

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 985 964**

(51) Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
C08G 64/34 (2006.01)
C08G 63/82 (2006.01)
C07D 257/02 (2006.01)
C07D 487/08 (2006.01)
C07D 285/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2015 PCT/GB2015/052115**
(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16012786**
(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015 E 15745549 (4)**
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2024 EP 3180121**

(54) Título: **Catalizadores**

(30) Prioridad:

22.07.2014 GB 201412990
22.07.2014 GB 201412986
22.07.2014 GB 201412992

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2024

(73) Titular/es:

ECONIC TECHNOLOGIES LTD (100.0%)
Block 19s, Alderley Park, Nether Alderley
Macclesfield, Cheshire SK10 4TG, GB

(72) Inventor/es:

KEYWORTH, COLIN;
CHAPMAN, ANDY;
CHARTOIRE, ANTHONY;
HOLLIS, EMMA;
WILLIAMS, CHARLOTTE y
KEMBER, MICHAEL

(74) Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

Observaciones:

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

ES 2 985 964 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

Catalizadores

5 Campo de la invención

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

10

Antecedentes de la invención

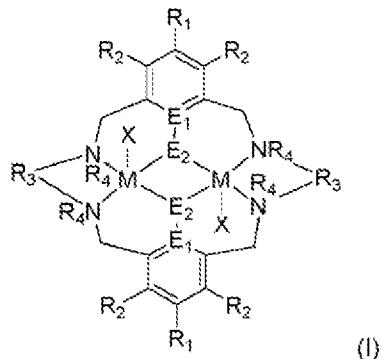
Las preocupaciones ambientales y económicas asociadas con el agotamiento de los recursos petroleros han desencadenado un creciente interés en la conversión química del dióxido de carbono (CO_2), para permitir su uso como una fuente de carbono renovable. El CO_2 es, a pesar de su baja reactividad, una materia prima de carbono muy atractiva, ya que es barata, prácticamente no tóxica, abundantemente disponible en alta pureza y no peligrosa. Por lo tanto, el CO_2 podría ser un sustituto prometedor para sustancias tales como el monóxido de carbono, fosgeno u otras materias primas petroquímicas en muchos procedimientos. Una de las aplicaciones en desarrollo del CO_2 es la copolimerización con epóxidos para producir policarbonatos alifáticos.

20

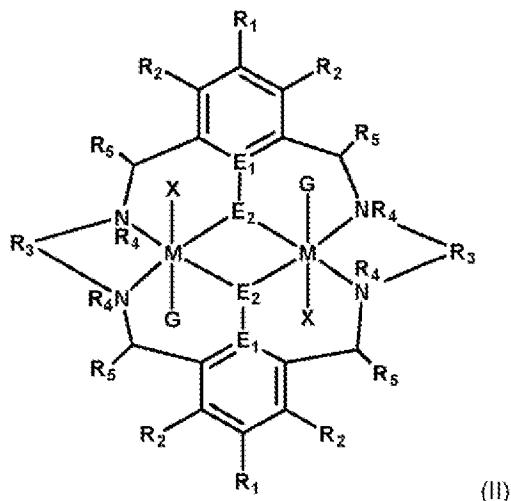
El desarrollo de catalizadores efectivos para hacer que dicho procedimiento sea rentable es objeto de continua investigación.

En la publicación internacional WO2009/130470, se describió la copolimerización de un epóxido con CO_2 usando un catalizador de una clase representada por la fórmula (I):

25



La publicación internacional WO2013/034750, describe la copolimerización de un epóxido con CO_2 en presencia de un agente de transferencia de cadena usando un catalizador de una clase representada por la fórmula (II):



Se ensayaron diversos compuestos según las fórmulas (I) y (II) anteriores para determinar su capacidad para catalizar la reacción entre diferentes epóxidos y dióxido de carbono. Tanto en la publicación internacional WO2009/130470 como WO2013/034750, se especifica que M se selecciona de 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)2

o $\text{Ti(IV)}\text{-}(\text{X})_2$.

Entre los epóxidos empleados en las reacciones de copolimerización de la técnica anterior, el óxido de ciclohexeno (CHO) recibió 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.

5 El óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno también han recibido interés ya que producen polímeros (policarbonatos de alquíleno, tales como PPC) con propiedades elastoméricas que son útiles en muchas aplicaciones, p. ej., películas.

10 La publicación internacional WO2012/037282 describe un catalizador de fórmula:



La publicación internacional WO2012/037282 indica que estos compuestos pueden ser útiles para la copolimerización de un epóxido con CO_2 . La publicación internacional WO2012/037282 establece que M_1 y M_2 pueden ser cualquier átomo de metal. Sin embargo, estos complejos no se ensayaron para determinar cuál, si alguno, poseía la actividad catalítica necesaria.

20 Los autores de la invención ahora han descubierto sorprendentemente que los catalizadores bimetálicos que tienen al menos un centro metálico de níquel son activos como catalizadores de polimerización. En particular, los autores de la invención han descubierto que los catalizadores bimetálicos que tienen al menos un centro metálico de níquel, y preferiblemente que tienen dos centros metálicos de níquel, son mejores en términos de actividad y/o selectividad que los catalizadores previamente descritos en la técnica. En particular, los catalizadores de la invención tienen actividad mejorada en relación con mesoepóxidos disustituidos (p. ej., óxido de ciclohexeno) y epóxidos monosustituidos (p. ej., óxido de propileno) y, además, selectividad mejorada hacia epóxidos monosustituidos.

Compendio de la invención

30 La presente invención se describe en cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un catalizador de fórmula (I): en donde:

35 M_1 y M_2 se seleccionan independientemente de Zn(II) , Cr(II) , Co(II) , Cu(II) , Mn(II) , Mg(II) , Ni(II) , Fe(II) , Ti(II) , V(II) , $\text{Cr(III)}\text{-}X$, $\text{Co(III)}\text{-}X$, $\text{Mn(III)}\text{-}X$, $\text{Ni(III)}\text{-}X$, $\text{Fe(III)}\text{-}X$, Ca(II) , Ge(II) , $\text{Al(III)}\text{-}X$, $\text{Ti(III)}\text{-}X$, $\text{V(III)}\text{-}X$, $\text{Ge(IV)}\text{-}(\text{X})_2$ o $\text{Ti(IV)}\text{-}(\text{X})_2$;

en donde al menos uno de M_1 o M_2 se selecciona de Ni(II) y $\text{Ni(III)}\text{-}X$;

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

45 R_3 se selecciona independientemente de alquíleno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileno opcionalmente sustituido,

en donde el alquíleno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno y heteroalquinileno, pueden estar opcionalmente interrumpidos con arilo, heteroarilo, grupo alicíclico o heteroalicíclico; R_5 se selecciona independientemente de H, o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

E1 es C, E2 es O;

55 E3, E4, E5 y E6 se seleccionan de N, NR4, O y S, en donde cuando E3, E4, E5 o E6 son N, _____ es _____, y en donde cuando E3, E4, E5 o E6 son NR4, O o S, es _____; R4 se selecciona independientemente de H, o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

60 X se selecciona independientemente de OC(O)Rx , OSO_2Rx , OSORx , OSO(Rx)_2 , S(O)Rx , ORx , fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, nitro, amido o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico,

heteroalicíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

R_x es independientemente hidrógeno, o grupo alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; y

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

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

Definiciones

15 Para el propósito de la presente invención, un grupo alifático es un resto hidrocarbonado 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 aromático. El término "insaturado" significa un resto que tiene uno o más enlaces dobles y/o triples. Por lo tanto, el término "alifático" pretende abarcar grupos alquilo,

20 alquenilo o alquinilo, y combinaciones de los mismos. Un grupo alifático es preferiblemente un grupo alifático C₁₋₂₀, es decir, un grupo alifático con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono. Preferiblemente, un grupo alifático es un grupo alifático C₁₋₁₅, más preferiblemente un grupo alifático C₁₋₁₂, más preferiblemente un grupo alifático C₁₋₁₀, incluso más preferiblemente un grupo alifático C₁₋₈, tal como un grupo alifático C₁₋₆.

25 30 35 Un grupo alquilo es preferiblemente un "grupo alquilo C₁₋₂₀", es decir, un grupo alquilo que es una cadena lineal 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 alquilo C₁₋₁₅, preferiblemente un alquilo C₁₋₁₂, más preferiblemente un alquilo C₁₋₁₀, incluso más preferiblemente un alquilo C₁₋₈, incluso más preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₆. Específicamente, los ejemplos de "grupo alquilo C₁₋₂₀" incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-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, n-heptadecilo, grupo octadecilo, grupo n-nonaadecilo, grupo n-eicosilo, grupo 1,1-dimetilpropilo, grupo 1,2-dimetilpropilo, grupo 2,2-dimetilpropilo, grupo 1-etylpropilo, grupo n-hexilo, grupo 1-etyl-2-metilpropilo, grupo 1,1,2-trimetilpropilo, grupo 1-etylbutilo, 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-etylbutilo, grupo 2-metilpentilo, grupo 3-metilpentilo y similares.

40 Los grupos alquenilo y alquinilo son preferiblemente grupos "alquenilo C₂₋₂₀" y "alquinilo C₂₋₂₀", más preferiblemente "alquenilo C₂₋₁₅" y "alquinilo C₂₋₁₅", incluso más preferiblemente "alquenilo C₂₋₁₂" y "alquinilo C₂₋₁₂", incluso más preferiblemente "alquenilo C₂₋₁₀" y "alquinilo C₂₋₁₀", incluso más preferiblemente "alquenilo C₂₋₈" y "alquinilo C₂₋₈", lo más preferiblemente "alquenilo C₂₋₆" y "alquinilo C₂₋₆", respectivamente.

45 50 Un grupo heteroalifático (incluyendo heteroalquilo, heteroalquenilo y heteroalquinilo) 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, incluso más preferiblemente de 2 a 7 átomos, en donde al menos un átomo es un átomo de carbono. Los heteroátomos particularmente preferidos se seleccionan de O, S, N, P y Si. Cuando los grupos heteroalifáticos tienen dos o más heteroátomos, los heteroátomos pueden ser iguales o diferentes.

55 60 Un grupo alicíclico es un sistema de anillo monocíclico o policíclico alifático cíclico saturado o parcialmente insaturado (que incluye condensado, con puente y espriro-condensado) 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, 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, incluso más preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono. El término "alicíclico" abarca grupos cicloalquilo, cicloalquenilo y cicloalquinilo. Se apreciará que el grupo alicíclico puede comprender un anillo alicíclico que lleva uno o más sustituyentes alquilo ligantes o no ligantes, tales como -CH₂-ciclohexilo. Específicamente, los ejemplos de grupo cicloalquilo C₃₋₂₀ incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, adamantilo y ciclooctilo.

65 Un grupo heteroalicíclico 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 de O, S, N, P y Si. Los grupos heteroalicíclicos contienen preferiblemente de uno a cuatro heteroátomos, que pueden ser iguales o diferentes. Los grupos heteroalicíclicos contienen preferiblemente de 5 a 20 átomos, más preferiblemente

5 a 14 átomos, incluso más preferiblemente de 5 a 12 átomos.

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 C₆₋₁₂" y es un grupo arilo constituido por 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12

5 átomos de carbono e incluye grupos de anillos condensados tales como un grupo de anillo monocíclico, o un grupo de anillo bicíclico y similares. Específicamente, los ejemplos de "grupo arilo C₆₋₁₀" incluyen grupo fenilo, grupo bifenilo, grupo indenilo, grupo naftilo o grupo azulenilo y similares. Debe indicarse que anillos condensados tales como el indano y tetrahidronaftaleno también están incluidos en el grupo arilo.

10 Un grupo heteroarilo es un grupo arilo que tiene, además de átomos de carbono, de uno a cuatro heteroátomos en el 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, metilimidazol y dimetilaminopiridina.

15 Los ejemplos de grupos alicíclicos, heteroalicíclicos, arilo y heteroarilo incluyen, pero no se limitan a, ciclohexilo, fenilo, acridina, bencimidazol, benzofurano, benzotifeno, benzoxazol, benzotiazol, carbazol, cinolina, dioxina, dioxano, dioxolano, ditiano, ditiazina, ditiazol, ditiolano, furano, imidazol, imidazolina, imidazolidina, indol, indolina, indolizina, indazol, isoindol, isoquinolina, isoxazol, isotiazol, morfolina, naftiridina, oxazol, oxadiazol, oxatiazol, oxatiazolidina, oxazina, oxadiazina, fenazina, fenotiazina, fenoxyazina, ftalazina,

20 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, triazol, tiazina, tiazol, tiomorfolina, tianaftaleno, tiopirano, triazina, triazol y tritano.

25 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.

30 Un grupo haloalquilo es preferiblemente un "grupo haloalquilo C₁₋₂₀", más preferiblemente "un grupo haloalquilo C₁₋₁₅", más preferiblemente "un grupo haloalquilo C₁₋₁₂", más preferiblemente "un grupo haloalquilo C₁₋₁₀", incluso más preferiblemente "un grupo haloalquilo C₁₋₈", incluso más preferiblemente "un grupo haloalquilo C₁₋₆" y es un grupo alquilo C₁₋₂₀, un alquilo C₁₋₁₅, un alquilo C₁₋₁₂, un alquilo C₁₋₁₀, un alquilo C₁₋₈, o un alquilo C₁₋₆, 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 C₁₋₂₀" incluyen grupo fluorometilo, grupo difluorometilo, grupo trifluorometilo, grupo fluoroetilo, grupo difluoroetilo, grupo trifluoroetilo, grupo clorometilo, grupo bromometilo, grupo yodometilo y similares.

40 Un grupo alcoxi es preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₂₀", más preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₁₅", más preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₁₂", más preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₁₀", incluso más preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₈", incluso más preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₆" y es un grupo oxi que está unido al grupo alquilo C₁₋₂₀, alquilo C₁₋₁₅, alquilo C₁₋₁₂, alquilo C₁₋₁₀, alquilo C₁₋₈ o alquilo C₁₋₆ definido previamente, respectivamente. Específicamente, los ejemplos de "grupo alcoxi C₁₋₂₀" incluyen grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo isobutoxi, grupo sec-butoxi, grupo terc-butoxi, grupo n-pentiloxi, grupo isopentiloxi, grupo sec-pentiloxi, grupo n-hexiloxi, grupo isohexiloxi, grupo n-hexiloxi, grupo n-heptiloxi, grupo n-octiloxi, grupo n-noniloxi, grupo n-deciloxi, grupo n-undeciloxi, grupo n-dodeciloxi, grupo n-trideciloxi, grupo n-tetradeciloxi, grupo n-pentadeciloxi, grupo n-hexadeciloxi, grupo n-heptadeciloxi, grupo n-octadeciloxi, grupo n-nonadeciloxi, grupo n-eicosiloxi, grupo 1,1-dimetilpropoxi, grupo 1,2-dimetilpropoxi, grupo 2,2-dimetilpropoxi, grupo 2-metilbutoxi, grupo 1-etil-2-metilpropoxi, grupo 1,1,2-trimetilpropoxi, grupo 1,1-dimetilbutoxi, grupo 1,2-dimetilbutoxi, grupo 2,2-dimetilbutoxi, grupo 2,3-dimetilbutoxi, grupo 1,3-dimetilbutoxi, grupo 2-etilbutoxi, grupo 2-metilpentiloxi, grupo 3-metilpentiloxi y similares.

55 Un grupo ariloxi es preferiblemente un "grupo ariloxi C₅₋₂₀", más preferiblemente un "grupo ariloxi C₆₋₁₂", incluso más preferiblemente un "grupo ariloxi C₆₋₁₀" y es un grupo oxi que está unido al grupo arilo C₅₋₂₀, arilo C₆₋₁₂ o arilo C₆₋₁₀ definido previamente, respectivamente.

60 Un grupo alquiltio es preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₂₀", más preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₁₅", más preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₁₂", más preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₁₀", incluso más preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₈", incluso más preferiblemente un "grupo alquiltio C₁₋₆" y es un grupo tio (-S-) que está unido al grupo alquilo C₁₋₂₀, alquilo C₁₋₁₅, alquilo C₁₋₁₂, alquilo C₁₋₁₀, alquilo C₁₋₈, o alquilo C₁₋₆ definido previamente, respectivamente.

65 Un grupo ariltio es preferiblemente un "grupo ariltio C₅₋₂₀", más preferiblemente un "grupo ariltio C₆₋₁₂", incluso más preferiblemente un "grupo ariltio C₆₋₁₀" y es un grupo tio (-S-) que está unido al grupo arilo C₅₋₂₀, arilo C₆₋₁₂ o arilo C₆₋₁₀ definido previamente, respectivamente.

66 Un grupo alquilarilo es preferiblemente un "grupo arilC₆₋₁₂-alquiloC₁₋₂₀", más preferiblemente un "grupo arilC₆₋

12-alquiloC₁₋₁₆", incluso más preferiblemente un "grupo arilC₆₋₁₂-alquiloC₁₋₆" y es un grupo arilo como se ha definido anteriormente unido en cualquier posición a un grupo alquilo como se ha definido anteriormente. El punto de unión del grupo alquilarilo a una molécula puede ser a través de la parte alquilo y, por lo tanto, preferiblemente, el grupo alquilarilo es -CH₂-Ph o -CH₂CH₂-Ph. Un grupo alquilarilo también puede denominarse "aralquilo".

5 Un grupo sililo es preferiblemente un grupo -Si(R_s)₃, en donde cada R_s puede ser independientemente un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, cada R_s es independientemente un grupo alifático, alicílico o arilo no sustituido. Preferiblemente, cada R_s es un grupo alquilo seleccionado de metilo, etilo o propilo.

10 Un grupo silihéter es preferiblemente un grupo OSi(R₆)₃ en donde cada R₆ puede ser independientemente un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, cada R₆ puede ser independientemente un grupo alifático, alicílico o arilo no sustituido. Preferiblemente, cada R₆ es un fenilo opcionalmente sustituido o grupo alquilo opcionalmente sustituido seleccionado de metilo, etilo, propilo o butilo (tal como n-butilo o terc-butilo (tBu)). Los grupos silihéter de ejemplo incluyen OSi(Me)₃, OSi(Et)₃, OSi(Ph)₃, OSi(Me)₂(tBu), OSi(tBu)₃ y OSi(Ph)₂(tBu).

15 Un grupo nitrilo (también denominado grupo ciano) es un grupo CN.

20 Un grupo imina es un grupo -CRNR, preferiblemente un grupo -CHNR₇ en donde R₇ es un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, R₇ es grupo alifático, alicílico o arilo no sustituido. Preferiblemente, cada R₇ es un grupo alquilo seleccionado de metilo, etilo o propilo.

25 Un grupo acetiluro contiene un triple enlace -C≡C-R₉, preferiblemente en donde R₉ puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. Para los fines de la invención, cuando R₉ es alquilo, el triple enlace puede estar presente en cualquier posición a lo largo de la cadena de alquilo. En ciertas realizaciones, R₉ es grupo alifático, alicílico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₉ es metilo, etilo, propilo o fenilo.

30 Un grupo amino es preferiblemente -NH₂, -NHR₁₀ o -N(R₁₀)₂ en donde R₁₀ puede ser un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, un grupo sililo, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. Se apreciará que cuando el grupo amino es N(R₁₀)₂, cada grupo R₁₀ puede ser igual o diferente. En ciertas 35 realizaciones, cada R₁₀ es independientemente un grupo alifático, alicílico, sililo o arilo no sustituido. Preferiblemente R₁₀ es metilo, etilo, propilo, SiMe₃ o fenilo.

40 Un grupo amido es preferiblemente -NR₁₁C(O)- o -C(O)-NR₁₁- en donde R₁₁ puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, R₁₁ es grupo alifático, alicílico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₁₁ es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo. El grupo amido puede estar terminado con hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo.

45 Un grupo éster es preferiblemente -OC(O)R₁₂- o -C(O)OR₁₂- en donde R₁₂ puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, R₁₂ es alifático, alicílico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₁₂ es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo. El grupo éster puede estar terminado con hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo.

50 Un sulfóxido es preferiblemente -S(O)R₁₃ y un grupo sulfonylo es preferiblemente -S(O)₂R₁₃ en donde R₁₃ puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, R₁₃ es alifático, alicílico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₁₃ es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

55 Un grupo carboxilato es preferiblemente -OC(O)R₁₄, en donde R₁₄ puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, R₁₄ es alifático, alicílico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₁₄ es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo (por ejemplo, n-butilo, isobutilo o terc-butilo), fenilo, pentafluorofenilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, trifluorometilo o adamantilo.

60 Una acetamida es preferiblemente MeC(O)N(R₁₅)₂ en donde R₁₅ puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, R₁₅ es alifático, alicílico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₁₅ es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

Un grupo fosfinato es preferiblemente un grupo $-OP(O)(R_{16})_2$ o $-P(O)(OR_{16})$ en donde cada R_{16} se selecciona independientemente de hidrógeno, o un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{16} es grupo alifático, alicíclico o arilo, que está opcionalmente sustituido con grupo alifático, alicíclico, arilo o alcoxi C₁₋₆. Preferiblemente, R_{16} es arilo opcionalmente sustituido o alquilo C₁₋₂₀, más preferiblemente fenilo opcionalmente sustituido con alcoxi C₁₋₆ (preferiblemente metoxi) o alquilo C₁₋₂₀ no sustituido (tal como hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, estearilo).

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

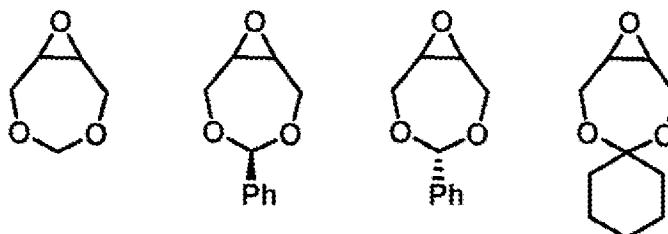
10 Un grupo carbonato es preferiblemente $OC(O)OR_{18}$, en donde R_{18} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo como se ha definido anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{18} es grupo alifático, alicíclico o arilo opcionalmente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

15 20 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 grupo amino, un grupo R adicional puede estar presente para dar RNH_{10-} , en donde R es hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente. Preferiblemente, R es hidrógeno o grupo alifático, alicíclico o arilo.

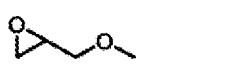
25 30 35 Cualquiera de los grupos alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, haloalquilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alquilarilo, sililo, siliéter, éster, sulfóxido, sulfonilo, carboxilato, carbonato, imina, acetiluro, amino, fosfinato, sulfonato o amido, siempre que se mencione en las definiciones anteriores, puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxi, nitro, carboxilato, carbonato, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, heteroariloxi, alquilarilo, amino, amido, imina, nitrilo, sililo, siliéter, éster, sulfóxido, sulfonilo, acetiluro, fosfinato, sulfonato o grupos alifáticos, heteroalifáticos, alicíclicos, heteroalicíclicos, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos (por ejemplo, opcionalmente sustituidos con halógeno, hidroxi, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, amino, imina, nitrilo, sililo, sulfóxido, sulfonilo, fosfinato, sulfonato o acetiluro).

40 Se apreciará que, aunque en la fórmula (I), los grupos X y G se ilustran como asociados con un único centro metálico M₁ o M₂, uno o más grupos X y G pueden formar un puente entre los centros metálicos M₁ y M₂.

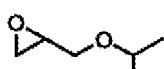
45 50 Para los fines de la presente invención, el sustrato epóxido no está limitado. El término epóxido por lo tanto se refiere a cualquier compuesto que comprende un resto epóxido. Los ejemplos de epóxidos que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxidos de ciclohexeno sustituidos (tales como óxido de limoneno, C₁₀H₁₆O o 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, C₁₁H₂₂O), óxidos de alquileno (tales como óxido de etileno y óxidos de etileno sustituidos), oxiranos sustituidos o no sustituidos (tales como oxirano, epiclorhidrina, 2-(2-metoxietoxi)metil oxirano (MEMO), 2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)metil oxirano (ME2MO), 2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)metil oxirano (ME3MO), 1,2-epoxibutano, éteres de glicidilo), óxido de vinil-ciclohexeno, 3-fenil-1,2-epoxipropano, 1,2- y 2,3-epoxibutano, óxido de isobutileno, óxido de ciclopenteno, 2,3-epoxi-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, óxido de indeno y 3,5-dioxaepóxidos funcionalizados. Los ejemplos de 3,5-dioxaepóxidos funcionalizados incluyen:



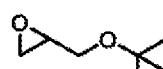
55 El resto epóxido puede ser un éter de glicidilo, éster de glicidilo o carbonato de glicidilo. Los ejemplos de éteres de glicidilo, ésteres de glicidilo y carbonatos de glicidilo incluyen:



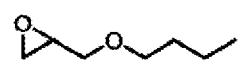
glicidil metil éter



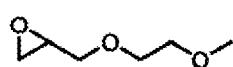
isopropil glicidil éter



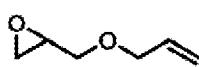
terc-butil glicidil éter



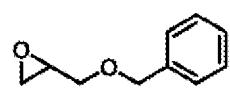
n-butil glicidil éter



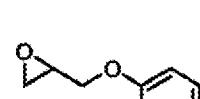
metoxietil glicidil éter



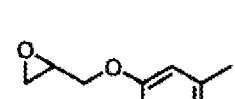
alil glicidil éter



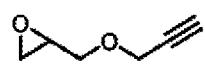
fenil glicidil éter



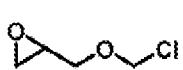
bencil glicidil éter



m-tolil glicidil éter



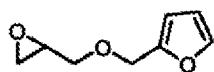
glicidil propargil éter



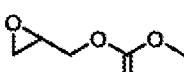
beta-cloroetil glicidil éter



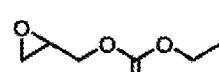
tetrahidrifurfuril glicidil éter



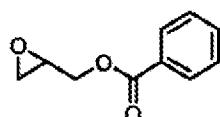
furfuril glicidil éter



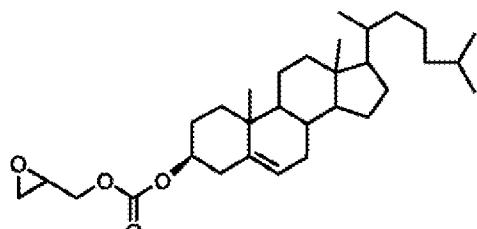
carbonato de metilo y glicidilo



carbonato de etilo y glicidilo



benzoato de glicidilo



carbonato de colesterol y glicidilo

5

10

15

20

25

30

El sustrato epóxido puede contener más de un resto epóxido, es decir, puede ser un bis-epóxido, un tris-epóxido o un resto que contiene múltiples epóxidos. Los ejemplos de compuestos que incluyen más de un resto epóxido incluyen bisfenol A diglicidil éter y 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmétilo. Se entenderá que las reacciones llevadas a cabo en presencia de uno o más compuestos que tienen más de un resto epóxido pueden conducir a la reticulación en el polímero resultante.

El experto en la técnica apreciará que el epóxido puede obtenerse a partir de recursos "verdes" o renovables. El epóxido puede obtenerse a partir de un compuesto (poli)insaturado, tal como aquellos que se derivan de un ácido graso y/o terpeno, obtenidos utilizando químicas de oxidación convencionales.

El resto epóxido puede contener restos -OH, o restos -OH protegidos. Los restos -OH pueden estar protegidos mediante cualquier grupo protector adecuado. Los grupos protectores adecuados incluyen grupos metilo u otros grupos alquilo, bencilo, alilo, terc-butilo, tetrahidropiranilo (THP), metoximetilo (MOM), acetilo (C(O)alquilo), benzolilo (C(O)Ph), dimetoxitritilo (DMT), metoxietoximetilo (MEM), p-metoxibencilo (PMB), tritilo, sililo (tal como trimetilsililo (TMS), t-butildimetsililo (TBDMS), t-butildifenilsililo (TBDPS), tri-isopropilsiloximetilo (TOM) y triisopropilsililo (TIPS)), (4-metoxifenil)difenilmetilo (MMT), tetrahidrofurano (THF) y tetrahidropiranilo (THP).

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

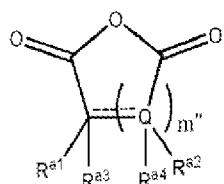
Se entenderá que el término "un epóxido" pretende abarcar uno o más epóxidos. En otras palabras, el término "un epóxido" se refiere a un único epóxido, o una mezcla de dos o más epóxidos diferentes. Por ejemplo, el

sustrato epóxido puede ser una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, una mezcla de óxido de ciclohexeno y óxido de propileno, una mezcla de óxido de etileno y óxido de ciclohexeno, o una mezcla de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de ciclohexeno.

- 5 El experto en la técnica también entenderá que se pueden usar oxetanos sustituidos y no sustituidos en lugar de, y además de, los epóxidos del segundo aspecto de la invención. Los oxetanos adecuados incluyen oxetanos no sustituidos o sustituidos (preferiblemente sustituidos en la posición 3 con halógeno, alquilo (no sustituido o sustituido con -OH o halógeno), amino, hidroxilo, arilo (p. ej., fenilo), alquilarilo (p. ej., bencilo)). Los oxetanos de ejemplo incluyen oxetano, 3-etil-3-oxetanometanol, oxetano-3-metanol, 3-metil-3-oxetanometanol, 10 3-metiloxetano, 3-etiloxetano, etc.

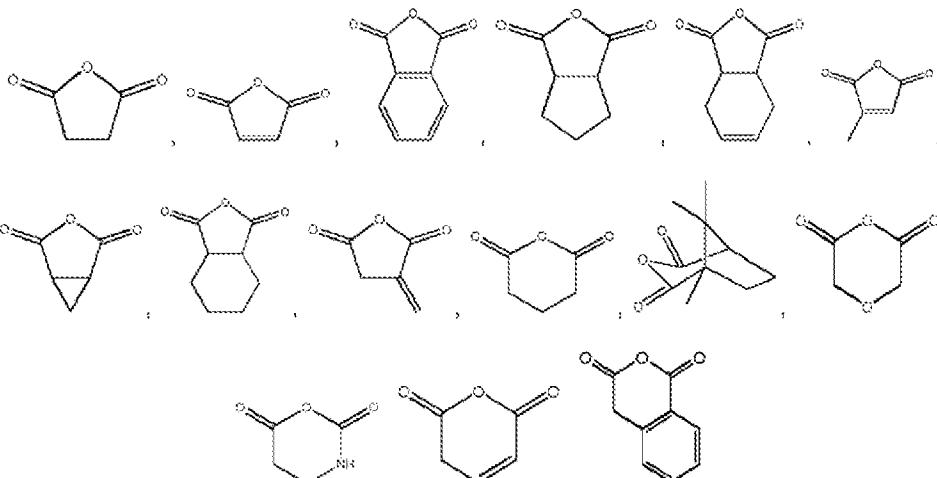
El término anhídrido se refiere a cualquier compuesto que comprende un resto anhídrido en un sistema de anillo (es decir, un anhídrido cíclico). Preferiblemente, los anhídridos que son útiles en la presente invención tienen la siguiente fórmula:

15



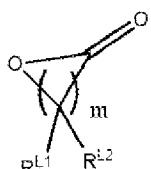
- En donde m'' es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 (preferiblemente 1 o 2), cada R^{a1}, R^{a2}, R^{a3} y R^{a4} se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitró, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituido; o dos o más de R^{a1}, R^{a2}, R^{a3} y R^{a4} pueden considerarse juntos para formar un sistema de anillo saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3 a 12 miembros, 20 opcionalmente sustituido, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, o pueden considerarse juntos para formar un doble enlace. Cada Q es independientemente C, O, N o S, preferiblemente C, en donde R^{a3} y 25 R^{a4} están presentes o ausentes, y ----- puede ser = or —, según la valencia de Q. Se apreciará que cuando Q es C, y ----- es =, R^{a3} y R^{a4} (o dos R^{a4} en átomos de carbono adyacentes) están ausentes. El experto en la técnica apreciará que los anhídridos pueden obtenerse a partir de recursos "verdes" o renovables. Los anhídridos preferibles se exponen a continuación.

30



35

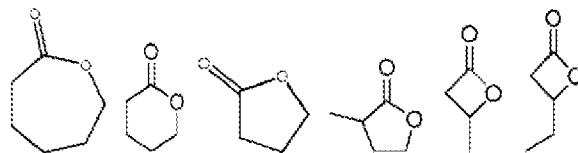
El término lactona se refiere a cualquier compuesto cíclico que comprende un resto -C(O)O- en el anillo. Preferiblemente, las lactonas que son útiles en la presente invención tienen la siguiente fórmula:



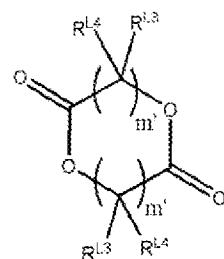
40

En donde m es de 1 a 20 (p. ej., 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20), preferiblemente 2, 4 o 5; y R^{L1} y R^{L2} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitró, alcoxi, ariloxi,

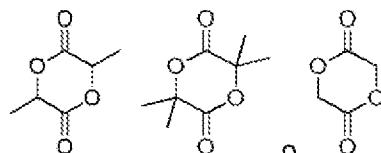
- heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituido. Dos o más de R^{L1} y R^{L2} pueden considerarse juntos para formar un sistema de anillo de 3 a 12 miembros, opcionalmente sustituido, saturado, parcialmente saturado o insaturado, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos. Cuando m es 2 o más, los R^{L1} y R^{L2} en cada átomo de carbono pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, R^{L1} y R^{L2} se seleccionan de hidrógeno o alquilo. Preferiblemente, la lactona tiene la siguiente estructura:



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



- 15 En donde m' es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, (preferiblemente 1 o 2, más preferiblemente, 1) y R^{L3} y R^{L4} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituido. Dos o más de R^{L3} y R^{L4} pueden considerarse juntos para formar un sistema de anillo de 3 a 12 miembros, opcionalmente sustituido, saturado, parcialmente saturado o insaturado, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos. Cuando m' es 2 o más, R^{L3} y R^{L4} en cada átomo de carbono pueden ser iguales o diferentes o uno o más R^{L3} y R^{L4} en átomos de carbono adyacentes pueden estar ausentes, formando de esta manera un enlace doble o triple. Se apreciará que aunque el compuesto tiene dos restos representados por $(-CR^{L3}R^{L4})_{m'}$, ambos restos serán idénticos. Preferiblemente, m' es 1, R^{L4} es H y R^{L3} es H, hidroxilo o un alquilo C₁₋₆, preferiblemente metilo. La estereoquímica del resto representado por $(-CR^{L3}R^{L4})_{m'}$ puede ser la misma (por ejemplo, RR-lactida o SS-lactida), o diferente (por ejemplo, meso-lactida). La lactida puede ser una mezcla racémica, o puede ser un isómero ópticamente puro. Preferiblemente, la lactida tiene la siguiente fórmula:



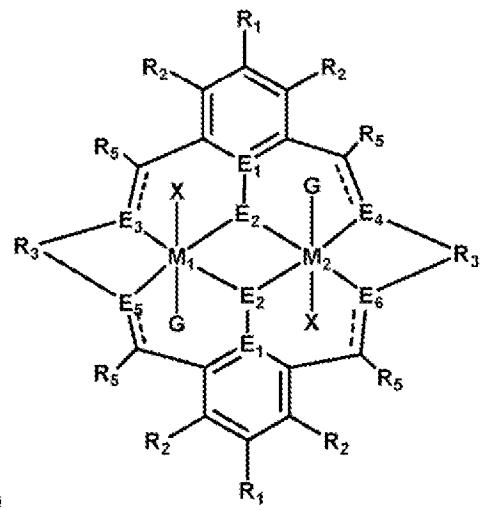
- 30 La expresión "lactona y/o lactida" utilizado en la presente memoria abarca una lactona, una lactida y una combinación de una lactona y una lactida. Preferiblemente, la expresión "lactona y/o lactida" significa una lactona o una lactida.

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

Descripción detallada

- 40 La presente invención se define en y por las reivindicaciones adjuntas.

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



en donde:

- 5 M₁ y M₂ se seleccionan independientemente de Zn(II), Cr(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Fe(II), Ti(II), V(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Ni(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)₂ o Ti(IV)-(X)₂;

en donde al menos uno de M₁ o M₂ se selecciona de Ni(II) y Ni(III)-X;

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

- 15 R₃ se selecciona independientemente de alquieno, alquenileno, alquinileno, heteroalquieno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquieno opcionalmente sustituido, en donde el alquieno, alquenileno, alquinileno, heteroalquieno, heteroalquenileno y

- 20 hetroalquinileno, pueden estar opcionalmente interrumpidos con arilo, heteroarilo, grupo alicíclico o heteroalicíclico;

R₅ se selecciona independientemente de H, o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

- 25 E1 es C, E2 es O,

E3, E4, E5 y E6 se seleccionan de N, NR₄, O y S, en donde cuando E3, E4, E5 o E6 son N, _____ es _____

- 30 , y en donde cuando E3, E4, E5 o E6 son NR₄, O o S, _____ es _____; R₄ se selecciona independientemente de H, o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

X se selecciona independientemente de OC(O)Rx, OSO₂R_x, OSOR_x, OSO(R_x)₂, S(O)Rx, OR_x, fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, amido o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido;

R_x es independientemente hidrógeno, o grupo alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; y

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

- Cada uno de los casos de los grupos R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de hidrógeno, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonylo, sulfinato, sililo, silil éter y un alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi o alquiltio opcionalmente sustituido. Preferiblemente, R₂ es igual. Preferiblemente, cada caso de R₂ es igual, y es hidrógeno.

Incluso más preferiblemente, R₂ es hidrógeno y R₁ se selecciona independientemente de hidrógeno, haluro,

amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo, sulfinato, sililo, sili éter y alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio opcionalmente sustituido, tal como hidrógeno, alquilo C₁₋₆ (p. ej. haloalquilo), alcoxi, arilo, haluro, nitro, sulfonilo, sililo y alquiltio, por ejemplo, ^tBu, iPr, Me, OMe, H, nitro, SO₂Me, SiEt₃, halógeno o fenilo.

- 5 Cada caso de R₁ puede ser igual o diferente, y R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, cada caso de R₁ es igual. Preferiblemente, cada caso de R₂ es igual. Preferiblemente, cada caso de R₁ es igual, y cada caso de R₂ es igual, y R₁ es diferente de R₂.

Preferiblemente, ambos casos de R₁ son iguales, y se seleccionan de hidrógeno, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo, sulfinato, sililo, sili éter y un alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi o alquiltio opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, ambos casos de R₁ son iguales y se seleccionan de haluro, sulfóxido, sililo y un alquilo, heteroarilo o alcoxi opcionalmente sustituido. Aún más preferiblemente, ambos casos de R₁ son iguales y se seleccionan de tbutilo, metoxi, trialquilsilico tal como trietilsilico, bromuro, metanosulfonilo o piperidinilo. Aún más preferiblemente, ambos casos de R₁ son iguales y se seleccionan de t-butilo o trialquilsilico. Lo más preferiblemente, ambos casos de R₁ son iguales y son tbutilo.

20 Se apreciará que el grupo R₃ puede ser un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, heteroalquenilo o heteroalquinilo disustituido que puede estar opcionalmente interrumpido con un grupo arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico, 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). Por lo tanto, cuando R₃ es un grupo alquieno, tal como dimetilpropilenilo, el grupo R₃ tiene la estructura -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂. Las definiciones de los grupos alquilo, arilo, cicloalquilo, etc. expuestas anteriormente, por lo tanto, también se refieren, respectivamente, a los grupos alquieno, arileno, cicloalquileno divalentes, etc. expuestos para R₃, y pueden estar opcionalmente sustituidos. Opciones de ejemplo para R₃ incluyen etilenilo, 2,2-fluoropropilenilo, 2,2-dimetilpropilenilo, propilenilo, butilenilo, fenilenilo, ciclohexilenilo o bifenilenilo. Cuando R₃ es ciclohexilenilo, 25 puede ser la forma racémica, RR o SS.

30 R₃ se puede seleccionar independientemente de alquieno sustituido o no sustituido y arileno sustituido o no sustituido, preferiblemente propilenilo sustituido o no sustituido, tal como propilenilo y 2,2-dimetilpropilenilo, y fenilenilo o bifenilenilo sustituido o no sustituido. Preferiblemente, ambos casos de R₃ son iguales. Incluso más preferiblemente, R₃ es un propilenilo sustituido, tal como 2,2-di(alquil)propilenilo, especialmente 2,2-di(metil)propilenilo.

35 R₃ se puede seleccionar independientemente de alquieno, alquenileno, alquinileno, heteroalquieneno, heteroalquenileno o heteroalquinileno, arileno o cicloalquileno sustituido o no sustituido. Preferiblemente, R₃ se selecciona de alquieno, cicloalquileno, alquenileno, heteroalquieneno y arileno sustituidos o no sustituidos. Más preferiblemente, R₃ se selecciona de 2,2-dimetilpropilenilo, -CH₂ CH₂ CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂C(CH₂C₆H₅)₂CH₂-, fenileno, -CH₂ CH₂-, -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂-, -CH₂ CH₂N (CH₃) CH₂ CH₂-, 1,4-ciclohexanodiilo o -CH₂CH₂CH (C₂H₅). Aún más preferiblemente R₃ se selecciona de 2,2-dimetilpropilenilo, -CH₂ CH₂ CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂C(CH₂C₆H₅)₂CH₂-, -CH₂CH₂CH (C₂H₅)-, -CH₂ CH₂ CH₂ CH₂-. Aún más preferiblemente, R₃ se selecciona de 2,2-dimetilpropilenilo, -CH₂C(CH₂C₆H₅)₂CH₂-, CH₂CH(CH₃)CH₂ y -CH₂C(C₂H₅)₂ CH₂-.

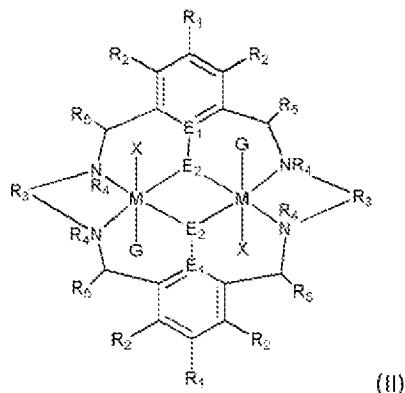
40 Lo más preferiblemente, R₃ es un propilenilo sustituido, tal como 2,2-di(alquil)propilenilo, más preferiblemente 2,2-dimetilpropilenilo.

45 Preferiblemente, cada R₄ se selecciona independientemente de hidrógeno, y un alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, R₄ es hidrógeno. Preferiblemente cada R₄ es igual. Preferiblemente, cada R₄ es igual, y se selecciona de hidrógeno, y un alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Opciones de ejemplo para R₄ incluyen H, Me, Et, Bn, iPr, tBu o Ph. Una opción de ejemplo adicional es -CH₂-(piridina). Incluso más preferiblemente, cada R₄ es hidrógeno.

50 Preferiblemente, cada R₅ se selecciona independientemente de hidrógeno, y grupo alifático o arilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, cada R₅ se selecciona independientemente de hidrógeno, y alquilo o arilo opcionalmente sustituido. Incluso más preferiblemente, cada R₅ es igual, y se selecciona de hidrógeno, y alquilo o arilo opcionalmente sustituido. Los grupos R₅ de ejemplo incluyen hidrógeno, metilo, etilo, fenilo y trifluorometilo, preferiblemente hidrógeno, metilo o trifluorometilo. Incluso más preferiblemente, cada R₅ es hidrógeno.

55 60 Según la invención, ambos casos de E₁ son C y ambos casos de E₂ son O.

65 Preferiblemente, cada caso de E₃, E₄, E₅ y E₆ es NR₄. Incluso más preferiblemente, E₃, E₄, E₅ y E₆ son iguales y son NH. En otras palabras, el catalizador del primer aspecto tiene preferiblemente la siguiente estructura preferida:



- Cada X se selecciona independientemente de OC(O)R^x , OSO_2R^x , OS(O)R^x , $\text{OSO(R}^x)_2$, S(O)R^x , OR^x , fosfinato, haluro, nitro, hidroxilo, carbonato, amino, nitrato, amido o grupo alifático, heteroalifático (por ejemplo, sililo), alicílico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, cada X es independientemente OC(O)R^x , OSO_2R^x , OS(O)R^x , $\text{OSO(R}^x)_2$, S(O)R^x , OR^x , haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, nitro, amido, alquilo (p. ej., alquilo ramificado), heteroalquilo, (por ejemplo, sililo), arilo o heteroarilo. Incluso más preferiblemente, cada X es independientemente OC(O)R^x , OR^x , haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO_2R^x . Sustituyentes opcionales preferidos para cuando X es grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo incluye halógeno, hidroxilo, nitro, ciano, amino o grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido. Cada X puede ser igual o diferente y preferiblemente cada X es igual. También se apreciará que X puede formar un puente entre los dos centros metálicos.

- 15 R^x es independientemente hidrógeno, o grupo alifático, haloalifático, heteroalifático, alicílico, heteroalíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente, R^x es alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo o alquilarilo. Los sustituyentes opcionales preferidos para R^x incluyen halógeno, hidroxilo, ciano, nitro, amino, alcoxi, alquiltio, o grupo alifático, heteroalifático, alicílico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido (p. ej., alquilo, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido).

Las opciones de ejemplo para X incluyen OAc , OC(O)CF_3 , halógeno, $\text{OSO(CH}_3)_2$, Et, Me, OMe, OiPr, OtBu, Cl, Br, I, F, N(iPr)₂ o N(SiMe₃)₂, OPh, OBr, salicilato, dioctil fosfinato, etc.

- 25 Preferiblemente cada X es igual y se selecciona de OC(O)R^x , OR^x , haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO_2R^x , R^x es alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo. Más preferiblemente, cada X es igual y es OC(O)R^x , OR^x , haluro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO_2R^x . Aún más preferiblemente, cada X es igual y es OC(O)R^x . Aún más preferiblemente, cada X es el mismo y se selecciona de OAc , O_2CCF_3 , o $\text{O}_2\text{C(CH}_2)_3\text{Cy}$. Lo más preferiblemente cada X es igual y es OAc .

- 30 Preferiblemente, cada R^x es igual y se selecciona de un alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo o alquilarilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, cada R^x es igual y es un alquilo, alquenilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo o alquilarilo opcionalmente sustituido. Aún más preferiblemente, cada R^x es igual y es un alquilo, alquenilo o heteroalquilo opcionalmente sustituido; o 35 cicloalquilo. Aún más preferiblemente, R^x es un alquilo, heteroalquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituido. Lo más preferiblemente R^x es un alquilo opcionalmente sustituido.

- Como se ha detallado anteriormente, M_1 y M_2 se seleccionan independientemente de cualquiera de: Zn(II), Cr(III)-X, Cr(II), Co(III)-X, Co(II), Cu(II), Mn(III)-X, Mn(II), Mg(II), Ni(II), Ni(III)-X, Fe(II), Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Ti(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(II), V(III)-X, Ge(IV)-(X)2 o Ti(IV)-(X)2, en donde al menos uno de M_1 y M_2 se selecciona de Ni(II) y Ni(III)-X, sin embargo todavía más preferiblemente al menos uno de M_1 y M_2 es Ni(II).

- Preferiblemente, M_1 y M_2 se seleccionan independientemente de Zn(II), Cr(III)-X, Co(II), Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Ni(III)-X, Fe(II), Fe(III) y V(II), incluso más preferiblemente, M_1 y M_2 se seleccionan independientemente de Zn(II), Cr(III)-X, Co(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Ni(III)-X, Fe(II) y Fe(III)-X, e incluso más preferiblemente, M_1 y M_2 se seleccionan independientemente de Zn(II), Mg(II), Ni(II) y Ni(III)-X, en donde al menos uno de M_1 y M_2 se selecciona de Ni(II) y Ni(III)-X, todavía más preferiblemente al menos uno de M_1 y M_2 es Ni(II).

- 50 Lo más preferiblemente, tanto M_1 como M_2 se seleccionan de Ni(II) y Ni(III)-X, todavía más preferiblemente tanto M_1 como M_2 son Ni(II).

Se apreciará que cuando uno de M_1 o M_2 es Cr(III), Co(III), Mn(III), Ni(III), Fe(III), Al(III), Ti(III) o V(III) el catalizador de fórmula (I) contendrá un grupo X adicional coordinado con el centro metálico, en donde X es

como se define anteriormente. También se apreciará que cuando uno de M₁ o M₂ 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 determinadas realizaciones, cuando uno de M₁ o M₂ es Ge(IV)-(X)₂ o Ti(IV)-(X)₂, ambos G pueden estar ausentes.

5

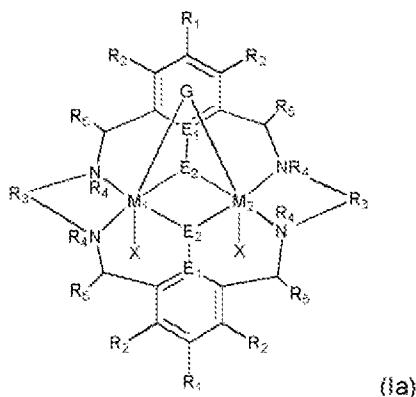
Cuando G no está ausente, es un grupo que es capaz de donar un par de electrones solitario (es decir, una base de Lewis). En determinadas realizaciones, G es una base de Lewis que contiene nitrógeno. Cada G puede ser neutro o estar cargado negativamente. Si G está cargado negativamente, entonces se requerirán uno o más contraíones positivos para equilibrar la carga del complejo. Los contraíones positivos adecuados incluyen iones metálicos del grupo 1 (Na⁺, K⁺, etc.), iones metálicos del grupo 2 (Mg²⁺, Ca²⁺, etc.), iones imidazolio, un grupo heteroarilo, heteroalifático o heteroalíclico, opcionalmente sustituido, positivamente cargado, iones amoniaco (es decir, N(R¹²)₄⁺), iones iminio (es decir, (R¹²)₂C=N(R¹²)₂⁺, tales como iones bis(trifenilfosfina)iminio) o iones fosfonio (P(R¹²)₄⁺), en donde cada R¹² se selecciona independientemente de hidrógeno o grupo alifático, heteroalifático, alíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Los contraíones de ejemplo incluyen [H-B]⁺ en donde B se selecciona de trietilamina, 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno y 7-metil-1,5,7-triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno.

10

G se selecciona preferiblemente independientemente de un grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, un grupo heteroalíclico opcionalmente sustituido, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, un haluro, hidróxido, hidruro, un carboxilato y agua. Más preferiblemente, G se selecciona independientemente de agua, un alcohol (p. ej., metanol), un heteroarilo sustituido o no sustituido (imidazol, metilimidazol (por ejemplo, N-metilimidazol), piridina, 4-dimetilaminopiridina, pirrol, pirazol, etc.), un éter (dimetil éter, dietil éter, éteres cíclicos, etc.), un tioéter, carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, un grupo heteroalíclico sustituido o no sustituido (morfolina, piperidina, tetrahidrofurano, tetrahidrotiopreno, 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. En algunas realizaciones, uno o ambos casos de G se seleccionan independientemente de heteroarilo opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, grupo heteroalíclico opcionalmente sustituido, haluro, hidróxido, hidruro, un éter, un tioéter, carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, una amina, una alquilamina, acetonitrilo, un éster, una acetamida, un sulfóxido, un carboxilato, un nitrato o un sulfonato. En determinadas realizaciones, G puede ser un haluro; hidróxido; hidruro; agua; un grupo heteroarilo, heteroalíclico o carboxilato que están opcionalmente sustituidos con alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo, nitrilo o nitrilo. En realizaciones preferidas, G se selecciona independientemente de haluro; agua; un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo (p. ej., metilo, etilo, etc.), alquenilo, alquinilo, alcoxi (preferiblemente metoxi), halógeno, hidroxilo, nitrilo o nitrilo. En algunas realizaciones, uno o ambos casos de G están cargados negativamente (por ejemplo, haluro). En realizaciones adicionales, uno o ambos casos de G son un heteroarilo opcionalmente sustituido. Los grupos G de ejemplo incluyen cloruro, bromuro, piridina, metilimidazol (por ejemplo, N-metil-imidazol) y dimetilaminopiridina (por ejemplo, 4-metilaminopiridina).

15

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



45

En donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, M₁, M₂, G, X, E₁ y E₂, son como se definen en la fórmula (I) y fórmula (II). También se apreciará que X puede formar un puente entre los dos centros metálicos.

50

El experto en la técnica entenderá que, en el estado sólido, los catalizadores del primer aspecto pueden estar asociados con moléculas de disolvente tales como agua o alcohol (p. ej., metanol o etanol). Se apreciará que las moléculas de disolvente pueden estar presentes en una relación de menos de 1:1 con respecto a las moléculas de catalizador del primer aspecto (es decir, 0,2:1, 0,25:1, 0,5:1), en una relación 1:1, con respecto a las moléculas de catalizador del primer aspecto, o en una relación de más de 1:1, con respecto a las

moléculas de catalizador del primer aspecto.

- El experto en la técnica entenderá que, en el estado sólido, los catalizadores del primer aspecto pueden formar agregados. Por ejemplo, el catalizador del primer aspecto puede ser un dímero, un trímero, un tetrámero, un pentámero o un agregado superior.

- Se apreciará que las características preferidas descritas anteriormente para el catalizador del primer aspecto pueden estar presentes en combinación mutatis mutandis.
- 10 Por ejemplo, en realizaciones preferidas del primer aspecto, cada caso de R₂ y R₅ es H, E₁ es C y E₂ es O, y E₃-E₆ son NR₄.

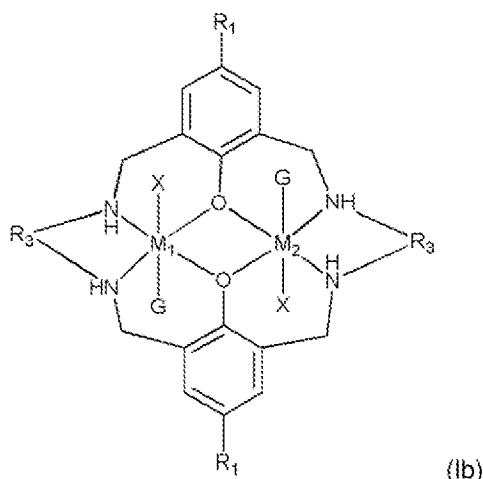
Preferiblemente, cada caso de R₂ y R₅ es H, R₃ es un alquieno opcionalmente sustituido o no sustituido y arileno sustituido o no sustituido en donde el alquieno puede estar opcionalmente interrumpido con arilo, heteroarilo, grupo alicíclico o heteroalicíclico, E₁ es C y E₂ es O, cada caso de E₃ a E₆ es NR₄, R₄ es hidrógeno o alquilo (preferiblemente hidrógeno), cada X es independientemente OC(O)R^X, OR^X, haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato o OSO₂R^X, R^X es alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo, cada R₁ es independientemente hidrógeno, alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, alquiltio, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo, sulfinato, sililo o silil éter, cada G (cuando esté presente) se selecciona independientemente de haluro; agua; un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo (p. ej., metilo, etilo, etc.), alquenilo, alquinilo, alcoxi (preferiblemente metoxi), halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo, al menos uno de M₁ y M₂ es Ni(II) o Ni(III)-X, y el M₁ o M₂ restante se selecciona de Mg(II), Zn(II), Cr(III)-X, Co(II), Co(III)-X, Mn(II), Ni(II), Ni(III)-X, Fe(II) y Fe(III)-X.

25 Aún más preferiblemente, cada caso de R₂ y R₅ es H, R₃ es un alquieno opcionalmente sustituido o no sustituido y arileno sustituido o no sustituido, E₁ es C y E₂ es O, cada caso de E₃ a E₆ es NR₄, R₄ es hidrógeno o alquilo (preferiblemente hidrógeno), cada X es igual y es OC(O)R^X, OR^X, haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO₂R^X, R^X es alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo, cada R₁ es igual y es hidrógeno, alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, alquiltio, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo, sulfinato, sililo o éter sililo y un alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi o alquiltio opcionalmente sustituido, cada G (cuando esté presente) se selecciona independientemente de haluro; agua; un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo (p. ej., metilo, etilo, etc.), alquenilo, alquinilo, alcoxi (preferiblemente metoxi), halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo, al menos uno de M₁ y M₂ es Ni(II) o Ni(III)-X, y el M₁ o M₂ restante se selecciona de Mg(II), Zn(II), Cr(II), Cr(III)-X, Co(II), Co(III)-X, Mn(II), Ni(II), Ni(III)-X, Fe(II) y Fe(III)-X, preferiblemente tanto M₁ como M₂ se seleccionan de Ni(II) y Ni(III)-X.

30

35

En una realización preferida, el catalizador de fórmula (I) tiene la fórmula (lb):



25

40

en donde:

ambos casos de R₁ son iguales, y se seleccionan de hidrógeno, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo, sulfinato, sililo, silil éter y un alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi o alquiltio opcionalmente sustituido;

R₃ se selecciona de alquieno, heteroalquieno, arileno o heteroarileno sustituido o no sustituido, en donde el alquieno y heteroalquieno pueden estar opcionalmente interrumpidos con arilo, heteroarilo, grupo alicíclico o

heteroalicíclico;

cada X es igual y se selecciona de OC(O)R^x , OR^x , haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO_2R^x , R^x es alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo;

5

R^x es alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo;

Cada G (cuando esté presente) se selecciona independientemente de haluro; agua; un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo; y

10

al menos uno de M_1 y M_2 es Ni(II) o $\text{Ni(III)}-\text{X}$, y el M_1 o M_2 restante se selecciona de Mg(II) , Zn(II) , $\text{Cr(III)}-\text{X}$, Co(II) , $\text{Co(III)}-\text{X}$, Mn(II) , Ni(II) , $\text{Ni(III)}-\text{X}$, Fe(II) y $\text{Fe(III)}-\text{X}$.

15

Preferiblemente, R_1 es hidrógeno, haluro, sililo, silil éter, sulfonilo y alquilo, arilo o alcoxi opcionalmente sustituido.

Preferiblemente, R_3 se selecciona de propilenilo, 2,2-dimetilpropilenilo y fenilenilo o bifenilenilo sustituido o no sustituido. Aún más preferiblemente, R_3 es un propilenilo sustituido, tal como 2,2-di(alquil)propilenilo.

20

Preferiblemente, tanto M_1 como M_2 se seleccionan de Ni(II) y $\text{Ni(III)}-\text{X}$. Incluso más preferiblemente, tanto M_1 como M_2 son Ni(II) .

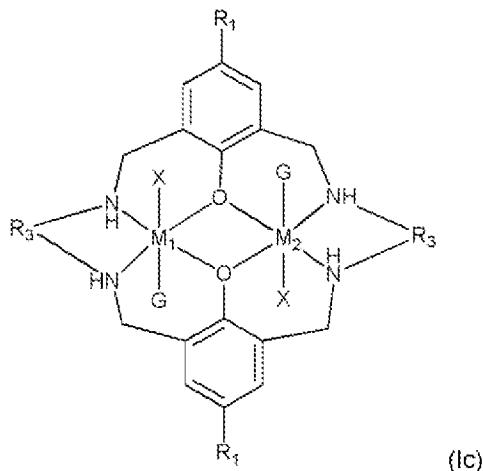
25

Preferiblemente, X es OC(O)R^x , OR^x , haluro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato o OSO_2R^x . Preferiblemente, R^x es alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo. Incluso más preferiblemente, X es OC(O)R^x , y R^x es alquilo, alquenilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo, preferiblemente R^x es alquilo (p. ej., metilo, etilo, propilo, t-butilo o trifluorometilo).

G puede estar ausente o presente, y preferiblemente G está ausente.

30

En una realización más preferida, el catalizador de fórmula (I) tiene la fórmula (Ic):



en donde:

35

ambos casos de R_1 son iguales y se seleccionan de haluro, sulfóxido, sililo y un alquilo, grupo heteroalicíclico o alcoxi opcionalmente sustituido;

40

R_3 se selecciona de alquilenilo, cicloalquilenilo, alquenilenilo, heteroalquilenilo y arilenilo sustituidos o no sustituidos, en donde el alquilenilo, alquenilenilo, heteroalquilenilo pueden estar opcionalmente interrumpidos con arilo, heteroarilo, grupo alicíclico o heteroalicíclico;

cada X es igual y es OC(O)R^x , R^x es alquilo, alquenilo, heteroalquilo; o cicloalquilo;

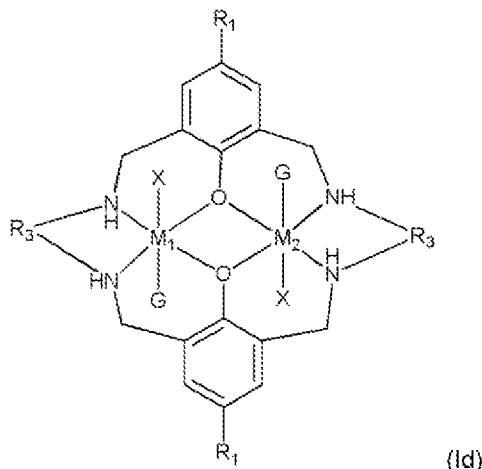
45

cada G no está presente; y

todo M_1 como M_2 se seleccionan de Ni(II) o $\text{Ni(III)}-\text{X}$.

En una realización todavía más preferida, el catalizador de fórmula (I) tiene la fórmula (Id):

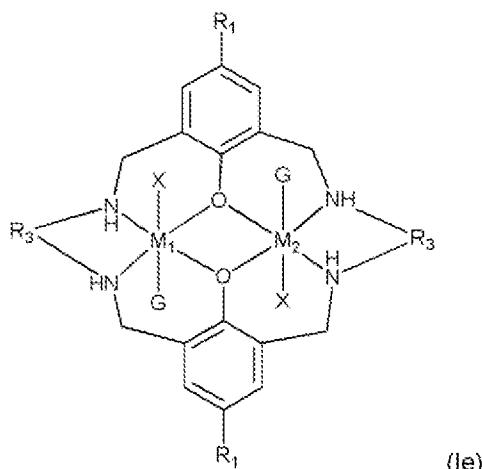
50



en donde:

- 5 ambos casos de R₁ son iguales y se seleccionan de t-butilo, metoxi, trietilsililo, Br, SO₂CH₃ o piperidina;
- R₃ se selecciona de 2,2-dimetilpropilenilo, -CH₂CH₂CH₂-; -CH₂CH(CH₃)CH₂-; -CH₂C(CH₂C₆H₅)₂CH₂-; fenileno, -CH₂CH₂-; -CH₂CH₂CH₂CH₂-; -CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂-; 1,4-ciclohexandilo, -CH₂CH₂CH(C₂H₅) o CH₂C(C₂H₅)₂CH₂-;
- 10 10 cada X es igual y se selecciona de OAc, O₂CCF₃ o O₂C(CH₂)₃Cy;
- cada G no está presente; y
- 15 tanto M₁ como M₂ se seleccionan de Ni(II) o Ni(III)-X.

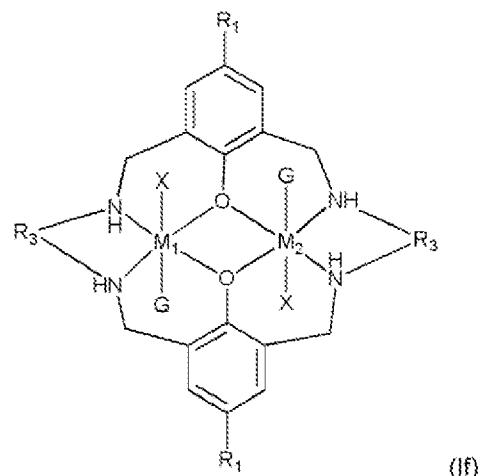
En una realización todavía más preferida, el catalizador de fórmula (I) tiene la fórmula (Ie):



- 20 en donde:

- ambos casos de R₁ son iguales y se seleccionan de tBu o trietilsililo;
- 25 R₃ se selecciona de 2,2-dimetilpropilenilo, -CH₂CH₂CH₂-; -CH₂CH(CH₃)CH₂-; -CH₂C(CH₂C₆H₅)₂CH₂-; -CH₂CH₂CH₂CH₂-; CH₂C(C₂H₅)₂CH₂ y -CH₂CH₂CH(C₂H₅)-; Cada X es igual y se selecciona de OAc, O₂CCF₃ o O₂C(CH₂)₃Cy;
- cada G no está presente; y
- 30 tanto M₁ como M₂ se seleccionan de Ni(II) o Ni(III)-X.

En una realización todavía más preferida, el catalizador de fórmula (I) tiene la fórmula (If):

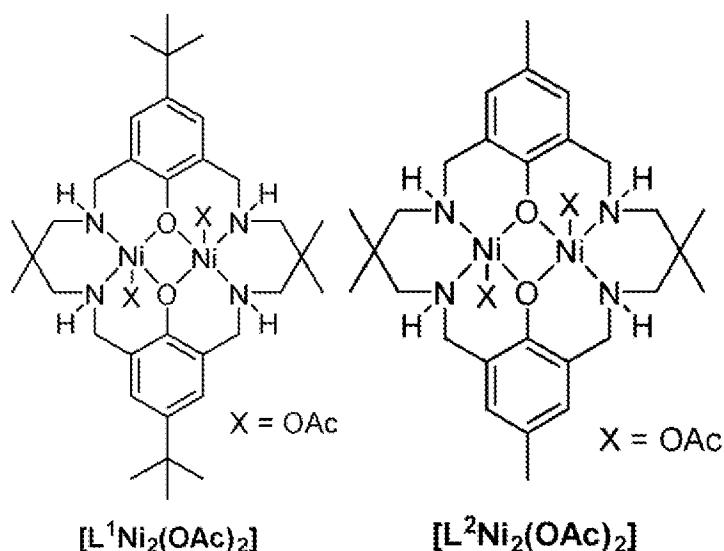


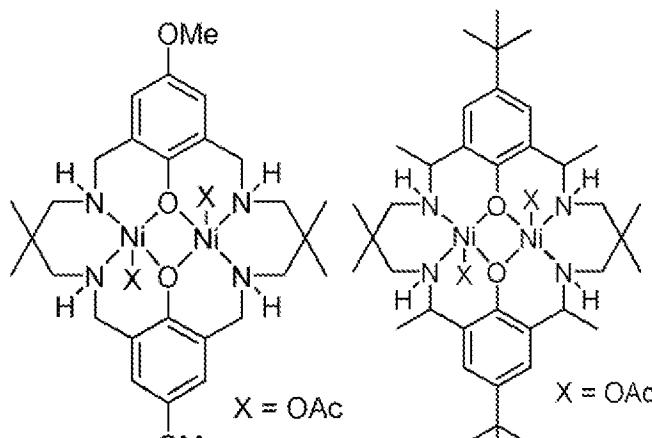
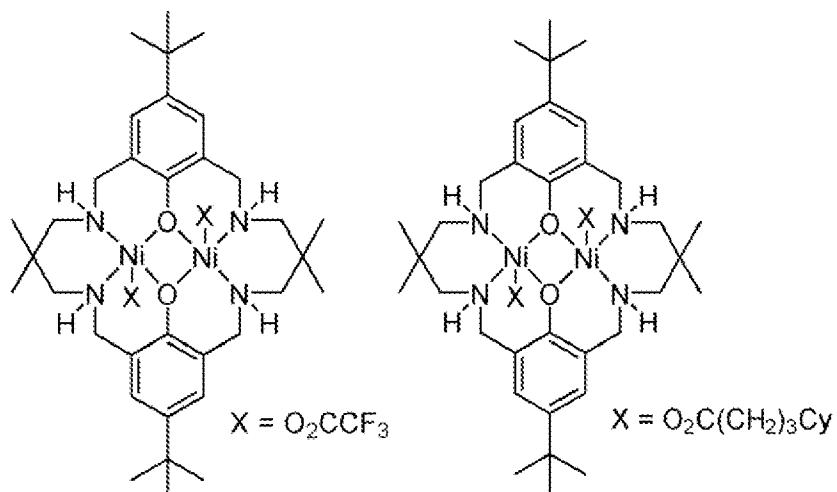
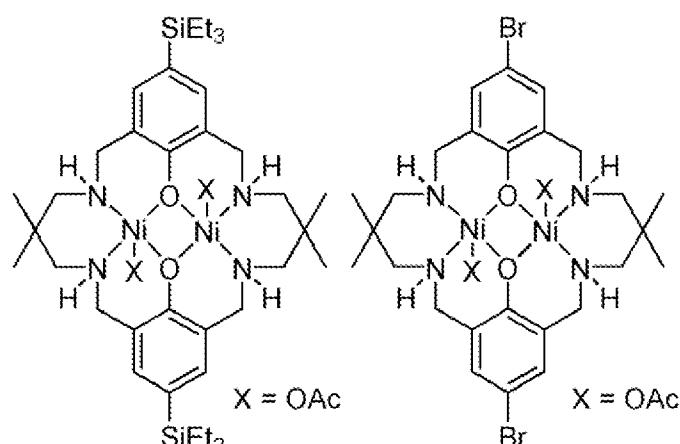
en donde:

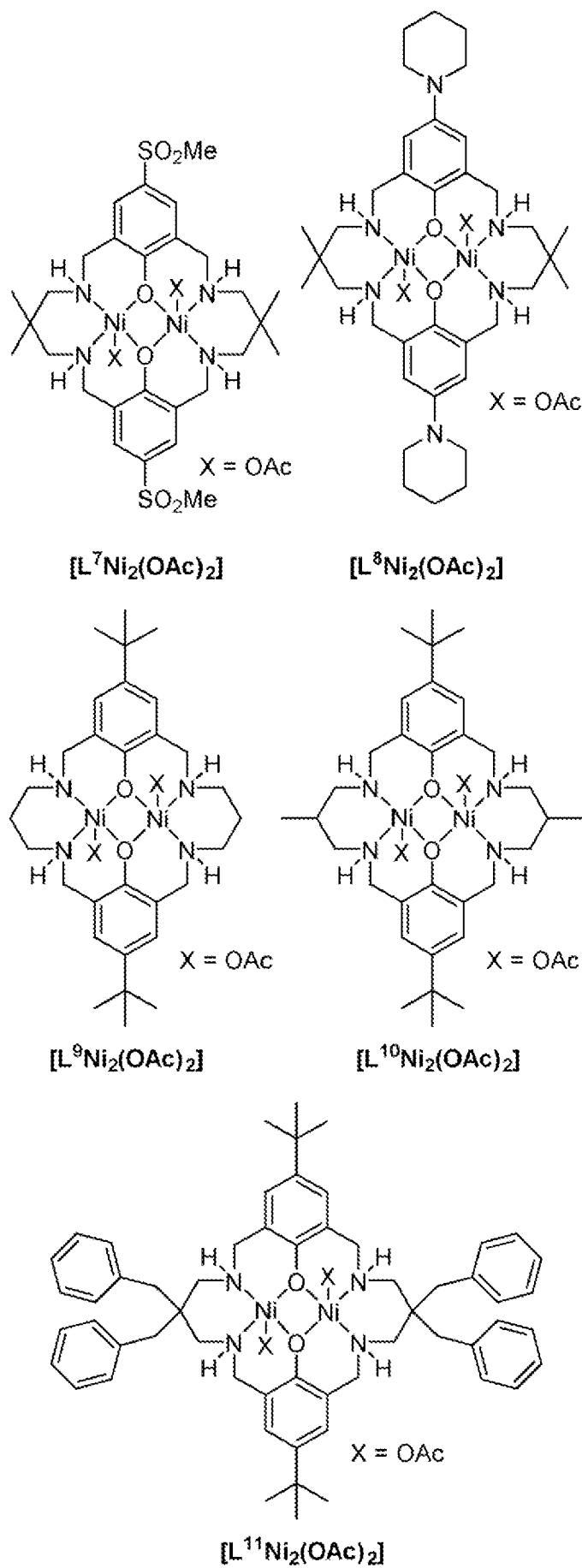
- 5 ambos casos de R₁ son iguales y son tBu;
- R₃ se selecciona de 2,2-dimetilpropilenilo, -CH₂C(CH₂C₆H₅)₂CH₂- y -CH₂CH₂CH(C₂H₅)-;
- cada X es igual y es OAc;
- 10 cada G no está presente; y
- cada M₁ como M₂ se seleccionan de Ni(II) o Ni(III)-X.
- 15 El experto en la técnica apreciará que cada una de estas características preferidas se puede tomar en combinación, mutatis mutandis. Por ejemplo, R₁ es hidrógeno, haluro, sili, sili éter, sulfonilo y alquilo o alcoxi opcionalmente sustituido; R₃ se selecciona de propilenilo, 2,2-dimetilpropilenilo y fenilenilo o bifenilenilo sustituido o no sustituido; al menos uno de M₁ y M₂ es Ni(II) o Ni(III)-X, y el M₁ o M₂ restante se selecciona de Mg(II), Zn(II), Ni(II) y Ni(III)-X (preferiblemente tanto M₁ como M₂ se seleccionan de Ni(II) y Ni(III)-X); X es OC(O)R^X, OR^X, haluro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfato o OSO₂R^X; R^X es alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo; y G puede estar presente o ausente (preferiblemente G está ausente).
- 20

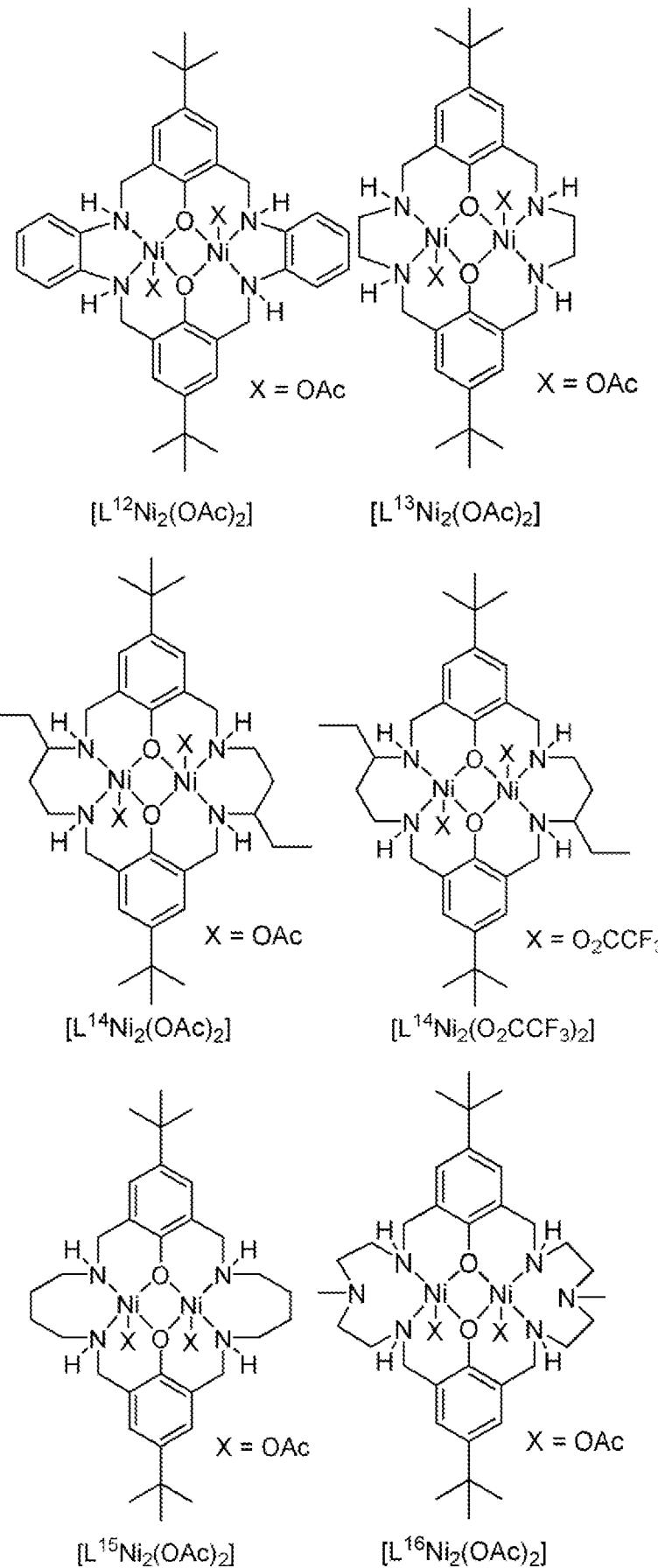
Los catalizadores de ejemplo son los siguientes:

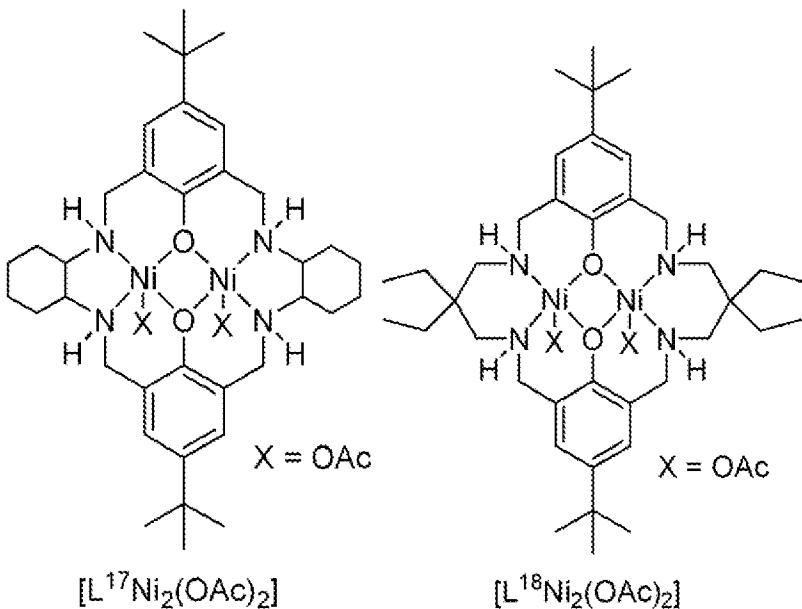
25



 $[L^3Ni_2(OAc)_2]$ $[L^4Ni_2(OAc)_2]$  $[L^1Ni_2(O_2CCF_3)_2]$ $[L^1Ni_2(O_2C(CH_2)_3Cy)_2]$  $[L^5Ni_2(OAc)_2]$ $[L^6Ni_2(OAc)_2]$







- 5 Los catalizadores del primer aspecto son capaces de polimerizar (i) dióxido de carbono y un epóxido, (ii) un
 10 epóxido y un anhídrido, y (iii) una lactida y/o una lactona. Por lo tanto, en un segundo aspecto de la descripción se proporciona un procedimiento para la reacción de dióxido de carbono con un epóxido, un anhídrido con un epóxido, o una lactida y/o una lactona en presencia de un catalizador según el primer aspecto.
- 15 El procedimiento del segundo aspecto puede llevarse a cabo en presencia de un agente de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen los agentes de transferencia de cadena, por ejemplo, como se definen en la fórmula (II), en la publicación internacional WO 2013/034750, por ejemplo, el agente de transferencia de cadena puede ser agua, o puede comprender al menos un resto amina (-NHR), alcohol (-OH), ácido carboxílico (CO_2H) o tiol (-SH).
- 20 25 30 35 40 Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena útiles en el segundo aspecto incluyen agua, monoalcoholes (es decir, alcoholes con un grupo OH, por ejemplo, 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-pantanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-difenol, 1,3-difenol, 1,4-difenol, catecol y ciclohexenodiol), trioles (glicerol, bencenotriol, 1,2,4-butanotriol, tris(metilalcohol)propano, tris(metilalcohol)etano, tris(metilalcohol)nitropropano, trimetilolpropano, preferiblemente glicerol o bencenotriol), tetraoles (por ejemplo, calix[4]areno, 2,2-bis(metilalcohol)-1,3-propanodiol, di(trimetilolpropano)), polioles (por ejemplo, dipentaeritritol, D-(+)-glucosa o D-sorbitol), poliésteres terminados en dihidroxi (por ejemplo, ácido poliláctico), poliésteres terminados en dihidroxi (por ejemplo, polí(etenglicol)), ácidos (tales como ácido difenilfosfínico), almidón, lignina, monoaminas (es decir, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, dipropilamina, butilamina, dibutilamina, pentilamina, dipentilamina, hexilamina, dihexilamina), diaminas (por ejemplo, 1,4-butanodiamina), triaminas, poliésteres terminados en diamina, poliésteres terminados en diamina, ácidos monocarboxílicos (por ejemplo, ácido 3,5-di-terc-butilbenzoico), ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido maleico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico o ácido tereftálico, preferiblemente ácido maleico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico), ácidos tricarboxílicos (por ejemplo, ácido cítrico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico o ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, 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 naturales, aminoácidos no naturales, monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos (incluyendo formas piranosa y furanosa). Preferiblemente, el agente de transferencia de cadena se selecciona de ciclohexenodiol, 1,2,4-butanotriol, tris(metilalcohol)propano, tris(metilalcohol)nitropropano, tris(metilalcohol)etano, tri(metilalcohol)propano, tri(metilalcohol)butano, pentaeritritol, polipropilenglicol), glicerol, mono y dietilenglicol, propilenglicol, 2,2-bis(metilalcohol)-1,3-propanodiol, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiol, D-sorbitol, 1-butilamina, ácido tereftálico, D-(+)-glucosa, ácido 3,5-di-terc-butilbenzoico y agua.
- El procedimiento del segundo aspecto puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente. Los ejemplos de disolventes útiles en el tercer aspecto incluyen tolueno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, dioxano, clorobenceno, cloruro de metíleno, carbonato de propileno, carbonato de etíleno, acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano (THF), etc.

Cuando el procedimiento del segundo aspecto implica la reacción de un epóxido, el epóxido puede ser cualquier compuesto que comprenda un resto epóxido.

Preferiblemente el epóxido es óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de ciclohexeno.

5 Más preferiblemente el epóxido es óxido de propileno.

En una realización preferida del segundo aspecto de la descripción se proporciona un procedimiento para la reacción de dióxido de carbono con óxido de etileno, óxido de butileno, óxido de ciclohexano u óxido de propileno, más preferiblemente óxido de propileno, un anhídrido con óxido de etileno, óxido de butileno, óxido de ciclohexeno u óxido de propileno, más preferiblemente óxido de propileno, o una lactida y/o una lactona en presencia de un catalizador según el primer aspecto.

Preferiblemente, en la realización preferida del segundo aspecto, el catalizador del primer aspecto es uno cualquiera de los indicados anteriormente como de ejemplo.

15 El epóxido puede purificarse (por ejemplo, por destilación, tal como sobre hidruro de calcio) antes de la reacción con dióxido de carbono o el anhídrido. Por ejemplo, el epóxido se puede destilar antes de añadirlo a la mezcla de reacción que comprende el catalizador o sistema de catalizador.

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

25 El procedimiento del segundo aspecto de la descripción se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 250°C, preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 160°C, aún más preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 120°C. La duración del procedimiento puede ser de hasta 168 horas, tal como de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 12 horas, p. ej., de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 horas.

30 La temperatura del procedimiento, para copolimerizaciones de dióxido de carbono y un epóxido, se puede usar para controlar la composición del producto. Cuando se aumenta la temperatura del procedimiento del segundo aspecto que implica hacer reaccionar dióxido de carbono y un epóxido, la selectividad del catalizador hacia la formación de carbonato cíclico también aumenta. Los catalizadores y procedimientos pueden operar a temperaturas de hasta 250°C.

35 El procedimiento del segundo aspecto de la descripción se puede llevar a cabo a baja carga catalítica. Por ejemplo, cuando la reacción implica la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido, la carga catalítica para el procedimiento está preferiblemente en el intervalo de catalizador:epóxido 1:1.000-100.000, más preferiblemente en la región de catalizador:epóxido 1:1.000-300.000, incluso más preferiblemente en la región de 1:10.000-100.000, y lo más preferiblemente en la región de catalizador:epóxido 1:50.000-100.000. Cuando el procedimiento implica la copolimerización de un epóxido y un anhídrido, o la reacción de una lactida y/o lactona, la carga catalítica para el procedimiento está preferiblemente en el intervalo de catalizador:contenido de monómero total 1:1.000-300.000, más preferiblemente en la región de catalizador:contenido de monómero total 1:10.000-100.000, incluso más preferiblemente en la región de catalizador:contenido de monómero total 1:50.000-100.000. Las relaciones anteriores son relaciones molares.

40 Los catalizadores del primer aspecto, y en particular los catalizadores en donde tanto M₁ como M₂ se seleccionan de Ni(II) y Ni(III)-X, tienen alta actividad y selectividad para producir policarbonatos haciendo reaccionar dióxido de carbono y un epóxido, opcionalmente en presencia de un agente de transferencia de cadena, y preferiblemente a temperaturas entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 160°C. Por lo tanto, los tiempos de reacción para el procedimiento del segundo aspecto pueden ser menos de 12 horas, y preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas. En particular, los catalizadores de la invención tienen actividad mejorada en relación con mesoepóxidos disustituidos (p. ej., óxido de ciclohexeno) y epóxidos monosustituidos (p. ej., óxido de propileno) y, además, selectividad mejorada hacia los reaccionantes de epóxidos monosustituidos.

45 El procedimiento del segundo aspecto puede llevarse a cabo en un reactor discontinuo o un reactor continuo.

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

55 Cuando el procedimiento del segundo aspecto se lleva a cabo en presencia de un agente de transferencia de

cadena, produce cadenas poliméricas que terminan sustancialmente en todos los extremos con grupos hidroxilo (es decir, polioles de policarbonato o polioles de poliéster). Por "sustancialmente", se entiende que al menos 90% de las cadenas poliméricas resultantes, preferiblemente al menos 95% de las cadenas poliméricas resultantes, e incluso más preferiblemente al menos 98%, e incluso más preferiblemente al menos 5 aproximadamente 99% de las cadenas poliméricas resultantes terminan en todos los extremos en grupos hidroxilo. Con el fin de que al menos el 90% de las cadenas poliméricas resultantes terminen en todos los extremos con grupos hidroxilo, se prefiere que el procedimiento del segundo aspecto se lleve a cabo en presencia de al menos aproximadamente 4 equivalentes de agente de transferencia de cadena, en relación con la cantidad de catalizador. Con el fin de que al menos 95% de las cadenas poliméricas resultantes terminen 10 en todos los extremos con grupos hidroxilo, se prefiere que el procedimiento del segundo aspecto se lleve a cabo en presencia de al menos aproximadamente 10 equivalentes de agente de transferencia de cadena, respecto a la cantidad de catalizador. Con el fin de que al menos 98% de las cadenas poliméricas resultantes terminen 15 en todos los extremos con grupos hidroxilo, se prefiere que el procedimiento del segundo aspecto se lleve a cabo en presencia de al menos aproximadamente 20 equivalentes de agente de transferencia de cadena, respecto a la cantidad de catalizador.

El agente de transferencia de cadena mencionado en el segundo aspecto puede usarse para controlar el peso molecular (M_n) de los productos poliméricos producidos por el segundo aspecto. Preferiblemente, el peso molecular (M_n) de los productos poliméricos es mayor de aproximadamente 200 g/mol. El peso molecular (M_n) 20 de los productos poliméricos puede ser de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 200.000 g/mol. El peso molecular de los polímeros producidos se puede medir por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) usando, por ejemplo, un GPC-60 fabricado por Polymer Labs, usando THF como eluyente a un caudal de 1 ml/min en columnas B mixtas, fabricadas por Polymer Labs. Se pueden usar patrones estrechos de peso molecular de poliestireno para calibrar el instrumento.

25 Se pueden producir polioles de policarbonato y polioles de poliéster que tienen un M_n de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 20.000 g/mol, preferiblemente menos de aproximadamente 10.000 g/mol añadiendo un agente de transferencia de cadena al procedimiento del segundo aspecto.

30 También se pueden producir polímeros que tienen un M_n mayor de aproximadamente 20.000 g/mol a partir del procedimiento del segundo aspecto. Preferiblemente, el polímero que tiene un M_n mayor de aproximadamente 20.000 g/mol es un policarbonato o un poliéster, incluso más preferiblemente un policarbonato. Preferiblemente, el polímero que tiene un M_n mayor de aproximadamente 20.000 g/mol es un policarbonato y 35 se produce llevando a cabo el procedimiento del segundo aspecto sin añadir un agente de transferencia de cadena (CTA).

40 Los polímeros producidos por el segundo aspecto pueden producirse para tener un índice de polidispersidad (PDI) de menos de aproximadamente 2, más preferiblemente menos de aproximadamente 1,5, e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 1,2. Además, se puede controlar la distribución de pesos 45 moleculares para así producir polímeros de distribución de pesos moleculares multimodal o ancha mediante la adición de uno o más agentes de transferencia de cadena.

Los polímeros producidos por el procedimiento del segundo aspecto (p. ej., policarbonatos tales como PCHC o PPC), son unidades estructurales útiles en la preparación de diversos materiales copoliméricos. Los 45 polímeros producidos por el procedimiento del segundo aspecto pueden experimentar una reacción adicional, por ejemplo, para producir productos poliméricos tales como poliureas o poliaminas. Estos procedimientos y reacciones son bien conocidos por el experto en la técnica (por ejemplo, consulte la publicación internacional WO2013/034750).

50 Los polioles de policarbonato o poliéster producidos por el procedimiento del segundo aspecto pueden usarse en diversas aplicaciones y productos que usan convencionalmente polioles, incluyendo (pero no limitados a) adhesivos (tales como adhesivos termofusibles y adhesivos estructurales), un aglutinante (tales como aglutinantes de productos forestales, aglutinantes de núcleo de fundición y aglutinantes de miga de caucho), recubrimientos (tales como recubrimientos en polvo, recubrimientos de transporte p. ej., de automoción o 55 marinos, recubrimientos de curado rápido, recubrimientos autorreparadores, recubrimientos superiores y de imprimación, barnices y recubrimientos para aplicaciones marinas, p. ej., plataformas petrolíferas), elastómeros (tales como elastómeros de fundición, elastómeros de fibras/spándex, elastómeros de calzado, elastómeros de RIM/RRIM, elastómeros de cuero sintético, elastómeros microcelulares técnicos y elastómeros de TPU), espumas flexibles (tales como espumas viscoelásticas), espumas rígidas (tales como paneles rígidos y 60 flexibles, espumas rígidas moldeadas, espuma de llenado de huecos de aerosol, espumas de pulverización, espumas de refrigeración, espumas de vertido en el sitio y bloques de espuma) y sellantes (tales como sellantes de acristalamiento para aplicaciones comerciales, industriales y de transporte (p. ej., automoción) y sellantes de construcción). Las poliaminas y poliureas pueden procesarse usando métodos y técnicas convencionales conocidas en la técnica, tales como espumación.

65 Se entenderá que los polioles de policarbonato y poliéster producidos mediante el procedimiento del segundo

aspecto pueden mezclarse con otros polioles antes de su uso o reacción adicional.

Los policarbonatos, y en particular, los policarbonatos que tienen un M_n mayor de aproximadamente 20.000 g/mol (p. ej., producidos sin añadir agente de transferencia de cadena al procedimiento del segundo aspecto)

- 5 pueden tener una serie de propiedades beneficiosas que incluyen alta resistencia, alta tenacidad, alto brillo, alta transparencia, baja turbidez, propiedades altas de barrera de gas (p. ej., oxígeno y dióxido de carbono) o agua, resistencia a la llama, resistencia a los rayos UV, alta durabilidad, firmeza y rigidez, compatibilidad con plastificantes, amplia estabilidad dimensional a la temperatura, biodegradabilidad y biocompatibilidad, y módulo de elasticidad y límite elástico comparables a LDPE. Por lo tanto, estos polímeros pueden usarse en diversas 10 aplicaciones y productos, tales como componentes electrónicos, materiales de construcción, productos de almacenamiento de datos, productos de automóviles y aeronaves, componentes de seguridad, aplicaciones médicas, teléfonos móviles, envases (incluyendo botellas), aplicaciones ópticas (tales como vidrio de seguridad, parabrisas, etc.).

- 15 A continuación se describirán realizaciones de la invención con referencia a los ejemplos y figuras que acompañan en los que:

La Figura 1 muestra la selectividad de varios catalizadores.

- 20 La Figura 2 muestra la actividad de varios catalizadores.

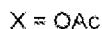
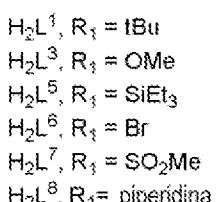
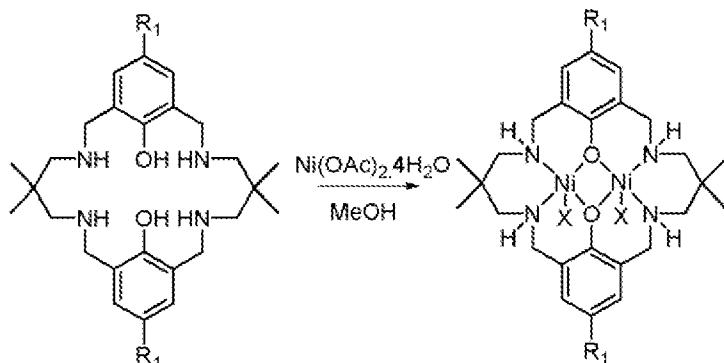
La figura 3 es un primer plano de la figura 2.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de catalizadores que contienen níquel

Los ligandos H_2L^{1-8} se sintetizaron por el método descrito previamente por Kember et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 931-933.

30



Los ligandos H_2L^1 , H_2L^3 , H_2L^5 , H_2L^6 , H_2L^7 y H_2L^8 (2 mmol) se disolvieron en MeOH (50 ml), se añadió $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,498 g, 4 mmol) en porciones en 15 minutos y la solución se agitó durante la noche. El disolvente se separó al vacío y el exceso de agua/AcOH se separó por destilación azeotrópica con tolueno (3 x 40 ml) para dar un sólido verde o azul.

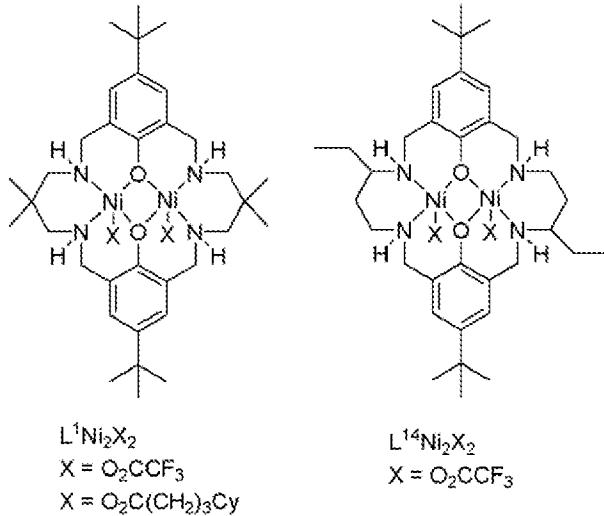
35 $[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente (*neat*)): 1581 y 1413. MALDI-TOF MS: m/z : 727,6 ($[\text{M}-\text{OAc}]^+$, 100%);

40

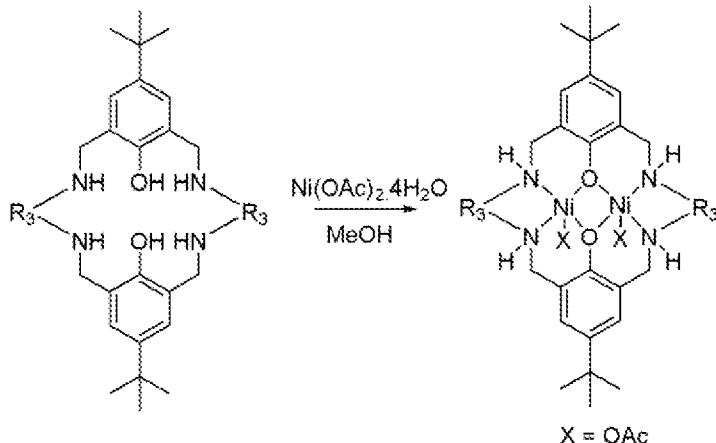
$[\text{L}^3\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1577 y 1413.

$[\text{L}^5\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1585 y 1413. APCI-MS: m/z : 829 ($[\text{M}-2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 100%);

- [L⁶Ni₂(OAc)₂]: IR ($\nu_{C=O}$, cm⁻¹, sin disolvente): 1577 y 1439. APCI-MS: *m/z*: 754 ([M - 2 ·OAc + ·O₂CH]⁺, 100%); [L⁷Ni₂(OAc)₂]: IR ($\nu_{C=O}$, cm⁻¹, sin disolvente): 1581 y 1413. APCI-MS: *m/z*: 757 ([M - 2 ·OAc + ·O₂CH]⁺, 100%).
- 5 [L⁸Ni₂(OAc)₂]: IR ($\nu_{C=O}$, cm⁻¹, sin disolvente): 1581 y 1413. APCI-MS: *m/z*: 779,2 ([M - ·OAc]⁺, 75%), 765,2 ([M - 2 ·OAc + ·O₂CH]⁺, 95%).



- 10 El ligando H₂L^X (2 mmol) se disolvió en MeOH (50 ml), se añadió Ni(X)₂.xH₂O (4 mmol) en porciones en 15 minutos y la solución se agitó durante la noche. El disolvente se separó al vacío y el exceso de agua/ácido se separó por destilación azeotrópica con tolueno (3 x 40 ml) para dar un sólido verde o azul.
- 15 [L¹Ni₂(O₂CCF₃)₂]: IR ($\nu_{C=O}$, cm⁻¹, sin disolvente): 1674 y 1480. ESI-MS: *m/z* = 779,3 (100%, [M - O₂CCF₃]⁺).
- [L¹Ni₂(O₂C(CH₂)₃Cy)₂]: IR ($\nu_{C=O}$, cm⁻¹, sin disolvente): 1581 y 1406. ESI-MS: *m/z* = 835,2 (100 %, [M - (O₂C(CH₂)₃Cy)]⁺).
- 20 L¹⁴Ni₂(O₂CCF₃)₂: IR ($\nu_{C=O}$, cm⁻¹, sin disolvente): 1678 y 1480. ESI-MS: *m/z*: 711,2 ([M - 2 ·OAc + ·O₂CH]⁺, 100%);



$\text{X} = \text{OAc}$

$\text{L}^{\text{x}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$

El ligando $\text{H}_2\text{L}^{\text{x}}$ (2 mmol) se disolvió en MeOH (50 ml), se añadió $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,498 g, 4 mmol) en porciones en 15 minutos y la solución se agitó durante la noche. El disolvente se separó al vacío y el exceso de agua/ácido se separó por destilación azeotrópica con tolueno (3 x 40 ml) para dar un sólido verde o azul.

- 5 $\text{L}^{\text{9}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1573 y 1421. APCI-MS: m/z : 655,1 ($[\text{M} - 2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 85%);
 10 $\text{L}^{\text{10}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1577 y 1421. APCI-MS: m/z : 685,1 ($[\text{M} - 2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 70%);
 15 $\text{L}^{\text{11}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1581, 1413. APCI-MS: m/z : 1017,2 ($[\text{M} - 2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 70%), 969,2 ($[\text{M} - 2\text{OAc}]^+$, 100%);
 20 $\text{L}^{\text{12}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1559 y 1417. APCI-MS: m/z : 725,1 ($[\text{M} - 2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 50%);
 25 $\text{L}^{\text{13}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1551 y 1436. APCI-MS: m/z : 629,1 ($[\text{M} - 2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 50%);
 30 $\text{L}^{\text{14}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1573 y 1410. APCI-MS: m/z : 725,2 ($[\text{M} - \text{OAc}]^+$, 100%);
 35 $\text{L}^{\text{15}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1566, 1413. APCI-MS: m/z : 685,1 ($[\text{M} - 2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 100%);
 40 $\text{L}^{\text{16}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1577 y 1402. ESI-MS: m/z : 741,3 ($[\text{M} - 2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 55%); 755,3 ($[\text{M} - \text{OAc}]^+$, 20%);
 45 $\text{L}^{\text{17}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , sin disolvente): 1566, 1454. APCI-MS: m/z : 735,2 ($[\text{M} - 2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 100%);
 50 $\text{L}^{\text{18}}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2$: IR ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} , neat): 1585, 1424. APCI-MS: m/z : 769,2 ($[\text{M} - 2\text{OAc} + \text{O}_2\text{CH}]^+$, 95%);

Ejemplo 2: Copolimerización a 1 atm de CHO con CO_2 usando catalizadores de Ni
 30 El catalizador (0,0247 o 0,00494 mmol) se añadió a un tubo Schlenk seco y se secó con vacío durante 30 minutos. Se añadió CHO (2,5 ml, 24,7 mmol) en atmósfera de CO_2 mediante una jeringa, el recipiente se calentó a 100°C y se agitó durante 2-16 horas, después de lo cual se retiró el calentamiento y se tomó una muestra para análisis por GPC/RMN.

Catalizador	Tiempo (h)	TGN	TOF	Conversion CHO	Selectividad (CHC)	Mn (g/mol)	PDI
[L ¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	3	520	173,3	52	99,7	18000, 10400	1,02, 1,053
[L ¹ Ni ₂ (O ₂ C(CH ₂)Cy) ₂]	4	467	116,8	46,7	100	14100, 7600	1,019, 1,055
[L ¹ Ni ₂ (O ₂ CCF ₃) ₂]	3,25	562,5	173,1	56,25	100	18700	1,313
[L ³ Ni ₂ (OAc) ₂]	4	107,5	25,63	10,75	90,4	3300	1,225
[L ¹¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	4	441,5	110,4	44,15	100	15200, 7900	1,02, 1,086
[L ¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	16	594	37,13	59,4	99,6	25400, 15900, 8100	1,004, 1,018, 1,019
[L ¹⁵ Ni ₂ (OAc) ₂]	16	194,4	12,15	19,44	98,7	6200, 2800	1,034, 1,095
[L ¹⁰ Ni ₂ (OAc) ₂]	5	356	71,2	35,6	99,8	4300	1,197
[L ¹⁴ Ni ₂ (OAc) ₂]	3,5	562	160,6	56,2	99,7	20200, 8900	1,044, 1,307
[L ¹⁶ Ni ₂ (OAc) ₂]	2,75	534	194,4	53,4	99,9	7300	1,25

Tabla 1: Copolimerización de CHO y CO₂ (1 atm) usando catalizadores de Ni

- 5 Los catalizadores muestran más de 90% de selectividad para el polímero hacia el óxido de ciclohexeno reaccionante, >99% de selectividad para el policarbonato frente al poliéter (es decir >99% de incorporación de carbonato), altas actividades y actividad a bajas presiones (1 atm).

Ejemplo 3: Polimerización de CO₂ y PO a 90°C y 0,21 mmol de [L¹Ni₂(OAc)₂]

- 10 Se disolvió [L¹Ni₂(OAc)₂] (0,21 mmoles) en óxido de propileno (214 mmoles) en un tubo Schlenk y la solución se transfirió a un recipiente a presión Parr de acero inoxidable de 100 ml secado previamente, usando una jeringa. El recipiente se cargó con CO₂ (3,0 MPa) y se calentó a 90°C. La solución se agitó mecánicamente durante 6 horas, dando 7,5 g de polí(carbonato de propileno) (Mn 19.000/9700, PDI 1,03/1,04) como un sólido blanco con una alta selectividad para el polímero y >99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 4: Polimerización de CO₂ y PO a 80°C y 0,11 mmol de [L¹Ni₂(OAc)₂]

- 20 Se disolvió [L¹Ni₂(OAc)₂] (0,11 mmoles) en óxido de propileno (214 mmoles) en un tubo Schlenk y la solución se transfirió a un recipiente a presión Parr de acero inoxidable de 100 ml secado previamente, usando una jeringa. El recipiente se cargó con CO₂ (4,0 MPa) y se calentó a 80°C. La solución se agitó mecánicamente durante 16 horas, dando 7,4 g de polí(carbonato de propileno) (Mn 23.000/11400, PDI 1,03/1,05) como un sólido blanco con una alta selectividad para el polímero y >99% de enlaces carbonato.

Ejemplo 5: Polimerización de CO₂ y PO a 90°C y 0,11 mmol de [L¹Ni₂(OAc)₂]

- 30 Se disolvió [L¹Ni₂(OAc)₂] (0,11 mmoles) en óxido de propileno (214 mmoles) en un tubo de Schlenk y la solución se transfirió a un recipiente a presión Parr de acero inoxidable de 100 ml secado previamente, usando una jeringa. El recipiente se cargó con CO₂ (4,0 MPa) y se calentó a 90°C. La solución se agitó mecánicamente durante 17 horas, dando 11,5 g de polí(carbonato de propileno) (Mn 39.900/17600, PDI 1,03/1,09) como un sólido blanco con una alta selectividad para el polímero y >99 % de enlaces carbonato.

Ejemplo 6: Polimerización de CO₂ y CHO a 100°C y 0,05 mmol de [L¹Ni₂(OAc)₂]

- 35 Se disolvió [L¹Ni₂(OAc)₂] (0,05 mmol) en óxido de ciclohexeno (50 mmol) en un tubo Schlenk. El recipiente se desgasificó, se cargó con CO₂ (0,1 MPa) y se calentó a 100 °C con agitación magnética durante 3 horas, dando 2,9 g de polí(carbonato de ciclohexeno). El polímero contenía >99% de enlaces carbonato y se produjo con >99% de selectividad (Mn 12.000/5000, PDI 1,04/1,11).

Ejemplo 7: Polimerización de CO₂ y CHO a 80°C y 0,09 mmol de [L¹Ni₂(OAc)₂]

Se disolvió [L¹Ni₂(OAc)₂] (0,09 mmol) en óxido de ciclohexeno (0,9 mmol) y óxido de propileno (0,9 mmol) y la solución se transfirió a un recipiente a presión Parr de acero inoxidable de 100 ml previamente secado, usando

una jeringa. El recipiente se cargó con CO₂ (1,5 MPa) y se calentó a 80°C. La solución se agitó mecánicamente durante 7 horas, dando 13,1 g de poli(carbonato de ciclohexeno-copropileno) que contenía >99% de enlaces carbonato con una selectividad muy alta para la formación de polímeros.

- 5 Ejemplo 8: Comparación de la polimerización de CO₂ y PO con [L¹Ni₂(OAc)₂], [L⁵Ni₂(OAc)₂] y [L¹Mg₂(OAc)₂] en un intervalo de temperaturas.

El catalizador ([L⁵Ni₂(OAc)₂] / [L¹Ni₂(OAc)₂] / [L¹Mg₂(OAc)₂]) (0,21 mmol) se disolvió en óxido de propileno (214 mmol) en un tubo Schlenk y la solución se transfirió a un recipiente a presión Parr de acero inoxidable de 100 ml previamente secado, usando una jeringa. El recipiente se cargó con una presión de CO₂ de 0,4-0,5 MPa y se calentó a la temperatura. Una vez alcanzada la temperatura, la presión de CO₂ se aumentó hasta 4,0 MPa. La solución se agitó mecánicamente durante el tiempo de reacción deseado y la reacción se siguió por espectroscopía ATR-FT-IR in situ. La selectividad y actividad de la reacción se determinaron por espectroscopía ATR-FT-IR y se confirmaron con espectroscopía de RMN ¹H del producto bruto. Los resultados se exponen en la Figura 1 y la Figura 2.

20 La Figura 1 muestra que la selectividad del catalizador que tiene un centro de magnesio [L¹Mg₂(OAc)₂] es mucho menor que en comparación con un catalizador que tiene la misma estructura de ligandos pero con un centro metálico de níquel [L¹Ni₂(OAc)₂]. Además, la figura 1 muestra que la selectividad de los catalizadores que tienen centros metálicos de níquel permanece alta en un amplio intervalo de temperaturas, a 100°C, la selectividad de los catalizadores con centro de níquel, [L¹Ni₂(OAc)₂], [L⁵Ni₂(OAc)₂], es todavía al menos 55%, mientras que a 100°C la selectividad del catalizador con centro de magnesio, [L¹Mg₂(OAc)₂], ha caído al 0%.

25 La Figura 2 muestra que la actividad del catalizador que tiene un centro de magnesio [L¹Mg₂(OAc)₂] es mucho menor que en comparación con un catalizador que tiene la misma estructura de ligandos pero con un centro metálico de níquel [L¹Ni₂(OAc)₂] en un intervalo de temperaturas. Además, la figura 2 muestra que la actividad del catalizador con centro de níquel aumenta significativamente a temperatura más altas, a la vez que conserva la selectividad para el PPC, a diferencia del catalizador con centro de magnesio que muestra menos actividad y ninguna selectividad a temperaturas más altas (véase la figura 1).

30 La Figura 3 es un primer plano de la figura 2 en la ventana 65-85°C y muestra más de cerca las actividades comparativas de [L¹Ni₂(OAc)₂] y [L¹Mg₂(OAc)₂] en este intervalo de temperatura. Demuestra más claramente que [L¹Ni₂(OAc)₂] es sorprendentemente dos veces más activo que su análogo de magnesio.

- 35 Ejemplo 9: Comparación de copolimerización a 1 atm de CHO y CO₂ con complejos equivalentes de Ni y Mg en condiciones idénticas

Cat.	Carga de Cat.	Tiempo (h)	TON	TGF	Selectividad (CHO)
[L ¹ Mg ₂ (OAc) ₂]	1:1000	5	491	98	99,8
[L ¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:1000	3	520	173,3	99,7
[L ¹ Mg ₂ (OAc) ₂]	1:5000	3	664	221	100
[L ¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:5000	3,25	997	325,7	100
[L ¹⁴ Mg ₂ (OAc) ₂]	1:1000	5	260	52	98,4
[L ¹⁴ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:1000	3,5	562	160,6	99,7
[L ¹¹ Mg ₂ (OAc) ₂]	1:1000	5	217,5	43,5	99,4
[L ¹¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:1000	4	441,5	110,4	100

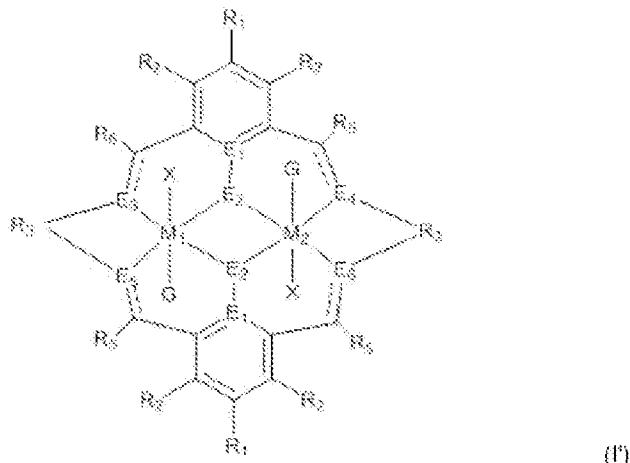
- 40 Tabla 2: Comparación de la actividad catalítica de complejos equivalentes de Ni y Mg en condiciones idénticas para la copolimerización de CHO y CO₂ (1 atm).

Los catalizadores que tienen centros metálicos de níquel muestran más de 99% de selectividad hacia el óxido de ciclohexeno reaccionante. Los catalizadores que tienen centros metálicos de níquel también presentan una velocidad de recambio más alta y una frecuencia de recambio más alta en comparación con los catalizadores

que tienen la misma estructura de ligandos pero con centros metálicos de magnesio y cuando se ensayan en condiciones de reacción idénticas. En particular, la frecuencia de recambio de los catalizadores con centros metálicos de níquel es en algunos casos el doble que la mostrada en los catalizadores con centros metálicos de magnesio.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de fórmula (I')



5

en donde:

M₁ y M₂ se seleccionan independientemente de Zn(II), Cr(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Fe(II), Ti(II), V(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Ni(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)₂ o Ti(IV)-(X)₂;

en donde al menos uno de M₁ o M₂ se selecciona de Ni(II) y Ni(III)-X;

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

R₃ se selecciona independientemente de alquíleno, alqueníleno, alquiníleno, heteroalquíleno, heteroalqueníleno, heteroalquiníleno, aríleno, heteroaríleno o cicloalquíleno sustituidos, en donde el alquíleno, alqueníleno, alquiníleno, heteroalquíleno, heteroalqueníleno y heteroalquiníleno pueden estar opcionalmente interrumpidos con arilo, heteroarilo, grupo alicíclico o heteroalicíclico; R₅ se selecciona independientemente de H, o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

E₁ es C, E₂ es O;

E₃, E₄, E₅ y E₆ se seleccionan de N, NR₄, O y S, en donde cuando E₃, E₄, E₅ o E₆ son N, _____ es _____, y en donde cuando E₃, E₄, E₅ o E₆ son NR₄, O o S, _____ es _____; R₄ se selecciona independientemente de hidrógeno, o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

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

R_X es independientemente hidrógeno, o grupo alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; y

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

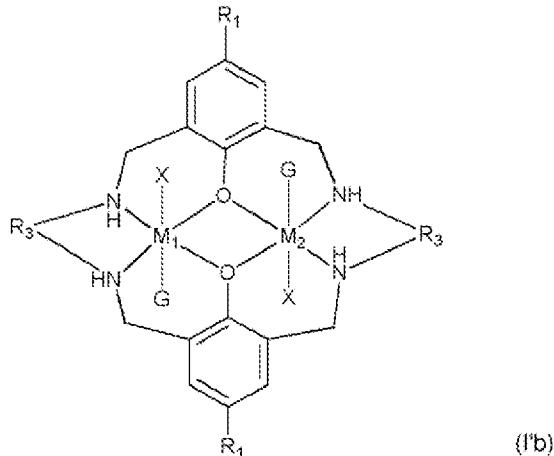
2. El catalizador de la reivindicación 1, en donde al menos uno de M₁ o M₂ es Ni(II), preferiblemente, en donde tanto M₁ como M₂ son Ni(II).

3. El catalizador de cualquier reivindicación precedente, en donde uno de M₁ o M₂ se selecciona de Ni(II) y Ni(III)-X y el caso restante de M₁ y M₂ se seleccionan de Zn(II), Cr(III)-X, Cr(II), Co(III)-X, Co(II), Cu(II), Mn(III)-X, Mn(II), Mg(II), Ni(II), Ni(III)-X, Fe(II), Fe(III)-X, Ti(II), Ti(III)-X, V(II), V(III)-X, Ge(IV)-(X)₂ y Ti(IV)-(X)₂, preferiblemente, en donde el caso restante de M₁ y M₂ se seleccionan de cualquiera de: Zn(II), Mg(II), Ni(II),

Co(II), Co(III)-X y Ni(III)-X.

4. El catalizador de cualquier reivindicación precedente, en donde R₃ se selecciona de alquieno, alquenileno, alquinileno, heteroalquieno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno y cicloalquieno sustituidos, preferiblemente R₃ se selecciona de alquieno, cicloalquieno, heteroalquieno y arileno sustituidos.
5. El catalizador de cualquier reivindicación precedente, en donde E3, E4, E5 y E6 son NR₄
6. El catalizador de cualquier reivindicación precedente, en donde R₄ se selecciona de hidrógeno o un alquilo, alquenilo, alquinileno, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinileno, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, tal como hidrógeno, metilo, etilo, bencilo, isopropilo, t-butilo, fenilo o -CH₂-piridina, preferiblemente R₄ es hidrógeno.
7. El catalizador de cualquier reivindicación precedente, en donde R₁ se selecciona de hidrógeno, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo, sulfinato, sililo, siliéter y alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, ariltio o alquiltio opcionalmente sustituido, tal como hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alcoxi, arilo, haluro, nitro, sulfonilo, sililo y alquiltio, por ejemplo, hidrógeno, t-butilo, isopropilo, metilo, metoxi, nitro, SO₂CH₃, trietilsililo, halógeno o fenilo.
- 10 8. El catalizador de cualquier reivindicación precedente, en donde X se selecciona de OC(O)R^X, OSO₂R^X, OS(O)R^X, OSO(R^X)₂, S(O)R^X, OR^X, fosfinato, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, nitro, amido y alquilo, heteroalquilo, grupo alicílico heteroalicíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido, preferiblemente OC(O)R^X, OSO₂R^X, OS(O)R^X, OSO(R^X)₂, S(O)R^X, OR^X, haluro, nitrato, hidroxilo, carbonato, amino, nitro, amido, alquilo, heteroalquilo, arilo o heteroarilo, más preferiblemente OC(O)R^X, OR^X, haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO₂R^X, preferiblemente, en donde X es OC(O)R^X, en donde opcionalmente R["] es un alquilo, alquenilo, alquinileno, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo o alquilarilo opcionalmente sustituido.
- 15 9. El catalizador de la reivindicación 1, en donde ambos casos de R₁ son iguales y se seleccionan de hidrógeno, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo, sulfinato, sililo, siliéter y un alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi o alquiltio opcionalmente sustituido; R₂ es hidrógeno; ambos casos de R₃ son iguales y se seleccionan de alquieno sustituido y arileno sustituido; E3, E4, E5 y E6 son NR₄; R₄ es hidrógeno; cada X es igual y se selecciona de OC(O)R^X, OR^X, haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO₂R^X, cada R^X es igual y se selecciona de alquilo, alquenilo, alquinileno, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo; cada G, cuando está presente, es igual y se selecciona de haluro; agua; un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo, alquenilo, alquinileno, alcoxi, halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo; y uno de M₁ y M₂ es Ni(II) o Ni(III)-X, y el M₁ o M₂ restante se selecciona de Mg(II), Zn(II), Cr(III)-X, Co(II), Co(III)-X Mn(II), Ni(II), Ni(III)-X, Fe(II) y Fe(III)-X, preferiblemente el M₁ o M₂ restante se selecciona de Mg(II), Zn(II), Ni(II) y Ni(III)-X.
- 20 10. El catalizador de la reivindicación 9, en donde R₁ es hidrógeno, haluro, sililo, siliéter, sulfonilo o alquilo o alcoxilo opcionalmente sustituido, preferiblemente en donde G está ausente.

11. El catalizador de la reivindicación 1, de fórmula (I'b):



45

en donde:

ambos casos de R₁ son iguales, y se seleccionan de hidrógeno, haluro, amino, nitro, sulfóxido, sulfonilo,

sulfinato, silió, silil éter y un alquilo, alquenilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi o alquiltio opcionalmente sustituido;

5 R₃ se selecciona de alquieno, alquenileno, alquinileno, heteroalquieno, heteroalquenileno o heteroalquinileno, cicloalquieno o arileno sustituido;

cada X es igual y se selecciona de OC(O)R^X, OR^X, haluro, carbonato, amino, nitro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO₂R^X, R^X es alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo;

10 R^X es alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo;

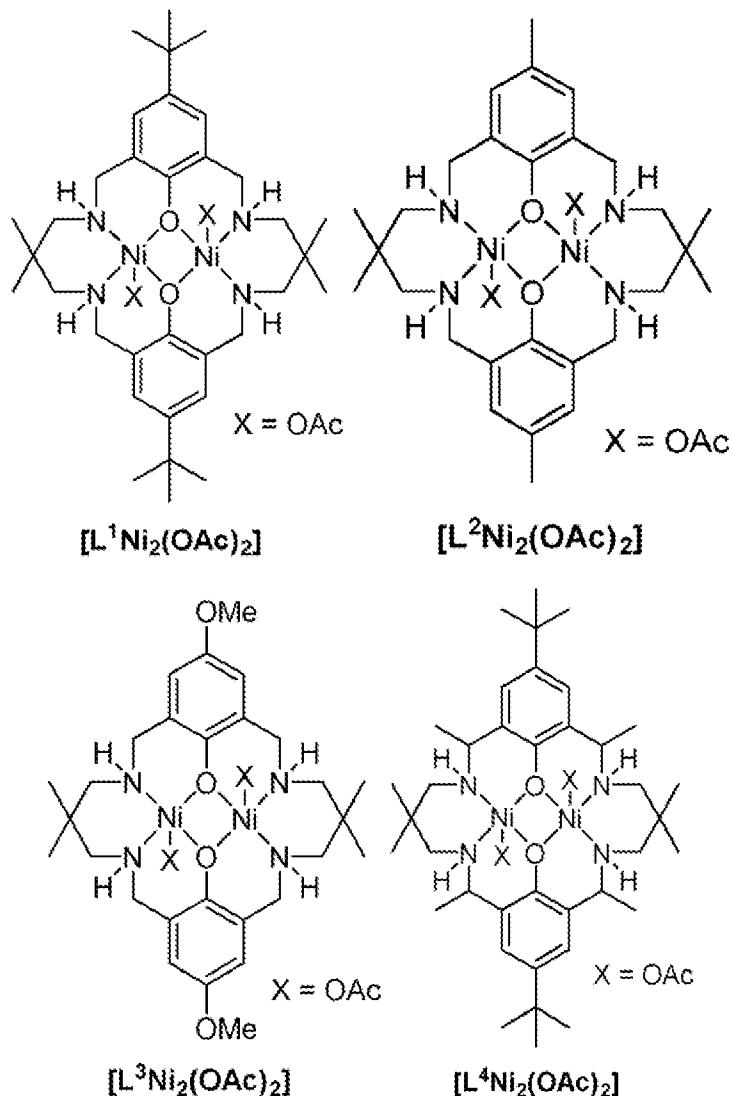
cada G, cuando esté presente, se selecciona independientemente de haluro; agua; un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo; y

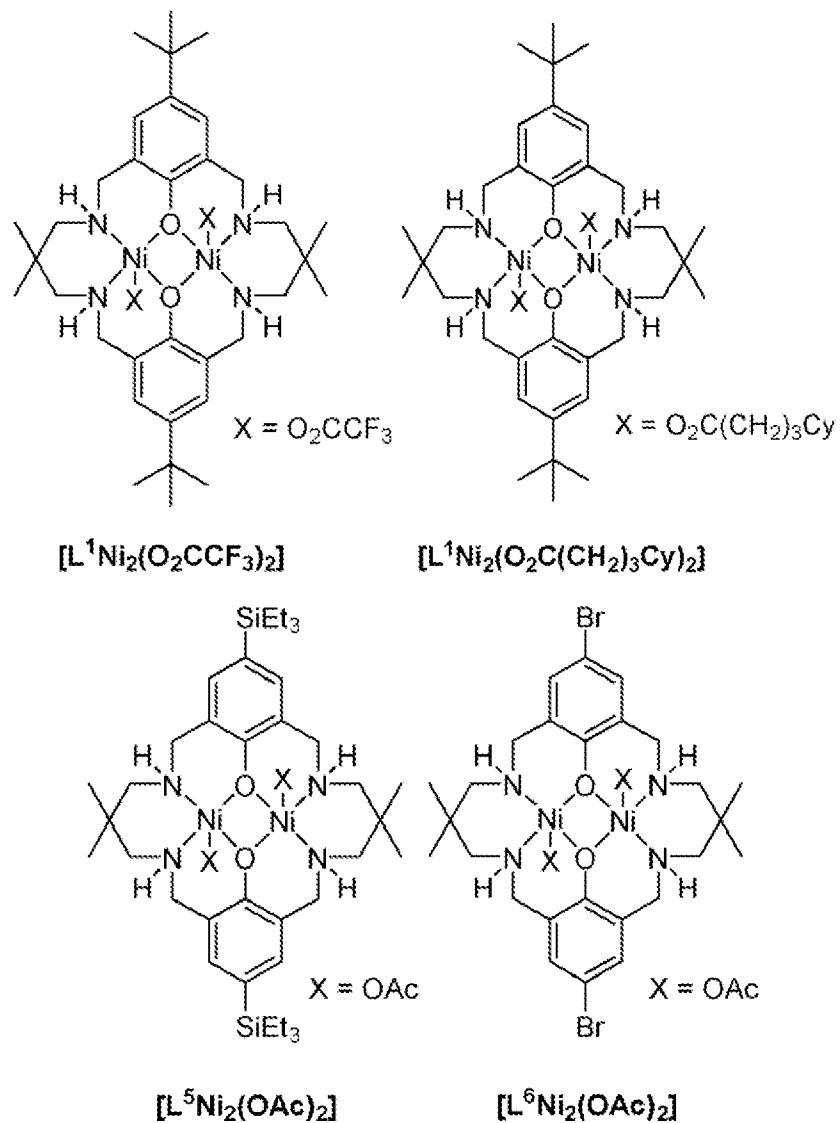
15 un caso de M₁ y M₂ es Ni(II) o Ni(III)-X, y el caso restante de M₁ o M₂ se selecciona de Mg(II), Zn(II), Cr(III)-X, Co(II), Co(III)-X, Mn(II), Ni(II), Ni(III)-X, Fe(II) y Fe(III)-X.

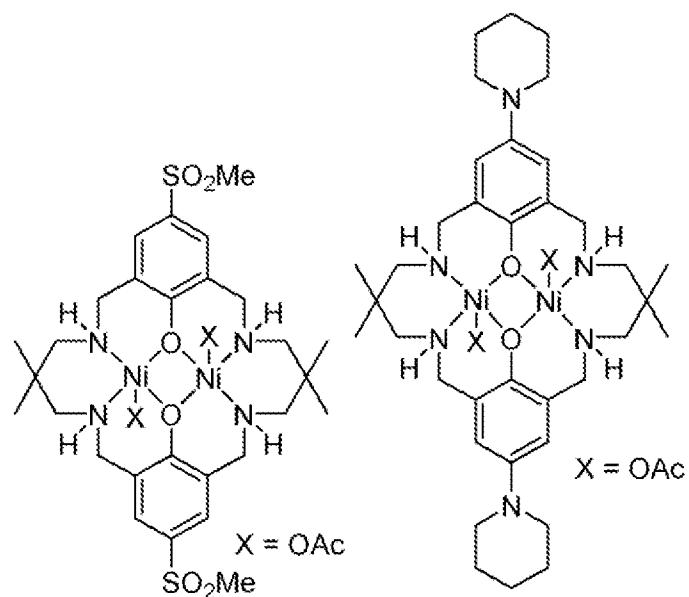
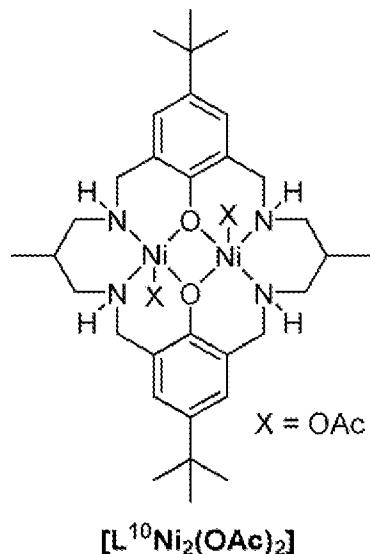
12. El catalizador de la reivindicación 11, en donde M₁ y M₂ se seleccionan de Ni(II) y Ni(III)-X, preferiblemente tanto M₁ como M₂ son Ni(II).

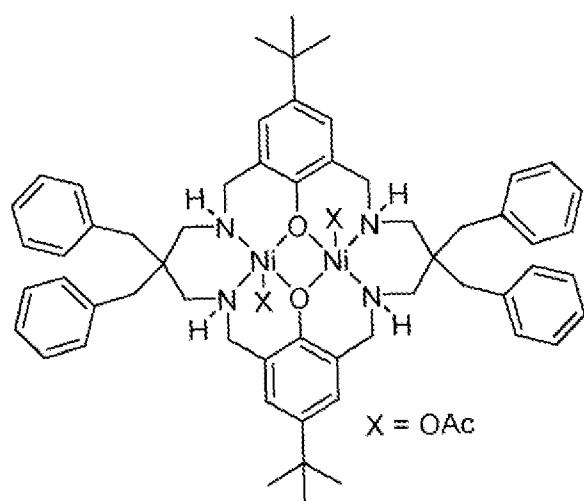
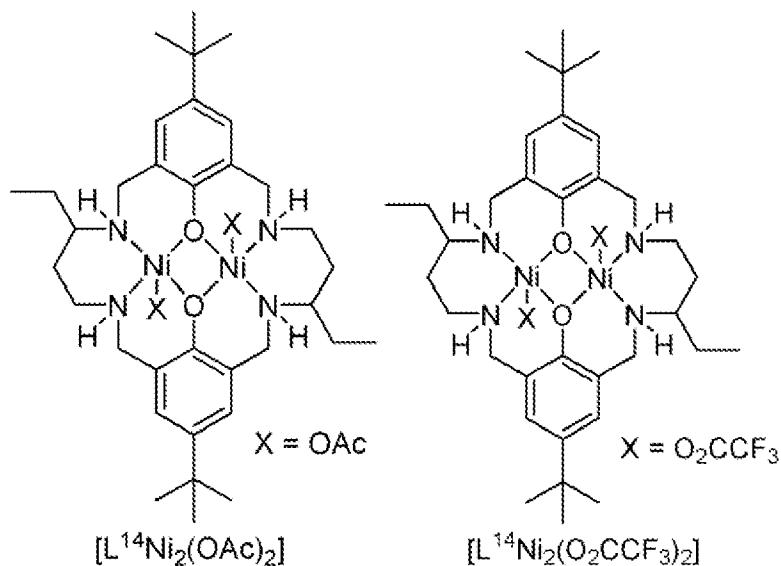
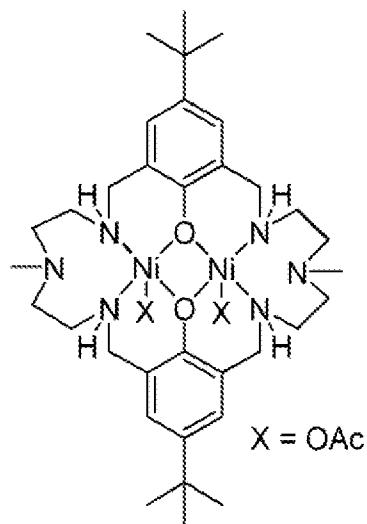
20 13. El catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en donde X es OC(O)R^X, OR^X, haluro, alquilo, arilo, heteroarilo, fosfinato u OSO₂R^X, preferiblemente OC(O)R^X, y en donde R^X es opcionalmente alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo o alquilarilo, preferiblemente alquilo.

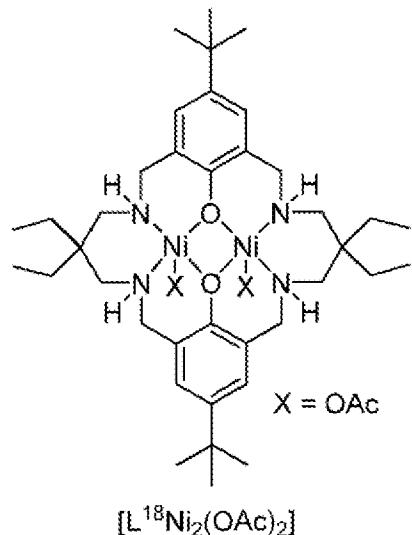
25 14. El catalizador de la reivindicación 1 de fórmula:



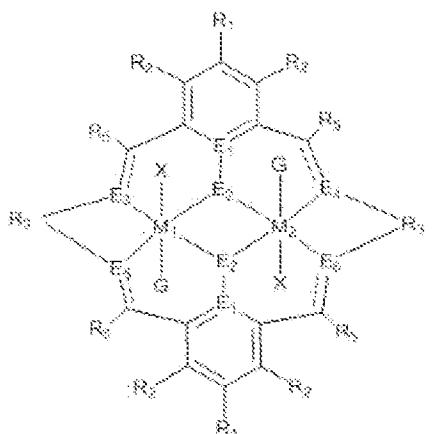


 $[L^7\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ $[L^8\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$  $[L^{10}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$

 $[\text{L}^{11}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$  $[\text{L}^{14}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ $[\text{L}^{14}\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$  $[\text{L}^{16}\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$



15. Un catalizador de fórmula (I''):



(I'')

5

en donde:

- 10 M₁ y M₂ se seleccionan independientemente de Zn(II), Cr(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Fe(II), Ti(II), V(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Ni(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)₂ o Ti(IV)-(X)₂;

en donde al menos uno de M₁ o M₂ se selecciona de Ni(II) y Ni(III)-X;

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

- 20 R₃ se selecciona independientemente de alquíleno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, aríleno, heteroaríleno o cicloalquíleno opcionalmente sustituido, en donde el alquíleno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno y heteroalquinileno pueden estar opcionalmente interrumpidos con arilo, heteroarilo, grupo alicíclico o heteroalicíclico; R₅ se selecciona independientemente de H, o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

E₁ es C, E₂ es O;

E₃, E₄, E₅ y E₆ se seleccionan de NR₄, O y S, _____ es _____;

- 30 R₄ se selecciona independientemente de grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo,

heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

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

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

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

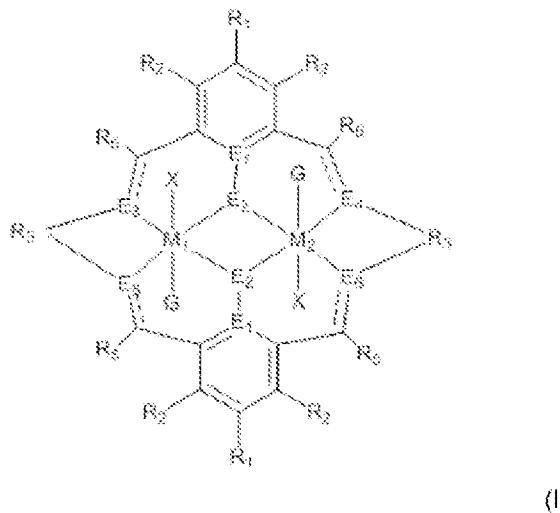
16. Un procedimiento para la reacción de polimerización de:

15 a. dióxido de carbono con un epóxido;

b. un epóxido y un anhídrido; y/o

c. una lactida y/o una lactona,

20 en presencia de un catalizador de fórmula (I):



25 en donde:

M₁ y M₂ se seleccionan independientemente de Zn(II), Cr(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Fe(II), Ti(II), V(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Ni(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)₂ o Ti(IV)-(X)₂;

30 en donde al menos uno de M₁ o M₂ se selecciona de Ni(II) y Ni(III)-X;

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

35 R₃ se selecciona independientemente de alquieno, alquenileno, alquinileno, heteroalquieno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquieno opcionalmente sustituido, en donde el alquieno, alquenileno, alquinileno, heteroalquieno, heteroalquenileno y heteroalquinileno pueden estar opcionalmente interrumpidos con arilo, heteroarilo, grupo alicíclico o heteroalicíclico; R₅ se selecciona independientemente de H, o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

45 E₁ es C, E₂ es O;

E₃, E₄, E₅ y E₆ se seleccionan de N, NR₄, O y S, en donde cuando E₃, E₄, E₅ o E₆ son N, _____ es _____, y en donde cuando E₃, E₄, E₅ o E₆ son NR₄, O o S, _____ es - ; R₄ se selecciona independientemente de

hidrógeno, o grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituido;

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

10 R_x es independientemente hidrógeno, o grupo alifático, haloalifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, alquilarilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; y

G está ausente o se selecciona independientemente de un ligando donador neutro o aniónico que es una base de Lewis, opcionalmente en donde el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un agente de transferencia de cadena.

ES 2 985 964 T3

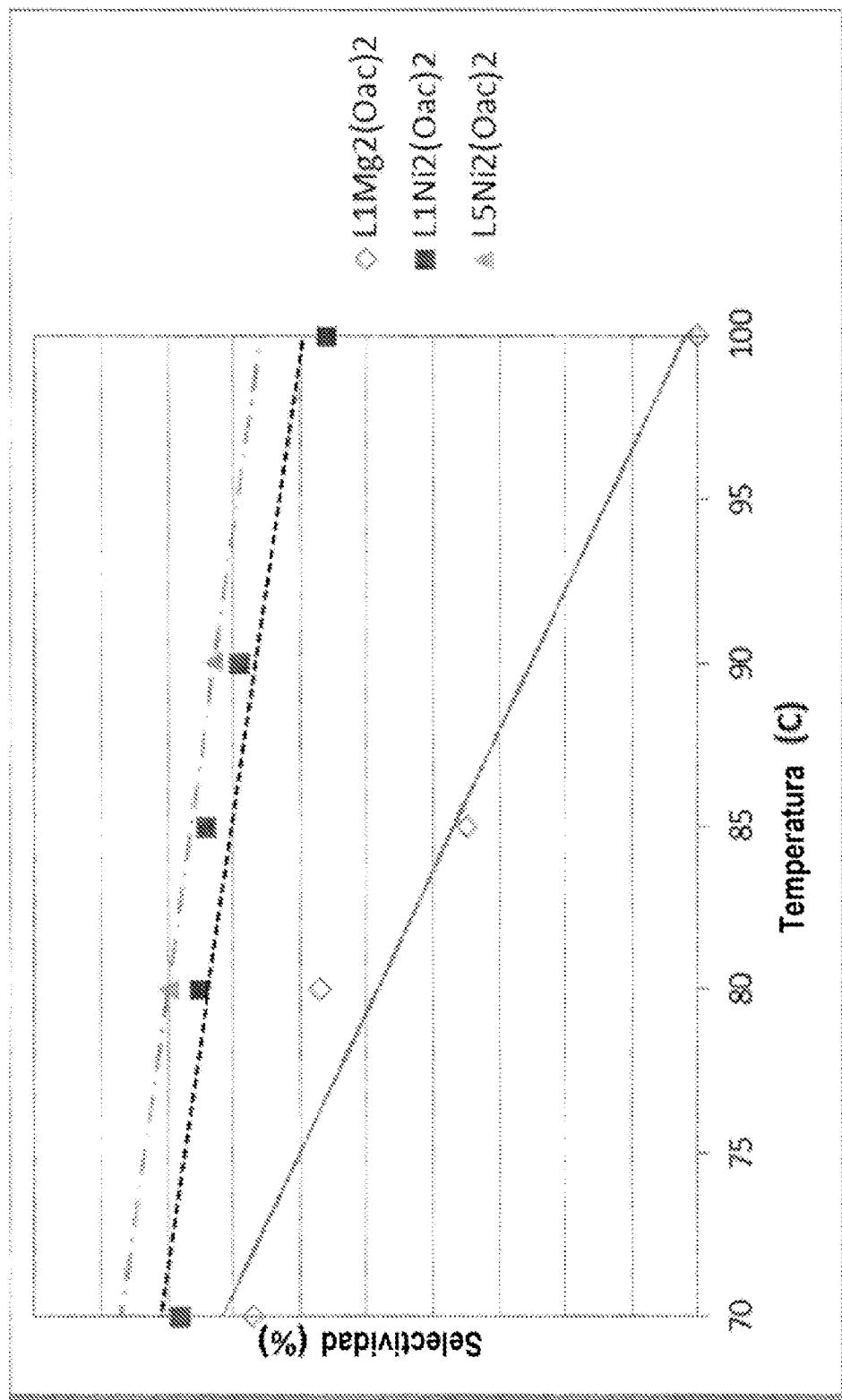


Figura 1

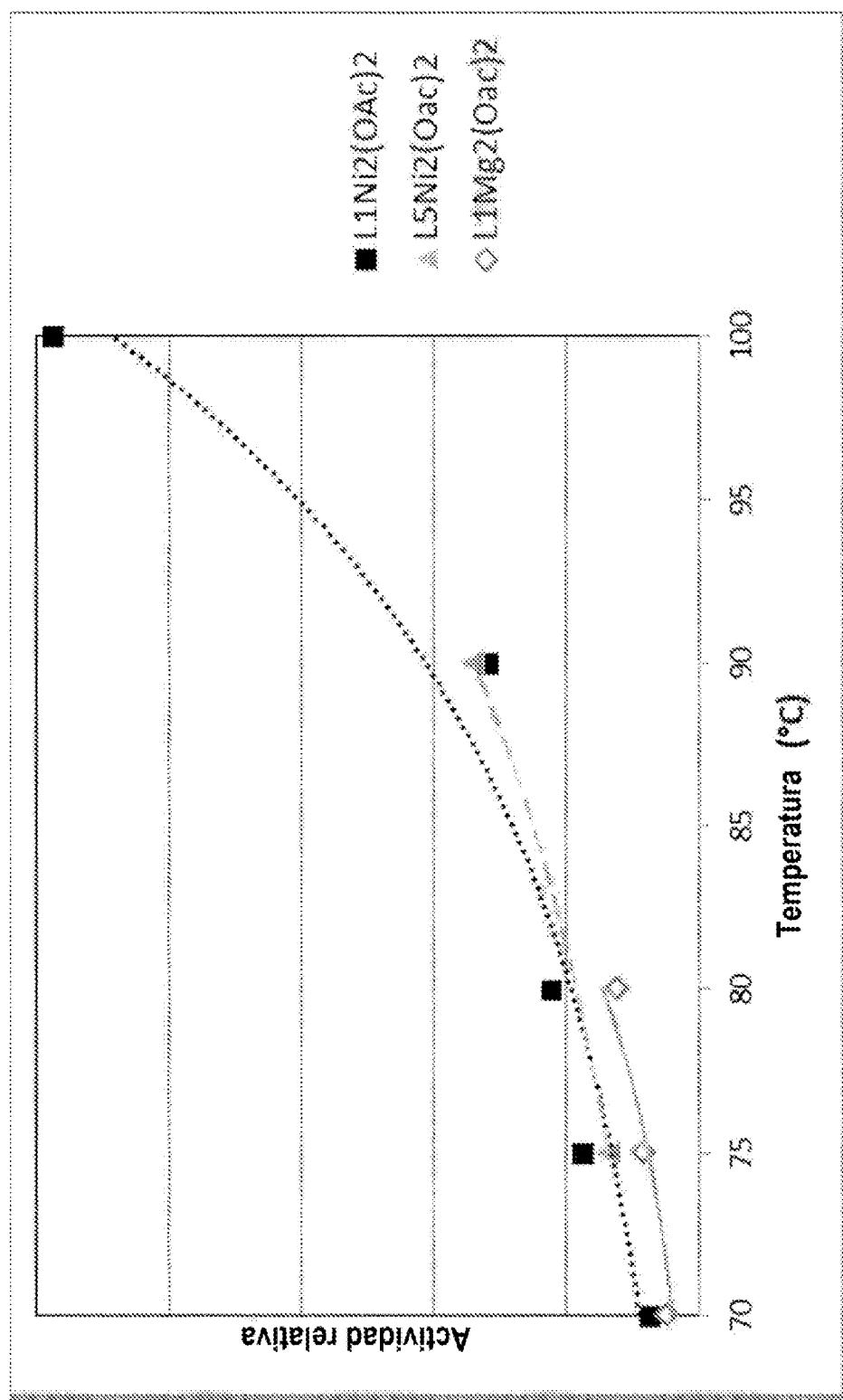


Figura 2

ES 2 985 964 T3

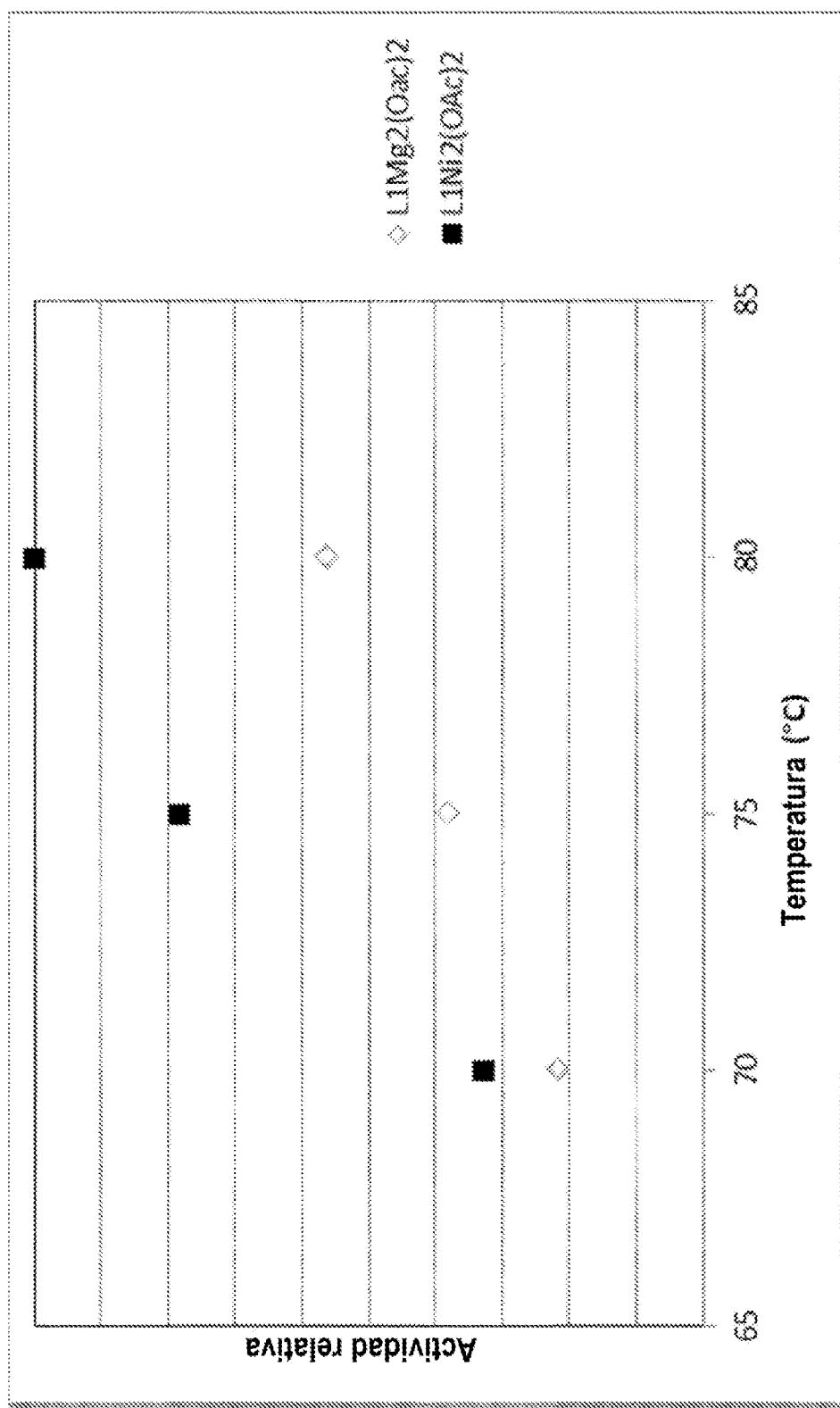


Figura 3