada  $R_{10}$  es independientemente un grupo alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente  $R_{10}$  es metilo, etilo, propilo,  $SiMe_3$  o fenilo. Cuando  $W$  del agente de transferencia de  
15 cadena es amina, la amina es preferiblemente  $NH_2$  o  $NHR_{10}$ .

Un grupo alquilamino puede ser un grupo  $-NHR_{10}$  o  $-N(R_{10})_2$  como se ha definido anteriormente.

20 Un grupo amido es preferiblemente  $-NR_{11}C(O)-$  o  $-C(O)-NR_{11}-$  en el que  $R_{11}$  puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones,  $R_{11}$  es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente  $R_{11}$  es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

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

30 Un grupo sulfóxido o sulfonato es preferiblemente  $-SOR_{13}$  u  $-OS(O)_2R_{13}-$  en el que  $R_{13}$  puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones,  $R_{13}$  es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente  $R_{13}$  es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

35 Un grupo carboxilato es preferiblemente  $OC(O)R_{14}$ , en el que  $R_{14}$  puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones,  $R_{14}$  es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferentemente,  $R_{14}$  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.  
40

Una acetamida es preferiblemente  $MeC(O)N(R_{15})_2$  en la que  $R_{15}$  puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones,  $R_{15}$  es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente  $R_{15}$  es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.  
45

Un grupo fosfinato es preferiblemente un grupo  $-OP(O)(R_{16})_2$  en el que cada  $R_{16}$  se selecciona independientemente de hidrógeno, o un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones,  $R_{16}$  es alifático, alicíclico o arilo, que están opcionalmente sustituidos por alifáticos, alicíclicos, 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).  
50

Un grupo sulfinato es preferiblemente  $-OSOR_{17}$  en el que  $R_{17}$  puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, haloalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones,  $R_{17}$  es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente  $R_{17}$  es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.  
55

Se apreciará que cuando cualquiera de los grupos anteriores está presente en una base de Lewis G, uno o más grupos R adicionales pueden estar presentes, según sea apropiado, para completar la valencia. Por ejemplo, en el contexto de un éter puede estar presente un grupo R adicional para dar  $ROR_5$ , en el que R es hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente. Preferiblemente, R es hidrógeno o alifático, alicíclico o arilo.  
60

65 Cualesquiera de los grupos alifáticos, heteroalifáticos, alicíclicos, heteroalícíclicos, arilo, heteroarilo, haloalquilo, alcoxi, alquilitio, alquilarilo, éter, éster, sulfóxido, sulfonato, carboxilato, sililéter, imina, acetiluro, amino, alquilamino o

amido, las definiciones anteriores, pueden estar opcionalmente sustituidas con grupos halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, arilo, heteroarilo, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifáticos, heteroalifáticos, alicíclicos, heteroalícíclicos, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos (por ejemplo, opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo o acetiluro).

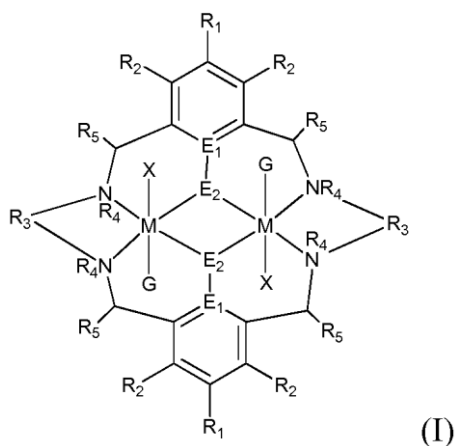
5 Ejemplos de dioles o polioles incluyen dioles (por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-difenol, 1,3-difenol, 1,4-difenol, catecol y ciclohexendiol), trioles (por ejemplo glicerol, bencenitriol, ciclohexanotriol, tris(metilalcohol)propano, tris(metilalcohol)etano, tris (metilalcohol)nitropropano), tetraoles (por ejemplo, calix[4]areno, 2,2-bis(metilalcohol)-1,3-1,3-propanodiol) y polioles (por ejemplo poli(etilenglicol), D-(+)-glucosa y D-sorbitol).

Se apreciará que aunque en las fórmulas (I) y (III), los grupos X y G se ilustran como asociados con un único centro metálico M, uno o más grupos X y G pueden formar un puente entre los dos centros metálicos M.

15 Para los propósitos de la presente invención, el sustrato epóxido no está limitado. Por lo tanto, el término epóxido se refiere a cualquier compuesto que comprende una unidad estructural epóxido. Ejemplos preferidos de epóxidos para los propósitos de la presente invención incluyen óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, óxido de propileno, óxidos de ciclohexeno sustituidos (tales como óxido de limoneno, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O o 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O), óxidos de alquileo (tales como óxido de etileno y óxidos de etileno sustituidos) u oxiranos sustituidos (tales como epoclorhidrina, 1,2-epoxibutano, éteres glicídicos). El epóxido tiene preferiblemente una pureza de al menos 98%, más preferiblemente >99%.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

25 En el primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la síntesis de un policarbonato, comprendiendo el procedimiento la etapa de hacer reaccionar dióxido de carbono con al menos un epóxido en presencia de un catalizador de fórmula (I):



30 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo éter silílico, un grupo acetiluro o un alquilo, alqueno, alquino, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

35 R<sub>3</sub> es alquileo, alquenilo, alquinilo, heteroalquinilo, heteroalqueno, heteroalquinilo, arileno, heteroarileno o cicloalquileo opcionalmente sustituido, en donde alquileo, alqueno, alquinilo, heteroalqueno o heteroalquinilo pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

40 R<sub>4</sub> es hidrógeno, o alquilo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilo-heteroarilo o alquiloarilo opcionalmente sustituido;

R<sub>5</sub> es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilo-heteroarilo o alquilo opcionalmente sustituido;

45 E<sub>1</sub> es C, E<sub>2</sub> es O, S o NH o E<sub>1</sub> es N y E<sub>2</sub> es O;

X es OC(O)R<sup>x</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>, OSO(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>, OS(O)R<sup>x</sup>, OR<sup>x</sup>, fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

50

R<sup>x</sup> es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

5 cada G es independientemente ausente o un ligando neutro o dador aniónico que es una base de Lewis;

M es Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)<sub>2</sub> o Ti(IV)-(X)<sub>2</sub>;

10 y un agente de transferencia de cadena seleccionado de agua o un compuesto de fórmula (II):

Z(W)<sub>n</sub> (II)

en el que

15 Z es una unidad estructural opcionalmente sustituida seleccionada del grupo que consiste en alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, poliolefina, poliéster, poliéter, policarbonato o combinaciones de los mismos,

20 cada W es independientemente seleccionado de un grupo hidroxilo, amina, tiol o carboxilato, y

n es un entero que es al menos 1; en el que cuando el agente de transferencia de cadena es agua, está presente en una relación molar de al menos 1: 1 con respecto al catalizador de fórmula (I).

25 Se apreciará que para los catalizadores útiles en el primer aspecto de la invención, los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser iguales o diferentes. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan preferiblemente independientemente entre hidrógeno, tBu, Me, CF<sub>3</sub>, fenilo, F, Cl, Br, I, NMe<sub>2</sub>, NEt<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OMe, OSiEt<sub>3</sub>, CNMe, CN o CPh, más preferentemente hidrógeno, OMe, Me, NO<sub>2</sub>, halógeno o tBu (por ejemplo, hidrógeno o tBu). En ciertas realizaciones, R<sub>2</sub> es hidrógeno y R<sub>1</sub> es cualquiera de los grupos definidos anteriormente, preferiblemente NO<sub>2</sub>, halógeno, tBu, OMe o Me, más preferentemente tBu, OMe o Me.

30 Se apreciará que el grupo R<sub>3</sub> 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 que actúa como un grupo puente entre dos centros de nitrógeno en el catalizador de fórmula (I). Así, cuando R<sub>3</sub> es un grupo alqueno, tal como dimetilpropileno, el grupo R<sub>3</sub> tiene la estructura -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-. Las definiciones de los grupos alquilo, arilo, cicloalquilo, etc. expuestos anteriormente, se refieren también respectivamente a los grupos alqueno, arileno, cicloalqueno, etc., indicados para R<sub>3</sub>. Preferiblemente R<sub>3</sub> es etileno, 2,2-dimetilpropileno, propileno, butileno, fenileno, ciclohexileno o bifenileno, más preferiblemente 2,2-dimetilpropileno. Cuando R<sub>3</sub> es ciclohexileno, puede ser las formas racémicas, RR o SS.

40 Preferiblemente R<sub>4</sub> se selecciona independientemente de hidrógeno, o alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, heteroarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, R<sub>4</sub> se selecciona independientemente de hidrógeno, o alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino o heteroarilo opcionalmente sustituido. Ejemplos de opciones para R<sub>4</sub> incluyen H, Me, Et, Bn, iPr, tBu o Ph. Una opción ejemplar adicional es -CH<sub>2</sub>-(2-piridina). R<sub>4</sub> es preferiblemente hidrógeno.

45 Preferiblemente, R<sub>5</sub> se selecciona independientemente entre hidrógeno, o alifático o arilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, R<sub>5</sub> se selecciona entre hidrógeno, alquilo o arilo. Ejemplos de grupos R<sub>5</sub> incluyen hidrógeno, metilo, etilo, fenilo y trifluorometilo, preferiblemente hidrógeno, metilo o trifluorometilo. En realizaciones particularmente preferidas, R<sub>5</sub> es hidrógeno.

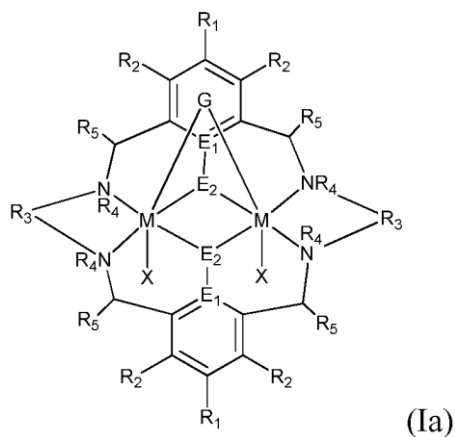
50 Se apreciará que X actúa como la especie iniciadora para el proceso del primer aspecto. Cada X se selecciona independientemente de OC(O)R<sup>x</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>, OS(O)R<sup>x</sup>, OSO(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>x</sup>, fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático (por ejemplo sililo), alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo. En ciertas realizaciones, cada X es independientemente OC(O)R<sup>x</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>x</sup>, OSO(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>x</sup>, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático (por ejemplo sililo), alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo. R<sup>x</sup> es independientemente hidrógeno, o alifático opcionalmente sustituido, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo. Preferiblemente, X es OC(O)R<sup>x</sup> u OR<sup>x</sup>. Preferiblemente, R<sup>x</sup> es independientemente hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, haloalifático, arilo, heteroarilo, sililo o alquilarilo. Ejemplos de opciones para X incluyen OCOCH<sub>3</sub>, OCOCF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, OSO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Et, Me, PhOEt, OMe, OiPr, OtBu, Cl, Br, I, F, N(iPr)<sub>2</sub>, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, hexanoato, octanoato, decanoato, dodecanoato, estearato, pivalato, carboxilato de adamantilo, benzoato, pentafluorobenzoato, fosfato de dioctilo, fosfinato de difenilo y bis(4-metoxi)fenilfosfinato. Las opciones ejemplares preferidas para X incluyen OCOCH<sub>3</sub>, OCOCF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, OSO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Et, Me, PhOEt, OMe, OiPr, OtBu, Cl, Br, I, F, N(iPr)<sub>2</sub> o N(SiMe<sub>3</sub>).

Quando G no está ausente, es un grupo que es capaz de donar un par solitario de electrones (es decir, una base de Lewis). En ciertas realizaciones, G es una base de Lewis que contiene nitrógeno. Cada G puede ser neutro o cargado negativamente. Si G está cargado negativamente, entonces se requerirá uno o más contraiones positivos para equilibrar la carga del complejo. Los iones metálicos del grupo 1 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.), iones metálicos del grupo 2 ( $\text{Mg}_2^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.), iones imidazolío, un grupo heteroarilo, heteroalifático o heteroalíclico opcionalmente sustituido cargado positivamente, iones amonio (es decir,  $\text{N}(\text{R}^{12})_4^+$ ), iones iminio (es decir  $(\text{R}^{12})_2\text{C}=\text{N}(\text{R}^{12})_2^+$ , tales como iones bis(trifenilfosfina)iminio) o iones fosfonio ( $\text{P}(\text{R}_1^2)_4^+$ ), en donde cada  $\text{R}^{12}$  se selecciona independientemente de hidrógeno o alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo. Ejemplos de contraiones incluyen  $[\text{HB}]^+$  en la que B se selecciona entre trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno

G es preferiblemente seleccionado independientemente entre 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 es independientemente seleccionado de agua, un alcohol, un heteroarilo sustituido o no sustituido (imidazol, metilimidazol (por ejemplo N-metilimidazol), piridina, 4-dimetilaminopiridina, pirrol, pirazol, etc.), un éter (dimetil éter, dietiléter, éteres cíclicos, etc.), un tioéter, un carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, un sustituido o no sustituido heteroalíclico (morfolina, piperidina, tetrahydrofurano, tetrahidrotiofeno, etc.), una amina, una alquilamina trimetilamina, trietilamina, etc.), acetonitrilo, 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., una o ambas instancias de G es independientemente seleccionado de heteroarilo opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, heteroalíclico opcionalmente sustituido, haluro, hidróxido, hidruro, un éter, un tioéter, carbeno, una fosfina, una amina, una alquilamina, acetonitrilo, 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 es independientemente seleccionado 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 otras realizaciones, una o ambas instancias de G es un heteroarilo opcionalmente sustituido. Ejemplos de grupos G incluyen cloruro, bromuro, piridina, metilimidazol (por ejemplo N-metilimidazol) y dimetilaminopiridina (por ejemplo, 4-metilaminopiridina).

Se apreciará que cuando está presente un grupo G, el grupo G puede estar asociado con un único centro de metal 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 metales, como se muestra a continuación en la fórmula (Ia):



En la que  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ , M, G, X,  $\text{E}_1$  y  $\text{E}_2$  son como se definieron para la fórmula (I).

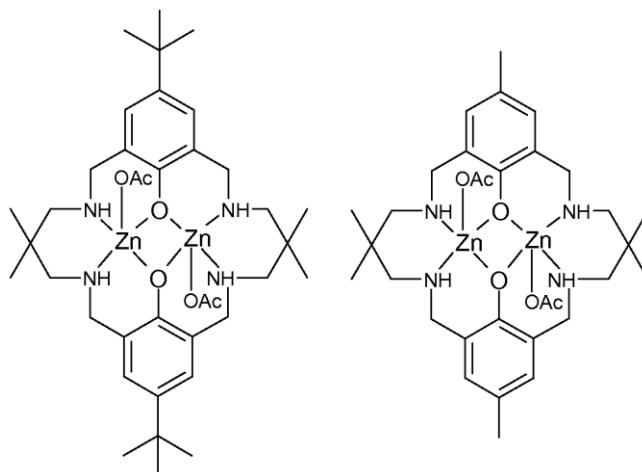
Preferiblemente M es Zn(II), Cr(III), Cr(II), Co(III), Co(II), Mn(III), Mn(II), Mg(II), Ti(II), Fe(II), Fe(III), Ca(II), Ge(II), Al(III), Ti(III), V(III), Ge(IV) o Ti(IV), más preferiblemente Zn(II), Cr(III), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II) o Fe(III) y lo más preferiblemente Zn(II) o Mg(II). Se apreciará que cuando M es Cr(III), Co(III), Mn(III) o Fe(III), el catalizador de fórmula (I) contendrá un grupo X adicional coordinado con el centro metálico, en el que X es como se definió anteriormente. También se apreciará que cuando M es Ge(IV) o Ti(IV), el catalizador de fórmula (I) contendrá dos grupos X adicionales coordinados con el centro metálico, en donde X es como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, cuando M es Ge(IV) o Ti(IV), ambos G pueden estar ausentes.

El experto en la técnica apreciará también que cada M puede ser el mismo (por ejemplo, M puede ser Mg, Zn, Fe o Co) o cada M puede ser diferente y puede estar presente en cualquier combinación (por ejemplo, Fe y Zn, Co y Zn,

Mg y Fe, Co y Fe, Mg y Co, Cr y Mg, Cr y Zn, Mn y Mg, Mn y Zn, Mn y Fe, Cr y Fe, Cr y Co, Al y Mg, Al y Zn etc). Cuando M es el mismo metal, se apreciará que cada M puede estar en el mismo estado de oxidación (por ejemplo ambos M pueden ser Co(II), Fe(II) o Fe(III)), o en un estado de oxidación diferente (por ejemplo, una M puede ser Co(II) y la otra M puede ser Co(III), una M puede ser Fe(II) y la otra M puede ser Fe(III), o una M puede ser Cr(II) y el otro M puede ser Cr(III)).

5

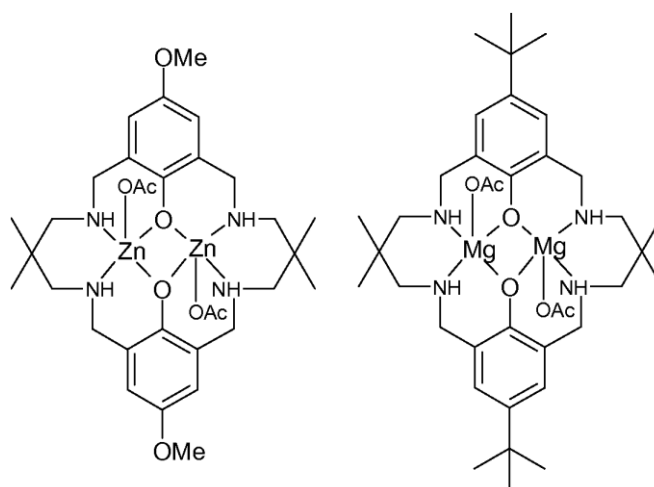
En ciertas realizaciones del primer aspecto, el catalizador se selecciona de:



[L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]

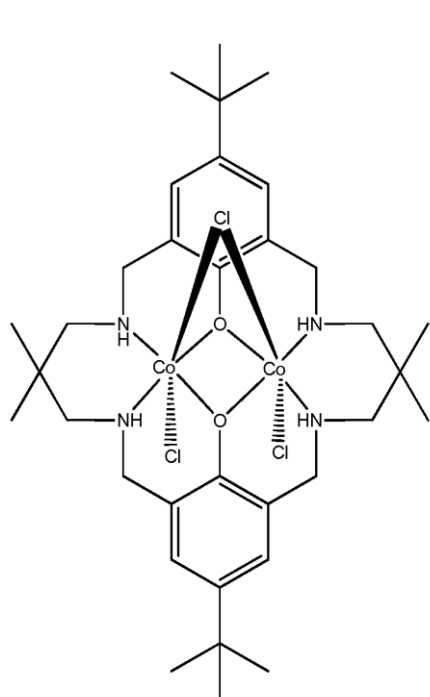
[L<sup>2</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]

10

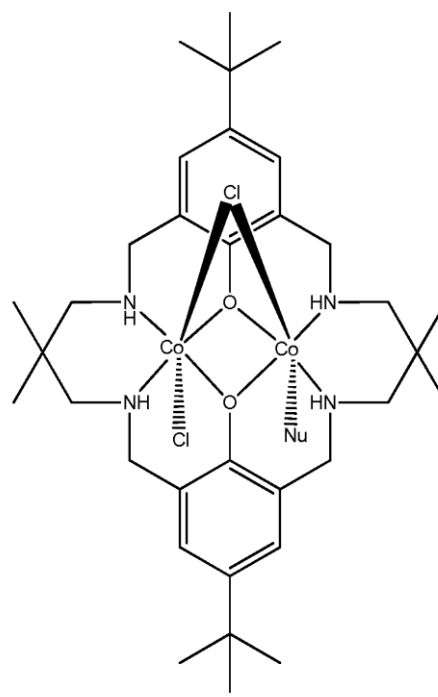


[L<sup>3</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]

[L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]



$[L^1Co_2Cl_3] [B-H]^+$



$[L^1Co_2Cl_2Nu]$

$[B-H]^1$  representa cualquier contracción, por ejemplo,

- 5 B puede ser  $Net_3$ , 1,8-diabiccilo[5.4.0]undec-7-eno (DBU),  
7-metil-1,5,7-triazabiccilo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD), etc. Y

Nu = N-metilimidazol

= piridina

= dimetilaminopiridina

$[L^1Mg_2Cl_2(\text{metilimidazol})]$ ,

10  $[L^1Mg_2Cl_2(\text{dimetilaminopiridina})]$ ,

$[L^1Mg_2Br_2(\text{dimetilaminopiridina})]$ ,

15  $[L^1Zn_2(F_3CCOO)_2]$ ,

$[L^1Zn_2(OOCC(CH_3)_3)_2]$ ,

20  $[L^1Zn_2(OC_6H_5)_2]$ ,

$[L^1Fe_2Cl_4]$ ,

$[L^1CO_2(OAc)_3]$ ,

25  $[L^4Mg_2(OAc)_2]$ ,

$[L^1Zn_2(\text{carbonato de adamantilo})_2]$ ,

$[L^1Zn_2(\text{pentafluorobenzoato})_2]$ ,

30  $[L^1Zn_2(\text{difenilfosfinato})_2]$ ,

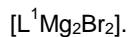
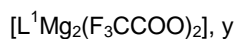
$[L^1Zn_2(\text{bis(4-metoxi)fenilfosfinato})_2]$ ,

35  $[L^1Zn_2(\text{hexanoato})_2]$ ,

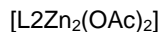
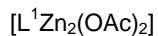
$[L^1Zn_2(\text{octanoato})_2]$ ,

$[L^1Zn_2(\text{dodecanoato})_2]$ ,

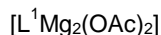
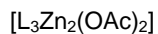
40



5 En otras realizaciones del primer aspecto, el catalizador se selecciona de:



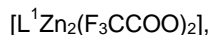
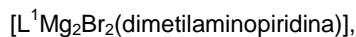
10



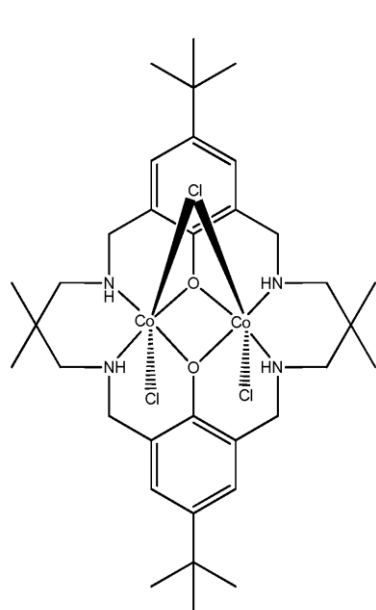
15  $[L^1Mg_2Cl_2(\text{metilimidazol})]$ ,



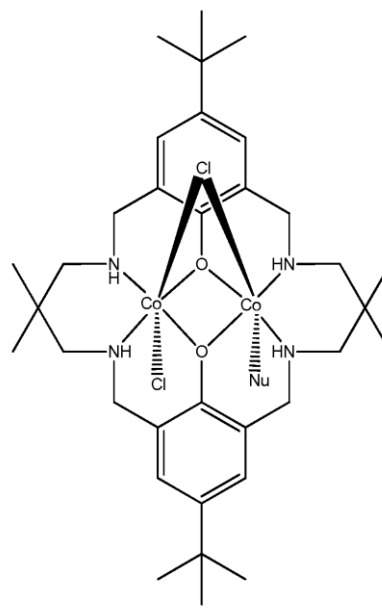
20



25  $[L^1Zn_2(OC_6H_5)_2]$ ,



$[L^1Co_2Cl_3]^+ [B-H]^+$



$[L^1Co_2Cl_2Nu]$

30  $[B-H]^1$  representa cualquier contraión, por ejemplo,

B puede ser  $Net_3$ , 1,8-diabiccilo[5.4.0]undec-7-eno (DBU),

7-metil-1,5,7-triazabiccilo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD), etc. y

Nu = N-metilimidazol

= piridina

= dimetilaminopiridina

35 En ciertas realizaciones, el catalizador (I) es un catalizador de fórmula (III) como se define con respecto al sexto aspecto de la invención.

40 El agente de transferencia de cadena (CTA) puede ser agua o un compuesto que tiene uno o más, por ejemplo, dos o más grupos seleccionados independientemente entre hidroxilo (-OH), amina (-NHR<sup>W</sup>), tiol (-SH) o carboxilato (-C(O)OH), donde R<sup>W</sup> es hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo, o combinaciones de los mismos (es decir, arilo alifático, heteroarilo alifático, arilo heteroalifático, etc.). Se apreciará que el agua, que no tiene dos grupos "-OH" distintos, muestra propiedades de transferencia de cadena similares a moléculas que tienen dos grupos "-OH" distintos.

El agente de transferencia de cadena útil en el procedimiento del primer aspecto es agua o un compuesto que puede ser representado por la siguiente fórmula:



Cada W se selecciona independientemente entre hidroxilo (-OH), amina (-NHR<sup>W</sup>), tiol (-SH) o ácido carboxílico (-C(O)OH).

Z es el núcleo del agente de transferencia de cadena cualquiera puede ser cualquier grupo que puede tener uno o más, preferiblemente dos o más grupos "W" unidos a él. En realizaciones preferidas, Z es una unidad estructural opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, poliolefina, poliéster, poliéter, policarbonato o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, Z puede ser un grupo aralifático, heteroaralifático, alifaticocíclico, etc., opcionalmente sustituido. Preferiblemente, Z se selecciona de alquilo, heteroalquilo, alquenilo, heteroalquenilo, alquinilo, heteroalquinilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo y poliéter.

Cuando Z es un polímero (es decir cuando Z comprende un grupo poliolefina, poliéster, poliéter o policarbonato), el peso molecular (M<sub>n</sub>) de tales polímeros es preferiblemente menor de 10.000 g/mol. Los polímeros preferidos incluyen poli(etilenglicol) (PEG) y poli(ácido láctico) (PLA).

El agente de transferencia de cadena, en particular el grupo Z, puede estar opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, Z está opcionalmente sustituido con halógeno, nitrilo, imina, nitro, alifático, acetilo, amido, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo.

n es un número entero que es al menos 1. En las realizaciones preferidas, n es un número entero seleccionado de 1 a 10 inclusive (es decir, n puede ser 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10), preferiblemente de 2 a 10 inclusive. Más preferiblemente, n es un número entero seleccionado de 1 a 6 inclusive, incluso más preferiblemente de 2 a 6 inclusive.

En ciertas realizaciones, cada aparición de W puede ser igual o diferente. En otras realizaciones, cada aparición de W es hidroxilo (es decir, el agente de transferencia de cadena es un alcohol, que está destinado a cubrir un agente de transferencia de cadena con un grupo OH, o un agente de transferencia de cadena con dos o más grupos OH, en otras palabras, un poliol, por ejemplo un diol, un triol, un tetraol, etc.). En otras realizaciones, cada aparición de W es amina (es decir, el agente de transferencia de cadena es una amina que está destinada a cubrir agentes de transferencia de cadena con un grupo amina o agentes de transferencia de cadena con dos o más grupos amina, es decir una poliamina, por ejemplo una diamina, una triamina, una tetraamina, etc.). En otras realizaciones, cada aparición de W es ácido carboxílico (es decir, el agente de transferencia de cadena puede comprender un grupo de ácido carboxílico, o dos o más grupos de ácido carboxílico, es decir, el agente de transferencia de cadena puede ser un ácido policarboxílico, por ejemplo un diácido, un triácido, un tetraácido, etc.). En otras realizaciones, cada aparición de W es tiol (es decir, el agente de transferencia de cadena puede comprender un grupo tiol, o dos o más grupos tiol, en otras palabras, el agente de transferencia de cadena puede ser un politiol, por ejemplo un ditiol, un tritiol, un tetratiol, etc.). En otras realizaciones, el agente de transferencia de cadena es agua.

En ciertas realizaciones del primer aspecto, cuando el agente de transferencia de cadena es agua, X no es OCOCH<sub>3</sub>, OCOCF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, OSO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o haluro. En algunas otras realizaciones del primer aspecto, cuando el agente de transferencia de cadena es agua, X no es OCOCH<sub>3</sub>, OCOCF<sub>3</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, OSO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, haluro, alquilo, alcoxi o amido. En algunas otras realizaciones del primer aspecto, cuando el agente de transferencia de cadena es agua, el catalizador de fórmula (I) es un catalizador de fórmula (III) como se describe a continuación con respecto al sexto aspecto de la invención.

En ciertas realizaciones del primer aspecto, se utiliza un agente de transferencia de una sola cadena. En otras realizaciones, se utiliza una mezcla de agentes de transferencia de cadena.

Ejemplos de agentes de transferencia de cadena útiles en la presente invención incluyen agua, monoalcoholes (es decir, alcoholes con un grupo OH, por ejemplo, ácido difenilfosfónico, ácido 4-etilbencenosulfónico, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, fenol, ciclohexanol) dioles (por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-difenol, 1,3-difenol, 1,4-difenol, catecol y ciclohexenediol), trioles (glicerol, bencenitriol, 1,2,4-butanotriol, tris(metilalcohol)propano, tris(metilalcohol)etano, tris(metilalcohol)nitropropano, preferiblemente glicerol o bencenitriol), tetraoles (por ejemplo, calix[4]areno, 2,2-bis(metilalcohol)-1,3-propanodiol, preferiblemente calix[4]areno), polioles (por ejemplo, D-(+)-glucosa o D-sorbitol), poliésteres terminados en dihidroxilo (por ejemplo ácido poliláctico), poliéteres terminados en dihidroxilo (por ejemplo poli(etilenglicol)), almidón, lignina, monoaminas (por ejemplo aminas con un grupo NHR<sup>W</sup>, por ejemplo, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, pentilamina, dipentilamina, hexilamina, dihexilamina), diaminas (por ejemplo 1,4-butanodiamina), triaminas, poliéteres terminados con diamina, poliésteres terminados con diamina, ácidos monocarboxílicos (por ejemplo ácido 3,5-di-tert-butylbenzoico), ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido maleico, ácido malónico, ácido succínico, ácido

5 glutárico o ácido tereftálico, preferiblemente ácido maleico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico), ácidos  
 tricarbónicos (por ejemplo ácido cítrico, ácido 1,3,5-bencenotricarbónico o ácido 1,3,5-ciclohexanotricarbónico,  
 preferiblemente ácido cítrico), monotioles, ditioles, tritioles, y compuestos que tienen una mezcla de grupos hidroxilo,  
 amina, ácido carboxílico y tiol, por ejemplo ácido láctico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxipropiónico, aminoácidos  
 10 naturales, aminoácidos no naturales, monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos (incluidas las  
 formas piranosas y furanosas). En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena se selecciona entre  
 ciclohexanodiol, 1,2,4-butanotriol, tris(metilalcohol)propano, tris(metilalcohol)nitropropano, tris(metilalcohol)etano,  
 2,2-bis(metilalcohol)-1,3-propanodiol, ácido 1,3,5-bencenotricarbónico, ácido difenilfosfínico, ácido 1,3,5-  
 ciclohexanotricarbónico, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiol, D-sorbitol, 1-butilamina, ácido tereftálico, D-(+)-  
 glucosa, ácido 3,5-di-tert-butilbenzoico, ácido 4-etilbencenosulfónico y agua.

15 En una realización del primer aspecto, el agente de transferencia de cadena no es agua. En una realización  
 alternativa del primer aspecto, el agente de transferencia de cadena es agua. Se encontró que tanto los centros  
 metálicos como el conjunto de ligandos de los catalizadores utilizados en el procedimiento del primer aspecto son  
 hidrolíticamente estables (es decir, no se degradan en presencia de agua). El agua funciona extremadamente bien  
 como un agente de transferencia de cadena para el proceso del primer aspecto y es barata y fácilmente disponible.

20 Además, no es necesario asegurarse de que todos los reactivos, tales como monómeros (incluyendo el dióxido de  
 carbono) y disolventes estén completamente libres de agua antes de comenzar la reacción. Esto evita etapas de  
 purificación largas y costosas de reactivos tales como dióxido de carbono, que frecuentemente están contaminados  
 con agua (particularmente dióxido de carbono capturado de fuentes industriales). De hecho, como se ha  
 mencionado anteriormente, las impurezas de agua en los monómeros, disolventes, etc. pueden proporcionar la  
 cantidad total de agente de transferencia de cadena necesaria para convertir todos los grupos extremos de los  
 25 policarbonatos producidos por el primer aspecto en grupos hidroxilo. Cuando el agente de transferencia de cadena  
 es agua, está presente en una relación molar inferior a 1:1 con relación al complejo metálico (por ejemplo, como  
 impureza en los reactivos que se utilizarán durante el proceso de polimerización), en una relación molar de  
 aproximadamente 1:1 en relación con el complejo metálico, o en una relación molar superior a 1:1 (tal como al  
 menos 2:1, al menos 4:1 o al menos 8:1) con relación al complejo metálico (por ejemplo en exceso del complejo  
 30 metálico). En ciertas realizaciones, el agua estará presente en una relación molar de aproximadamente 1:1 a  
 aproximadamente 128:1, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 64:1, de aproximadamente 4:1 a  
 aproximadamente 32:1, o de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 16:1 en relación con el complejo metálico.

35 En ciertas realizaciones, el catalizador se selecciona entre  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ ,  $[L^1Zn_2(OC(O)CF_3)_2]$ ,  $[L^1Mg_2(OAc)_2]$  y  
 $[L^1Mg_2(OC(O)CF_3)_2]$  (preferiblemente  $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ ,  $[L^1Zn_2(OC(O)CF_3)_2]$  y  $[L^1Mg_2(OC(O)CF_3)_2]$ ), el agente de  
 transferencia de cadena es agua y está presente en una relación molar de al menos 1:1 con respecto al complejo  
 metálico. Por ejemplo, el agua puede estar presente en una relación molar de aproximadamente 1:1 a 128:1, tal  
 como de aproximadamente 2:1 a 64:1, por ejemplo de aproximadamente 4:1 a 32:1, por ejemplo de  
 aproximadamente 8:1 a 16:1 con relación al complejo metálico.

40 En ciertas realizaciones con cualquiera de los agentes de transferencia de cadena mencionados anteriormente, el  
 agente de transferencia de cadena está presente en una relación molar de al menos 1:1 con relación al complejo  
 metálico (catalizador (I)). Por ejemplo, el agente de transferencia de cadena está presente en una relación molar de  
 al menos 2:1, al menos 4:1, al menos 8:1, al menos 16:1 o al menos 32:1 con respecto al complejo metálico. En  
 ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena estará presente en una relación molar de  
 45 aproximadamente 1:1 a aproximadamente 128:1, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1 (por ejemplo  
 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 30:1), de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 64:1, de  
 aproximadamente 4:1 a aproximadamente 32:1, o de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 16:1 con relación al  
 complejo metálico. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena está presente en una relación  
 molar de 1:1 a 9:1. Preferiblemente, el agente de transferencia de cadena está presente en una relación molar de al  
 50 menos 2:1 con relación al complejo metálico.

Un grupo X halogenado reduce la cantidad de agente de transferencia de cadena requerido para producir cadenas  
 de policarbonato que están terminadas en ambos extremos con grupos hidroxilo. De hecho, las impurezas de agua  
 que están presentes en el dióxido de carbono o que quedan de la producción del catalizador (por ejemplo, si se usan  
 55 acetatos metálicos hidratados para producir los catalizadores útiles en el primer aspecto), pueden actuar como una  
 cantidad suficiente de (donde el agente de transferencia de cadena es agua) para asegurar que todas las cadenas  
 de policarbonato están terminadas en grupos hidroxilo. Por lo tanto, no se requiere un exceso de agente de  
 transferencia de cadena. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, X es un grupo halogenado y la relación molar de  
 agente de transferencia de cadena: complejo metálico es al menos 0.1:1, preferiblemente al menos 1:1, más  
 60 preferiblemente 0.1:1 a 9:1, incluso más preferiblemente 0.1:1 a 1:1. Preferentemente X es  $OC(O)R^x$ ,  $OSO_2R^x$ ,  
 $OSO(R^x)_2$ ,  $OR^x$ ,  $OSOR^x$ , halofosfinato, haloarilo, haloheteroarilo, haloheteroalifático, haloalíclico,  
 haloheteroalíclico o haloalifático (más preferiblemente  $OC(O)R^x$ ,  $OSO_2R^x$ ,  $OSO(R^x)_2$ ,  $OR^x$  o haloalifáticos), en el  
 que uno o ambos grupos  $R^x$  son haloalifáticos, haloarilo o haloalíclicos más preferiblemente haloalifáticos (tales  
 como fluoroalifáticos).

65

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

5 El agente de transferencia de cadena puede usarse para controlar el peso molecular ( $M_n$ ) de los polímeros producidos por el proceso del primer aspecto. Preferiblemente, el peso molecular ( $M_n$ ) de los polímeros producidos por el procedimiento del primer aspecto es de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol. El peso molecular de los polímeros producidos por el primer aspecto se puede medir por cromatografía de permeación de gel (GPC) usando, por ejemplo, un GPC-60 fabricado por Polymer Labs, utilizando THF como eluyente a un caudal de 1 ml/min en las columnas B mixtas, fabricadas por Polymer Labs. Se pueden usar estándares de poliestireno de peso molecular reducido para calibrar el instrumento.

15 El proceso del primer aspecto se puede llevar a cabo usando cualquier compuesto que comprenda una unidad estructural epóxido. En ciertas realizaciones del primer aspecto, el epóxido puede purificarse (por ejemplo por destilación, tal como sobre hidruro de calcio) antes de la reacción con dióxido de carbono. Por ejemplo, el epóxido puede destilarse antes de ser añadido a la mezcla de reacción que comprende el catalizador y el agente de transferencia de cadena.

20 En ciertas realizaciones del procedimiento del primer aspecto, el procedimiento comprende las etapas intermedias de (i) proporcionar un catalizador de fórmula (I) y un epóxido, (ii) añadir un agente de transferencia de cadena de fórmula (II) a la misma, y (iii) exponer el catalizador, el epóxido y el agente de transferencia de cadena al dióxido de carbono.

25 El procedimiento del primer aspecto de la invención se puede llevar a cabo a una presión de 1 a 100 atmósferas, preferiblemente de 1 a 10 atmósferas, más preferiblemente a 1 o 2 atmósferas. Los catalizadores utilizados en el procedimiento del primer aspecto permiten la reacción del dióxido de carbono con un epóxido a realizar a bajas presiones.

30 El procedimiento del primer aspecto de la invención puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 120°C, preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C. La duración del procedimiento puede ser de hasta 168 horas, preferiblemente de 1 a 24 horas.

35 El proceso del primer aspecto de la invención se puede llevar a cabo a baja carga catalítica, por ejemplo, la carga catalítica para el proceso está preferiblemente en el intervalo de 1:1.000-100.000 de catalizador:epóxido, más preferiblemente en la región de 1:1.000-50.000 catalizador:epóxido, aún más preferiblemente en la región de 1:1, 1000-10.000, y lo más preferiblemente en la región de 1:10.000 catalizador:epóxido.

40 Debe observarse que los catalizadores que se usan en el procedimiento del primer aspecto pueden operar a una presión notablemente baja, por ejemplo 1 atm de CO<sub>2</sub>, pero también son activos a presiones mucho más altas, por ejemplo, 40 atm de CO<sub>2</sub>.

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

45 En un segundo aspecto de la invención se proporciona un sistema de polimerización para la copolimerización de dióxido de carbono y al menos un epóxido que comprende un catalizador tal como se define en el primer aspecto y un agente de transferencia de cadena como se define en el primer aspecto. Todas las características preferidas del agente de transferencia de cadena y del catalizador tal como se definen en el primer aspecto de la invención se aplican igualmente al segundo aspecto de la invención.

50 El tercer aspecto de la invención proporciona un producto del procedimiento del primer aspecto de la invención. Todas las características preferidas del primer aspecto de la invención se aplican *mutatis mutandis* al tercer aspecto de la invención.

55 El cuarto aspecto de la invención proporciona un copolímero de fórmula B(A)<sub>n</sub>, en el que B es un policarbonato, por ejemplo, tal como se produce mediante el procedimiento del primer aspecto de la invención, A es otra unidad polimérica que puede tener una estructura diferente de B y n es un número entero que es al menos 1, preferiblemente al menos 2. La arquitectura del policarbonato dependerá del agente de transferencia de cadena (CTA) utilizado en su producción. Por ejemplo, si el CTA es un grupo Z(W)<sub>n</sub> en el que n es 1, el policarbonato será lineal, terminado con un grupo hidroxilo en un solo extremo. Si el CTA es agua o un grupo Z(W)<sub>n</sub> en el que n es 2, el policarbonato será lineal, terminado con un grupo hidroxilo en cada extremo. Si el CTA es un grupo Z(W)<sub>n</sub> en el que n es 3 o más, la arquitectura del policarbonato puede comprender una unidad estructural de núcleo correspondiente al grupo Z del CTA, con n cadenas de policarbonato, cada una terminada con un grupo hidroxilo extendido desde el mismo (como una arquitectura "parecida a una estrella"). Esto significa que estos policarbonatos pueden usarse como macro iniciadores para una segunda polimerización para producir copolímeros de fórmula B(A)<sub>n</sub>. Los grupos hidroxilo pueden utilizarse para iniciar diversos tipos diferentes de polimerización para formar A. Por ejemplo, la

5 polimerización de apertura de anillo (ROP) de monómeros tales como lactidas, lactonas y otros carbonatos cíclicos puede llevarse a cabo en presencia de un alcóxido metálico (por ejemplo, zinc, magnesio, itrio, lantánido, titanio, zirconio, aluminio, estaño(IV), estaño(II), hierro(II), hierro(III), cobalto(II), litio, potasio, sodio, calcio, galio, indio y alcóxidos de escandio) o un nucleófilo (por ejemplo, carbenos, aminas opcionalmente sustituidas, fosfinas, enzimas de lipasa, o combinaciones de alcohol(es) y tiourea, alcohol(es) y urea, y ácido(s) de bronstead y alcohol(es)) y policarbonatos terminados en hidroxilo producidos por el procedimiento del primer aspecto para formar copolímeros de fórmula B(A)<sub>n</sub>. La apertura del anillo de los epóxidos puede iniciarse también mediante los grupos hidroxilo de policarbonatos terminados en hidroxilo producidos por el procedimiento del primer aspecto para producir bloques poliméricos de poliésteres. Si la abertura del anillo de un epóxido mediante un grupo hidroxilo se lleva a cabo en presencia de un anhídrido (por ejemplo, anhídrido maleico) o un ácido di- o poli-carboxílico, el bloque polimérico producido es un poliéster.

15 Los poliésteres también se pueden sintetizar añadiendo polioles (es decir, monómeros que tienen dos o más grupos hidroxilo, tales como dioles, trioles, tetraoles y similares) a monómeros que tienen dos o más grupos éster, ácido carboxílico o cloruro de ácido (por ejemplo diésteres, diácidos y cloruros de diácido). Se apreciará que los policarbonatos producidos a partir de agentes de transferencia de cadena que tienen 2 o más grupos W (es decir cuando n es 2 o más) se pueden usar como monómeros en la producción de polímeros tales como poliésteres o poliuretanos.

20 En ciertas realizaciones, B es un policarbonato producido por el procedimiento del primer aspecto de la invención y A es un poliéster que se produce añadiendo a) un policarbonato como el producido por el procedimiento del primer aspecto de la invención en el que n es al menos 2 (en la que A puede ser igual o diferente de B) o b) un monómero que comprende dos o más grupos -OH, a un monómero que comprende dos o más grupos éster, ácido carboxílico o cloruro de ácido. En otras realizaciones, B es un policarbonato tal como se produce por el procedimiento del primer aspecto de la invención, y A es un poliuretano que se produce añadiendo a) un policarbonato producido por el procedimiento del primer aspecto de la invención en el que n es al menos 2 (en la que A puede ser igual o diferente de B) o b) un monómero que comprende dos o más grupos -OH, a un monómero que comprende dos o más grupos isocianato.

30 También se apreciará que los grupos hidroxilo de los policarbonatos producidos por el procedimiento del primer aspecto de la invención se pueden hacer reaccionar (o "funcionalizar") para formar diferentes grupos funcionales, tales como ésteres, ácidos carboxílicos o aminas antes de añadir el bloque polimérico A. Los reactivos que se usan para funcionalizar los grupos hidroxilo son bien conocidos en la técnica.

35 En ciertas realizaciones, los grupos hidroxilo en B se hacen reaccionar con reactivos adecuados para convertir los grupos hidroxilo en grupos éster, ácido carboxílico o amina. A se forma después haciendo reaccionar el B "funcionalizado" con uno o más monómeros. Se apreciará que cuando el grupo o grupos hidroxilo en B se convierten en grupos de ácido carboxílico, A puede ser un poliéster que se forma añadiendo un monómero que tiene dos o más grupos hidroxilo (esto puede ser un policarbonato producido por el proceso del primer aspecto de la invención en el que n es al menos 2) a un monómero que tiene dos o más grupos de ácido carboxílico (esto puede ser un policarbonato como el producido por el procedimiento del primer aspecto de la invención en el que n es al menos 2 y donde los grupos hidroxilo se han hecho reaccionar para formar grupos carboxilato, y pueden ser iguales o diferentes de B).

45 El experto también apreciará que A puede ser una poliamida si los grupos hidroxilo en B se convierten en grupos ácido carboxílico y A se forma añadiendo un monómero que tiene dos o más grupos amina (esto puede ser un poli carbonato como el producido por el del primer aspecto de la invención en el que n es al menos 2 y donde los grupos hidroxilo han reaccionado para formar grupos amina) a un monómero que tiene dos o más grupos de ácido carboxílico (esto puede ser un policarbonato como el producido por el proceso del primer aspecto de la invención en el que n es al menos 2 y donde los grupos hidroxilo han reaccionado para formar grupos carboxilato y pueden ser iguales o diferentes de B).

50 Cuando el grupo o grupos hidroxilo en B se convierten en grupos amina, A puede ser una resina epoxi que se forma añadiendo un monómero que tiene al menos dos grupos epóxido a un monómero que tiene al menos dos grupos amina (esto puede ser un policarbonato como producido por el procedimiento del primer aspecto de la invención en el que n es al menos 2 y donde los grupos hidroxilo han reaccionado para formar grupos amina, y pueden ser los mismos que B).

60 En ciertas realizaciones, A se produce a partir de un monómero seleccionado del grupo que consiste en un lactido, una lactona, un carbonato cíclico tal como carbonato de propileno o carbonato de trimetileno, un epóxido o combinaciones de los mismos, o se produce a partir de una combinación de un diisocianato y un compuesto que comprende dos o más grupos hidroxilo; un compuesto que comprende dos o más grupos amina, un compuesto que comprende dos o más grupos cloruro de ácido, un compuesto que comprende dos o más grupos éster o un compuesto que comprende dos o más grupos hidroxilo y un compuesto que comprende dos o más grupos hidroxilo; un epóxido y un anhídrido, un compuesto que comprende dos o más grupos ácido carboxílico, o un compuesto que comprende dos o más grupos amina, o un epóxido que es preferiblemente diferente del epóxido usado para producir

B y dióxido de carbono. Preferiblemente, el compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo es un diol, triol, tetraol o poliol o un policarbonato producido por el procedimiento del primer aspecto, donde n es al menos 2. Preferiblemente, el compuesto que tiene dos o más grupos amina es una diamina, una triamina, una tetraamina o un policarbonato producido por el procedimiento del primer aspecto, donde n es al menos 2 y los grupos hidroxilo han sido funcionalizados a grupos amina. Preferiblemente, el compuesto que comprende dos o más grupos de ácido carboxílico es un ácido di o policarboxílico, o un policarbonato como el producido por el procedimiento del primer aspecto en el que n es al menos 2 y los grupos hidroxilo han sido funcionalizados a grupos de ácido carboxílico.

Preferiblemente, el compuesto que tiene dos o más grupos éster es un diéster, un triéster, un tetraéster o un policarbonato producido por el procedimiento del primer aspecto, donde n es al menos 2 y los grupos hidroxilo han sido funcionalizados a grupos éster. Preferiblemente, el compuesto que tiene dos o más grupos cloruro de ácido es un cloruro de diácido, un cloruro de triácido, un cloruro de tetraácido o un policarbonato producido por el procedimiento del primer aspecto, en el que n es al menos 2 y los grupos hidroxilo han sido funcionalizados en ácido cloruro.

A puede ser, por ejemplo, un poliéster, poliéter, policarbonato, poliamida, poliuretano o cualquier combinación de copolímero de los mismos. En ciertas realizaciones,  $B(A)_n$  es un copolímero de tres bloques de fórmula A-B-A, donde A puede ser, por ejemplo, un poli(lactida) formado por la apertura del anillo de ácido láctico a partir de los grupos hidroxilo terminales del bloque de policarbonato "B". Alternativamente, el policarbonato terminado en hidroxilo producido por el procedimiento del primer aspecto puede acoplarse con una unidad polimérica "A" preformada para producir un copolímero de fórmula  $B(A)_n$ . Por ejemplo, el "A" preformado termina en un extremo con un grupo capaz de reaccionar con un grupo hidroxilo, tal como un cloruro de ácido, un ácido, un éster, una amida, un anhídrido, un ácido carboxílico, un isocianurato u urea, y después se hace reaccionar con el policarbonato formado por el procedimiento del primer aspecto para producir un copolímero de fórmula  $B(A)_n$ . La identidad de A puede ser tal como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, A puede ser un policarbonato producido por el procedimiento del primer aspecto en el que el grupo o los grupos hidroxilo han sido funcionalizados para formar un éster, un ácido carboxílico o un grupo amina.

Se apreciará que si una mezcla de cadenas de policarbonato con diferentes grupos terminales (por ejemplo, una mezcla de cadenas terminadas por un grupo terminal hidroxilo y un grupo terminal acetato y cadenas terminadas en ambos extremos con grupos hidroxilo), entonces una mezcla de bloques produciría copolímeros con diferentes arquitecturas. En el caso descrito anteriormente, esto se evita.

El procedimiento del primer aspecto produce policarbonatos que están terminados en todos sus extremos con grupos hidroxilo. El experto en la técnica apreciará que la producción del copolímero de fórmula  $B(A)_n$  puede llevarse a cabo inmediatamente después de que se haya sintetizado el policarbonato (es decir, sin etapas de purificación adicionales para asegurar que ambos extremos terminen en grupos hidroxilo).

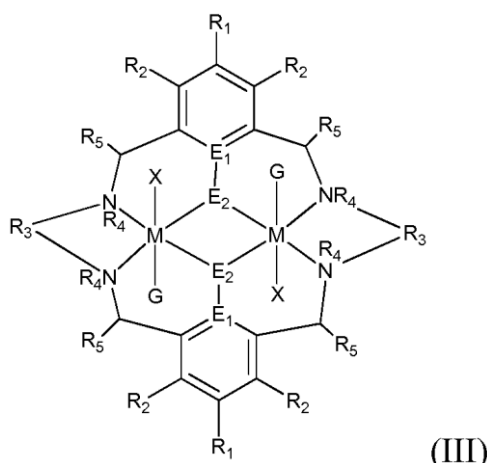
Todas las características preferidas del primer aspecto de la invención se aplican *mutatis mutandis* al cuarto aspecto de la invención.

El quinto aspecto de la invención proporciona un método para producir el copolímero de bloques del cuarto aspecto.

El método comprende las etapas de sintetizar un policarbonato de acuerdo con el procedimiento del primer aspecto y hacer reaccionar el policarbonato con al menos otro monómero, o hacer reaccionar el policarbonato con al menos otra unidad polimérica que difiere en estructura del policarbonato. En realizaciones preferidas, la etapa de hacer reaccionar el policarbonato con al menos otro monómero o la etapa de hacer reaccionar el policarbonato con al menos una unidad polimérica que difiere en estructura del policarbonato se produce directamente después de la etapa de sintetizar un policarbonato de acuerdo con el procedimiento del primer aspecto. El método del quinto aspecto puede comprender adicionalmente la etapa de hacer reaccionar el (los) grupo(s) hidroxilo en B con reactivos adecuados para convertir el (los) grupo(s) hidroxilo en un grupo éster, ácido carboxílico o amina antes de la etapa de hacer reaccionar el (los) grupos policarbonato con al menos otro monómero, o hacer reaccionar el policarbonato con al menos otra unidad polimérica que difiere en estructura del policarbonato. Todas las características preferidas del primer aspecto y del cuarto aspecto de la invención se aplican *mutatis mutandis* al quinto aspecto. En particular, la identidad del monómero o unidad polimérica adicional puede corresponder a la identidad descrita para A en el cuarto aspecto.

Una clase de catalizadores que caen dentro del alcance de los catalizadores que son útiles para la copolimerización de al menos un epóxido y  $CO_2$  se conocen a partir de la Solicitud de Patente Internacional No. WO2009/130470. Se ha desarrollado una clase adicional de catalizadores.

Por lo tanto, en un sexto aspecto (no según la invención) se proporciona un catalizador de fórmula (III):



5 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;

10  $R_3$  es alquileo, alquenileno, alquinileno, heteroalquileo, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileo opcionalmente sustituido; en el que alquileo, alquenileno, alquinileno, heteroalquileo, heteroalquenileno y heteroalquinileno pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

$R_4$  es H, o alquilo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquiloheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

15  $R_5$  es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilo-heteroarilo o alquilo opcionalmente sustituido;

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

20 cada G es independientemente ausente o un ligando neutro o dador aniónico que es una base de Lewis;

M es Zn(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Cr(II), Ti(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)<sub>2</sub> o Ti(IV)-(X)<sub>2</sub> (preferiblemente Mg(II), Ca(II) o Ge(II));

25 en el que cuando ambas instancias de G están ausentes y todas las instancias de  $R_5$  son hidrógeno, X es  $OC(O)R^Z$ ,  $OSO_2R^Y$ ,  $OSOR^T$ ,  $OR^V$ , fosfinato, hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;

30  $R^Z$  es independientemente hidrógeno o alifático C<sub>2-20</sub>, haloalifático C<sub>2-20</sub>, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

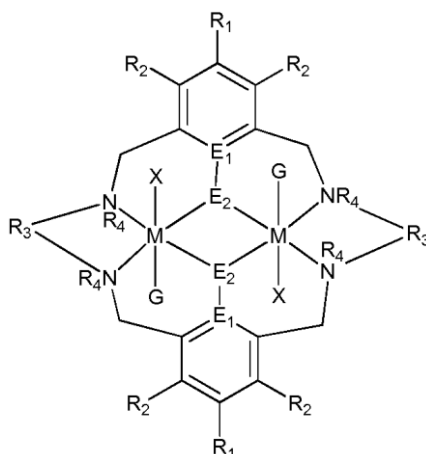
$R^Y$  es hidrógeno alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido, con la condición de que  $R^Y$  no es C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>; y

35  $R^V$  es arilo, haloarilo, heteroarilo, heteroalifático, alicíclico, alquilarilo o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;  $R^T$  es hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

40 y en el que cuando una o ambas instancias de G no están ausentes, o cuando una o más instancias de  $R_5$  no son hidrógeno, X es  $OC(O)R^X$ ,  $OSO_2R^X$ ,  $OSO(R^X)_2$ ,  $OSOR^X$ ,  $OR^X$ , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; y

$R^X$  es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.

45 En realizaciones preferidas, el catalizador de fórmula (III) tiene la siguiente fórmula:



5 en la que  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;

10  $R_3$  es alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno o heteroalquinileno opcionalmente sustituido, que puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico; arileno; heteroarileno o cicloalquileno;

$R_4$  es H, o alquilo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

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

cada G es independientemente ausente o un ligando neutro o dador aniónico que es una base de Lewis;

20 M es Zn(II), Co(II), Mn(II), Mg (II), Fe(II), Cr(II), Cr (III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X o V(III)-X;

en el que cuando están ausentes ambas instancias de G, X es  $OC(O)R^Z$ ,  $OSO(R^Z)_2$ ,  $OSO_2R^Y$ ,  $OR^V$ , hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

25  $R^Z$  es independientemente hidrógeno o alifático  $C_{2-20}$ , haloalifático  $C_{2-20}$ , heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

$R^Y$  es hidrógeno alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido, con la condición de que  $R^Y$  no es  $C_7H_7$ ; y

30  $R^V$  es arilo, haloarilo, heteroarilo, heteroalifático, alicíclico, alquilarilo o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;

y en el que cuando una o ambas instancias de G no están ausentes, X es  $OC(O)R^X$ ,  $OSO_2R^X$ ,  $OSO(R^X)_2$ ,  $OR^X$ , haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; y

35  $R^X$  es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.

40 En realizaciones preferidas del sexto aspecto,  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes. En algunas realizaciones,  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico. En otras realizaciones,  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo opcionalmente sustituido o alicíclico.  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan preferiblemente independientemente entre hidrógeno, tBu, Me,  $CF_3$ , fenilo, F, Cl, Br, I,  $NMe_2$ ,  $NEt_2$ ,  $NO_2$ , OMe,  $OSiEt_3$ , CNMe, CN o CPh, más preferentemente hidrógeno, OMe, Me,  $NO_2$ , halógeno o tBu (por ejemplo, hidrógeno o tBu). En ciertas realizaciones,  $R_2$  es hidrógeno y  $R_1$  es cualquiera de los grupos definidos anteriormente, preferiblemente  $NO_2$ , halógeno, tBu, OMe o Me, más preferiblemente tBu, OMe o Me.

En el sexto aspecto,  $R_3$  es un grupo alquilo, alqueno, alquino, heteroalquilo, heteroalqueno o heteroalquino disustituido que puede estar opcionalmente interrumpido por un grupo arilo, heteroarilo, o heterocíclico alicíclico, o puede ser un grupo arilo o cicloalquilo disustituido que actúa como un grupo puente entre dos centros de nitrógeno en el catalizador de fórmula (III). Así, 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 también se relacionan, por lo tanto, respectivamente con los grupos alqueno, alqueno, cicloalqueno, etc., establecidos para  $R_3$ . En ciertas realizaciones,  $R_3$  es alqueno, alqueno, alquino, heteroalqueno, heteroalqueno, heteroalquino, arileno, heteroarileno o cicloalqueno opcionalmente sustituido; en el que alqueno, alqueno, alquino, heteroalqueno, heteroalqueno y heteroalquino pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico. En otras realizaciones,  $R_3$  es alqueno, alqueno, alquino arileno, o cicloalqueno opcionalmente sustituido, en el que alqueno, alqueno, alquino puede estar opcionalmente interrumpido por arilo o alicíclico. En realizaciones preferidas,  $R_3$  es un grupo propileno que está opcionalmente sustituido con grupos alifáticos (preferiblemente  $\text{C}_{1-6}$ alquilo) o arilo. Preferiblemente  $R_3$  es etileno, 2,2-dimetilpropileno, propileno, butileno, fenileno, ciclohexileno o bifenileno, más preferiblemente 2,2-dimetilpropileno. Cuando  $R_3$  es ciclohexileno, puede ser las formas racémicas RR - o SS.

$R_4$  es H, o alquilo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilo heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente  $R_4$  es independientemente seleccionado de hidrógeno, o alquilo, alqueno, alquino, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones,  $R_4$  es independientemente seleccionado de hidrógeno, o alquilo alifático, alicíclico, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente,  $R_4$  es hidrógeno. Ejemplos de opciones para  $R_4$  incluyen H, Me, Et, Bn, iPr, tBu o Ph.  $R_4$  es preferiblemente hidrógeno.

$R_5$  es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilo heteroarilo o alquilarilo, opcionalmente sustituidos. Preferiblemente,  $R_5$  se selecciona independientemente entre hidrógeno, o alifático o arilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente,  $R_5$  se selecciona entre hidrógeno, alquilo o arilo. Ejemplos de grupos  $R_5$  incluyen hidrógeno, metilo, trifluorometilo, etilo y fenilo (preferiblemente hidrógeno, trifluorometilo y metilo). En realizaciones particularmente preferidas, todas las instancias de  $R_5$  son hidrógeno. En otras realizaciones particularmente preferidas, una o más instancias de  $R_5$  no son hidrógeno.

En ciertas realizaciones,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  están cada uno independientemente opcionalmente sustituidos con halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro o alifático no sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo. Preferiblemente,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  están cada uno independientemente opcionalmente sustituidos con halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, imina, nitrilo, acetiluro, alifático no sustituido, alicíclico no sustituido y arilo no sustituido.

En ciertas realizaciones,  $E_1$  es C,  $E_2$  es O, S o NH, y preferiblemente  $E_2$  es O. En otras realizaciones,  $E_1$  es N y  $E_2$  es O.

Cuando ambas instancias de G están ausentes, (preferiblemente cuando ambas instancias de G están ausentes y todas las instancias de  $R_5$  son hidrógeno), cada X es seleccionado independientemente entre  $\text{OC}(\text{O})\text{R}^Z$ ,  $\text{OSO}(\text{R}^Z)_2$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^Y$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^T$ ,  $\text{OR}^V$ , fosfinato, hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico opcionalmente sustituido. En determinadas realizaciones, cada X es independientemente seleccionado entre  $\text{OC}(\text{O})\text{R}^Z$ ,  $\text{OSO}(\text{R}^Z)_2$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^Y$ ,  $\text{OR}^V$ , hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico opcionalmente sustituido. En otras realizaciones, cada X es independientemente seleccionado de  $\text{OC}(\text{O})\text{R}^Z$ ,  $\text{OSO}(\text{R}^Z)_2$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^Y$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^T$ ,  $\text{OR}^V$ , fosfinato, hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo o alicíclico opcionalmente sustituido.  $\text{R}^Z$  es independientemente hidrógeno o alifático  $\text{C}_{2-20}$ , haloalifático  $\text{C}_{2-20}$ , heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.  $\text{R}^Y$  es hidrógeno, alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido, con la condición de que  $\text{R}^Y$  no es  $\text{C}_7\text{H}_7$ .  $\text{R}^V$  es arilo, haloarilo, heteroarilo, heteroalifático, alicíclico, alquilarilo o heteroalíclico opcionalmente sustituido. Preferiblemente, X es  $\text{OC}(\text{O})\text{R}^Z$  o  $\text{OR}^V$ .  $\text{R}^T$  es hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Ejemplos de grupos X para cuando están ausentes ambas instancias de G incluyen benzoato, pentafluorobenzoato, pivalato, adamantil carboxilato, difenil fosfinato, dioctil fosfinato, bis (4-metoxifenil) fosfinato, hexanoato, octanoato, dodecanoato, estearato.

Preferiblemente,  $\text{R}^Z$  es arilo, heteroarilo, alquilarilo, heteroalíclico, alquilarilo,  $\text{C}_{2-20}$ alifático (preferiblemente  $\text{C}_{4-20}$ alifático, más preferiblemente  $\text{C}_{8-20}$ alifático),  $\text{C}_{2-20}$ haloalifático (preferiblemente  $\text{C}_{2-20}$ haloalifático, más preferiblemente  $\text{C}_{2-20}$ haloalifático) o  $\text{C}_{4-20}$ heteroalifático (preferiblemente hetero $\text{C}_{8-20}$ alifático) opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones,  $\text{R}^Z$  es seleccionado de  $\text{C}_{2-20}$ alifático,  $\text{C}_{2-20}$ haloalifático, alicíclico, arilo y alquilarilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente,  $\text{R}^Z$  es un grupo alifático  $\text{C}_{4-20}$ ,  $\text{C}_{4-20}$  haloalifático, alicíclico o arilo opcionalmente sustituido, incluso más preferiblemente, un grupo alifático  $\text{C}_{4-12}$  no sustituido, un grupo alicíclico no sustituido o un grupo arilo que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos halógeno (preferiblemente flúor). Ejemplos de grupos  $\text{R}^Z$  incluyen fenilo, pentafluorofenilo, n-pentano, n-heptano, n-undecano, n-heptadecano, terc-butil y adamantano.

Preferiblemente,  $R^Y$  es arilo, heteroarilo, alicíclico, heteroalicíclico, alquilarilo, alifático (preferiblemente  $C_{4-20}$ alifático, más preferiblemente  $C_{8-20}$ alifático), o hetero $C_{4-20}$ alifático (preferiblemente hetero $C_{8-20}$ alifático) opcionalmente sustituido, con la condición de que  $R^Y$  no es  $C_7H_7$ . En ciertas realizaciones,  $R^Y$  es hidrógeno, alifático, alicíclico, arilo, alquilarilo opcionalmente sustituido, con la condición de que  $R^Y$  no es  $C_7H_7$ . Más preferiblemente,  $R^Y$  es heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones,  $R^V$  es arilo, haloarilo, alquilarilo alicíclico opcionalmente sustituido.

Preferiblemente,  $R^V$  es arilo, heteroarilo, alicíclico, heteroalicíclico o hetero $C_{4-20}$ alifático (preferiblemente hetero $C_{8-20}$ alifático) opcionalmente sustituido, más preferiblemente opcionalmente sustituido arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico. En realizaciones preferidas,  $R^V$  es arilo o alicíclico opcionalmente sustituido.

Preferiblemente,  $R^T$  es hidrógeno, o arilo o alquilarilo alifático, haloalifático, alicíclico, opcionalmente sustituido. En realizaciones preferidas,  $R^T$  es hidrógeno, o arilo o alicíclico alifático opcionalmente sustituido.

$R^Z$ ,  $R^Y$ ,  $R^V$  y  $R^T$  están opcionalmente sustituidos con halógeno, hidroxilo, nitrilo, nitro, amido, amino, imino o alquilo  $C_{1-6}$ alquilo,  $C_{2-6}$ alquenoilo,  $C_{2-6}$ alquinilo,  $C_{6-10}$ arilo, heteroarilo,  $C_{3-6}$ cicloalquilo,  $C_{3-6}$ cicloalquenoilo,  $C_{3-6}$ cicloalquinilo, alcoxi o alquiltio no sustituido. En ciertas realizaciones,  $R^Z$ ,  $R^Y$ ,  $R^T$  y  $R^V$  están cada uno independientemente sustituidos opcionalmente con halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifático no sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo. En realizaciones preferidas,  $R^Z$ ,  $R^Y$ ,  $R^V$  y  $R^T$  están cada uno independientemente sustituidos opcionalmente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, imina, nitrilo, acetiluro, alifático no sustituido, arilo no sustituido y alicíclico no sustituido. Preferiblemente,  $R^Z$ ,  $R^Y$ ,  $R^V$  y  $R^T$  están sustituidos por halógeno, más preferiblemente, flúor.

Como se describe en el primer aspecto, cuando X es un grupo halogenado, la cantidad de agente de transferencia de cadena requerida para asegurar que ambos extremos de las cadenas de policarbonato están terminados en grupos hidroxilo se reduce grandemente. Por lo tanto, en una realización preferida del sexto aspecto, cuando ambas instancias de G están ausentes (preferiblemente cuando ambas instancias de G están ausentes y todas las instancias de  $R_5$  son hidrógeno), X es  $OC(O)R^Z$ ,  $OSO(R^Z)_2$ ,  $OSO_2R^Y$ ,  $OSOR^T$ ,  $OR^V$ , halofosfinato, haloarilo, haloheteroarilo, haloalicíclico, haloheteroalicíclico, haloheteroalifático o haloalifático en los que  $R^Z$ ,  $R^Y$ ,  $R^V$  y  $R^T$  son independientemente haloalifáticos  $C_{2-20}$ , haloheteroalifáticos  $C_{2-20}$ , haloarilo, haloheteroarilo, haloheteroalicíclicos o haloalicíclicos, preferiblemente haloalifáticos  $C_{2-20}$ , o haloalicíclico, más preferiblemente fluoroalifático  $C_{2-20}$ . Cuando X es  $OSO(R^Z)_2$ , uno o ambos  $R^Z$  es haloalifático  $C_{2-20}$ , haloarilo o haloalicíclico más preferiblemente fluoroalifático  $C_{2-20}$ . En algunas otras realizaciones, cuando no están ausentes uno o ambos casos de G, X es preferiblemente  $OC(O)R^X$ ,  $OSO_2R^X$ ,  $OSOR^X$ ,  $OSO(R^X)_2$ ,  $OR^X$ , halofosfinato, haloheteroalifático, haloarilo, haloheteroarilo, haloalicíclico, haloheteroalicíclico o haloalifático (más preferiblemente  $OC(O)R^X$ ,  $OSO_2R^X$ ,  $OSOR^X$ ,  $OSO(R^X)_2$ ,  $OR^X$ , halofosfinato o haloalifático), en donde al menos un  $R^X$  es haloalifático, haloheteroalifático, haloarilo, haloheteroarilo, haloheteroalicíclico o haloalicíclico, más preferiblemente haloalifáticos, haloarilo o haloalicíclico (tal como fluoroalifático). Por ejemplo,  $R^X$  puede ser pentafluorofenilo o trifluorometilo.

En algunas otras realizaciones, cuando una o más instancias de  $R_5$  no son hidrógeno, X es preferiblemente  $OC(O)R^X$ ,  $OSO_2R^X$ ,  $OSOR^X$ ,  $OSO(R^X)_2$ ,  $OR^X$ , halofosfinato, haloheteroalifático, haloarilo, haloheteroarilo, haloalicíclico, haloheteroalicíclico o haloalifático (más preferiblemente,  $OC(O)R^X$ ,  $OSO_2R^X$ ,  $OSOR^X$ ,  $OSO(R^X)_2$ ,  $OR^X$ , halofosfinato o haloalifático), en donde al menos un  $R^X$  es haloalifático, haloheteroalifático, haloarilo, haloheteroarilo, haloheteroalicíclico o haloalicíclico, más preferiblemente haloalifáticos, haloarilo o haloalicíclico (tal como fluoroalifático). Por ejemplo,  $R^X$  puede ser pentafluorofenilo o trifluorometilo.

Cuando G no está ausente, es un grupo que es capaz de donar un par solitario de electrones (es decir, una base de Lewis). En ciertas realizaciones, G es una base de Lewis que contiene nitrógeno. Cada G puede ser independientemente neutro o cargado negativamente. Si G está cargado negativamente, entonces se requerirá uno o más contraiones positivos para equilibrar el cambio del complejo. Los contraiones positivos adecuados incluyen iones metálicos del grupo 1 ( $Na^+$ ,  $K^+$ , etc.), iones metálicos del grupo 2 ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , etc.), iones imidazolio, grupos heteroarilo, heteroalicíclicos o heteroalifáticos opcionalmente sustituidos cargados positivamente, iones amonio (es decir,  $N(R^{12})_4^+$ ), iones iminio (es decir  $(R_1^2)_2C=N(R^{12})_2^+$ , tales como iones bis(trifenilfosfina)iminio) o iones fosfonio ( $P(R_1^2)_4^+$ ), en donde cada  $R_1^2$  se selecciona independientemente de hidrógeno u opcionalmente sustituido, alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo. Ejemplos de contraiones incluyen  $[H-B]^+$  en la que B se selecciona entre trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno

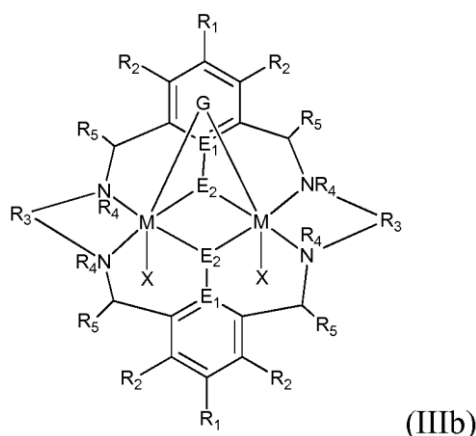
G es preferiblemente seleccionado independientemente entre un grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, un grupo heteroalicíclico opcionalmente sustituido, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, un haluro, hidróxido, hidruro, un carboxilato, un éter, un tioéter, un carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, una amina, una acetamida, acetonitrilo, un éster, un sulfóxido, un sulfonato y agua. Más preferiblemente, G es independientemente seleccionado de agua, un alcohol, un sustituido o no sustituido heteroarilo (imidazol, metilimidazol, piridina, 4-dimetilaminopiridina, pirrol, pirazol, etc), un éter (dimetil éter, dietiléter, éteres cíclicos, etc.), un tioéter, un carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, un sustituido o no sustituido heteroalicíclico (morfolina, piperidina, tetrahydrofurano, tetrahidrotiofeno, etc), una amina, una alquilamina (trimetilamina, trietilamina, etc), acetonitrilo, acetato, 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, es independientemente seleccionado de heteroarilo opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, heteroalíciclico opcionalmente sustituido, haluro, hidróxido, hidruro, un éter, un tioéter, carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, una amina, una alquilo amina, un cetonitrilo, 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, heteroalíciclico o carboxilato que está opcionalmente sustituido con alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo. En realizaciones preferidas, G es independientemente seleccionado de haluro; agua; un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, etc.), alquenilo, alquinilo, alcoxi (preferiblemente metoxi), halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo. En algunas realizaciones, una o ambas instancias de G son cargadas negativamente (por ejemplo, haluro). En otras realizaciones, una o ambas instancias de G es un heteroarilo opcionalmente sustituido. Ejemplos de grupos G incluyen cloruro, bromuro, piridina, metilimidazol (por ejemplo N-metil imidazol) y dimetilaminopiridina (por ejemplo, 4-metilaminopiridina).

Cuando no están ausentes las dos instancias de G, cada X es independientemente seleccionado de  $OC(O)R^x$ ,  $OSO_2R^x$ ,  $OSOR^x$ ,  $OSO(R^x)_2$ ,  $OR^x$ , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alíciclico, heteroalíciclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Cada  $R^x$  es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alíciclico, heteroalíciclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, X es  $OC(O)R^x$  o  $OR^x$ . Preferiblemente,  $R^x$  es hidrógeno, alifático, alíciclico, haloalifático, alquilarilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, más preferiblemente  $R^x$  es hidrógeno, alifático, alíciclico, haloalifático, alquilarilo o arilo opcionalmente sustituido.  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo éter silílico, un grupo acetiluro o un alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alíciclico o heteroalíciclico.  $R_3$  es alquilenilo, alquenileno, alquinileno, heteroalquilenilo, heteroalquilenilo, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquilenilo opcionalmente sustituido, en el que alquilenilo, alquenileno, alquinileno, heteroalquilenilo, heteroalquilenilo y heteroalquinileno pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alíciclico o heteroalíciclico.  $R_4$  es H, o alquilo alifático, heteroalifático, alíciclico, heteroalíciclico, arilo, heteroarilo, alquilo heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R^x$  están cada uno independientemente opcionalmente sustituidos con halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifático no sustituido, heteroalifático, alíciclico, heteroalíciclico, arilo o heteroarilo. Ejemplos de grupos X para cuando al menos un G no está ausente incluyen benzoato, pentafluorobenzoato, pivalato, carbonato de adamantilo, difenil fosfinato, bis (4-metoxifenil) fosfinato, hexanoato, octanoato, dodecanoato, estearato, cloruro, bromuro, acetato y trifluoroacetato preferiblemente cloruro, bromuro, acetato o trifluoroacetato).

Cuando uno o más ejemplos de  $R_5$  no son hidrógeno, cada X es independientemente seleccionado de  $OC(O)R^x$ ,  $OSO_2R^x$ ,  $OSOR^x$ ,  $OSO(R^x)_2$ ,  $OR^x$ , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alíciclico, heteroalíciclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Cada  $R^x$  es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, alíciclico, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, X es  $OC(O)R^x$  o  $OR^x$ .  $R^1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo o alíciclico opcionalmente sustituido.  $R_3$  es independientemente seleccionado de alquilenilo, alquenileno, alquinileno, arileno o cicloalquilenilo, en el que alquilenilo, alquenileno o alquinileno opcionalmente sustituido, opcionalmente puede ser interrumpido por arilo o alíciclico.  $R_4$  es independientemente seleccionado entre H, o alifático, alíciclico, arilo, o alquilarilo opcionalmente sustituido.  $R_5$  es preferiblemente alifático, alíciclico, arilo, o alquilarilo opcionalmente sustituido.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  están cada uno independientemente sustituidos opcionalmente con halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, imina, nitrilo, acetiluro, alifático no sustituido alíciclico no sustituido y arilo no sustituido. Ejemplos de grupos X para cuando una o más instancias de  $R_5$  no son hidrógeno incluyen benzoato, pentafluorobenzoato, pivalato, carbonato de adamantilo, difenil fosfinato, bis (4-metoxifenil) fosfinato, hexanoato, octanoato, dodecanoato, estearato, cloruro, bromuro, acetato y trifluoroacetato (preferiblemente cloruro, bromuro, acetato o trifluoroacetato).

Se apreciará que cuando está presente un grupo G, el grupo G puede estar asociado con un único centro de metal M como se muestra en la fórmula (III), o el grupo G puede estar asociado con ambos centros metálicos y formar un puente entre los dos metales, como se muestra a continuación en la fórmula (IIIb):



En la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$ ,  $M$ ,  $G$ ,  $X$ ,  $E_1$  y  $E_2$  son como se definieron para la fórmula (III).

- 5 Preferentemente  $M$  es  $Zn(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Cr(II)$ ,  $Co(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Mn(III)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Ca(II)$ ,  $Ge(II)$ ,  $Ti(II)$ ,  $Al(III)$ ,  $Ti(III)$ ,  $V(III)$ ,  $Ge(IV)$  o  $Ti(IV)$ , más preferiblemente  $Zn(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Fe(II)$  o  $Fe(III)$  y lo más preferiblemente  $Zn(II)$  o  $Mg(II)$ . Se apreciará que cuando  $M$  es  $Cr(III)$ ,  $Co(III)$ ,  $Mn(III)$  o  $Fe(III)$ , el catalizador de fórmula (III) contendrá un grupo  $X$  adicional coordinado con el centro metálico, en el que  $X$  es como se definió anteriormente. También se apreciará que cuando  $M$  es  $Ge(IV)$  o  $Ti(IV)$ , el catalizador de fórmula (III) contendrá dos grupos  $X$  adicionales coordinados con el centro metálico, en donde  $X$  es como se ha definido anteriormente. En  
10 ciertas realizaciones, cuando  $M$  es  $Ge(IV)$  o  $Ti(IV)$ , ambos  $G$  pueden estar ausentes.

El experto en la técnica apreciará también que cada  $M$  puede ser el mismo (por ejemplo,  $M$  puede ser  $Mg$ ,  $Zn$ ,  $Fe$  o  $Co$ ) o cada  $M$  puede ser diferente y puede estar presente en cualquier combinación (por ejemplo,  $Fe$  y  $Zn$ ,  $Co$  y  $Zn$ ,  $Mg$  y  $Fe$ ,  $Co$  y  $Fe$ ,  $Mg$  y  $Co$ ,  $Cr$  y  $Mg$ ,  $Cr$  y  $Zn$ ,  $Mn$  y  $Mg$ ,  $Mn$  y  $Zn$ ,  $Mn$  y  $Fe$ ,  $Cr$  y  $Fe$ ,  $Cr$  y  $Co$ ,  $Al$  y  $Mg$ ,  $Al$  y  $Zn$  etc). Cuando  $M$  es el mismo metal, se apreciará que cada  $M$  puede estar en el mismo estado de oxidación (por ejemplo ambos  $M$  pueden ser  $Co(II)$ ,  $Fe(II)$  o  $Fe(III)$ ), o en un estado de oxidación diferente (por ejemplo, una  $M$  puede ser  $Co(II)$  y la otra  $M$  puede ser  $Co(III)$ , una  $M$  puede ser  $Fe(II)$  y la otra  $M$  puede ser  $Fe(III)$ , o una  $M$  puede ser  $Cr(II)$  y la  
15 otro  $M$  puede ser  $Cr(III)$ ).

20 En ciertas realizaciones, cuando  $M$  es  $Ge(II)$ ,  $Ge(IV)-(X)_2$ ,  $Ca(II)$  o  $Mg(II)$ :

$R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una amina, una imina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico, heteroalíclico, opcionalmente sustituidos;  
25

$R_3$  es independientemente seleccionado de alquileo, alqueniileo, alquinileo, heteroalquileo, heteroalqueniileo, heteroalquinileo, arileno, heteroarileno o cicloalquileo opcionalmente sustituido, en el que alquileo, alqueniileo, alquinileo, heteroalqueniileo, heteroalquinileo pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico;  
30

$R_4$  es seleccionado independientemente de  $H$ , o alquilo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquiloheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

35  $R_5$  es  $H$ , o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilo-heteroarilo o alquilo opcionalmente sustituido (preferiblemente hidrógeno);

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

40  $G$  es ausente o independientemente seleccionado de un ligando dador aniónico neutro que es una base de Lewis;

en el que cuando están ausentes las dos instancias de  $G$  y todas las instancias de  $R_5$  son hidrógeno,  $X$  es elegido independientemente de  $OC(O)R^Z$ ,  $OSO(R^Z)_2$ ,  $OSO_2R^Y$ ,  $OSOR^T$ ,  $OR^V$ , fosfinato, hidroxilo, carbonato, nitrato o opcionalmente arilo sustituido, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico; preferiblemente cuando ambas instancias de  $G$  están ausentes y todas las instancias de  $R_5$  son hidrógeno,  $X$  es elegido independientemente de  $OC(O)R^Z$ ,  $OSO(R^Z)_2$ ,  $OSO_2R^Y$ ,  $OR^V$ , hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico opcionalmente sustituido;  
45

$R^Z$  es independientemente hidrógeno o alifático  $C_{2-20}$ , haloalifático  $C_{2-20}$ , heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;  
50

$R^Y$  es hidrógeno alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido, con la condición de que  $R^Y$  no es  $C_7H_7$ ;

$R^V$  es arilo, haloarilo, heteroarilo, heteroalifático, alicíclico, alquilarilo o heteroalíclico opcionalmente sustituido;

$R^T$  es hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

y en el que cuando una o ambas instancias de G no están ausentes, o una o más instancias de  $R_5$  no son hidrógeno, X es seleccionado independientemente de  $OC(O)R^X$ ,  $OSO_2R^X$ ,  $OSOR^X$ ,  $OSO(R^X)_2$ ,  $OR^X$ , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; preferiblemente cuando una o ambas instancias de G no están ausentes, o una o más instancias de  $R_5$  no son hidrógeno, X es seleccionado independientemente de  $OC(O)R^X$ ,  $OSO_2R^X$ ,  $OSO(R^X)_2$ ,  $OR^X$ , haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

$R^X$  es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.

Preferiblemente,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R^X$ ,  $R^V$ ,  $R^Y$ ,  $R^Z$  y  $R^T$  están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifático no sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo.

En ciertas realizaciones, M es Zn(II), Cr(III)-X, Cr(II), Co(III)-X, Co(II), Mn(III)-X, Mn(II), Mg (II), Ti(II), Fe(II), Fe(III)-X, Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X o Ti(IV)-(X)<sub>2</sub> (preferiblemente Zn(II), Fe(II), Fe(III)-X, Co(II) o Co(III)-X, más preferiblemente Zn(II), Fe(II) o Fe(III)-X);

G es ausente o independientemente seleccionado de un ligando dador aniónico neutro que es una base de Lewis;

$R_5$  es H, alifático, alicíclico, arilo, alquilarilo opcionalmente sustituido (preferiblemente hidrógeno);

$E_1$  es C,  $E_2$  es O, S o NH o  $E_1$  es N y  $E_2$  es O; en el que

i) cuando ambas instancias de G están ausentes y todas las instancias de  $R_5$  son hidrógeno, X es seleccionado independientemente de  $OC(O)R^Z$ ,  $OSO(R^Z)_2$ ,  $OSO_2R^Y$ ,  $OSOR^T$ ,  $OR^V$ , fosfinato, hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico opcionalmente sustituido; preferiblemente cuando ambas instancias de G están ausentes y todas las instancias de  $R_5$  son hidrógeno, X es seleccionado independientemente de  $OC(O)R^Z$ ,  $OSO(R^Z)_2$ ,  $OSO_2R^Y$ ,  $OR^V$ , hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico opcionalmente sustituido;

$R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo o alicíclico opcionalmente sustituido;

$R_3$  es seleccionado independientemente de alquileo, alquenileno, alquinileno, arileno o cicloalquileo opcionalmente sustituido, en el que alquileo, alquenileno o alquinileno pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo o alicíclico;

$R_4$  es seleccionado independientemente de H, o alifático, alicíclico, arilo, o alquilarilo opcionalmente sustituido;

$R^Z$  es independientemente hidrógeno o alifático  $C_{2-20}$ , haloalifático  $C_{2-20}$ , heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

$R^Y$  es hidrógeno alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido, con la condición de que  $R^Y$  no es  $C_7H_7$ ;

$R^V$  es arilo, haloarilo, heteroarilo, heteroalifático, alicíclico, alquilarilo o heteroalíclico opcionalmente sustituido;

$R^T$  es hidrógeno, o alifático, haloalifático, alicíclico, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, imina, nitrilo, acetiluro, alifático no sustituido, alicíclico no sustituido y arilo no sustituido; y

$R^V$ ,  $R^Y$ ,  $R^Z$  y  $R^T$  están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifático no sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo;

ii) cuando una o ambas instancias de G no están ausentes, X es seleccionado independientemente de  $\text{OC(O)R}^x$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^x$ ,  $\text{OSOR}^x$ ,  $\text{OSO(R}^x)_2$ ,  $\text{OR}^x$ , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

5  $\text{R}^x$  es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

10  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo éter silílico, un grupo acetiluro o un alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

15  $\text{R}_3$  es alquileo, alquenileno, alquinileno, heteroalquileo, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileo opcionalmente sustituido, en el que alquileo, alquenileno, alquinileno, heteroalquileo, heteroalquenileno y heteroalquinileno pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

$\text{R}_4$  es H, o alquilo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquiloheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido; y

20  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  y  $\text{R}^x$  están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifático no sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo; o

25 iii) cuando una o más instancias de  $\text{R}_5$  no son hidrógeno, X es seleccionado independientemente de  $\text{OC(O)R}^x$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^x$ ,  $\text{OSOR}^x$ ,  $\text{OSO(R}^x)_2$ ,  $\text{OR}^x$ , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

30  $\text{R}^x$  es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

$\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo o alicíclico opcionalmente sustituido;

35  $\text{R}_3$  es seleccionado independientemente de alquileo, alquenileno, alquinileno, arileno o cicloalquileo opcionalmente sustituido, en el que alquileo, alquenileno o alquinileno pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo o alicíclico;

$\text{R}_4$  es seleccionado independientemente de H, o alifático, alicíclico, arilo, o alquilarilo opcionalmente sustituido;

40  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, imina, nitrilo, acetiluro, alifático no sustituido, alicíclico no sustituido y arilo no sustituido; y

45  $\text{R}^x$  es independientemente sustituido opcionalmente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifático no sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo.

En ciertas realizaciones, M es  $\text{Ge(II)}$ ,  $\text{Ge(IV)-(X)}_2$ ,  $\text{Ca(II)}$  o  $\text{Mg(II)}$ ;

50 G es ausente o independientemente seleccionado de un ligando dador aniónico neutro que es una base de Lewis;

$\text{R}_5$  es H, alifático, alicíclico, arilo, alquilarilo opcionalmente sustituido (preferiblemente hidrógeno);

$\text{E}_1$  es C,  $\text{E}_2$  es O, S o NH o  $\text{E}_1$  es N y  $\text{E}_2$  es O; en el que

55 i) cuando ambas instancias de G están ausentes y todas las instancias de  $\text{R}_5$  son hidrógeno, X es seleccionado independientemente de  $\text{OC(O)R}^z$ ,  $\text{OSO(R}^z)_2$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^y$ ,  $\text{OSOR}^t$ ,  $\text{OR}^v$ , fosfinato, hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico opcionalmente sustituido; preferiblemente cuando ambas instancias de G están ausentes y todas las instancias de  $\text{R}_5$  son hidrógeno, X es seleccionado independientemente de  $\text{OC(O)R}^z$ ,  $\text{OSO(R}^z)_2$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^y$ ,  $\text{OR}^v$ , hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;

60  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo o alicíclico opcionalmente sustituido;

R<sub>3</sub> es seleccionado independientemente de alquileo, alqueniileo, alquiniileo, arileo o cicloalquileo opcionalmente sustituido, en el que alquileo, alqueniileo o alquiniileo pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo o alicíclico;

5 R<sub>4</sub> es seleccionado independientemente de H, o alifático, alicíclico, arilo, o alquilarilo opcionalmente sustituido;

R<sup>Z</sup> es independientemente hidrógeno o alifático C<sub>2-20</sub>, haloalifático C<sub>2-20</sub>, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

10 R<sup>Y</sup> es hidrógeno alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido, con la condición de que R<sup>Y</sup> no es C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>;

R<sup>V</sup> es arilo, haloarilo, heteroarilo, heteroalifático, alicíclico, alquilarilo o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;

15 R<sup>T</sup> es hidrógeno, o alifático, haloalifático, alicíclico, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, imina, nitrilo, acetiluro, alifático no sustituido, alicíclico no sustituido y arilo no sustituido; y

20 R<sup>V</sup>, R<sup>Y</sup>, R<sup>Z</sup> y R<sup>T</sup> están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifático no sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo;

25 ii) cuando una o ambas instancias de G no están ausentes, X es seleccionado independientemente de OC(O)R<sup>X</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>X</sup>, OSOR<sup>X</sup>, OSO(R<sup>X</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>X</sup>, fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

30 R<sup>X</sup> es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo éter silílico, un grupo acetiluro o un alquilo, alqueniilo, alquiniilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

35 R<sub>3</sub> es alquileo, alqueniileo, alquiniileo, heteroalquileo, heteroalqueniileo, heteroalquiniileo, arileo, heteroarileo o cicloalquileo opcionalmente sustituido, en el que alquileo, alqueniileo, alquiniileo, heteroalquileo, heteroalqueniileo y heteroalquiniileo pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

40 R<sub>4</sub> es H, o alquilo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquiloheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido; y

45 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sup>X</sup> están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifático no sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo; o

50 iii) cuando o una o más instancias de R<sub>5</sub> no son hidrógeno, X es seleccionado independientemente de OC(O)R<sup>X</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>X</sup>, OSOR<sup>X</sup>, OSO(R<sup>X</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>X</sup>, fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

R<sup>X</sup> es independientemente hidrógeno, o alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

55 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alqueniilo, alquiniilo, haloalquilo, arilo o alicíclico opcionalmente sustituido;

60 R<sub>3</sub> es seleccionado independientemente de alquileo, alqueniileo, alquiniileo, arileo o cicloalquileo opcionalmente sustituido, en el que alquileo, alqueniileo o alquiniileo pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo o alicíclico;

R<sub>4</sub> es seleccionado independientemente de H, o alifático, alicíclico, arilo, o alquilarilo opcionalmente sustituido;

65 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, imina, nitrilo, acetiluro, alifático no sustituido, alicíclico no sustituido y arilo no sustituido; y

R<sup>x</sup> es independientemente sustituido opcionalmente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifático no sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo.

5 En ciertas realizaciones, M es seleccionado independientemente de Mg(II), Zn(II), Ca(II), Ge(II), Co(II), Mn(II), Ti(II), Fe(II), Cr(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Fe(III)-X, Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)<sub>2</sub> o Ti(IV)-(X)<sub>2</sub>,

10 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, haloalquilo, arilo o alicíclico opcionalmente sustituido;

15 R<sub>3</sub> es seleccionado independientemente de alquileo, alquenileno, alquinileno, arileno o cicloalquileo opcionalmente sustituido, en el que alquileo, alquenileno o alquinileno pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo o alicíclico;

R<sub>4</sub> es seleccionado independientemente de H, o alifático, alicíclico, arilo, o alquilarilo opcionalmente sustituido;

R<sub>5</sub> es H, o alifático, alicíclico, arilo, o alquilarilo opcionalmente sustituido;

20 E<sub>1</sub> es C, E<sub>2</sub> es O, S o NH o E<sub>1</sub> es N y E<sub>2</sub> es O;

G es ausente o independientemente seleccionado de un ligando dador aniónico neutro que es una base de Lewis;

25 X es seleccionado independientemente de OC(O)R<sup>Z</sup>, OSO(R<sup>Z</sup>)<sub>2</sub>, OSO<sub>2</sub>R<sup>Y</sup>, OSOR<sup>T</sup>, OR<sup>V</sup> fosfinato, hidroxilo, carbonato, nitrato o arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;

R<sup>Z</sup> es independientemente hidrógeno o alifático C<sub>2-20</sub>, haloalifático C<sub>2-20</sub>, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

30 R<sup>Y</sup> es hidrógeno alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido, con la condición de que R<sup>Y</sup> no es C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>;

R<sup>V</sup> es arilo, haloarilo, heteroarilo, heteroalifático, alicíclico, alquilarilo o heteroalícíclico opcionalmente sustituido;

35 R<sup>T</sup> es hidrógeno, o alifático, haloalifático, alicíclico, arilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, imina, nitrilo, acetiluro, alifático no sustituido, alicíclico no sustituido y arilo no sustituido; y

40 R<sup>V</sup>, R<sup>Y</sup>R<sup>Z</sup> y R<sup>T</sup> están cada uno opcionalmente sustituidos independientemente por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, o alifático no sustituido, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo.

45 En realizaciones preferidas, M es Mg(II), uno o ambos grupos G están presentes, o ambos G están ausentes y una o más instancias de R<sub>5</sub> no es hidrógeno, G es heteroarilo opcionalmente sustituido, X es halógeno, fosfinato, o OC(O)R<sup>X</sup>, R<sup>X</sup> es arilo, alicíclico o alifático opcionalmente sustituido (preferiblemente C<sub>1-6</sub>alquilo o C<sub>1-6</sub>haloalquilo), R<sub>1</sub> es hidrógeno o C<sub>1-6</sub>alquilo, R<sub>2</sub> es hidrógeno, R<sub>3</sub> es alquileo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>alquilo o arilo, R<sub>4</sub> es hidrógeno, R<sub>5</sub> es independientemente hidrógeno, o alifático C<sub>1-20</sub> opcionalmente sustituido (preferiblemente metilo o trifluorometilo), E<sub>1</sub> es C y E<sub>2</sub> es O. Preferiblemente, G es heteroarilo opcionalmente sustituido por amina (preferiblemente dimetilamina) o C<sub>1-6</sub>alquilo (preferiblemente metilo), más preferiblemente G es piridina, N-metilimidazol o 4-dimetilaminopiridina.

55 Más preferiblemente M es Mg(II), uno o ambos grupos G están presentes, o ambos G están ausentes y una o más instancias de R<sub>5</sub> no es hidrógeno, X es cloro, bromo, yodo, fosfinato, o OC(O)R<sup>X</sup>, R<sup>X</sup> es alifático C<sub>1-20</sub> opcionalmente sustituido, alicíclico C<sub>1-20</sub> o arilo, R<sub>1</sub> es hidrógeno o tert-butilo, R<sub>2</sub> es hidrógeno, R<sub>3</sub> es propileno o 2,2-dimetilpropileno, R<sub>5</sub> es hidrógeno o metilo, E<sub>1</sub> es C y E<sub>2</sub> es O. En realizaciones particularmente preferidas, X es acetato, trifluoroacetato, pivalato, benzoato, pentafluorobenzoato, cloruro, bromuro, hexanoato, octanoato, dodecanoato, carboxilato de adamantilo, fosfinato de difenilo o bis(4-metoxi)fenilfosfinato (preferiblemente acetato).

60 En realizaciones preferidas, M es Zn(II), ambos grupos G están ausentes, X es fosfinato o OC(O)R<sup>Z</sup>, R<sup>Z</sup> es C<sub>4-20</sub> alifático, C<sub>4-20</sub> alicíclico o arilo opcionalmente sustituidos, R<sub>1</sub> es hidrógeno o C<sub>1-6</sub>alquilo, R<sub>2</sub> es hidrógeno, R<sub>3</sub> es alquileo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>alquilo o arilo, R<sub>4</sub> es hidrógeno, R<sub>5</sub> es hidrógeno, o alifático C<sub>1-20</sub> opcionalmente sustituido (preferiblemente trifluorometilo o metilo), E<sub>1</sub> es C y E<sub>2</sub> es O. Más preferiblemente, M es Zn(II), ambos grupos G están ausentes, X es benzoato, pentafluorobenzoato, hexanoato, octanoato, estearato, dodecanoato, carboxilato de adamantilo, fosfinato de difenilo, bis(4-metoxi)fenilfosfinato, fosfinato de dioctanilo o

65

pivalato, R<sub>1</sub> es hidrógeno o tert-butilo, R<sub>2</sub> es hidrógeno, R<sub>3</sub> es propileno o 2,2-dimetil propileno, R<sub>4</sub> es hidrógeno, R<sub>5</sub> es hidrógeno, E<sub>1</sub> es C y E<sub>2</sub> es O.

5 En las realizaciones preferidas, M es Zn(II), uno o ambos grupos G están presentes y se seleccionan entre heteroarilo opcionalmente sustituido y halógeno, X es cloro, bromo, yodo, fosfinato, u OC(O)R<sup>x</sup>, R<sup>x</sup> es alifático C<sub>1-20</sub>, alicíclico C<sub>1-20</sub> o arilo opcionalmente sustituidos, R<sub>1</sub> es hidrógeno o tert-butilo, R<sub>2</sub> es hidrógeno, R<sub>3</sub> es propileno o 2,2-dimetil propileno, R<sub>5</sub> es hidrógeno o independientemente opcionalmente sustituido alifático C<sub>1-20</sub> (preferiblemente metilo o trifluorometilo), E<sub>1</sub> es C y E<sub>2</sub> es O. En realizaciones particularmente preferidas, X es acetato, trifluoroacetato, pivalato, benzoato, pentafluorobenzoato, cloruro, bromuro, hexanoato, octanoato, dodecanoato, adamantilcarboxilato, difenilfosfinato o bis(4-metoxi)fenilfosfinato (preferiblemente acetato). Se apreciará que cuando G es un halógeno, debe estar presente un contraión. Preferiblemente, el contraión es [H-B]<sup>+</sup>, en el que B se selecciona preferiblemente entre NEt<sub>3</sub>, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD).

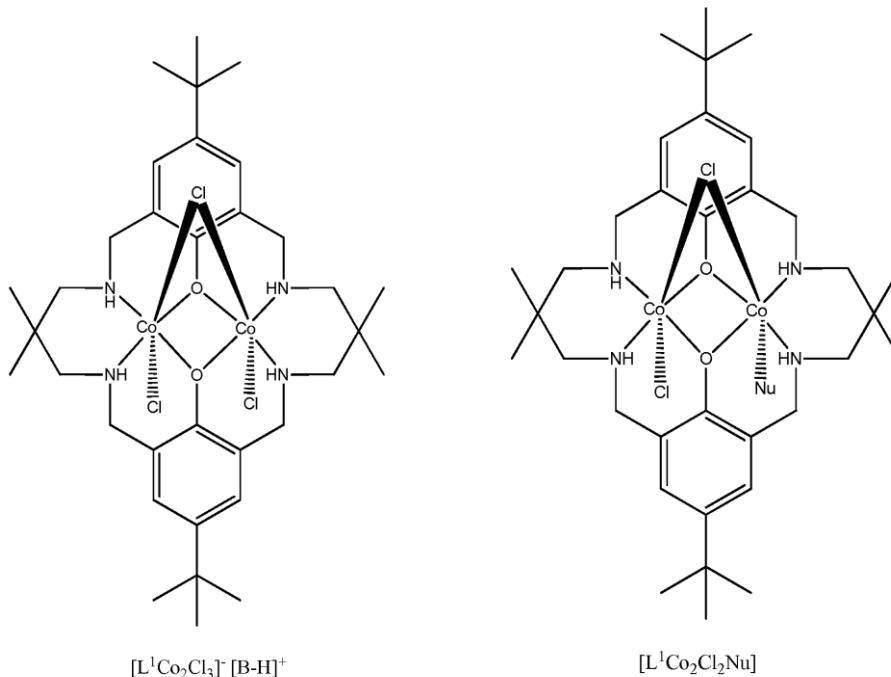
15 En las realizaciones preferidas, cuando M es Co(II), uno o ambos grupos G están presentes y se seleccionan de heteroarilo opcionalmente sustituido, y halógeno, X es halógeno o OC(O)R<sup>x</sup>, R<sup>x</sup> es opcionalmente sustituido alifático C<sub>1-20</sub>, alicíclico C<sub>1-20</sub> o arilo, R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-6</sub>, R<sub>2</sub> es hidrógeno, R<sub>3</sub> es alquileo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o arilo, R<sub>4</sub> es hidrógeno, R<sub>5</sub> es hidrógeno o alifático C<sub>1-20</sub> opcionalmente sustituido (preferiblemente trifluorometilo o metilo), E<sub>1</sub> es C y E<sub>2</sub> es O. En realizaciones preferidas, G es heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> (preferiblemente metilo) o amina (preferiblemente dimetilamina). Más preferiblemente, M es Co(II), están presentes uno o ambos casos de G y son piridina, dimetilaminopiridina (preferiblemente 4-dimetilaminopiridina), metilimidazol (preferiblemente N-metilimidazol), cloro, bromo o yodo, X es cloro, bromo o yodo (preferiblemente cloro o bromo), R<sub>1</sub> es hidrógeno o tert-butilo, R<sub>3</sub> es propileno o 2,2-dimetil propileno, R<sub>4</sub> es hidrógeno, R<sub>5</sub> es hidrógeno, trifluorometilo o metilo, E<sub>1</sub> es C y E<sub>2</sub> es O. Se debe apreciar que cuando G es un halógeno, debe estar presente un contraión. Preferiblemente, el contraión es [H-B]<sup>+</sup>, en el que B se selecciona preferiblemente entre NEt<sub>3</sub>, 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno (DBU) y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD).

30 En las realizaciones preferidas, M es Fe(II) o Fe(III)-X, uno o ambos grupos G están presentes y se seleccionan entre heteroarilo y halógeno opcionalmente sustituidos, X es halógeno u OC(O)R<sup>x</sup>, R<sup>x</sup> es opcionalmente sustituido con alifático C<sub>1-20</sub>, alicíclico C<sub>1-20</sub> o arilo, R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-6</sub>, R<sub>2</sub> es hidrógeno, R<sub>3</sub> es alquileo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> o arilo, R<sub>4</sub> es hidrógeno, R<sub>5</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-20</sub> opcionalmente sustituido (preferiblemente trifluorometil o metilo), E<sub>1</sub> es C y E<sub>2</sub> es O. En realizaciones particularmente preferidas, G es un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> (preferiblemente metilo) o amina (preferiblemente dimetilamina). Más preferiblemente, cuando M es Fe(II) o Fe(III)-X, están presentes uno o ambos casos de G y son piridina, dimetilaminopiridina (preferiblemente 4-dimetilaminopiridina), metilimidazol (preferiblemente N metilimidazol) cloro, bromo, o yodo (preferiblemente cloro o bromo), X es cloro, bromo o yodo (preferiblemente cloro o bromo), R<sub>1</sub> es hidrógeno o tert-butilo, R<sub>3</sub> es propileno o 2,2-dimetil propileno, R<sub>4</sub> es hidrógeno, R<sub>5</sub> es hidrógeno, E<sub>1</sub> es C y E<sub>2</sub> es O. Se apreciará que cuando G es un halógeno, debe estar presente un contraión. En la solicitud anterior se describen contraiones adecuados.

Catalizadores de ejemplo de acuerdo con el sexto aspecto incluyen:

45 [L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(metilimidazol)],  
 [L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dimetilaminopiridina)],  
 [L<sup>1</sup>Mg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(dimetilaminopiridina)],  
 50 [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(DOCC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],  
 [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>],  
 [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(pentafluorobenzoato)<sub>2</sub>]  
 55 [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(carboxilato de adamantilo)<sub>2</sub>]  
 [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(fosfinato de difenilo)<sub>2</sub>]  
 60 [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(bis(4-metoxi)fenilfosfinato)<sub>2</sub>]  
 [L<sup>4</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]  
 [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(hexanoato)<sub>2</sub>],  
 65 [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(octanoato)<sub>2</sub>],

$[L^1Zn_2(\text{dodecanoato})_2]$ , y



5  $[B-H]^1$  representa cualquier contracción, por ejemplo,

Nu = N-metilimidazol

B puede ser Net<sub>3</sub>, 1,8-diabicciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU),

= piridina

7-metil-1,5,7-triazabicciclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD), etc. Y = dimetilaminopiridina

10

Un catalizador del sexto aspecto es preferiblemente un catalizador de fórmula (III) como se ha descrito anteriormente, con la condición de que el catalizador no sea  $[CO_2L^1Cl_2(CH_3OH)_2] \cdot H_2O$ ,  $[CO_2L^1Br_2(CH_3OH)_2] \cdot H_2O$ ,  $[Mn_2L^1Cl_2(CH_3OH)_2] \cdot H_2O$ ,  $[Mn_2L^1Br_2(CH_3OH)_2] \cdot H_2O$ ,  $[Co^I Co^{III} L^1 Cl_2 Br(CH_3OH)] \cdot 0.5CH_2Cl_2$ ,  $[Mn^{II} Mn^{III} L^1 Cl_2 Br(CH_3OH)]$ ,  $[Fe^{III} Zn^{II} L^1 (\mu-OAc)(OAc)(H_2O)](ClO_4) \cdot H_2O$ ,  $[Fe^{III} Co^{III} L^1 (\mu-OAc)(OAc)(H_2O)]ClO_4 \cdot 2H_2O$ , o  $[Fe^{III} Mn^{II} L^1 (\mu-OAc)(OAc)(H_2O)](ClO_4) \cdot 2H_2O$ .

15

Se apreciará que las diversas características descritas anteriormente para el catalizador del sexto aspecto pueden estar presentes en combinación *mutatis mutandis*. Todas las características preferidas del sexto aspecto de la invención se aplican *mutatis mutandis* al primer aspecto de la invención.

20

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un procedimiento para la síntesis de un policarbonato, comprendiendo el procedimiento la etapa de hacer reaccionar dióxido de carbono con al menos un epóxido en presencia de un catalizador de fórmula (III) según se define con respecto al sexto aspecto de la invención y un agente de transferencia de cadena como se define con respecto al primer aspecto de la invención. Las características del proceso del primer aspecto de la invención se aplican igualmente a este aspecto adicional *mutatis mutandis*.

25

La invención se puede poner en práctica de diversas maneras y se describirán una serie de realizaciones específicas en los siguientes ejemplos no limitativos.

30

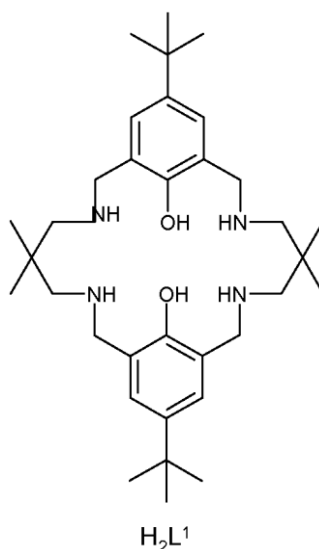
### Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de catalizadores

35

Materiales y métodos

El ligando  $H_2L^1$ , usado en los siguientes ejemplos, tiene la siguiente estructura:



El ligando  $H_2L^1$  se puede preparar como se describe en el documento WO2009/130470, cuyo contenido completo se incorpora aquí como referencia.

5

Procedimiento general para la síntesis de  $[L^1Mg_2X_2(G)]$

Se disolvió  $H_2L^1$  (0.20 g, 0.36 mmol) en THF (10 mL) y se transfirió a un tubo de Schlenk que contenía KH (0.44 g, 1.1 mmol) y se enfrió a  $-78^\circ C$ , bajo nitrógeno. La suspensión se dejó calentar a temperatura ambiente y se dejó agitar durante 1 hora. Se eliminó por filtración cualquier exceso de KH, se añadió el grupo nucleófilo G (0.36 mmol) a la solución y se dejó agitar durante 5 minutos, después de lo cual se añadió lentamente  $MgX_2$  (0.72 mmol). La reacción se agitó durante 16 horas, antes de que la solución fuese filtrada por centrifugación y el disolvente eliminado a vacío.

15  $[L^1Mg_2Cl_2(\text{metilimidazol})]$  (0.21 g, 0.28 mmol, 77 %) Análisis calculado para  $C_{38}H_{60}Cl_2Mg_2N_6O_2$ : C, 60.66; H, 8.04; N, 11.17. Encontrado: C, 60.57; H, 8.12; N, 11.03.  $^1H$  RMN (FIG 2) (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.60 (s, 1H, Melm), 7.07 (s, 1H, Melm), 6.88 (br s, 5H, Ar-H + Melm), 5.03 (s, 2H, NH), 4.08 (s, 2H, NH), 3.65 (s, 3H, Melm), 3.39 - 1.76 (m, 16H,  $CH_2$ ), 1.22 (s, 24H, Ar-C- $CH_3$  + N-C- $CH_3$ ), 0.99 (s, 6H, C- $CH_3$ ).  $^{13}C$  RMN (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 159.1, 142.7, 137.3, 127.7, 126.3, 125.2, 120.3, 62.9, 55.6, 34.3, 34.1, 33.4, 31.6, 28.2, 21.0.  $m/z$  (LSIMS) = 756 (100 %,  $[M - Cl - \text{metilimidazol}]^+$ ).

20

25  $[L^1Mg_2Cl_2(\text{dimetilaminopiridina})]$  (0.2 g, 0.26 mmol, 72 %).  $^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.59 (d,  $J = 6.7$ , 2H, DMAP), 6.85 (s, 4H, Ar-H), 6.55 (d,  $J = 6.9$ , 2H, DMAP), 4.53 (br s, 4H, NH), 3.06 (d,  $J = 12.0$ , 4H, N- $CH_2$ ), 2.94 (s, 10H, N- $CH_3$  + N- $CH_2$ ), 2.74 (s, 4H, C- $CH_2$ ), 2.19 (s, 4H, C- $CH_2$ ), 1.27 (d,  $J = 10.6$ , 6H, C- $CH_3$ ), 1.22 (s, 18H, Ar-C- $CH_3$ ), 1.00 (s, 6H, C- $CH_3$ ).  $^{13}C$  RMN (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 159.0, 154.6, 149.9, 137.2, 127.7, 125.1, 107.1, 62.9, 55.6, 39.0, 34.5, 33.4, 31.6, 28.2, 21.2.  $m/z$  (LSIMS) = 756 (100 %,  $[M - Cl - \text{dimetilaminopiridina}]^+$ ).

25

30  $[L^1Mg_2Br_2(\text{dimetilaminopiridina})]$  (0.27 g, 0.3 mmol, 84 %) Análisis calculado para  $C_{41}H_{64}Br_2Mg_2N_6O_2$ : C, 55.87; H, 7.32; N, 9.53. Encontrado: C, 55.78; H, 7.34; N, 9.48.  $^1H$  RMN (FIG 3) (400 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  8.29 (s, 2H, DMAP), 7.05 (s, 4H, Ar-H), 6.61 (d,  $J = 6.5$ , 2H, DMAP), 4.38 (s, 4H, NH), 3.20 (d,  $J = 12.2$ , 4H,  $CH_2$ ), 3.00 (s, 6H, N- $CH_3$ ), 2.94 - 2.55 (m, 8H,  $CH_2$ ), 2.24 (s, 4H, C- $CH_2$ ), 1.28 (s, 18H, Ar-C- $CH_3$ ), 1.20 (s, 6H, C- $CH_3$ ), 0.98 (s, 6H, C- $CH_3$ ).  $^{13}C$  RMN (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 158.9, 149.5, 137.6, 128.1, 124.9, 124.4, 106.7, 62.3, 55.0, 38.3, 33.9, 33.2, 30.9, 27.3, 20.9.  $m/z$  (LSIMS) = 678 (100 %,  $[M - Br - \text{dimetilaminopiridina}]^+$ ).

35 Síntesis de  $[L^1Zn_2(F_3CCOO)_2]$

Se disolvió  $H_2L^1$  (0.25 g, 0.45 mmol) en metanol (20 mL) y se añadió  $Zn(CF_3COO)_2$  (0.26 g, 0.90 mmol). La mezcla se agitó durante 18 horas y el metanol se eliminó al vacío. El producto se recogió en diclorometano, se filtró y el disolvente se eliminó a vacío. El producto, un polvo blanco, se secó en un horno de vacío, en presencia de pentóxido de difosforo, durante la noche.

40

45  $[L^1Zn_2(CF_3COO)_2]$  (polvo blanco; 0.30g,72%): Encontrado: C, 50.2; H, 6.1; N, 6.1. Calculado para  $C_{38}H_{54}F_6N_4O_6Zn_2$ : C, 50.3; H, 6.0; N, 6.2.  $\nu_{max}/cm^{-1}$  3204 (N-H), 1673 (C=O). (FIG 4)  $\delta H$  (400 MHz;  $CDCl_3$ ) Isómero principal: 6.98 (s, 4H, Ar-H), 4.15-4.37 (br s, 4H, N-H), 3.25 (d,  $J = 11.2$  Hz, 4H, N- $CH_2$ -Ar), 3.00 (br s, 4H, N- $CH_2$ -Ar), 2.71 (d,  $J = 11.5$  Hz, 4H, N- $CH_2$ -C), 2.37 (br s, 4H, N- $CH_2$ -C), 1.26 (s, 18H, Ar- $CH_3$ ) 1.19 (s, 6H N-C- $CH_3$ ),

1.05 (s, 6H N-C-CH<sub>3</sub>) δC (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 161.69, 136.91, 127.79, 122.81, 114.69, 62.93, 55.84, 33.86, 33.52, 31.54, 28.36, 20.72. δF (400 MHz; d<sub>4</sub>-metanol) -78.13 (s). *m/z* (FAB) 793 ([M - OAc]<sup>+</sup>, 100%).

Síntesis de [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

5 En un vial en la cabina de guantes, se añadió KH (58 mg, 1.45 mmol) por pequeñas porciones a una solución de ligando H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (200 mg, 0.36 mmol) en THF frío (10 mL). Después de 4 horas de agitación, la mezcla de reacción fue centrifugada y luego se agregó [Zn(OOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (194 mg, 0.72 mmol) a la solución incolora, produciendo instantáneamente una mezcla blanca turbia, que se dejó agitar a temperatura ambiente durante 20 h. El THF se eliminó a vacío, luego se añadieron 10 ml de DCM. Las sales de carboxilato de potasio se eliminaron por centrifugación, y el residuo sólido blanco se lavó finalmente con hexano (335 ml), luego se secó al vacío durante 20 h.

15 [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (polvo blanco, 300 mg, 0.46 mmol, 94%). *m/z* (LSIMS) (FIG 5): 781 ([M -OOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100%). δH (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 6.88-6.97 (m, 4H, Ar-H), 2.46-4.59 (m, 20H, N-CH<sub>2</sub>-Ar y N-H), 0.53-1.37 (m, 48H, Ar-CH<sub>3</sub>) ppm. Análisis calculado para C<sub>44</sub>H<sub>72</sub>Zn<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: C, 59.79; H, 8.21; N, 6.34. Encontrado: C, 59.68; H, 8.15; N, 6.35.

Síntesis de [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

20 En un vial en la cabina de guantes, se añadió (Zn (OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)) (136 mg, 0.72 mmol) por pequeñas porciones a una solución de ligando H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (200 mg, 0.36 mmol) en THF frío (10 mL), produciendo instantáneamente un precipitado blanco, y la mezcla de reacción se dejó agitar a temperatura ambiente durante 20 h. El precipitado se separó por centrifugación y se diluyó con 10 mL de DCM. La solución turbia se centrifugó y el DCM se secó al vacío. El residuo sólido blanco se lavó finalmente con hexano (3 x 5 mL), luego se secó al vacío durante 20 h.

30 [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (polvo blanco, 273 mg, 0.31 mmol, 87%). δH (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) 6.88-6.97 (m, 4H, Ar-H), 2.46-4.59 (m, 20H, N-CH<sub>2</sub>-Ar y N-H), 0.53-1.37 (m, 48H, Ar-CH<sub>3</sub>) ppm. Análisis calculado para C<sub>46</sub>H<sub>64</sub>Zn<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 63.66; H, 7.43; N, 6.46. Encontrado: C, 63.59; H, 7.38; N, 6.45.

Procedimiento general para la síntesis de [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>][B-H]<sup>+</sup>

35 Se disolvió H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (0.25 g, 0.45 mmol) en THF (10 mL) en un tubo de Schlenk. Se añadió la base (0.9 mmol) a la solución y se dejó agitar durante 1 hora. Se añadió lentamente CoCl<sub>2</sub> (0.12 g, 0.9 mmol) a la solución, para evitar la formación de [L<sup>1</sup>CO<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>] y la solución se dejó agitando durante la noche, después de lo cual se encontró una solución púrpura con un precipitado blanco. El precipitado se filtró y se eliminó el disolvente, a vacío, para dar un polvo rosa que se secó, bajo vacío, durante varias horas.

40 [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>][HNEt<sub>3</sub>] (FIG 6) (0.33 g, 0.38 mmol, 84 %): *m/z* (LSI<sup>+</sup>): 102 (100 %, [HNEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), (ESI<sup>-</sup>): 803 (100 %, [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>(HCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 793 (20 %, [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl(HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>). Análisis calculado para C<sub>40</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>: C, 54.77; H, 8.04; N, 7.98. Encontrado: C, 54.84; H, 7.98; N, 8.02. UV-Vis λ<sub>max</sub>/nm (ε/dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 473 (67.9), 541 (61.8), 565 (52.3).

45 ] [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>][HDBU] (0.33 g, 0.36 mmol, 79 %): *m/z* (LSI<sup>+</sup>): 153 (100 %, [H-DBU]<sup>+</sup>), (ESI<sup>-</sup>): 803 (100 %, [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>(HCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 793 (25 %, [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl(HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>). Análisis calculado para C<sub>43</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: C, 55.64; H, 7.71; N, 9.05. Encontrado: C, 55.69; H, 7.79; N, 9.08.

50 [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>][HMTBD] (0.31 g, 0.33 mmol, 74 %): *m/z* (LSI<sup>+</sup>): 154 (100 %, [H-MTBD]<sup>+</sup>), *m/z* (ESI<sup>-</sup>) 803 (100 %, [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>(HCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), 793 (20 %, [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl(HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>). Análisis calculado para C<sub>42</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>: C, 54.28; H, 7.59; N, 10.55%. Encontrado: C, 54.16; H, 7.65; N, 10.41%.

Procedimiento general para la síntesis de [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(G)]

55 Se disolvió H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (0.40 g, 0.72 mmol) en THF (10 mL) y se transfirió a un tubo de Schlenk que contenía KH (0.87 g, 2.20 mmol) y se enfrió a -78°C, bajo nitrógeno. La suspensión se dejó calentar a temperatura ambiente y se dejó agitar durante 1 hora. Se filtró cualquier exceso de KH, se añadió el grupo nucleófilo G (0.72 mmol) a la solución y se dejó agitar durante 5 minutos, después de lo cual se añadió lentamente CoCl<sub>2</sub>. La solución se volvió inicialmente de color azul oscuro durante la adición, pero después de dejarla agitar durante la noche, se desarrolló una solución de color rojo oscuro. La solución se filtró y el disolvente se eliminó a vacío.

60 [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(piridina)] (FIG 7) (0.32 g, 0.39 mmol, 54 %): *m/z* (LSI<sup>+</sup>): 703 (100 %, [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>). Análisis calculado para C<sub>38</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: C, 55.54; H, 7.36; N, 10.23. Encontrado: C, 55.68; H, 7.50; N, 10.05.

65 [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(metilimidazol)] (0.47 g, 0.54 mmol, 75 %): *m/z* (LSI<sup>+</sup>): 703 (100 %, [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>). Análisis calculado para C<sub>41</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: C, 57.15; H, 7.49; N, 9.75. Encontrado: C, 57.19; H, 7.59; N, 9.63. UV-Vis λ<sub>max</sub>/nm (ε/dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 473 (95.7), 538 (82.4).

[L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dimetilaminopiridina)] (0.42 g, 0.53 mmol, 70 %): *m/z* (LSI+): 703 (100 %, [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>). Análisis calculado para C<sub>39</sub>H<sub>59</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>: C, 57.22; H, 7.26; N, 8.55. Encontrado: C, 57.12; H, 7.26; N, 8.46. UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 474 (95.9), 509 (78.9), 535 (76.3).

## 5 Ejemplo 2: Copolimerización de CO<sub>2</sub> y un epóxido

Procedimiento general de copolimerización de óxido de CO<sub>2</sub>/ciclohexeno

10 Todas las reacciones catalíticas de baja presión se llevaron a cabo en tubos de Schlenk agitados magnéticamente, utilizando técnicas estándar de Schlenk. Los tubos de Schlenk se secaron, en un horno a 140°C, durante 20 h antes de cualquier uso. En una reacción típica se añadieron óxido de ciclohexeno (2.5 mL, 24.7 mmol) y el catalizador a un tubo de Schlenk. El óxido de ciclohexeno se desgasificó rápidamente, antes de dejarla agitar bajo 1 atm de CO<sub>2</sub> (alimentado continuamente con un cilindro de reserva), a 80°C, durante 24 h. Al final de la reacción, la mezcla de  
15 reacción cruda se recogió luego en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se añadieron 0.2 mL de una solución al 5% de HCl/MeOH. La solución se evaporó al aire, después de lo cual el producto se secó, al vacío, durante la noche. No se realizó ninguna purificación adicional del producto ya que el vacío era suficiente para eliminar el óxido de ciclohexeno sin reaccionar.

La selectividad se determinó por normalización de las integrales de las resonancias de protones de metileno en los espectros de <sup>1</sup>H, incluyendo los enlaces de carbonato de copolímero (señal amplia  $\delta=4.65$  ppm), enlaces de éter de copolímero (señal amplia  $\delta=3.45$  ppm) y carbonato cíclico (multipletes:  $\delta=3.9$  ppm (trans-CHC) o 4.63 ppm (cis-CHC)). La conversión se calculó como [(masa del producto aislado - peso del catalizador)/142.1]/moles de CHO inicial. El número de turno (TON) se calculó como catalizador de conversión/moles. La frecuencia de giro (TOF) se calculó como TON/tiempo de reacción (en h).

25

Tabla 5: Catalizador de Zinc 2 ( $[L^1Zn_2(CF_3COO)_2]$ )

CTA	Tiempo (h)	% de Polímero	% Cíclico	% de conv total	TON	TON (gPOLY/gCAT)	TOF	TOF (de gPOLY/gCAT)	% de Polímero vs. cíclico
A	15	24	0.3	24.3	243	38	16.2	2.5	98.8
B	15	27.3	0.5	27.8	278	44	18.5	2.9	98.2
D	15	30	1.5	31.5	315	49	21.0	3.3	95.2
E	15	33.7	1.7	35.4	354	55	23.6	3.7	95.2
F	15	17.7	1.5	19.2	192	30	12.8	2.0	92.2
G	16	26.3	0.3	26.6	266	42	16.6	2.6	98.9
H	16	49.5	0.8	50.3	503	79	31.4	4.9	98.4
I	16	32.8	0.5	33.3	333	52	20.8	3.3	98.5
J	16	50.1	1.7	51.8	518	81	32.4	5.1	96.7
L	16	57.9	2	59.9	599	94	37.4	5.9	96.7
M	16	48.2	1.2	49.4	494	77	30.9	4.8	97.6
N	16	42.3	0.9	43.2	432	68	27.0	4.2	97.6
O	16	15.1	1	16.1	161	25	10.1	1.6	93.8
P	16	47.1	0.7	47.8	478	75	29.9	4.7	98.5
Q	16	8.7	0.7	9.4	94	15	5.9	0.9	92.6
Agua	20	43.1	0.5	43.6	436	68	21.8	3.4	98.9

Ejemplo 3: Polimerización de CO<sub>2</sub> y un epóxido en presencia de un agente de transferencia de cadena (CTA) y reacciones posteriores con otros monómeros

Detalles experimentales para experimentos de CTA con [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] (Complejo 1)

Se cargó un tubo de Schlenk secado en horno con catalizador (x mmol), CHO (2.5 mL, 25 mmol) y un CTA (x mmol) en nitrógeno. El tubo de Schlenk fue evacuado y relleno con CO<sub>2</sub> (1 atm) tres veces, antes de quedar bajo un flujo constante de CO<sub>2</sub>. La reacción se calentó a temperatura y se agitó bajo un flujo constante de CO<sub>2</sub> durante el tiempo deseado.

Tabla 2: Copolimerización de CHO y CO<sub>2</sub> usando el complejo 1, con varias especies añadidas como agentes de transferencia de cadena (CTA). Condiciones de copolimerización: CHO puro, 80°C, 24 h, 1 bar CO<sub>2</sub>.

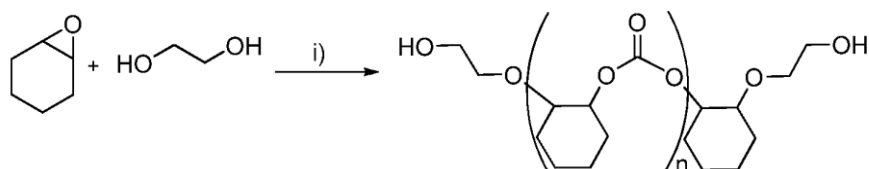
Entrada (-)	Catalizador (mol %)	TON <sup>a</sup> (-) 530	TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> )	CHO Conversión %	SC <sub>a</sub> R <sub>b</sub> O <sub>nat</sub> O <sub>s</sub> C %	S <sub>P</sub> CHC <sup>d</sup> %	M <sub>n</sub> <sup>e</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	PDI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> ) <sup>e</sup>
1	0.1% complejo [L <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]		22	53	99	92	10949 5022	1.02 1.02
2	0.1% complejo [L <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] <sup>†</sup> 0.1% CHD <sup>†</sup>	580 5	24	58	99	93	8516 3588	1.04 1.09
3	0.1% complejo [L <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] <sup>†</sup> 2% H <sub>2</sub> O	610	25	61	99	93	3428 1280	1.06 1.01

<sup>a</sup>TON = (molCHO convertido) x (mol<sub>complejo 1</sub>)<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>TOF=TON por hora. <sup>c</sup>S<sub>carbonato</sub> = Selectividad porcentual de los enlaces carbonato (PCHC + CHC), determinado a partir de las integrales normalizadas en los espectros de RMN <sup>1</sup>H usando las resonancias de metileno, incluyendo PCHC (δ: 4.65 ppm), enlaces éter (δ: 3.45 ppm) y CHC (δ: 3.9 ppm).

<sup>d</sup>Selectividad para PCHC dentro de productos de carbonato/<sup>e</sup>Determinado por GPC, en THF, usando estándares estrechos de poliestireno Mn, para calibración.

<sup>†</sup>CHD = ciclohexano-1,2-diol.

Detalles experimentales para experimentos de CTA con [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>(OAc)<sub>3</sub>]/etilenglicol y posterior copolimerización en bloque con (rac/L)-lactida



Esquema 1: Copolimerización de CHO y CO<sub>2</sub> usando etilén glicol como agente de transferencia de cadena. i) [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>(OAc)<sub>3</sub>] (0.1 % mol), 1 atm CO<sub>2</sub>, 80°C.

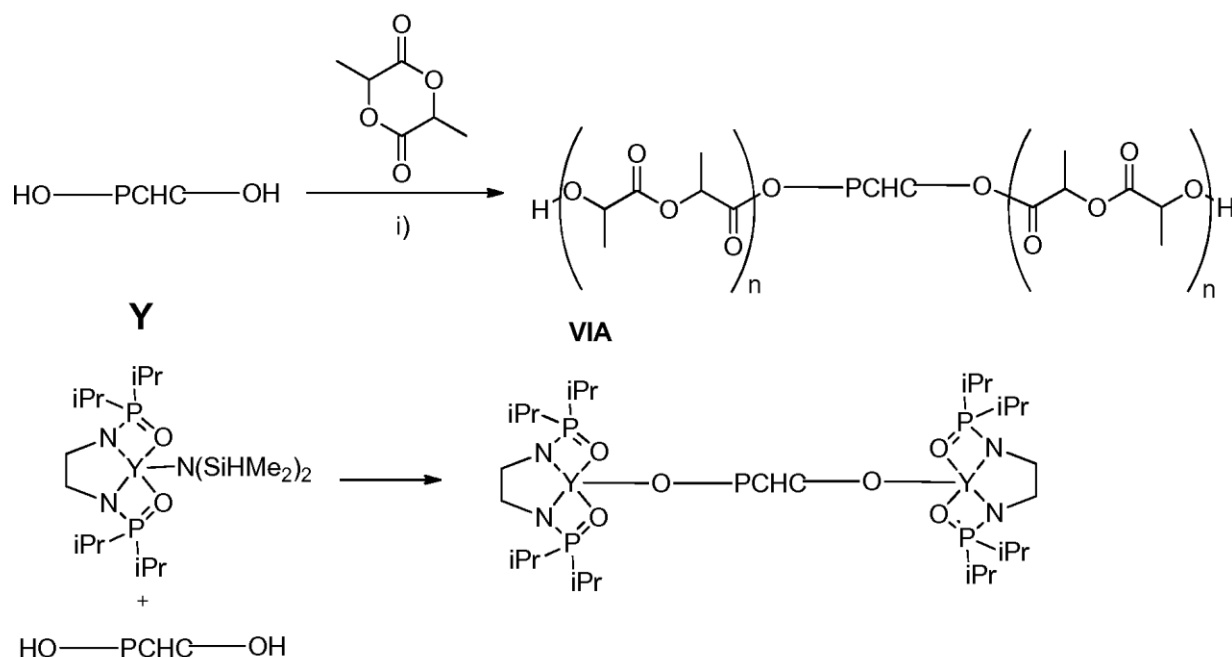
Copolimerización a baja presión de CHO y CO<sub>2</sub> con [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>(OAc)<sub>3</sub>] y etilenglicol

Se añadieron óxido de ciclohexeno (5 mL, 25 mmol), [L<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>(OAc)<sub>3</sub>] (0.042 g, 0.049 mmol) y etilenglicol (1-20 equivalentes) a un tubo de Schlenk. El óxido de ciclohexeno se desgasificó, antes de dejarlo en agitación a 1 atm de CO<sub>2</sub>, a la temperatura establecida, durante 4 horas. El producto bruto se recogió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y la solución se dejó evaporar al aire, después de lo cual el producto se secó al vacío durante la noche. No se llevó a cabo ninguna purificación adicional del polímero ya que el vacío era suficiente para eliminar el óxido de ciclohexeno sin reaccionar. La figura 8 muestra un espectro de MALDI-TOF del policarbonato producido por el método anterior. Se puede ver que todos los polímeros producidos por este método se terminan con grupos hidroxilo en ambos extremos de las cadenas de polímero.

Copolimerización en bloque de HO-PCHC-OH con (rac/L)-lactida

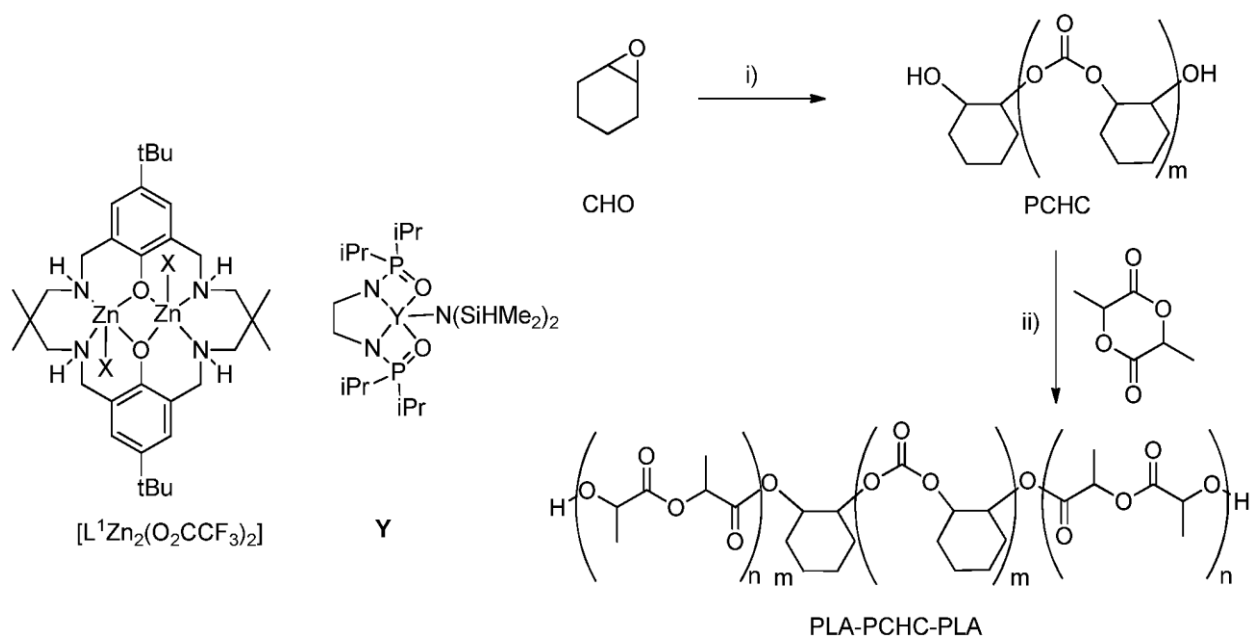
Bajo una atmósfera de nitrógeno en una cabina de guantes, se colocó (rac/L)-lactida (0.5, 1 o 2 mmol) en un vial con una barra agitadora y se disolvió en THF (1.5 mL). Separadamente, se colocó PCHC (0.005 mmol) en un vial con Y (5.4 mg, 0.1 mmol) y se disolvió en THF (0.5 mL). Esta solución se añadió entonces a la solución de lactida y se agitó durante aproximadamente 5 minutos hasta que la viscosidad aumentó de tal manera que la agitación ya no

podía continuar. La reacción se terminó y el polímero precipitó mediante la adición de hexano (~2 mL). El polímero se separó por filtración y se secó al vacío. (Figura 9)



5 Esquema 2: Copolimerización en bloque de PCHC con lactida. i) 1 (2 equiv.), lactida (200 o 400 equiv.), THF, 25°C, 5 min.

10 Copolimerización de CHO con  $[L^1Zn_2(O_2CCF_3)_2]$  produciendo HO-PCHC-OH y posterior copolimerización en bloque con (rac/L)-lactida



15 Esquema 3: Copolimerización de CHO y subsecuente copolimerización en bloque con lactida. i)  $[L^1Zn_2(O_2CCF_3)_2]$  (0.1 % mol), 80°C, 1 atm CO<sub>2</sub>, 24 horas. ii) Y (2 equiv.), THF, 25°C, 5 min.

Condiciones de copolimerización

20 Se añadieron óxido de ciclohexeno (2.5 mL, 25 mmol) y  $[L^1Zn_2(F_3CCOO)_2]$  (0.022 g, 0.025 mmol) a un tubo de Schlenk. El recipiente se evacuó y se cargó con 1 atm de CO<sub>2</sub> después de lo cual se dejó agitando a 80°C durante 24 horas. La mezcla de reacción en bruto se recogió entonces en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) y se evaporó al aire. El producto

se secó a continuación al vacío durante la noche. Esto demostró ser suficiente para eliminar el monómero sin reaccionar, no era necesaria más purificación. (Figuras 10 y 11)

Condiciones de copolimerización en bloque

5 Bajo una atmósfera de nitrógeno en una cabina de guantes, (rac/L)-Lactida ( ) se colocó en un vial con una barra agitadora y se disolvió en THF (1.5 mL). Separadamente, se colocó poli(carbonato de ciclohexeno) (0.05 mmol) en un vial con Y (5.4 mg, 0.1 mmol) y se disolvió en THF (0.5 mL). Esta solución se añadió entonces a la solución de lactida y se agitó durante aproximadamente 5 minutos hasta que la viscosidad aumentó de tal manera que la  
10 agitación ya no podía continuar. La reacción se terminó y el polímero precipitó mediante la adición de hexano (~2 mL). El polímero se separó por filtración y se secó al vacío. (Figura 11)

Tabla 3: Copolimerización en bloque de PCHC y PLA

M <sub>n</sub> PCHC <sup>a</sup> GPC	M <sub>n</sub> PCHC RMN <sup>b</sup>	Lactida por extremo de cadena	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> (GPC)	PDI <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> C (RMN)	M <sub>n</sub> <sup>d</sup> (Predicho)
9000	6000	200(rac)	51000	1.30	54400	64300
9000	6000	100(rac)	23500	1.33	23100	36800
9000	6000	50(rac)	17300	1.34	14800	22500
9000	6000	50(L)	20100	1.38	15300	22600
6000	4000	100(rac)	37700	1.28	28700	34000
2500	2600	100(rac)	44900	1.30	20600	29500

<sup>a</sup>Determinado por cromatografía de permeación en gel usando THF como eluyente, de nuevo con estándares de poliestireno estrecho.

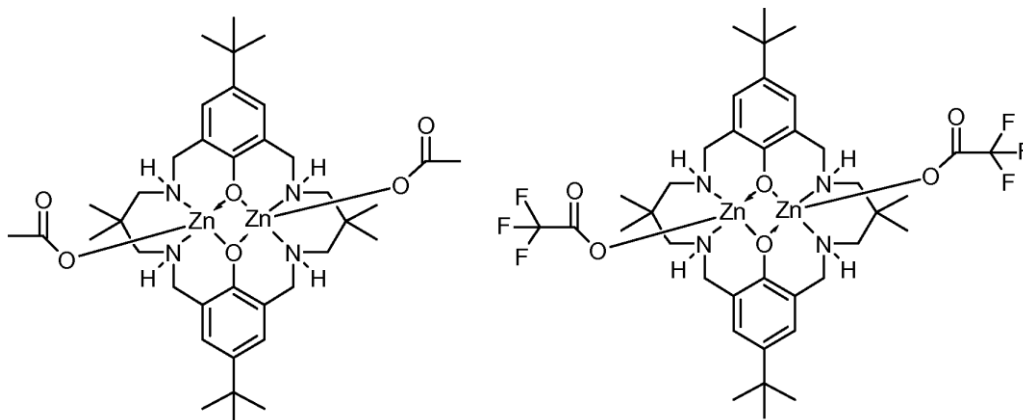
<sup>b</sup>Determinado por integrales relativas de Hb y Hc en el espectro de <sup>1</sup>H

<sup>c</sup>Determinado por integrales relativos de protones de PCHC Hd frente a los protones de carbonato de PCHC Hc frente a lactida más el peso conocido de PCHC.

<sup>d</sup>Determinado por integrales relativos de PLA y lactida sin reaccionar en el espectro de <sup>1</sup>H.

15 Ejemplo 3: Copolimerización de dióxido de carbono y óxido de ciclohexeno (CHO) en presencia de diversos agentes de transferencia de cadena (CTA)


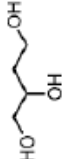
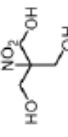
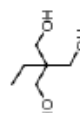
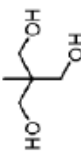
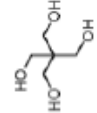
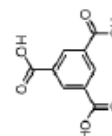
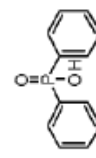
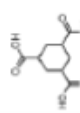


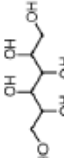
20 Se utilizaron catalizadores de zinc 1 ([L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] y 2 ([L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]), en una estequiometría de 0.1% molar, para copolimerizar óxido de ciclohexeno (CHO) y dióxido de carbono, con la adición de 0.4% molar de agentes de transferencia de cadena A a Q o agua, para producir polioles de carbonato de óxido de policiclohexeno y dioles.


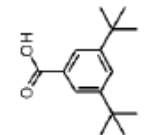
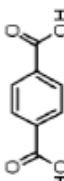
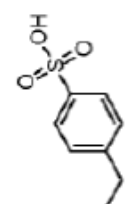
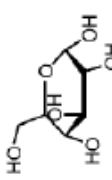


1: [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]

2: [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]

25

- A**
- 
- Ciclohexenediol**  
Fórmula Química:  $C_6H_{12}O_2$   
Peso Molecular: 116.16
- B**
- 
- 1,2,4-butanetriol**  
Fórmula Química:  $C_4H_{10}O_3$   
Peso Molecular: 106.12
- C**
- 
- tris(metilalcohol)nitropropano**  
Fórmula Química:  $C_4H_9NO_5$   
Peso Molecular: 151.12
- D**
- 
- tris(metilalcohol)propano**  
Fórmula Química:  $C_6H_{14}O_3$   
Peso Molecular: 134.17
- E**
- 
- tris(metilalcohol)etano**  
Fórmula Química:  $C_5H_{12}O_3$   
Peso Molecular: 120.15
- F**
- 
- 2,2-bis(metilalcohol)-1,3-propanodiol**  
Fórmula Química:  $C_5H_{12}O_4$   
Peso Molecular: 136.15
- G**
- 
- Ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico**  
Fórmula Química:  $C_9H_6O_6$   
Peso Molecular: 210.14
- H**
- 
- Ácido Difenilfosfínico**  
Fórmula Química:  $C_{12}H_{10}OP$   
Peso Molecular: 202.19
- I**
- 
- Ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico**  
Fórmula Química:  $C_9H_{12}O_6$   
Peso Molecular: 216.19
- J**
- 
- 1,4-butanodiamina**  
Fórmula Química:  $C_4H_{12}N_2$   
Peso Molecular: 88.15
- K**
- 
- 1,6-hexanodiol**  
Fórmula Química:  $C_6H_{14}O_2$   
Peso Molecular: 118.17
- L**
- 
- D-sorbitol**  
Fórmula Química:  $C_6H_{14}O_6$   
Peso Molecular: 182.17

M		butilamina	Fórmula Química: $C_4H_{11}N$ Peso Molecular: 73.14		Ácido 3,5-di-tert-butilbenzoico Fórmula Química: $C_{15}H_{22}O_2$ Peso Molecular: 234.33
N		Ácido tereftálico	Fórmula Química: $C_8H_6O_4$ Peso Molecular: 166.13		Ácido 4-etilbencenosulfónico Fórmula Química: $C_8H_{10}O_3S$ Peso Molecular: 186.23
O		D-(+)-glucosa	Fórmula Química: $C_6H_{12}O_6$ Peso Molecular: 180.16		

## ES 2 641 931 T3

Cada una de las reacciones se llevó a cabo usando las siguientes condiciones de reacción:

0.1% molar de carga de catalizador, 80°C, 700 rpm de velocidad de agitación, 0.4% mol de agente de transferencia de cadena (CTA), 5 ml de CHO.

5

Las Tablas 4 y 5 muestran las actividades del catalizador y las conversiones de porcentaje para cada reacción.

Tabla 4: Catalizador de Zinc 1 ([L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>])

CTA	Tiempo (h)	% de Polimero	% Ciclico	% de conv total	TON	TON (gPOLY/gCAT)	TOF	TOF (de gPOLY/gCAT)	% de Polimero vs. ciclico
A	15	49.5	1.3	50.8	508	90	33.9	6.0	97.4
B	15	45.4	0.1	45.5	455	81	30.3	5.4	99.8
C	15	1.6	0.4	2	20	4	1.3	0.2	80.0
D	15	37.1	1.1	38.2	382	68	25.5	4.5	97.1
E	15	42.3	1.3	43.6	436	78	29.1	5.2	97.0
F	15	27.4	1.5	28.9	289	51	19.3	3.4	94.8
G	16	23.3	0.2	23.5	235	42	14.7	2.6	99.1
H	17.5	50	3.2	53.2	532	95	30.4	5.4	94.0
I	17.5	51.4	3.8	55.2	552	98	31.5	5.6	93.1
J	17.5	47.5	3.5	51	510	91	29.1	5.2	93.1
K	17.5	49.6	2.4	52	520	92	29.7	5.3	95.4
L	16	9.2	1	10.2	102	18	6.4	1.1	90.2
M	16	55.2	2.2	57.4	574	102	35.9	6.4	96.2
N	16	49.3	1.3	50.6	506	90	31.6	5.6	97.4
O	16	6.6	0.3	6.9	69	12	4.3	0.8	95.7
P	16	52.7	1.6	54.3	543	97	33.9	6.0	97.1
Q	16	18.2	0.3	18.5	185	33	11.6	2.1	98.4
Agua	24	53.7	1.1	54.8	548	97	22.8	4.1	98.0

Tabla 5: Catalizador de Zinc 2 ( $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ )

CTA	Tiempo (h)	% de Polimero	% Ciclico	% de conv total	TON	TON (gPOLY/gCAT)	TOF	TOF (de gPOLY/gCAT)	% de Polimero vs. ciclico
A	15	24	0.3	24.3	243	38	16.2	2.5	98.8
B	15	27.3	0.5	27.8	278	44	18.5	2.9	98.2
D	15	30	1.5	31.5	315	49	21.0	3.3	95.2
E	15	33.7	1.7	35.4	354	55	23.6	3.7	95.2
F	15	17.7	1.5	19.2	192	30	12.8	2.0	92.2
G	16	26.3	0.3	26.6	266	42	16.6	2.6	98.9
H	16	49.5	0.8	50.3	503	79	31.4	4.9	98.4
I	16	32.8	0.5	33.3	333	52	20.8	3.3	98.5
J	16	50.1	1.7	51.8	518	81	32.4	5.1	96.7
L	16	57.9	2	59.9	599	94	37.4	5.9	96.7
M	16	48.2	1.2	49.4	494	77	30.9	4.8	97.6
N	16	42.3	0.9	43.2	432	68	27.0	4.2	97.6
O	16	15.1	1	16.1	161	25	10.1	1.6	93.8
P	16	47.1	0.7	47.8	478	75	29.9	4.7	98.5
Q	16	8.7	0.7	9.4	94	15	5.9	0.9	92.6
Agua	20	43.1	0.5	43.6	436	68	21.8	3.4	98.9

Los resultados anteriores muestran que los catalizadores de la invención son compatibles con una amplia gama de agentes de transferencia de cadena.

5 En un conjunto adicional de experimentos, se utilizaron catalizadores de zinc 1 ( $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ ) y 2 ( $[L^1Zn_2(CF_3COO)_2]$ ), en una estequiometría al 0.1% molar, para copolimerizar óxido de ciclohexeno (CHO) y dióxido de carbono, con la adición de 0.1% mol a 10% mol de agua como un agente de transferencia de cadena, para producir dioles de carbonato de óxido de policiclohexeno.

10 Las Tablas 6 y 7 muestran las actividades del catalizador y las conversiones porcentuales para cada reacción.

Tabla 6: Catalizador de Zinc 1 ([L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>])

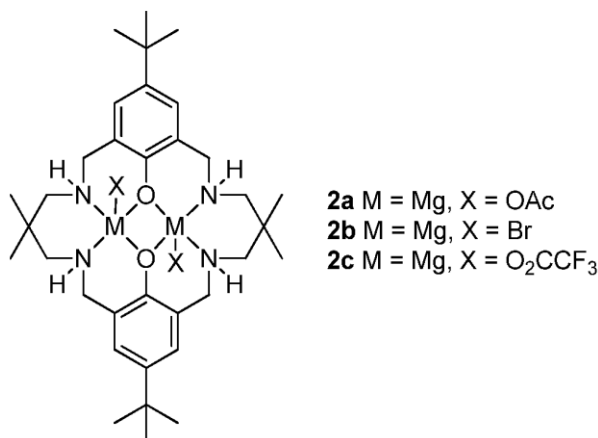
H <sub>2</sub> O eq.	Tiempo (h)	% de Polimero	% Cíclico	% de conv total	TON	TON (gPOLY/gCAT)	TOF	TOF (de gPOLY/gCAT)	% de Polimero vs. cíclico
0	24	63	3.2	66.2	662	118	27.6	4.9	95.2
1	24	51.8	1.3	53.1	531	94	22.1	3.9	97.6
2	24	50	3.7	53.7	537	95	22.4	4.0	93.1
4	24	53.7	1.1	54.8	548	97	22.8	4.1	98.0
8	24	48.1	0.6	48.7	487	87	20.3	3.6	98.8
16	24	42.8	0.6	43.4	434	77	18.1	3.2	98.6
32	24	14	0.5	14.5	145	26	6.0	1.1	96.6
64	48	0.3	0	0.3	3	1	0.1	0.0	100.0

Tabla 7: Catalizador de Zinc 2 ([L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]

H <sub>2</sub> O eq.	Tiempo (h)	% de Polimero	% Ciclico	% de conv total	TON	TON (gPOLY/gCAT)	TOF	TOF (de gPOLY/gCAT)	% de Polimero vs. ciclico
0	22	51.3	0.8	52.1	521	8125	23.7	369	98.5
1	20	43	0.4	43.4	434	6768	21.7	338	99.1
2	20	45	0.5	45.5	455	7095	22.8	355	98.9
4	20	43.1	0.5	43.6	436	6799	21.8	340	98.9
8	20	47	1	48	480	7485	24.0	374	97.9
16	20	42.8	1	43.8	438	6830	21.9	342	97.7
32	20	19.8	0.8	20.6	206	3212	10.3	161	96.1
64	20	9.8	1.2	11	110	1715	5.5	86	89.1
128	23	0.9	0.2	1.1	11	172	0.5	7	81.8

Ejemplo 4: Copolimerización de dióxido de carbono y óxido de ciclohexeno (CHO) en presencia de agua como agente de transferencia de cadena

5 Se usaron tres catalizadores de magnesio 2a, 2b y 2c para copolimerizar CHO y dióxido de carbono con y sin agua exógena como un agente de transferencia de cadena.



10 Los catalizadores 2a y 2b se prepararon por desprotonación del ligando macrocíclico H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, usando KH, seguido de una reacción de metátesis de sal con dos equivalentes del precursor de Mg apropiado (Mg(OAc)<sub>2</sub>, MgBr<sub>2</sub>). El catalizador 2c se preparó haciendo reaccionar 2b con 2 equivalentes de K(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>) en THF a temperatura ambiente.

15 Cada reacción se llevó a cabo en CHO puro a 1 atm de presión de CO<sub>2</sub> y carga de catalizador 1:1000 durante 3-18 horas. La Tabla 8 muestra los resultados de las reacciones de polimerización.

Tabla 8: Datos de copolimerización para catalizadores 2a-2c

Cat	T (°C)	Cat: H <sub>2</sub> O	TON <sup>b</sup>	TOFC	M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	PDI
2a	80	1:0	522	35	13.300/6800	1.03/1.05
2b	80	1:0	426	24	5500	1.21
2c	80	1:0	497	31	6500	1.21
2c <sup>a</sup>	100	1:0	3000	750	24.500/5300	1.03/1.10
2c	100	1:10	360	103	3600	1.16
2c	100	1:30	350	80	1700	1.12

<sup>a</sup> copolimerización a 12 atm CO<sub>2</sub> y carga 1:10000; <sup>b</sup> mol CHO consumido/mol cat.;  
<sup>c</sup> TON/tiempo (h); <sup>d</sup> por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) en g mol<sup>-1</sup>.

20 Los copolímeros formados con 2c se analizaron mediante espectrometría de masas MALDI-ToF (no mostrada) y SEC (Figura 15), que mostraban grupos terminales tanto de la transferencia de cadena como de las reacciones de iniciación (Y=OH y O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>, respectivamente). En el caso de 2c, se observó una reducción significativa en el pico de HO-PCHC-O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>, es decir, monohidroxilo mediante análisis SEC comparado con el copolímero producido por 2a (véase la figura 15). Esto indicó que 2c podría mostrar mayor selectividad para la formación de polioles. Para promover la formación selectiva de poliol, se llevó a cabo la copolimerización usando agua, 10 y 30 equivalentes frente a 2c, como agente de transferencia de cadena. Estos experimentos demuestran que el agua es un agente de transferencia de cadena eficaz, reduciendo el peso molecular y produciendo distribuciones de peso más estrechas.

30 Se observó una supresión casi completa de los grupos terminales de trifluoroacetato cuando se añadieron 30 equivalentes de agua (Figura 15). Al analizar el espectro de <sup>1</sup>H del copolímero, se estimó que 2c produce aproximadamente 50% de poliol en ausencia de agua adicional. Tras la adición de 30 equivalentes de agua, la selectividad para el poliol aumenta hasta ~85%. Incluso usando exceso de agua, 2c todavía muestra buena actividad catalítica (c.f. 2a en las mismas condiciones sin agua, tabla 8, entrada 4).

35 Además, incluso en presencia de exceso de agua, 2c mantiene una alta selectividad para la formación de copolímeros (>99% de enlaces carbonato, >99% de selectividad para el copolímero por <sup>1</sup>H RMN). Esto es particularmente notable como otros catalizadores que se utilizan para copolimerizar CO<sub>2</sub> y los epóxidos se desactivan por agua, dando lugar a la supresión completa de la actividad catalítica (Seong, J.E. et al., Macromolecules 2010, 43, 903-908, Lu, X.-B. Darensbourg, D.J. Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 1462-1484, Na, S. J et al., Inorg. Chem. 2009, 48, 10455-10465). Esta alta tolerancia al exceso de agua es especialmente relevante para la integración de este proceso con la captura de carbono porque el agua es un contaminante común del dióxido de carbono capturado, incluyendo concentraciones típicas de ~2% en el dióxido de carbono capturado de los gases de combustión de la combustión del carbón.

Ejemplo 5: Copolimerización de óxido de ciclohexeno y CO<sub>2</sub> en presencia de diversos catalizadores

Se ensayaron la actividad de nuevos catalizadores [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(hexanoato)<sub>2</sub>], [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(octanoato)<sub>2</sub>] y [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(dodecanoato)<sub>2</sub>] y se compararon con el catalizador [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>].

5 Cada una de las reacciones se llevó a cabo a 80°C, 1 atm de CO<sub>2</sub> y 0.1% de carga de catalizador. Los resultados de estas pruebas se exponen en la tabla 9.

Tabla 9: Actividad de nuevos catalizadores y catalizador [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>].

Catalizador	Tiempo (horas)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )	Copolímero %	Conversión %	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI
L <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>	24	439	18	99	45	6200	1.19
L <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> (hexanoato) <sub>2</sub>	23	557	24	98	56	4205	1.13
L <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> (octanoato) <sub>2</sub>	23.5	466	20	99	47	4683	1.14
L <sup>1</sup> Zn <sub>2</sub> (dodecanoato) <sub>2</sub>	22	548	25	98	55	5746	1.13/1.01

10

Ejemplo 6: Copolimerización de óxido de ciclohexeno y CO<sub>2</sub> en presencia de diversos catalizadores

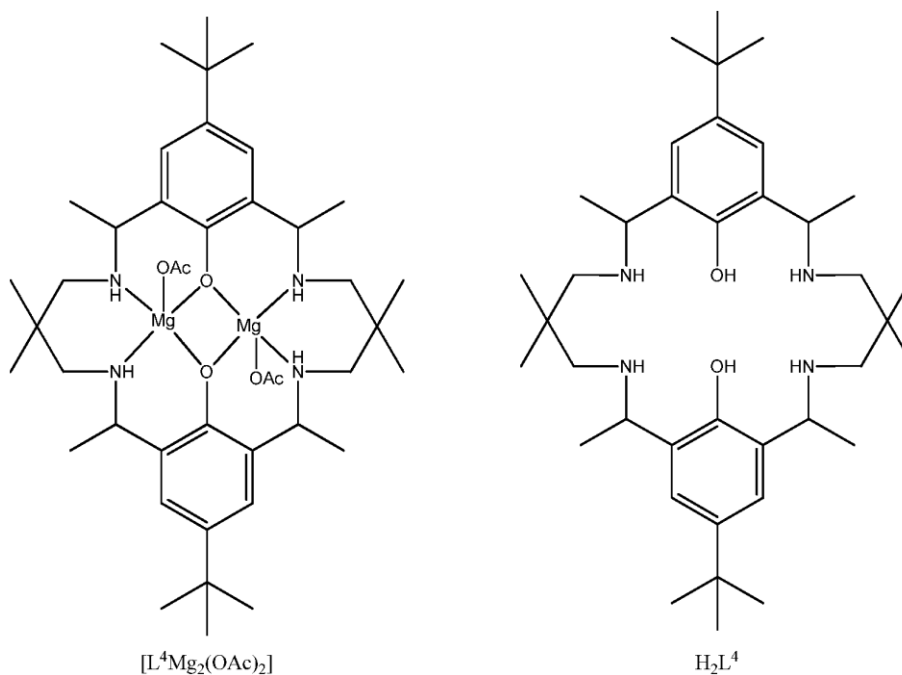
Se ensayó la actividad de nuevos catalizadores que tienen la fórmula [L<sup>1</sup>Zn<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] y los resultados de estos ensayos se exponen en la tabla 10 a continuación.

15

Tabla 10: Actividad de nuevos catalizadores

Entrada	Grupo X	Tiempo (h)	TON	TOH (h <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI
1	Benzoato	18	450	25	5256	1.13
2	Pentafluorobenzoato	18	428	23.7	4502	1.09
3	Pivalato	18	569	31.6	5058	1.12
5	Carboxilato de adamantilo	18	554	30.7	4997	1.12
6	Difenil fosfinato OP(O)PH <sub>2</sub>	18	490	27.2	4362	1.11
7	Bis(4-metoxi)fenil fosfinato (OP(O)(OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	18	527	29	4091	1.12

20 Ejemplo 7: Síntesis de L<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>



25 La síntesis de 2,6-diacetil-4-tert-butilfenol se llevó a cabo usando un procedimiento de la literatura (Aromi et al., Synth. Comm., 2003, 33, 11-18). La síntesis de L<sup>4</sup> se llevó a cabo usando el procedimiento descrito en el documento

WO2009/130470 para la síntesis de L<sup>1</sup>, con un rendimiento global del 66%, reemplazando 2,6-diformil-4-tert-butilfenol con 2,6-diacetil-4-ter<sup>T</sup>butilfenol. L<sup>4</sup>: Anal. Calc., para C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C, 74.95; H, 10.59; N, 9.20. Encontrado: C, 74.84; H, 10.54; N, 9.27. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.10-6.80 (m, 4H, Ar-H), 4.10-3.70 (m, 4H, N-H), 2.60-2.10 (m, 8H, C-CH<sub>2</sub>-N), 1.50-1.40 (m, 12H), 1.30 (m, 18H), 1.10-0.90 (m, 12H). m/z (ESI) = 609 (100%, [M+H]<sup>+</sup>).

5 Se disolvió H<sub>2</sub>L<sup>4</sup> (0.12 g, 0.20 mmol) en THF (10 mL) y se transfirió a un tubo de Schlenk que contenía KH (0.020 g, 0.49 mmol) y se enfrió a -78°C, bajo nitrógeno. La suspensión se dejó calentar a temperatura ambiente y se dejó agitar durante 1 hora. Se eliminó por filtración cualquier exceso de KH, después de lo cual se añadió lentamente MgOAc<sub>2</sub> (0.056 g, 0.39 mmol). La reacción se agitó durante 16 horas, antes de que la solución fuese filtrada por  
10 centrifugación y el disolvente eliminado a vacío.

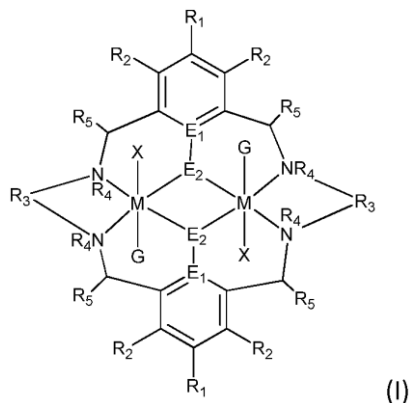
L<sup>4</sup>Mg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>: Anal. Calc. para C<sub>42</sub>H<sub>68</sub>Mg<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: C, 65.21; H, 8.86; N, 7.24. Encontrado: C, 65.11; H, 8.70; N, 7.18. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, d<sub>2</sub>-TCE, 373K) δ: 7.05-6.70 (br m, 4H), 4.40-1.80 (br m, 14H), 1.60-0.80 (br m, 42H). m/z (LSIMS) = 713.5 (100%, [M-OAc]<sup>+</sup>).

15

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de un policarbonato, comprendiendo el procedimiento la etapa de reacción de dióxido de carbono con al menos un epóxido en presencia de un catalizador de fórmula (I):

5



(I)

en el que  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo éter silílico o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituido;

10

$R_3$  se selecciona independientemente entre alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileno opcionalmente sustituido, en donde alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno y heteroalquinileno, pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico ;

15

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

20

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

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

25

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

30

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

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

35

M se selecciona independientemente entre Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Ti(II), Mg(II), Fe(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, M(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)<sub>2</sub> o Ti(IV)-(X)<sub>2</sub>;

y un agente de transferencia de cadena seleccionado de agua o un compuesto de fórmula (II):

40



en el que

45

Z es una unidad estructural opcionalmente sustituida seleccionada del grupo que consiste en alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, poliolefina, poliéster, poliéter, policarbonato o combinaciones de los mismos,

cada W se selecciona independientemente entre un grupo hidroxilo, amina, tiol o ácido carboxílico, y

50

n es un número entero que es al menos 1

en el que cuando el agente de transferencia de cadena es agua, está presente en una relación molar de al menos 1:1 con relación al catalizador de fórmula (I).

- 5 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que G se selecciona independientemente entre un grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, un grupo heteroalíclico opcionalmente sustituido, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, un haluro, un hidróxido, un hidruro, un carboxilato, un éter, un tioéter, carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, una amina, una acetamida, acetonitrilo, un éster, un sulfóxido, un sulfonato y agua.
- 10 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el agente de transferencia de cadena es agua, un monoalcohol, un diol, un triol, un tetraol, un poliol, una monoamina, una poliamina, un monotiol, un politiol, un ácido monocarboxílico o un ácido policarboxílico.
- 15 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que el agente de transferencia de cadena es seleccionado del grupo consistente de agua, ácido difenilfosfínico, ácido 4-etilbencenosulfónico, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, fenol, ciclohexanol, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-difenol, 1,3-difenol, 1,4-difenol, catecol, ciclohexanodiol), glicerol, bencenotriol, 1,2,4-butanotriol, tris(metilalcohol)propano, tris(metilalcohol)etano, tris(metilalcohol)nitropropano, D-(+)-glucosa, D-sorbitol, calix[4]areno, 2,2-bis(metilalcohol)-1,3-propanodiol, ácido poliláctico, poli(etilén glicol), almidón, lignina, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, pentilamina, dipentilamina, hexilamina, dihexilamina, 1,4-butanodiamina, ácido 3,5-di-terc-butilbenzoico, ácido maleico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido cítrico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido láctico, ácido glicólico y ácido 3-hidroxipropiónico.
- 25 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de transferencia de cadena está presente en una relación molar de al menos 1:1 con relación al complejo metálico.
- 30 6. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el agente de transferencia de cadena está presente en una relación molar entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 100:1 con relación al complejo metálico.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $R_5$  es hidrógeno.
- 35 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que X se selecciona independientemente de  $OC(O)R^x$ ,  $OSO_2R^x$ ,  $OSO(R^x)_2$ ,  $OR^x$ , haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amido o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.
9. Un sistema de polimerización para la copolimerización de dióxido de carbono y al menos un epóxido que comprende:
- 40 a) un catalizador de fórmula (I) según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y
- b) un agente de transferencia de cadena de fórmula (II) según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 45 10. Un policarbonato producido por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
11. Un copolímero de fórmula  $B(A)_n$ , en el que B es un policarbonato producido por el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y cada A es una unidad polimérica adicional.
- 50 12. El copolímero de la reivindicación 11, en el que A es un polímero formado a partir de al menos un monómero que es iniciado por grupos hidroxilo.
13. El copolímero de las reivindicaciones 11 o 12, en el que A es un polímero formado a partir de lactida, lactona, epóxido, carbonato cíclico, monómeros de epóxido o combinaciones de los mismos, o una combinación de un epóxido y un anhídrido y/o dióxido de carbono y/o un ácido di- o policarboxílico, o una combinación de un diisocianato y un compuesto que comprende dos o más grupos hidroxilo (por ejemplo un diol, triol, tetraol o poliol).
- 55 14. El copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que A es un poliéster, poliéter, policarbonato, poliamida, poliuretano o cualquier combinación de copolímero de los mismos.
- 60 15. Un método para producir el copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, comprendiendo el método las etapas de:
- 65 a) sintetizar un policarbonato mediante el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y
- b)

ii) - hacer reaccionar el policarbonato con al menos otro monómero, o

iii) - hacer reaccionar el policarbonato con al menos otra unidad polimérica.

5 16. El método de la reivindicación 15, en el que la etapa b) ii) o iii) se produce *in situ*, directamente después de la etapa a).

Figura 1

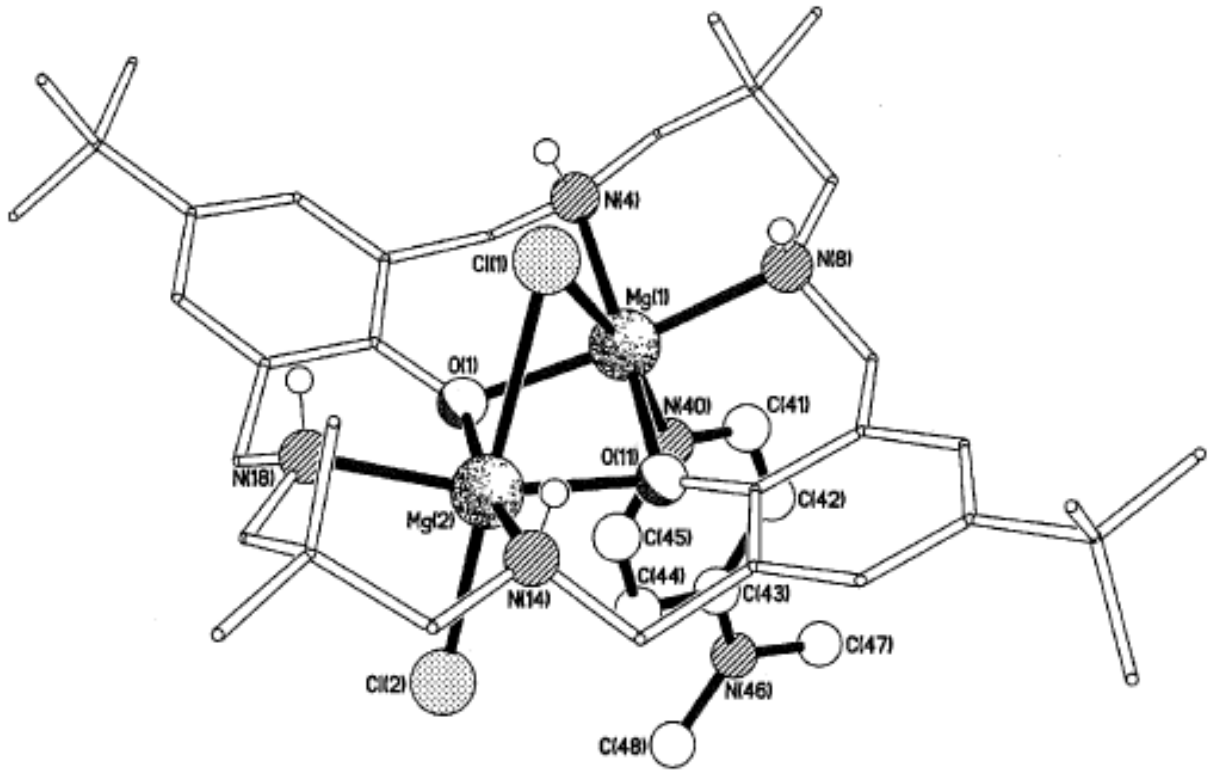


Figura 2

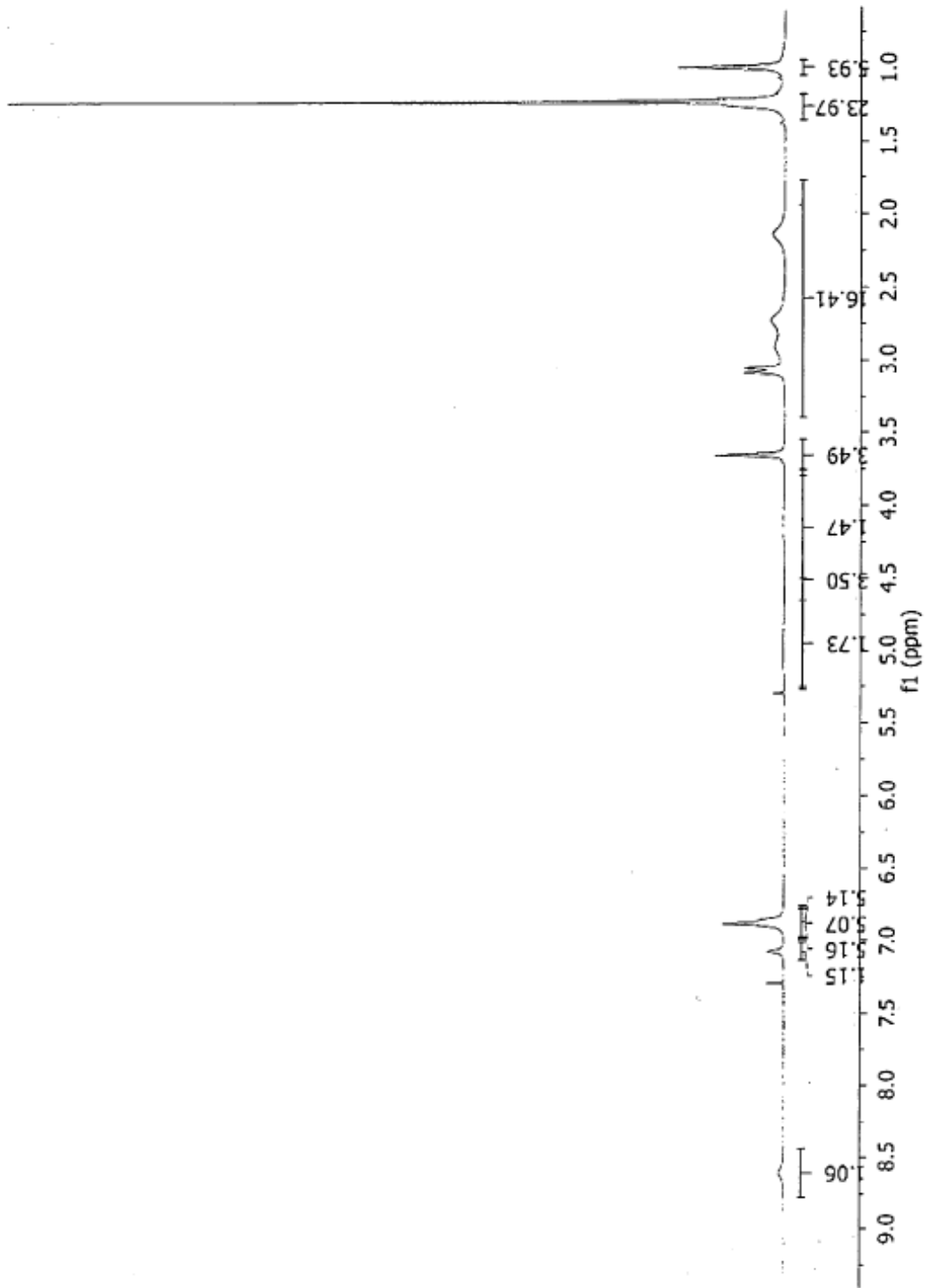


Figura 3

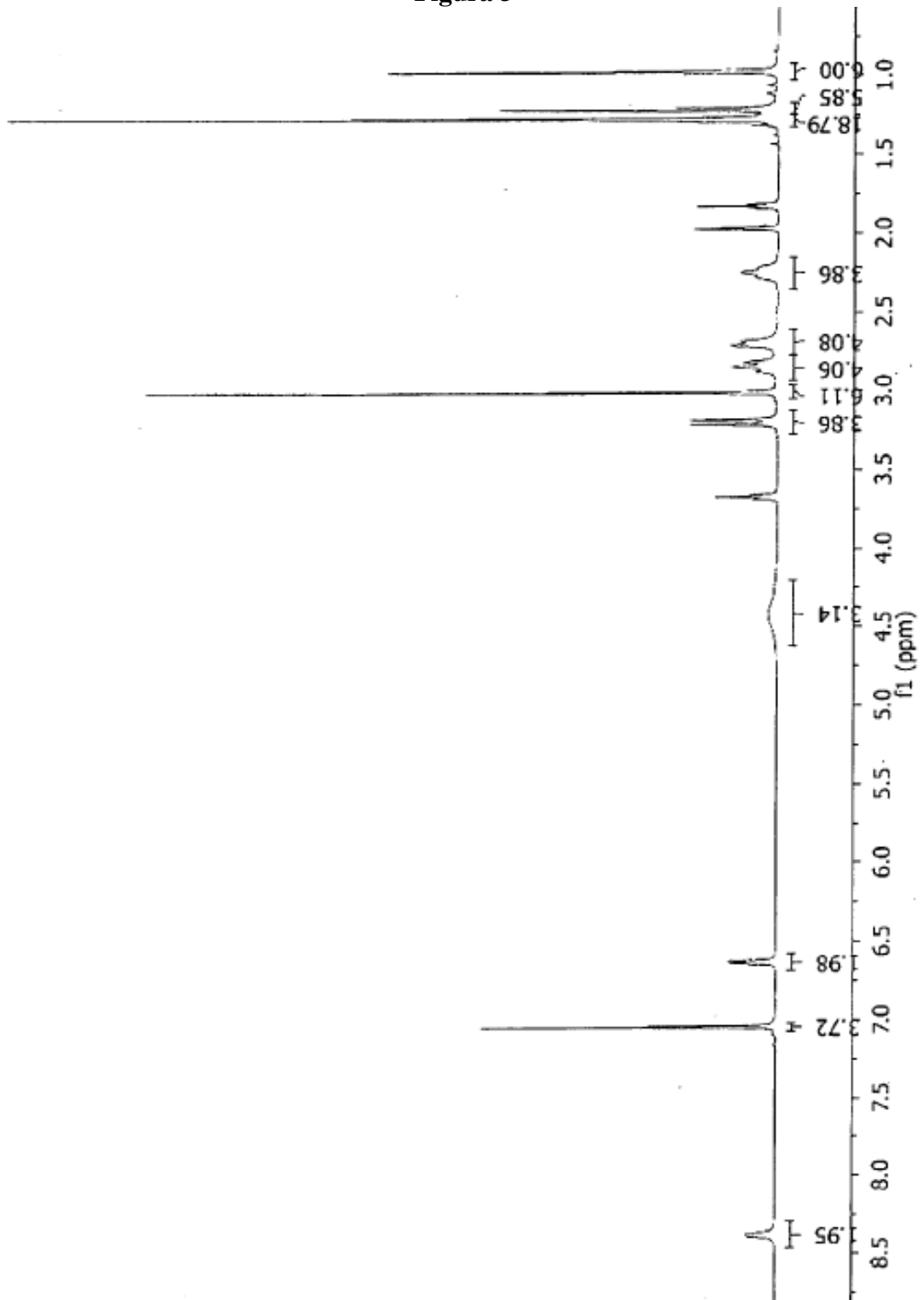


Figura 4

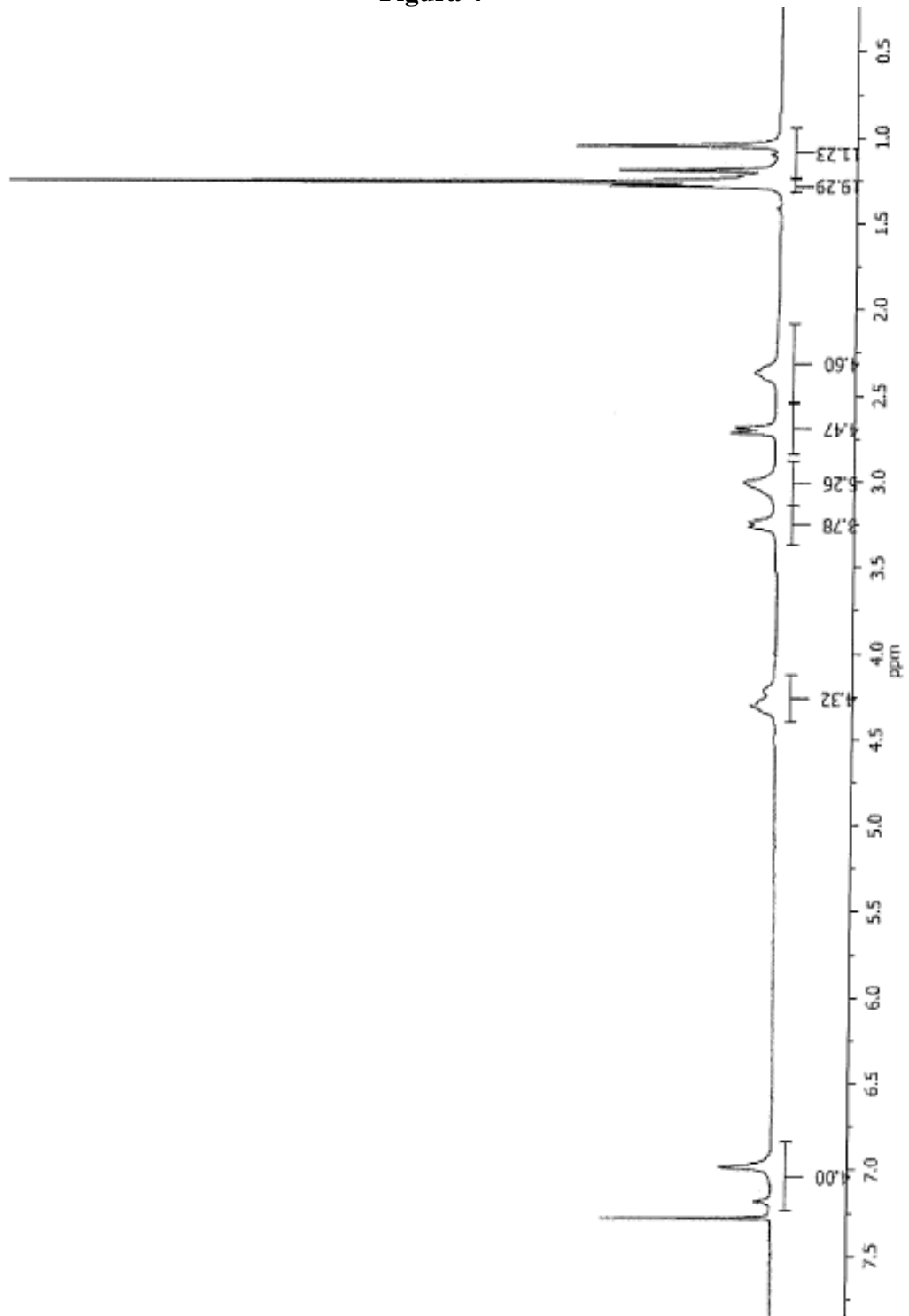


Figura 5

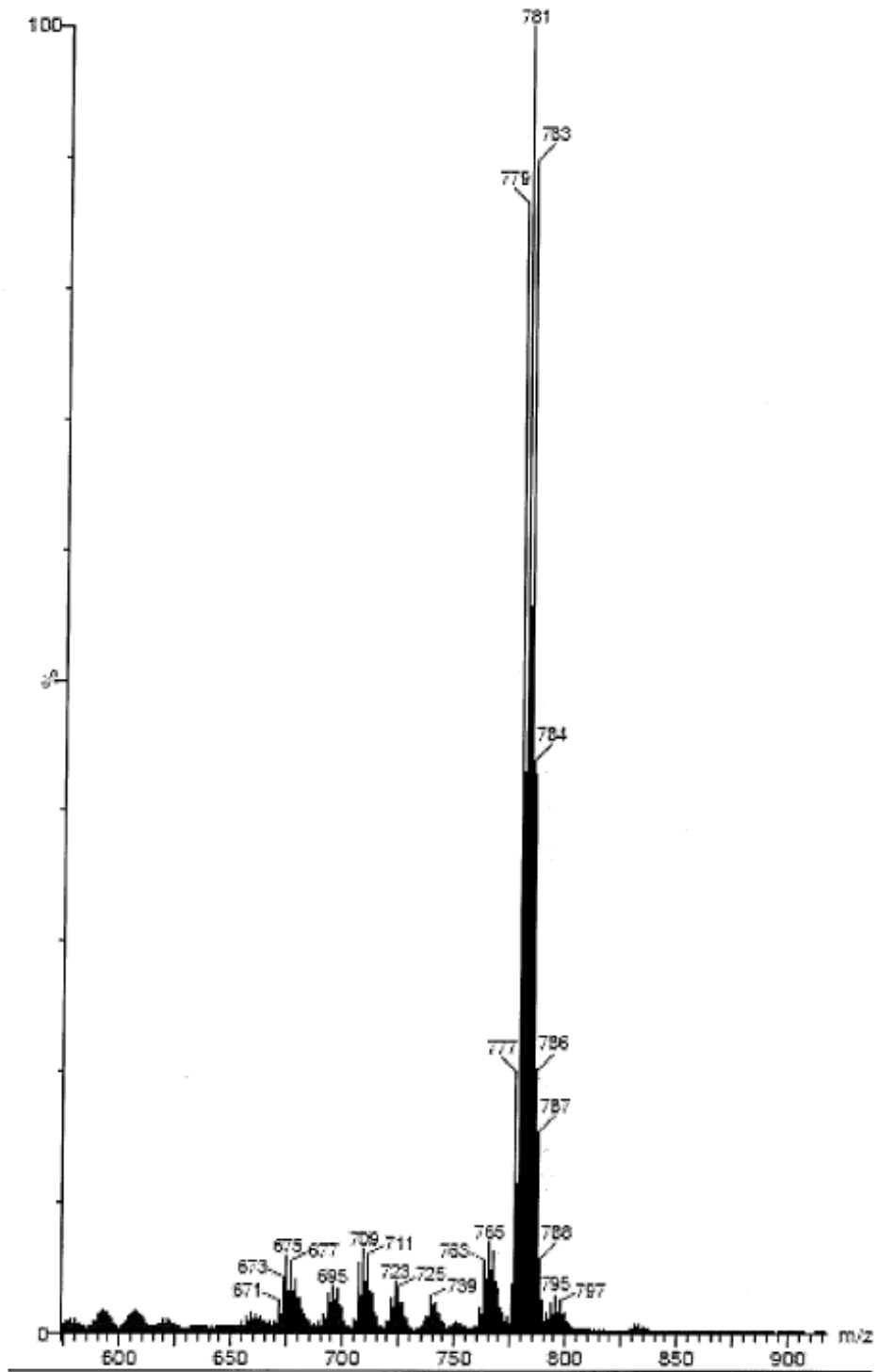


Figura 6

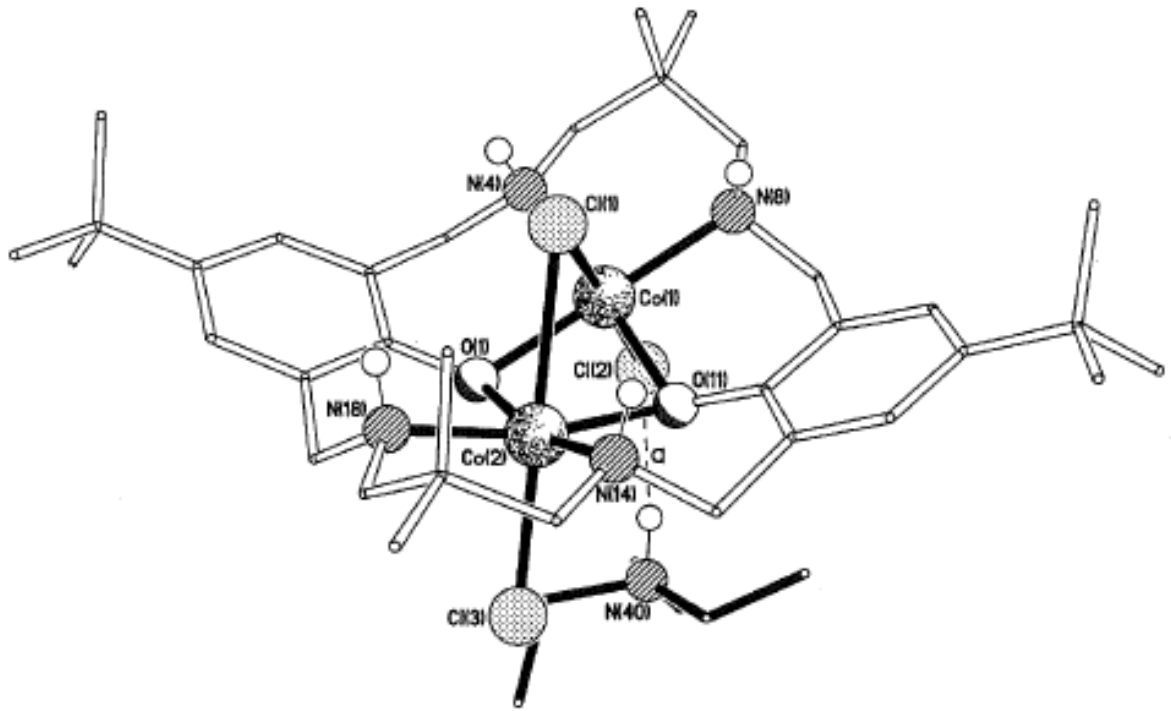


Figura 7

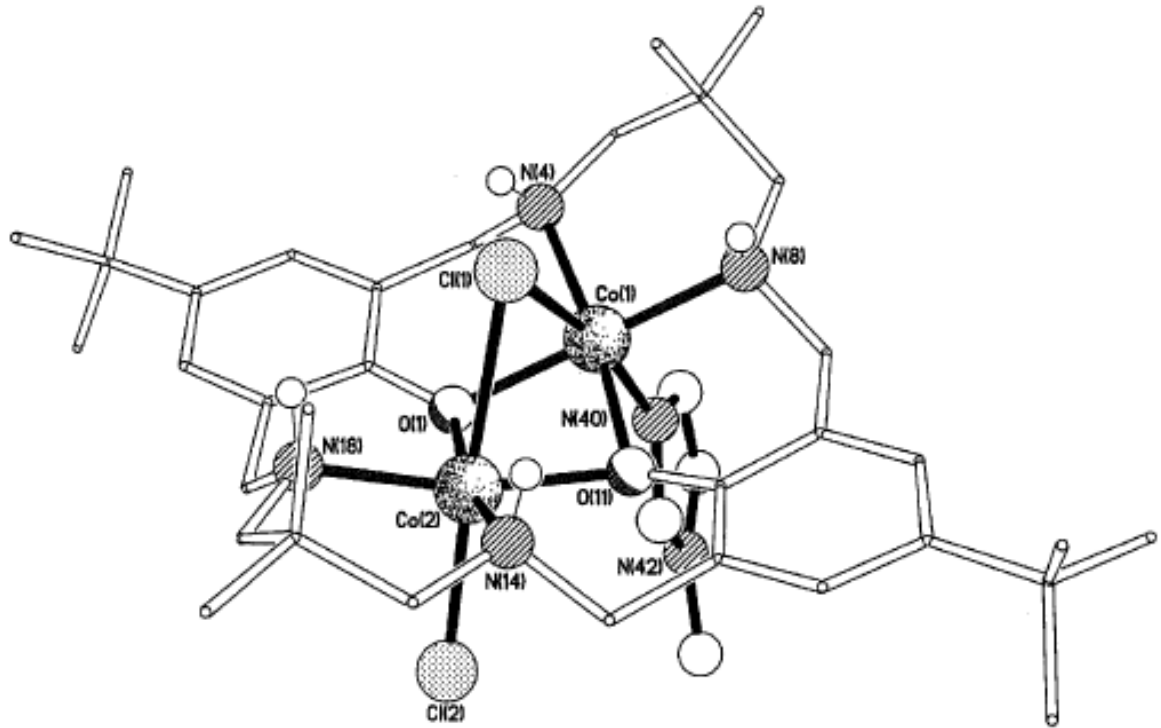


Figura 8

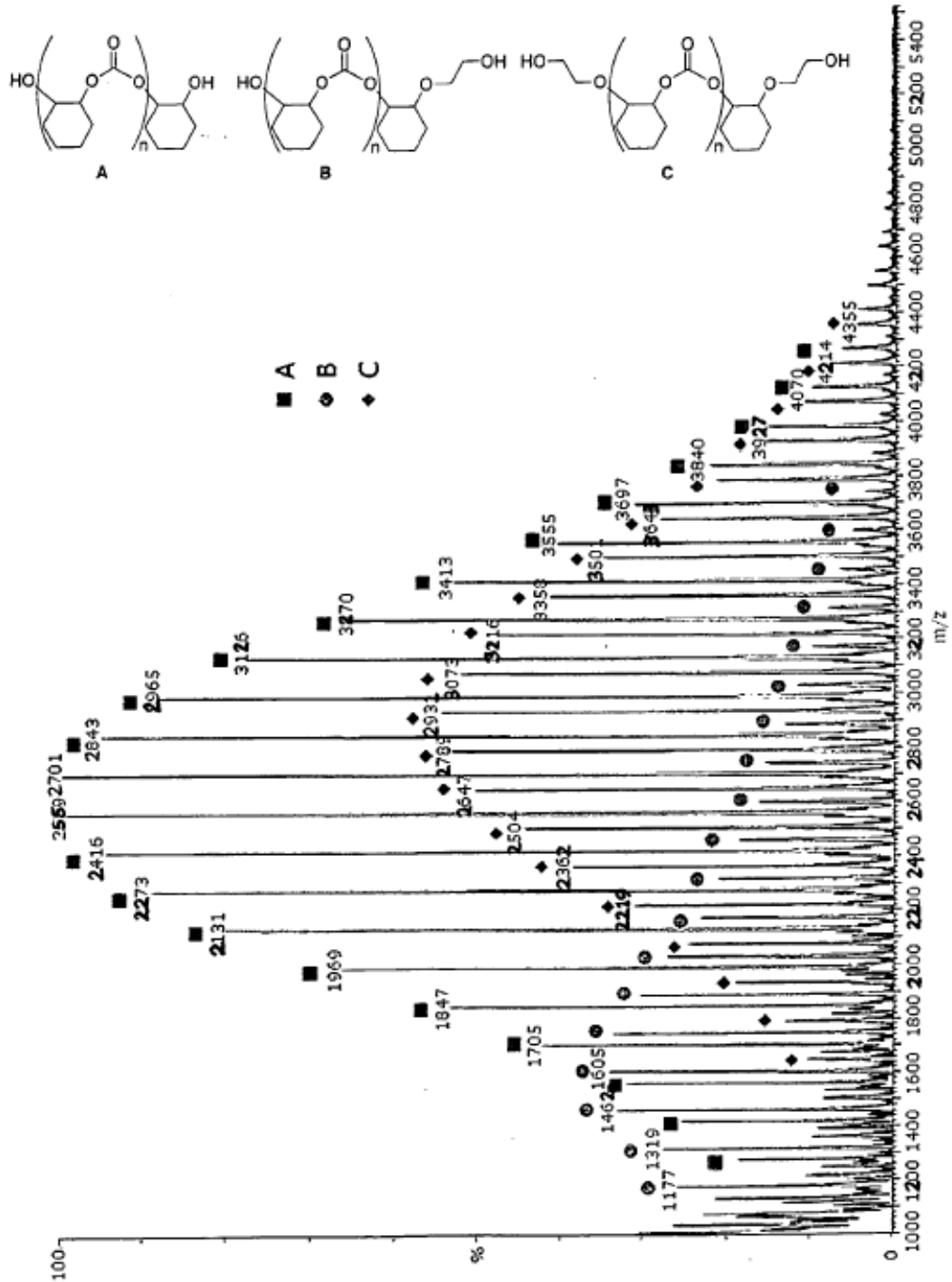


Figura 9

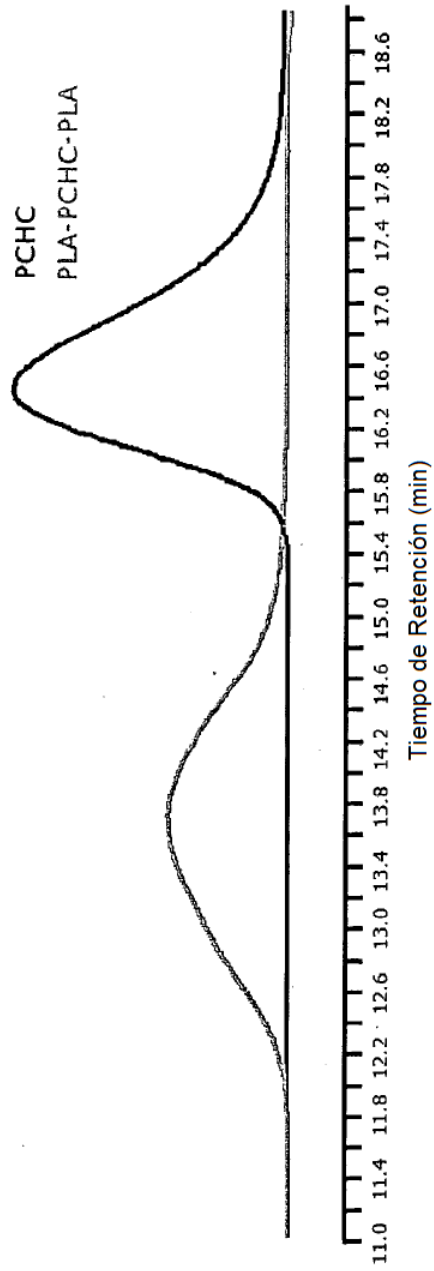


Figura 10

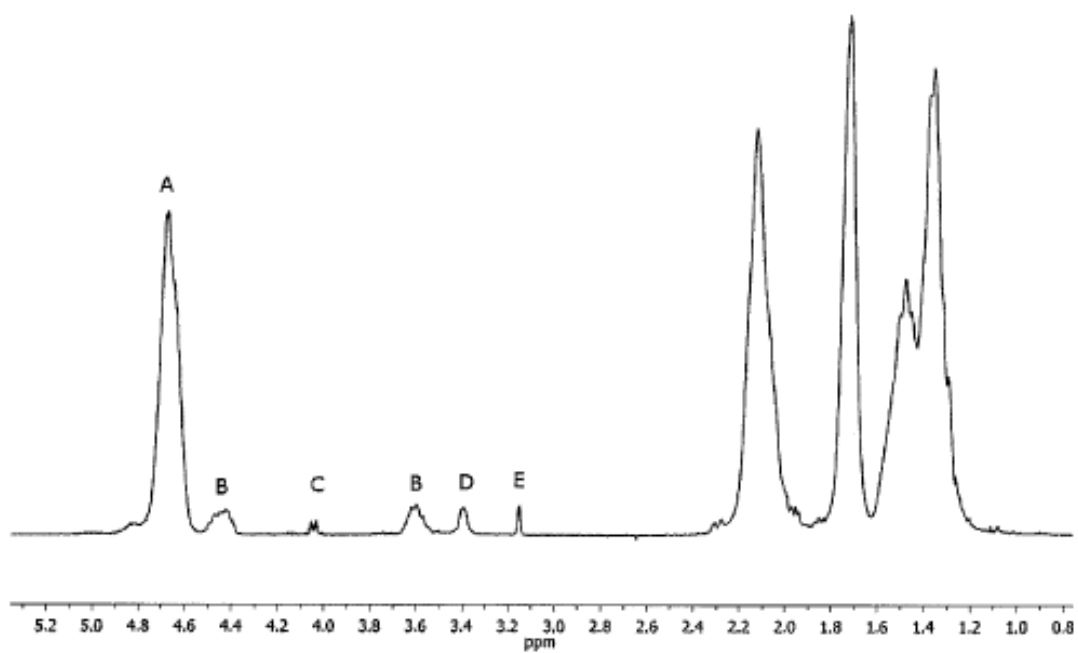


Figura 11

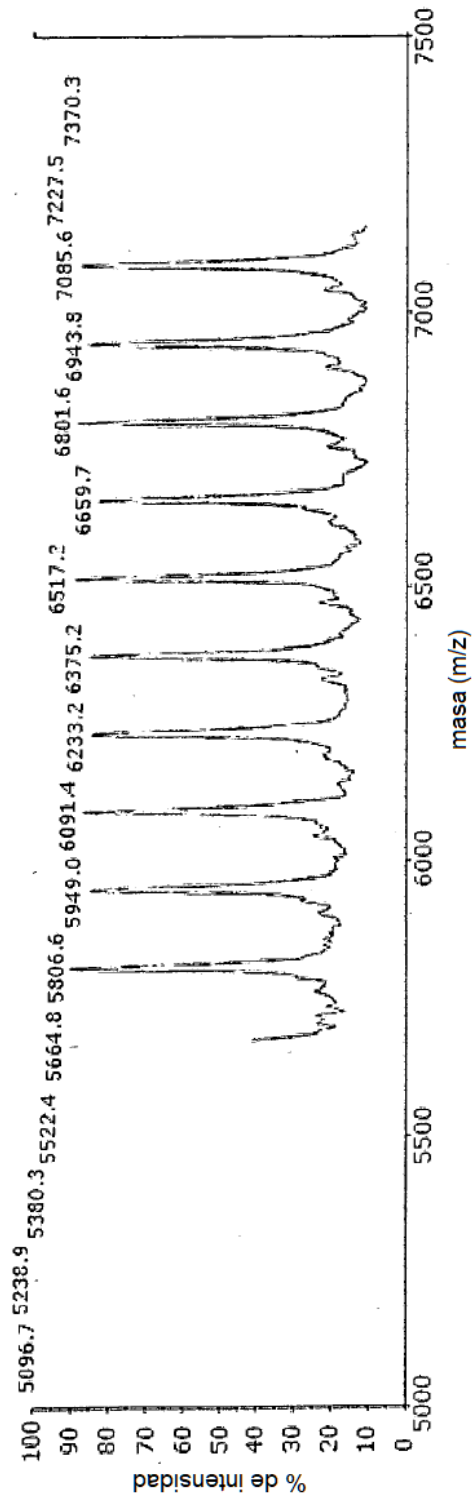


Figura 12

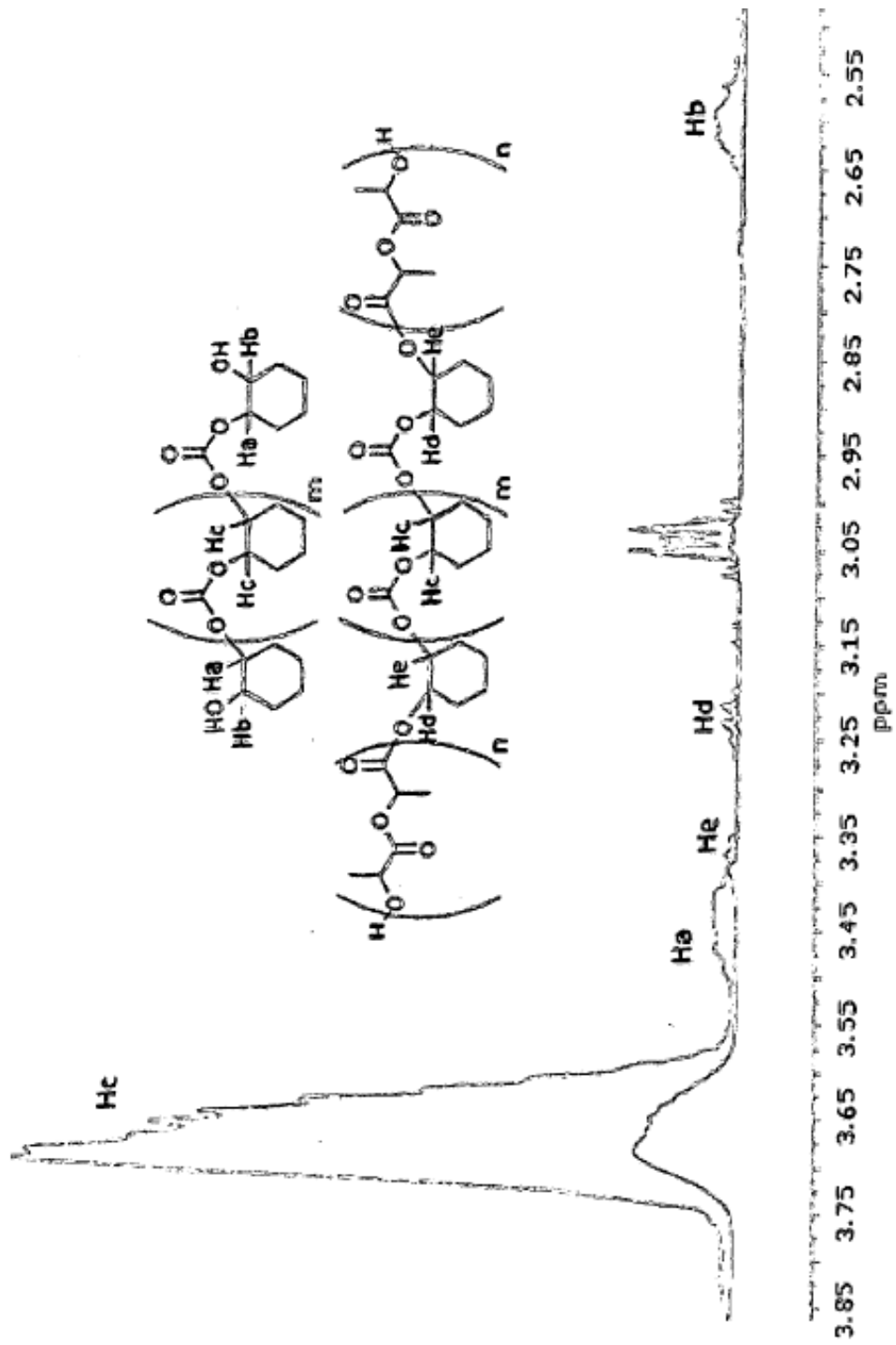


Figura 13

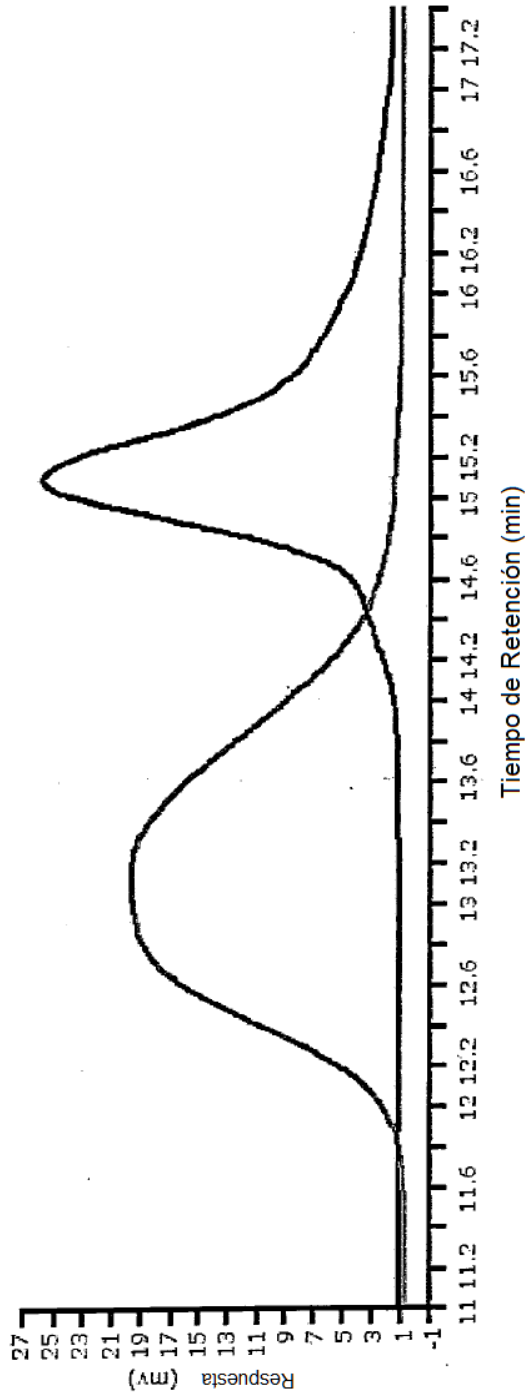


Figura 14

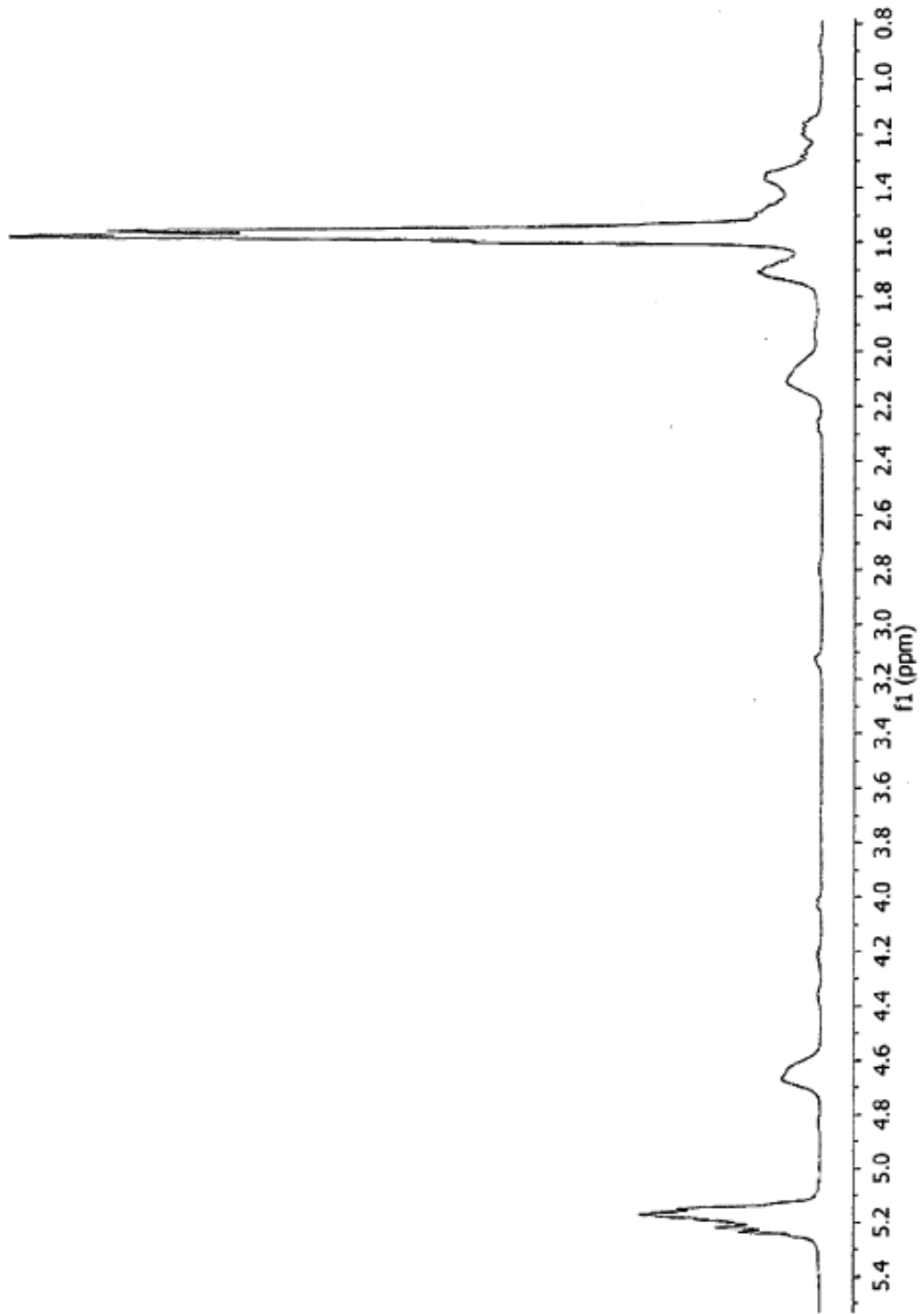


Figura 15

