

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 143**

51 Int. Cl.:

**C07D 317/12** (2006.01)

**C07F 5/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2008 E 08737126 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2146977**

54 Título: **Síntesis de carbonatos cíclicos en presencia de catalizadores de aluminio(salen) diméricos**

30 Prioridad:

**25.04.2007 GB 0708016**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.03.2013**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF NEWCASTLE-UPON TYNE  
(100.0%)  
6 KENSINGTON TERRACE  
NEWCASTLE-UPON-TYNE TYNE AND W, GB**

72 Inventor/es:

**NORTH, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

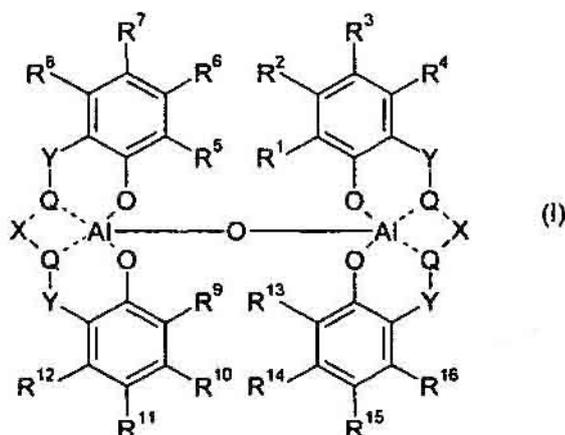
**ES 2 398 143 T3**

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

Síntesis de carbonatos cíclicos en presencia de catalizadores de aluminio(salen) diméricos.

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para sintetizar carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono usando complejos de aluminio(salen) como catalizadores. La invención también proporciona un procedimiento para fabricar complejos de aluminio(salen) y proporciona además nuevos complejos de aluminio (salen).
- 10 **[0002]** Los carbonatos cíclicos son productos comercialmente importantes que actualmente se fabrican en una escala de toneladas para usar como disolventes polares apróticos, aditivos, agentes antiespumantes para anticongelación, plastificantes y monómeros para la síntesis de polímeros (véase Darensbourg, y col., *Coord. Chem. Rev.*, 153 (1996), 155 – 174; Coates, y col., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004), 6618 – 6639).
- 15 **[0003]** La síntesis de carbonatos cíclicos normalmente implica la reacción de epóxidos con dióxido de carbono, y por lo tanto se podría usar para secuestrar dióxido de carbono, reduciendo así el nivel de gases de efecto invernadero en la atmósfera.
- 20 **[0004]** Los catalizadores para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono se conocen en la materia (véase Darensbourg, y col., *Coord. Chem. Rev.*, 153 (1996), 155 – 174; Yoshida, y col., *Chem. Eur. J.*, 10 (2004), 2886 – 2893; Sun, y col., *J. Organomet. Chem.*, 690 (2005), 3490 – 3497), aunque se requieren temperaturas de reacción elevadas y/o presiones altas de dióxido de carbono, llevándose a cabo la reacción con frecuencia en dióxido de carbono supercrítico (véase Lu, y col., *App. Cat. A*, 234 (2002), 25 – 33).
- 25 **[0005]** Ratzenhofer, y col., (*Angew. Chemie Int. Ed. Engl.*, 19 (1980), 317 – 318) consiguieron llevar a cabo la reacción entre 2-metiloxirano y dióxido de carbono a temperatura ambiente y presión atmosférica usando catalizadores que consisten en una mezcla de un haluro de metal y una base de Lewis. Sin embargo, era necesario un tiempo de reacción largo de 7 días. Kisch, y col., (*Chem. Ber.*, 119 (1986), 1090 – 1094), llevando a cabo la misma reacción en las mismas condiciones y usando también catalizadores de este tipo, describen un tiempo de  
30 reacción de 3,5 a 93 horas usando hasta 4 % en moles de un catalizador de  $ZnCl_2$  y hasta 16 % en moles de un catalizador de  $(nButil)_4NI$ .
- 35 **[0006]** Lu, y col., (*J. Mol. Cat. A*, 210 (2004), 31 – 34; *J. Cat.*, 227 (2004), 537 – 541) describen el uso de complejos de aluminio tetradentados de bases de Schiff junto con una sal de amonio cuaternaria o complejos de poliéter KY como sistemas catalíticos para la reacción de diferentes epóxidos con dióxido de carbono a temperatura ambiente y aproximadamente 6 atmósferas.
- 40 **[0007]** Los complejos de metal(salen), incluyendo complejos de aluminio(salen), son bien conocidos en la materia para usar como catalizadores. Lu, y col., *App. Cat. A*, 234 (2002), 25 – 33, describen el uso de un catalizador de aluminio(salen) monomérico.
- 45 **[0008]** También se conoce en la materia el procedimiento de sintetizar catalizadores de aluminio(salen) por tratamiento de un ligando salen con  $Me_3Al$ ,  $Et_3Al$ ,  $Me_2AlCl$ ,  $Me_2AlOTf$ ,  $Et_2AlBr$  o  $Et_2AlCl$  en un procedimiento de dos etapas (revisado en Atwood y Harvey, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 37 – 52).
- 50 **[0009]** El autore de la invención ha encontrado que los complejos de aluminio(salen) diméricos son catalizadores muy activos para la reacción de epóxidos con dióxido de carbono para producir carbonatos cíclicos, y permiten llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente y presión atmosférica, usando tiempos de reacción cortos y cantidades de catalizador comercialmente viables.
- 55 **[0010]** De acuerdo con un primer aspecto la invención proporciona un procedimiento para producir carbonatos cíclicos que comprende poner en contacto un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de aluminio(salen) dimérico y un cocatalizador capaz de suministrar  $Y^-$ , en el que  $Y^-$  se selecciona de Cl, Br y I. Los catalizadores de aluminio(salen) diméricos tienen la fórmula I:



en la que:

- 5 Y-Q es  $CR^{C1} = N$  o  $CR^{C1}R^{C2}-NR^{N1}$ , en los que  $R^{C1}$ ,  $R^{C2}$  y  $R^{N1}$  se seleccionan independientemente de H, halógeno, alquilo  $C_{1-20}$  opcionalmente sustituido, arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituido, éter y nitro;

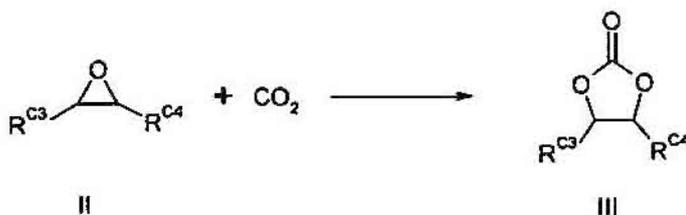
10 cada uno de los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , y  $R^{16}$ , se selecciona independientemente de H, halógeno, alquilo  $C_{1-20}$  opcionalmente sustituido (incluyendo  $CAr_3$ , en el que Ar es un grupo arilo  $C_{5-20}$ ), arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituido, heterociclilo  $C_{3-20}$  opcionalmente sustituido, éter, amonio y nitro;

15 X es de fórmula  $-(CH_2)_n-$  o  $-O-(CH_2)_p-O-$ , en la que n es 2, 3, 4 o 5, y p es 1, 2 o 3, o representa un grupo divalente seleccionado de arileno  $C_{5-7}$ , alquilenno cíclico  $C_{5-7}$  y heterociclileno  $C_{3-7}$ , que puede estar opcionalmente sustituido.

20 **[0011]** Si el catalizador de fórmula I incluye uno o más centros quirales, entonces puede ser una mezcla racémica (total o parcialmente) u otras mezclas de los mismos, por ejemplo, una mezcla enriquecida en un enantiómero o diastereoisómero, un enantiómero o diastereoisómero individual o una mezcla de estereoisómeros. Los procedimientos de preparación (p. ej., síntesis asimétrica) y separación (p. ej., cristalización fraccionada y medios cromatográficos) de dichas formas isómeras son bien conocidos en la materia o se pueden obtener fácilmente adaptando los procedimientos que se enseñan en el presente documento, o procedimientos conocidos, de una forma conocida. Preferiblemente, el catalizador de fórmula I es un solo enantiómero, si hay un centro quiral presente.

25 **[0012]** El cocatalizador preferiblemente es soluble en la mezcla de reacción. Las fuentes adecuadas de Y son MY, en el que M es un catión adecuado, tal como haluros de onio, que incluyen pero sin limitar  $R_4NY$ ,  $R_3SY$ ,  $R_4PY$  y  $R_4SbY$ , en los que cada R se selecciona independientemente de grupos alquilo  $C_{1-10}$ , heterociclilo  $C_{3-20}$  y arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituidos, y un R puede ser un grupo acilo, y haluros sencillos, p. ej., NaCl, KI.

30 **[0013]** La reacción del primer aspecto se puede definir como sigue:



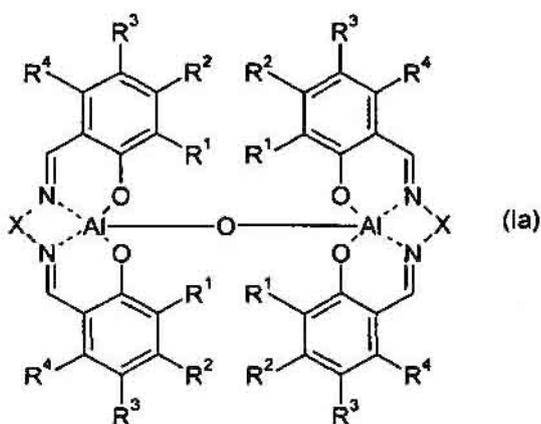
en la que  $R^{C3}$  y  $R^{C4}$  se seleccionan independientemente de H, alquilo  $C_{1-10}$  opcionalmente sustituido, heterociclilo  $C_{3-20}$  opcionalmente sustituido y arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituido, o  $R^{C3}$  y  $R^{C4}$  forman un grupo conector

opcionalmente sustituido, entre los dos átomos de carbono a los que están unidos respectivamente. El grupo conector, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, pueden formar un cicloalquilo C<sub>5-20</sub> o heterociclilo C<sub>5-20</sub> opcionalmente sustituidos. El grupo cicloalquilo C<sub>5-20</sub> o heterociclilo C<sub>5-20</sub> puede estar sustituido solo en una posición del anillo, por ejemplo, adyacente al epóxido. Los sustituyentes adecuados incluyen alquilo C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido, heterociclilo C<sub>3-20</sub> opcionalmente sustituido y arilo C<sub>5-20</sub> opcionalmente sustituido.

**[0014]** Un posible sustituyente para el grupo alquilo C<sub>1-10</sub> es un grupo arilo C<sub>5-20</sub>. Otro posible grupo de sustituyentes incluyen, pero sin limitar, un grupo arilo C<sub>5-20</sub> (p. ej., fenilo, 4-metoxifenilo), un grupo hidroxilo, un grupo halógeno (p. ej., Cl), un grupo acetilo, un grupo éster, o un grupo arilo C<sub>5-20</sub> (p. ej. fenoxi).

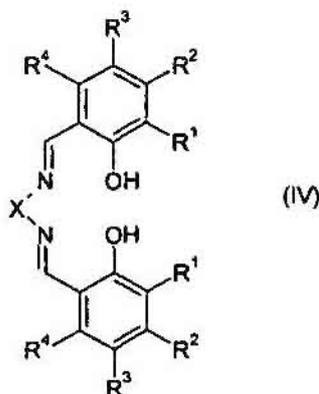
**[0015]** El primer aspecto de la invención también proporciona el uso de un catalizador de aluminio(salen) dimérico de fórmula I y un cocatalizador capaz de suministrar Y como un sistema catalítico para la producción de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos.

**[0016]** Los catalizadores de aluminio(salen) diméricos del primer aspecto pueden ser de fórmula Ia:



en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y X son como se han definido antes.

**[0017]** Un segundo aspecto de la invención proporciona un procedimiento para sintetizar un catalizador de aluminio(salen) dimérico de fórmula Ia, que comprende tratar un ligando salen de fórmula IV:



en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y X son como se han definido antes, con Al(OR<sup>0</sup>)<sub>3</sub> en un disolvente orgánico, en el que R<sup>0</sup> se selecciona de alquilo C<sub>1-4</sub> y arilo C<sub>5-7</sub>.

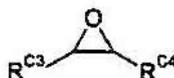
**[0018]** Un tercer aspecto de la invención proporciona nuevos compuestos de fórmula I.

**[0019]** Los catalizadores de la presente invención se pueden inmovilizar en un soporte sólido.

## 5 Descripción detallada de la invención

### Definiciones

10 **[0020]** Epóxido: El término "epóxido", como se usa en el presente documento, puede referirse a un compuesto de fórmula:



15 en la que  $R^{C3}$  y  $R^{C4}$  se seleccionan independientemente de H, alquilo  $C_{1-10}$  opcionalmente sustituido, heterociclilo  $C_{3-20}$  opcionalmente sustituido y arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituido, o  $R^{C3}$  y  $R^{C4}$  forman un grupo conector opcionalmente sustituido, entre los dos átomos de carbono a los que están unidos respectivamente. El grupo conector, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, pueden formar un grupo cicloalquilo  $C_{5-20}$  o heterociclilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituidos. El grupo cicloalquilo  $C_{5-20}$  o heterociclilo  $C_{5-20}$  puede estar sustituido solo en una posición del anillo, por ejemplo, adyacente al epóxido. Los sustituyentes adecuados incluyen alquilo  $C_{1-10}$  opcionalmente sustituido, heterociclilo  $C_{3-20}$  opcionalmente sustituido y arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituido.

20 **[0021]** Los sustituyentes opcionales se pueden seleccionar de: alquilo  $C_{1-10}$ , heterociclilo  $C_{3-20}$ , arilo  $C_{5-20}$ , halógeno, hidroxilo, éter, ciano, nitro, carboxi, éster, amido, amino, acilamido, ureido, aciloxi, tiol, tioéter, sulfóxido, sulfonilo, tioamido y sulfonamino.

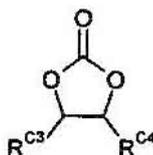
25 **[0022]** En algunas realizaciones, el grupo alquilo  $C_{1-10}$  está sustituido con un grupo arilo  $C_{5-20}$ . En otras realizaciones, el grupo alquilo  $C_{1-10}$  puede estar sustituido con un grupo arilo  $C_{5-20}$  (p. ej., fenilo, 4-metoxi-fenilo), un grupo hidroxilo, un grupo halógeno (p. ej., Cl), un grupo acetilo, un grupo éster o un grupo ariloxi  $C_{5-20}$  (p. ej., fenoxi).

30 **[0023]** Preferiblemente, el epóxido es un epóxido terminal, es decir  $R^{C4} = H$ .

**[0024]** En algunas realizaciones  $R^{C3}$  se selecciona de alquilo  $C_{1-4}$  opcionalmente sustituido y arilo  $C_{5-7}$  opcionalmente sustituido. En algunas de estas realizaciones  $R^{C3}$  no está sustituido.

35 **[0025]** Los epóxidos preferidos son óxido de etileno ( $R^{C3} = R^{C4} = H$ ), óxido de propileno ( $R^{C3} = \text{metilo}$ ,  $R^{C4} = H$ ), óxido de butileno ( $R^{C3} = \text{etilo}$ ,  $R^{C4} = H$ ), y óxido de estireno ( $R^{C3} = \text{fenilo}$ ,  $R^{C4} = H$ ). Otros epóxidos de interés incluyen óxido de hidroxipropilo ( $R^{C3} = \text{CH}_2\text{OH}$ ,  $R^{C4} = H$ ), óxido de cloropropilo ( $R^{C3} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $R^{C4} = H$ ), óxido de acetiloxipropilo ( $R^{C3} = \text{CH}_2\text{OAc}$ ,  $R^{C4} = H$ ), óxido de fenilcarboniloxipropilo ( $R^{C3} = \text{CH}_2\text{OCOPh}$ ,  $R^{C4} = H$ ), óxido de fenoxipropilo ( $R^{C3} = \text{CH}_2\text{OPh}$ ,  $R^{C4} = H$ ) y óxido de 4-metoxifeniletilo ( $R^{C3} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $R^{C4} = H$ ).

40 **[0026]** Carbonato cíclico: la expresión "carbonato cíclico", como se usa en el presente documento, se puede referir a un compuesto de fórmula:



45 en la que  $R^{C3}$  y  $R^{C4}$  son como se han definido antes.

**[0027]** Alquilo: el término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un resto monovalente obtenido eliminando un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono de un hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos

de carbono (salvo que se especifique otra cosa), que puede ser alifático o alicíclico y que puede ser saturado o insaturado (p. ej., parcialmente saturado, totalmente insaturado). Por lo tanto, el término “alquilo” incluye las subclases alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, etc., como se ha discutido antes.

5 **[0028]** En el contexto de los grupos alquilo, los prefijos (p. ej., C<sub>1-4</sub>, C<sub>1-7</sub>, C<sub>1-20</sub>, C<sub>2-7</sub>, C<sub>3-7</sub>, etc.) indican el número de átomos de carbono, o el intervalo del número de átomos de carbono. Por ejemplo, la expresión “alquilo C<sub>1-4</sub>”, como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen alquilo C<sub>1-4</sub> (“alquilo inferior”), alquilo C<sub>1-7</sub> y alquilo C<sub>1-20</sub>. Obsérvese que el primer prefijo puede variar de acuerdo con otras limitaciones; por ejemplo, para grupo alquilo insaturados, el primer prefijo debe ser al menos 2; para grupos cíclicos, el primer prefijo debe ser al menos 3; etc.

10 **[0029]** Los ejemplos de grupos alquilo saturados (no sustituidos) incluyen, pero sin limitar, metilo (C<sub>1</sub>), etilo (C<sub>2</sub>), propilo (C<sub>3</sub>), butilo (C<sub>4</sub>), pentilo (C<sub>5</sub>), hexilo (C<sub>6</sub>) y heptilo (C<sub>7</sub>). Los ejemplos de grupos alquilo lineales saturados (no sustituidos) incluyen, pero sin limitar, metilo (C<sub>1</sub>), etilo (C<sub>2</sub>), n-propilo (C<sub>3</sub>), n-butilo (C<sub>4</sub>), n-pentilo (amilo) (C<sub>5</sub>), n-hexilo (C<sub>6</sub>) y n-heptilo (C<sub>7</sub>).

15 **[0030]** Los ejemplos de grupos alquilo ramificados saturados (no sustituidos) incluyen iso-propilo (C<sub>3</sub>), iso-butilo (C<sub>4</sub>), sec-butilo (C<sub>4</sub>), terc-butilo (C<sub>4</sub>), iso-pentilo (C<sub>5</sub>) y neo-pentilo (C<sub>5</sub>).

20 **[0031]** Alquenilo: el término “alquenilo”, como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquilo que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Los ejemplos de grupos alquenilo incluyen alquenilo C<sub>2-4</sub>, alquenilo C<sub>2-7</sub>, alquenilo C<sub>2-20</sub>.

25 **[0032]** Los ejemplos de grupos alquenilo insaturados (no sustituidos) incluyen, pero sin limitar, etenilo (vinilo, -CH = CH<sub>2</sub>), 1-propenilo (-CH = CH-CH<sub>3</sub>), 2-propenilo (alilo, -CH<sub>2</sub>-CH = CH<sub>2</sub>), isopropenilo (1-metilvinilo, -C(CH<sub>3</sub>) = CH<sub>2</sub>), butenilo (C<sub>4</sub>), pentenilo (C<sub>5</sub>), y hexenilo (C<sub>6</sub>).

30 **[0033]** Alquinilo: el término “alquinilo”, como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquilo que tiene uno o más triples enlaces. Los ejemplos de grupos alquinilo incluyen alquinilo C<sub>2-4</sub>, alquinilo C<sub>2-7</sub>, alquinilo C<sub>2-20</sub>.

35 **[0034]** Los ejemplos de grupos alquinilo insaturados (no sustituidos) incluyen, pero sin limitar, etinilo (etinilo, -C≡CH), 2-propinilo (propargilo, -CH<sub>2</sub>-C≡CH).

40 **[0035]** Cicloalquilo: el término “cicloalquilo”, como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquilo que también es un grupo ciclico; es decir, un resto monovalente obtenido por eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo del anillo alicíclico de un anillo carbocíclico de un compuesto carbocíclico, cuyo anillo carbocíclico puede ser saturado o insaturado (p. ej., parcialmente insaturado, completamente insaturado), cuyo resto tiene 3-20 átomos de carbono (salvo que se especifique otra cosa), incluyendo de 3 a 20 átomos en el anillo. Por lo tanto, el término “cicloalquilo” incluye las subclases cicloalquenilo y cicloalquinilo. Preferiblemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos en el anillo. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-15</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub>, cicloalquilo C<sub>3-7</sub>.

45 **[0036]** Alquilenos cíclicos: la expresión “alquilenos cíclicos” como se usa en el presente documento se refiere a un resto divalente obtenido por eliminación de un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos adyacentes del anillo alicíclicos de un anillo carbocíclico de un compuesto carbocíclico, cuyo anillo carbocíclico puede ser saturado o insaturado (p. ej., parcialmente insaturado, completamente insaturado), cuyo resto tiene de 3 a 20 átomos de carbono (salvo que se especifique otra cosa), incluyendo de 3 a 20 átomos en el anillo. Preferiblemente cada anillo tiene de 5 a 7 átomos en el anillo. Los ejemplos de grupos alquilenos cíclicos incluyen alquilenos cíclicos C<sub>3-20</sub>, alquilenos cíclicos C<sub>3-15</sub>, alquilenos cíclicos C<sub>3-10</sub>, alquilenos cíclicos C<sub>3-7</sub>.

50 **[0037]** Los ejemplos de grupos cicloalquilo y alquilenos cíclicos incluyen, pero sin limitar, los derivados de:

compuestos hidrocarburos monocíclicos saturados:

55 ciclopropano (C<sub>3</sub>), ciclobutano (C<sub>4</sub>), ciclopentano (C<sub>5</sub>), ciclohexano (C<sub>6</sub>), cicloheptano (C<sub>7</sub>), metilciclopropano (C<sub>4</sub>), dimetilciclopropano (C<sub>5</sub>), metilciclobutano (C<sub>5</sub>), dimetilciclobutano (C<sub>6</sub>), metilciclopentano (C<sub>6</sub>), dimetilciclopentano (C<sub>7</sub>), metilciclohexano (C<sub>7</sub>), dimetilciclohexano (C<sub>8</sub>), mentano (C<sub>10</sub>);

compuestos hidrocarburos monocíclicos insaturados:

ciclopropeno (C<sub>3</sub>), ciclobuteno (C<sub>4</sub>), ciclopenteno (C<sub>5</sub>), ciclohexeno (C<sub>6</sub>), metilciclopropeno (C<sub>4</sub>), dimetilciclopropeno (C<sub>5</sub>), metilciclobuteno (C<sub>5</sub>), dimetilciclobuteno (C<sub>6</sub>), metilciclopenteno (C<sub>6</sub>), dimetilciclopenteno (C<sub>7</sub>), metilciclohexeno (C<sub>7</sub>), dimetilciclohexeno (C<sub>8</sub>);

5  
compuestos hidrocarburos policíclicos saturados:

tuyano (C<sub>10</sub>), carano (C<sub>10</sub>), pinano (C<sub>10</sub>), bornano (C<sub>10</sub>), norcarano (C<sub>7</sub>), norpinano (C<sub>7</sub>), norbornano (C<sub>7</sub>), adamantano (C<sub>10</sub>), decalina (decahidronaftaleno) (C<sub>10</sub>);

10  
compuestos hidrocarburos policíclicos insaturados:

canfeno (C<sub>10</sub>), limoneno (C<sub>10</sub>), pineno (C<sub>10</sub>);

15  
compuestos hidrocarburos policíclicos que tienen un anillo aromático:

indeno (C<sub>9</sub>), indano (p. ej., 2,3-dihidro-1H-indeno) (C<sub>9</sub>), tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) (C<sub>10</sub>), acenafteno (C<sub>12</sub>), fluoreno (C<sub>13</sub>), fenaleno (C<sub>13</sub>), acefenantreno (C<sub>15</sub>), aceantreno (C<sub>16</sub>), colantreno (C<sub>20</sub>).

20  
**[0038]** Heterociclilo: el término "heterociclilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un resto monovalente obtenido por eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo del anillo de un compuesto heterocíclico, cuyo resto tiene de 3 a 20 átomos en el anillo (salvo que se especifique otra cosa), de los cuales de 1 a 10 son heteroátomos en el anillo. Preferiblemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos en el anillo, de los cuales de 1 a 4 son heteroátomos en el anillo.

25  
**[0039]** Heterociclileno: el término "heterociclileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un resto divalente obtenido por eliminación de un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos adyacentes del anillo de un compuesto heterocíclico, cuyo resto tiene de 3 a 20 átomos en el anillo (salvo que se especifique otra cosa), de los cuales de 1 a 10 son heteroátomos en el anillo. Preferiblemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos en el anillo, de los cuales de 1 a 4 son heteroátomos en el anillo.

**[0040]** El grupo heterociclilo o heterociclileno puede estar unido por átomos de carbono o heteroátomos del anillo. Preferiblemente el grupo heterociclileno está unido por dos átomos de carbono.

35  
**[0041]** En relación con los grupos heterociclilo o heterociclileno, los prefijos (p. ej., C<sub>3-20</sub>, C<sub>3-7</sub>, C<sub>5-6</sub>, etc.) indican el número de átomos del anillo, o el intervalo del número de átomos del anillo, sean átomos de carbono o heteroátomos. Por ejemplo, la expresión "heterociclilo C<sub>5-6</sub>", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo heterociclilo que tiene 5 o 6 átomos en el anillo. Los ejemplos de grupos heterociclilo incluyen heterociclilo C<sub>3-20</sub>, heterociclilo C<sub>5-20</sub>, heterociclilo C<sub>3-15</sub>, heterociclilo C<sub>5-15</sub>, heterociclilo C<sub>3-12</sub>, heterociclilo C<sub>5-12</sub>, heterociclilo C<sub>3-10</sub>, heterociclilo C<sub>5-10</sub>, heterociclilo C<sub>3-7</sub>, heterociclilo C<sub>5-7</sub> y heterociclilo C<sub>5-6</sub>.

40  
**[0042]** Igualmente, la expresión "heterociclileno C<sub>5-6</sub>", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo heterociclileno que tiene 5 o 6 átomos en el anillo. Los ejemplos de grupos heterociclileno incluyen heterociclileno C<sub>3-20</sub>, heterociclileno C<sub>5-20</sub>, heterociclileno C<sub>3-15</sub>, heterociclileno C<sub>5-15</sub>, heterociclileno C<sub>3-12</sub>, heterociclileno C<sub>5-12</sub>, heterociclileno C<sub>3-10</sub>, heterociclileno C<sub>5-10</sub>, heterociclileno C<sub>3-7</sub>, heterociclileno C<sub>5-7</sub>, y heterociclileno C<sub>5-6</sub>.

**[0043]** Los ejemplos de grupos heterociclilo y heterociclileno monocíclicos incluyen, pero sin limitar, los derivados de:

50  
N<sub>1</sub>: aziridina (C<sub>3</sub>), azetidina (C<sub>4</sub>), pirrolidina (tetrahidropirrol) (C<sub>5</sub>), pirrolina (p. ej., 3-pirrolina, 2,5-dihidropirrol) (C<sub>5</sub>), 2H-pirrol o 3H-pirrol (isopirrol, isoazol) (C<sub>5</sub>), piperidina (C<sub>6</sub>), dihidropiridina (C<sub>6</sub>), tetrahidropiridina (C<sub>6</sub>), azepina (C<sub>7</sub>);

55  
O<sub>1</sub>: oxirano (C<sub>3</sub>), oxetano (C<sub>4</sub>), oxolano (tetrahidrofurano) (C<sub>5</sub>), oxol (dihidrofurano) (C<sub>5</sub>), oxano (tetrahidropirano) (C<sub>6</sub>), dihidropirano (C<sub>6</sub>), pirano (C<sub>6</sub>), oxepina (C<sub>7</sub>);

S<sub>1</sub>: tiirano (C<sub>3</sub>), tietano (C<sub>4</sub>), tiolano (tetrahidrotiofeno) (C<sub>5</sub>), tiano (tetrahidrotiopirano) (C<sub>6</sub>), tiepano (C<sub>7</sub>);

O<sub>2</sub>: dioxolano (C<sub>5</sub>), dioxano (C<sub>6</sub>), y dioxepano (C<sub>7</sub>);

O<sub>3</sub>: trioxano (C<sub>6</sub>);

N<sub>2</sub>: imidazolidina (C<sub>5</sub>), pirazolidina (diazolidina) (C<sub>5</sub>), imidazolina (C<sub>5</sub>), pirazolina (dihidropirazol) (C<sub>5</sub>), piperazina (C<sub>6</sub>);

N<sub>1</sub>O<sub>1</sub>: tetrahidrooxazol (C<sub>5</sub>), dihidrooxazol (C<sub>5</sub>), tetrahidroisoxazol (C<sub>5</sub>), dihidroisoxazol (C<sub>5</sub>), morfolina (C<sub>6</sub>), tetrahidrooxazina (C<sub>6</sub>), dihidrooxazina (C<sub>6</sub>), oxazina (C<sub>6</sub>);

N<sub>1</sub>S<sub>1</sub>: tiazolina (C<sub>5</sub>), tiazolidina (C<sub>5</sub>), tiomorfolina (C<sub>6</sub>);

N<sub>2</sub>O<sub>1</sub>: oxadiazina (C<sub>6</sub>)

O<sub>1</sub>S<sub>1</sub>: oxatiol (C<sub>5</sub>) y oxatiano (tioxano) (C<sub>6</sub>); y,

N<sub>1</sub>O<sub>1</sub>S<sub>1</sub>: oxatiazina (C<sub>6</sub>).

**[0044]** Los ejemplos de grupos heterociclilo y heterociclileno monocíclicos (no aromáticos) sustituidos incluyen los derivados de sacáridos, en forma cíclica, por ejemplo, furanosas (C<sub>6</sub>), tales como arabinofurano, lixofurano, ribofurano, y xilofurano, y piranosas (C<sub>6</sub>), tales como alopirano, altropirano, glucopirano, manopirano, gulopirano, idopirano, galactopirano, y talopirano.

**[0045]** Arilo C<sub>5-20</sub>: la expresión “arilo C<sub>5-20</sub>”, como se usa en el presente documento, se refiere a un resto monovalente obtenido por eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo del anillo aromático de un compuesto aromático C<sub>5-20</sub>, teniendo dicho compuesto un anillo, o dos o más anillos (p. ej., condensados), y teniendo de 5 a 20 átomos en el anillo, y en el que al menos uno de dichos anillos es un anillo aromático. Preferiblemente, cada anillo tiene de 5 a 7 átomos de carbono.

**[0046]** Los átomos del anillo pueden ser todos átomos de carbono, como en los “grupos carboarilo” en cuyo caso el grupo se puede denominar de modo conveniente un grupo “carboarilo C<sub>5-20</sub>”.

**[0047]** Arileno C<sub>5-20</sub>: la expresión “arileno C<sub>5-20</sub>”, como se usa en el presente documento, se refiere a un resto divalente obtenido por eliminación de un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos adyacentes del anillo de un compuesto aromático C<sub>5-20</sub>, teniendo dicho compuesto un anillo, o dos o más anillos (p. ej., condensados), y teniendo de 5 a 20 átomos en el anillo, y en el que al menos uno de dichos anillos es un anillo aromático. Preferiblemente, cada anillo tiene de 5 a 7 átomos de carbono.

**[0048]** Los átomos del anillo pueden ser todos átomos de carbono, como en los “grupos carboarileno” en cuyo caso el grupo se puede denominar de forma conveniente un grupo “carboarileno C<sub>5-20</sub>”.

**[0049]** Los ejemplos de grupos arilo C<sub>5-20</sub> y arileno C<sub>5-20</sub> que no tienen heteroátomos en el anillo (es decir, grupos carboarilo C<sub>5-20</sub> y carboarileno C<sub>5-20</sub>) incluyen, pero sin limitar, los derivados de benceno (es decir, fenilo) (C<sub>6</sub>), naftaleno (C<sub>10</sub>), antraceno (C<sub>14</sub>), fenantreno (C<sub>14</sub>), y pireno (C<sub>16</sub>).

**[0050]** Alternativamente, los átomos del anillo pueden incluir uno o más heteroátomos, incluyendo, pero sin limitar, oxígeno, nitrógeno y azufre, como en los “grupos heteroarilo” o “grupos heteroarileno”. En este caso, el grupo se puede denominar de forma conveniente un grupo “heteroarilo C<sub>5-20</sub>” o “heteroarileno C<sub>5-20</sub>”, en los que “C<sub>5-20</sub>” indica los átomos en el anillo, sean átomos de carbono o heteroátomos. Preferiblemente, cada anillo tiene de 5 a 7 átomos en el anillo, de los cuales de 0 a 4 son heteroátomos en el anillo.

**[0051]** El grupo heteroarilo o heteroarileno puede estar unido por átomos de carbono o heteroátomos del anillo. Preferiblemente, el grupo heteroarileno está unido por dos átomos de carbono.

**[0052]** Los ejemplos de grupos heteroarilo C<sub>5-20</sub> y heteroarileno C<sub>5-20</sub> incluyen, pero sin limitar, grupos heteroarilo C<sub>5</sub> y heteroarileno C<sub>5</sub> derivados de furano (oxol), tiofeno (tiol), pirrol (azol), imidazol (1,3-diazol), pirazol (1,2-diazol), triazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, oxadiazol, tetrazol y oxatriazol; y grupos heteroarilo C<sub>6</sub> derivados de isoxazina, piridina (azina), piridazina (1,2-diazina), pirimidina (1,3-diazina; p. ej., citosina, timina, uracilo), pirazina (1,4-diazina) y triazina.

**[0053]** Los ejemplos de grupos heteroarilo C<sub>5-20</sub> y heteroarileno C<sub>5-20</sub> que comprenden anillos condensados

incluyen, pero sin limitar, grupos heteroarilo C<sub>9</sub> y heteroarileno C<sub>9</sub> derivados de benzofurano, isobenzofurano, benzotiofeno, indol, isoindol; grupos heteroarilo C<sub>10</sub> y heteroarileno C<sub>10</sub> derivados de quinolina, isoquinolina, benzodiazina, piridopiridina; grupos heteroarilo C<sub>14</sub> y heteroarileno C<sub>14</sub> derivados de acridina y xanteno.

- 5 **[0054]** Los grupos alquilo, alquilenno cíclico, heterociclilo, heterociclileno, arilo y arileno que se han indicado, bien solos o como parte de otro sustituyente, pueden estar ellos mismos sustituidos con uno o más grupos seleccionados de ellos mismos y los sustituyentes adicionales listados a continuación.

Halógeno: -F, -Cl, -Br, y -I.

10

Hidroxi: -OH.

Éter: -OR, en el que R es un sustituyente del éter, por ejemplo un grupo alquilo C<sub>1-7</sub> (denominado también grupo alcoxi C<sub>1-7</sub>), un grupo heterociclilo C<sub>3-20</sub> (denominado también grupo heterociclioxi C<sub>3-20</sub>), o un grupo arilo C<sub>5-20</sub> (también denominado un grupo ariloxi C<sub>5-20</sub>), preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-7</sub>.

15

Nitro: -NO<sub>2</sub>.

Ciano (nitrilo, carbonitrilo): -CN.

20

Acilo (ceto): -C(=O)R, en el que R es un sustituyente acilo, por ejemplo, H, un grupo alquilo C<sub>1-7</sub> (también denominado alquil(C<sub>1-7</sub>)-acilo o alcanilo C<sub>1-7</sub>), un grupo heterociclilo C<sub>3-20</sub> (también denominado heterocicli(C<sub>3-20</sub>)-acilo), o un grupo arilo C<sub>5-20</sub> (también denominado aril(C<sub>5-20</sub>)-acilo), preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-7</sub>. Los ejemplos de grupos acilo incluyen, pero sin limitar, -C(=O)CH<sub>3</sub> (acetilo), -C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (propionilo), -C(=O)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (pivaloilo), y -C(=O)Ph (benzoilo, fenona).

25

Carboxi (ácido carboxílico): -COOH.

Éster (carboxilato, éster de ácido carboxílico, oxicarbonilo): -C(=O)OR, en el que R es un sustituyente del éster, por ejemplo, un grupo alquilo C<sub>1-7</sub>, un grupo heterociclilo C<sub>3-20</sub>, o un grupo arilo C<sub>5-20</sub>, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-7</sub>. Los ejemplos de grupos éster incluyen, pero sin limitar, -C(=O)OCH<sub>3</sub>, -C(=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C(=O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y -C(=O)OPh. Amido (carbamoilo, carbamilo, aminocarbonilo, carboxamida): -C(=O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente sustituyentes de amino, como se define para los grupos amino. Los ejemplos de grupos amido incluyen, pero sin limitar, -C(=O)NH<sub>2</sub>, -C(=O)NHCH<sub>3</sub>, -C(=O)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C(=O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, y -C(=O)N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, así como grupos amido en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman una estructura heterocíclica como en, por ejemplo, piperidinocarbonilo, morfolinocarbonilo, tiomorfolinocarbonilo, y piperazinilcarbonilo.

30

35

Amino: -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente sustituyente de amino, por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1-7</sub> (denominado también alquilamino C<sub>1-7</sub> o di-alquil(C<sub>1-7</sub>)amino), un grupo heterociclilo C<sub>3-20</sub>, o un grupo arilo C<sub>5-20</sub>, preferiblemente H o un grupo alquilo C<sub>1-7</sub>, o en el caso de un grupo amino "cíclico", R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, considerados junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico que tiene de 4 a 8 átomos en el anillo. Los ejemplos de grupos amino incluyen, pero sin limitar, -NH<sub>2</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y -NHPh. Los ejemplos de grupos amino cíclicos incluyen, pero sin limitar, aziridinilo, azetidínilo, pirrolidinilo, piperidino, piperazinilo, perhidrodiazepínulo, morfolino, y tiomorfolino. En particular, los grupos amino cíclicos pueden estar sustituidos en su anillo con cualquiera de los sustituyentes definidos en el presente documento por ejemplo carboxi, carboxilato y amido.

40

45

Amonio: -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Z<sup>-</sup>, en el que Z<sup>-</sup> es un contraión adecuado, tal como haluro (p. ej. Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>), nitrato, perclorato.

50

Acilamido (acilamino): -NR<sup>1</sup>C(=O)R<sup>2</sup>, en el que R<sup>1</sup> es un sustituyente amida, por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1-7</sub>, un grupo heterociclilo C<sub>3-20</sub>, o un grupo arilo C<sub>5-20</sub>, preferiblemente H o un grupo alquilo C<sub>1-7</sub>, lo más preferiblemente H, y R<sup>2</sup> es un sustituyente acilo, por ejemplo, un grupo alquilo C<sub>1-7</sub>, un grupo heterociclilo C<sub>3-20</sub> o un grupo arilo C<sub>5-20</sub>, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-7</sub>. Los ejemplos de grupos acilamida incluyen, pero sin limitar, -NHC(=O)CH<sub>3</sub>, -NHC(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, y -NHC(=O)Ph. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> juntos pueden formar una estructura cíclica, como por ejemplo en succinimidilo, maleimidilo y ftalamidilo.

55



Ureido:  $-N(R^1)CONR^2R^3$  en el que  $R^2$  y  $R^3$  son independientemente sustituyentes de amino, como se ha definido para grupos amino, y  $R^1$  es un sustituyente de ureido, por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-7}$ , un grupo heterociclilo  $C_{3-20}$  o un grupo arilo  $C_{5-20}$ , preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-7}$ . Los ejemplos de grupos ureido incluyen, pero sin limitar,  $-NHCONH_2$ ,  $-NHCONHMe$ ,  $-NHCONHMe$ ,  $-NHCONHMe$ ,  $-NHCONMe_2$ ,  $-NHCONEt_2$ ,  $-NMeCONH_2$ ,  $NMeCONHMe$ ,  $-NMeCONHMe$ ,  $-NMeCONMe_2$ ,  $-NMeCONEt_2$  y  $-NHCONHPh$ .

Aciloxi (éster inverso):  $-OC(=O)R$ , en el que R es un sustituyente de aciloxi, por ejemplo, un grupo alquilo  $C_{1-7}$ , un grupo heterociclilo  $C_{3-20}$  o un grupo arilo  $C_{5-20}$ , preferiblemente un grupo alquilo  $C_{1-7}$ . Los ejemplos de grupos aciloxi incluyen, pero sin limitar,  $-OC(=O)CH_3$  (acetoxi),  $-OC(=O)CH_2CH_3$ ,  $-OC(=O)C(CH_3)_3$ ,  $-OC(=O)Ph$ ,  $-OC(=O)C_6H_4F$ , y  $-OC(=O)CH_2Ph$ .

Tiol:  $-SH$ .

Tioéter (sulfuro):  $-SR$ , en el que R es un sustituyente de tioéter, por ejemplo, un grupo alquilo  $C_{1-7}$  (denominado también un grupo alquiltio  $C_{1-7}$ ), un grupo heterociclilo  $C_{3-20}$  o un grupo arilo  $C_{5-20}$ , preferiblemente un grupo alquilo  $C_{1-7}$ . Los ejemplos de grupos alquiltio  $C_{1-7}$  incluyen, pero sin limitar,  $-SCH_3$  y  $-SCH_2CH_3$ .

Sulfóxido (sulfinilo):  $-S(=O)R$ , en el que R es un sustituyente de sulfoxi, por ejemplo, un grupo alquilo  $C_{1-7}$ , un grupo heterociclilo  $C_{3-20}$  o un grupo arilo  $C_{5-20}$ , preferiblemente un grupo alquilo  $C_{1-7}$ . Los ejemplos de grupos sulfóxido incluyen, pero sin limitar  $-S(=O)CH_3$  y  $-S(=O)CH_2CH_3$ .

Sulfonilo (sulfona):  $-S(=O)_2R$ , en el que R es un sustituyente de sulfona, por ejemplo, un grupo alquilo  $C_{1-7}$ , un grupo heterociclilo  $C_{3-20}$  o un grupo arilo  $C_{5-20}$ , preferiblemente un grupo alquilo  $C_{1-7}$ . Los ejemplos de grupos sulfona incluyen, pero sin limitar  $-S(=O)_2CH_3$  (metanosulfonilo, mesilo),  $-S(=O)_2CF_3$ ,  $-S(=O)_2CH_2CH_3$ , y 4-metilfenilsulfonilo (tosilo).

Tioamido (tiocarbamilo):  $-C(=S)NR^1R^2$ , en el que  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente sustituyentes de amino, como se ha definido para los grupos amino. Los ejemplos de grupos amido, incluyen, pero sin limitar,  $-C(=S)NH_2$ ,  $-C(=S)NHCH_3$ ,  $-C(=S)N(CH_3)_2$ , y  $-C(=S)NHCH_2CH_3$ . Sulfonamino:  $-NR^1S(=O)_2R$ , en el que  $R^1$  es un sustituyente de amino, como se ha definido para los grupos amino, y R es un sustituyente de sulfonamino, por ejemplo, un grupo alquilo  $C_{1-7}$ , un grupo heterociclilo  $C_{3-20}$  o un grupo arilo  $C_{5-20}$ , preferiblemente un grupo alquilo  $C_{1-7}$ . Los ejemplos de grupos sulfonamino incluyen, pero sin limitar,  $-NHS(=O)_2CH_3$ ,  $-NHS(=O)_2Ph$  y  $-N(CH_3)S(=O)_2C_6H_5$ .

**[0055]** Como se ha mencionado antes, los grupos que forman los grupos sustituyente listados antes, p. ej., alquilo  $C_{1-7}$ , heterociclilo  $C_{3-20}$  y arilo  $C_{5-20}$ , pueden estar ellos mismos sustituidos. Por lo tanto, las definiciones anteriores se aplican a grupos sustituyentes que están sustituidos.

#### Formas químicamente protegidas

**[0056]** Puede ser conveniente o deseable preparar, purificar, manejar y/o usar el compuesto activo en una forma químicamente protegida. La expresión "forma químicamente protegida" se usa en el presente documento en el sentido químico convencional y se refiere a un compuesto en el que uno o más grupos funcionales reactivos están protegidos de reacciones químicas no deseables en condiciones específicas (p. ej., pH, temperatura, radiación, disolvente y similares). En la práctica, se usan procedimientos químicos bien conocidos para convertir de forma reversible un grupo funcional en no reactivo, que de lo contrario sería reactivo en condiciones específicas. En una forma químicamente protegida, uno o más grupos funcionales reactivos están en la forma de un grupo protegido o grupo protector (también conocido como grupo enmascarado o de enmascaramiento o grupo bloqueado o de bloqueo). Mediante la protección de un grupo funcional reactivo, se pueden realizar reacciones que implican otros grupos funcionales reactivos no protegidos, sin afectar al grupo protegido; el grupo protegido se puede eliminar,

normalmente en una etapa posterior, sin afectar de forma sustancial al resto de la molécula. Véase, por ejemplo Protective Groups in Organic Synthesis (T. Green y P. Wuts; 3ª Edición; John Wiley and Sons, 1999).

5 **[0057]** Salvo que se especifique otra cosa, una referencia a un compuesto particular también incluye sus formas químicamente protegidas.

10 **[0058]** Se usa y se conoce bien una gran variedad de dichos procedimiento de "protección", "bloqueo" o "enmascaramiento" en síntesis orgánica. Por ejemplo, un compuesto que tiene dos grupos funcionales reactivos no equivalentes, los cuales serían ambos reactivos en condiciones específicas, se pueden derivatizar para convertir uno de los grupos funcionales en "protegido" y por lo tanto no reactivo en las condiciones específicas; y así protegido, el compuesto se puede usar como un reaccionante que tiene en la práctica solo un grupo funcional reactivo. Después de completarse la reacción deseada (que implica el otro grupo funcional), el grupo protegido se puede "desproteger" para volver a su funcionalidad original.

15 **[0059]** Por ejemplo, un grupo hidroxilo se puede proteger como un éter (-OR) o un éster (-OC(=O)R), por ejemplo como: un éter de bencilo, benchidrido (difenilmetilo), o tritilo (trifenilmetilo); un éter de trimetilsililo o t-butildimetilsililo; o un éster de acetilo (-OC(=O)CH<sub>3</sub>, -OAc).

20 **[0060]** Por ejemplo, un grupo aldehído o cetona se puede proteger como un acetal (R-CH(OR)<sub>2</sub>) o cetal (R<sub>2</sub>C(OR)<sub>2</sub>), respectivamente, en el que el grupo carbonilo (>C=O) se convierte en un diéter (>C(OR)<sub>2</sub>), por reacción con, por ejemplo, un alcohol primario. El grupo aldehído o cetona se regenera fácilmente por hidrólisis usando un exceso grande de agua en presencia de ácido.

25 **[0061]** Por ejemplo, un grupo amina se puede proteger, por ejemplo como una amida (-NRCO-R) o un uretano (-NRCOOR), por ejemplo como: una metilamida (-NHCO-CH<sub>3</sub>); una benciloxiamida (-NHCO-OCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -NH-Cbz); como una t-butoxiamida (-NHCO-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -NH-Boc); una 2-bifenil-2-propoxiamida (-NHCO-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -NH-Bpoc), como una 9-fluorenilmetoxiamida (-NH-Fmoc), como una 6-nitroveratriloxiamida (-NH-Nvoc), como una 2-trimetilsililetiloxiamida (-NH-Teoc), como una 2,2,2-tricloroetiloxiamida (-NH-Troc), como una aliloxiamida (-NH-Alloc), como una 2-(fenilsulfonyl)etiloxiamida (-NH-Psec); o en casos adecuados (p. ej., aminas cíclicas), como un radical nitróxido (>N-O).

35 **[0062]** Por ejemplo, un grupo ácido carboxílico se puede proteger en forma de un éster, por ejemplo como: un éster de alquilo C<sub>1-7</sub> (p. ej., un éster de metilo; un éster de t-butilo); un éster de halogenoalquilo C<sub>1-7</sub> (p. ej., un éster de trihalogenoalquilo), un éster trialkil(C<sub>1-7</sub>)silil-alquilo(C<sub>1-7</sub>); o un éster de aril(C<sub>5-20</sub>)-alquilo(C<sub>1-7</sub>) (p. ej., un éster de bencilo; un éster de nitrobenzilo); o como una amida, por ejemplo, como una metilamida.

**[0063]** Por ejemplo, un grupo tiol se puede proteger como un tioéter (-SR), por ejemplo como: un benciltioéter; un acetamidometiléter (-S-CH<sub>2</sub>NHC(=O)CH<sub>3</sub>).

40 **[0064]** Una aplicación particular en la presente invención es la protección de grupos hidroxilo y amino.

#### Soporte sólido

45 **[0065]** Los catalizadores de la presente invención se pueden inmovilizar sobre un soporte sólido por:

(a) atrapamiento estérico; o

(b) unión electrostática.

50 **[0066]** Estos procedimientos han sido revisados por Carlos Baleizao y Hermenegildo Garcia en "Chiral Salen Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts" (*Chem. Rev.* 2006, 106, 3987 – 4043).

55 **[0067]** Para el atrapamiento estérico, la clase más adecuada de soporte sólido son las zeolitas, que pueden ser naturales o modificadas. El tamaño de poros debe ser suficientemente pequeño para atrapar el catalizador pero suficientemente grande para permitir el paso de reaccionantes y productos a y desde el catalizador. Las zeolitas adecuadas incluyen zeolitas X, Y y EMT, así como las que se han degradado parcialmente para proporcionar mesoporos, que permiten el transporte más fácil de reaccionantes y productos.

**[0068]** Para la unión electrostática del catalizador a un soporte sólido, los soportes sólidos típicos pueden incluir sílice, arcilla de la india, arcilla pilareada con Al, Al-MCM-41, K10, laponita, bentonita, e hidróxido de doble capa de cinc-aluminio. De estos tienen interés especial la sílice y arcilla montmorillonita.

## 5 Reacciones catalizadas

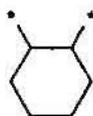
**[0069]** En un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir carbonatos cíclicos que comprende poner en contacto un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de aluminio(salen) dimérico de fórmula I, preferiblemente de fórmula Ia, y un cocatalizador que es una fuente de Y<sup>-</sup>.

**[0070]** Esta reacción tiene la ventaja de que se puede llevar a cabo a temperaturas fácilmente accesibles entre 0 y 40 °C y presiones entre 0,5 y 2 atm. Preferiblemente, la temperatura de reacción está entre 20 y 30 °C. Se pueden lograr rendimientos de aproximadamente 50 % con tiempos de reacción cortos de 3 a 24 h, usando cantidades de catalizador comercialmente viables, es decir, de 0,1 a 10 % en moles, preferiblemente de 0,1 a 2,5 % en moles. En algunos casos, se pueden lograr rendimientos de aproximadamente 70 % o aproximadamente 90 % en estas condiciones.

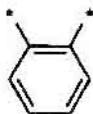
**[0071]** Preferiblemente, el catalizador de aluminio(salen) de fórmula I es simétrico, tal como R<sup>1</sup> = R<sup>13</sup>, R<sup>2</sup> = R<sup>14</sup>, R<sup>3</sup> = R<sup>15</sup>, R<sup>4</sup> = R<sup>16</sup>, R<sup>5</sup> = R<sup>9</sup>, R<sup>6</sup> = R<sup>10</sup>, R<sup>7</sup> = R<sup>11</sup> y R<sup>8</sup> = R<sup>12</sup>. Más preferiblemente R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>13</sup> son iguales, R<sup>2</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>14</sup> son iguales, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>15</sup> son iguales, y R<sup>4</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>16</sup> son iguales. Dichos catalizadores tienen la fórmula Ia, que puede ser preferida.

**[0072]** En algunas realizaciones, X es -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- o -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-, en los que n es 2, 3, 4 o 5 y p es 1, 2 o 3. En estas realizaciones, n es preferiblemente 2, 3 y p es preferiblemente 1 o 2. n es más preferiblemente 2. En algunas realizaciones, n es preferiblemente 3. En estas realizaciones X es preferiblemente -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (p. ej. -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-).

**[0073]** En otras realizaciones, X representa un grupo divalente seleccionado de arileno C<sub>5-7</sub>, alquileno cíclico C<sub>5-7</sub> y heterociclileno C<sub>3-7</sub>, que puede estar opcionalmente sustituido. Preferiblemente X representa alquileno cíclico C<sub>5-7</sub>, y más preferiblemente alquileno cíclico C<sub>6</sub>. Este grupo preferiblemente es saturado, y por lo tanto es el grupo:



**[0074]** En otras realizaciones preferidas, X representa arileno C<sub>5-7</sub>, que es más preferiblemente arileno C<sub>6</sub>, y en particular, bencileno:



**[0075]** Cuando X representa un grupo divalente seleccionado de arileno C<sub>5-7</sub>, alquileno cíclico C<sub>5-7</sub> y heterociclileno C<sub>3-7</sub>, puede estar preferiblemente no sustituido. Si está sustituido, entonces los sustituyentes se pueden seleccionar de nitro, halógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, incluyendo alquilo C<sub>1-4</sub> sustituido (p. ej., metilo, bencilo), alcoxi C<sub>1-4</sub> (p. ej. metoxi) e hidroxilo.

**[0076]** Preferiblemente Y-Q es CR<sup>C1</sup> = N, en el que R<sup>C1</sup> es como se ha definido antes. R<sup>C1</sup> se selecciona preferiblemente de H y alquilo C<sub>1-4</sub>. Más preferiblemente Y-Q es CH = N.

**[0077]** Si Y-Q es CR<sup>C1</sup>R<sup>C2</sup>-NR<sup>N1</sup>, entonces en algunas realizaciones R<sup>C1</sup>, R<sup>C2</sup> y R<sup>N1</sup> son H.

**[0078]** Preferiblemente R<sup>4</sup> = R<sup>8</sup> = R<sup>12</sup> = R<sup>16</sup> = H. Preferiblemente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, y R<sup>15</sup> se seleccionan independientemente de H, alquilo C<sub>1-7</sub>, éter y nitro.

**[0079]** Si un grupo seleccionado de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, y R<sup>15</sup> es éter, entonces el grupo

éter es preferiblemente un grupo alcoxi C<sub>1-7</sub> y más preferiblemente grupo alcoxi C<sub>1-4</sub>, p. ej. metoxi.

**[0080]** Si un grupo seleccionado de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, y R<sup>15</sup> es alquilo C<sub>1-7</sub>, preferiblemente es butilo, más preferiblemente terc-butilo. En otras realizaciones, el alquilo C<sub>1-7</sub> preferiblemente es metilo opcionalmente sustituido, p. ej., metilo sustituido con di-alquil(C<sub>1-4</sub>)amino (dietilaminometilo).

**[0081]** Un conjunto particularmente preferido de realizaciones del catalizador de fórmula Ia, tiene:

Y-Q es CH = N;

X como:

(i) -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-;

(ii) 1,2-alquileo cíclico C<sub>6</sub>; o

(iii) 1,2 bencileno;

R<sup>4</sup> = H;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan de H, terc-butilo, metoxi y nitro, en los que solo uno de estos tres grupos puede ser nitro.

**[0082]** Un conjunto particularmente preferido adicional de realizaciones del catalizador de fórmula Ia, tienen:

Y-Q es CH = N;

X como:

(iii) 1,2-bencileno;

(iv) -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-

R<sup>4</sup> = H;

uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es di-alquil(C<sub>1-4</sub>)-aminometilo y los otros de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son H.

**[0083]** El cocatalizador es una fuente de Y<sup>-</sup>, y en particular MY<sup>-</sup>, en el que M es un catión adecuado, tal como haluros de onio, que incluyen, pero sin limitar R<sub>4</sub>NY<sup>-</sup>, R<sub>3</sub>SY<sup>-</sup>, R<sub>4</sub>PY<sup>-</sup> y R<sub>4</sub>SbY<sup>-</sup>, en los que cada R se selecciona independientemente de grupos alquilo C<sub>1-10</sub>, heterociclilo C<sub>3-20</sub> y arilo C<sub>5-20</sub> opcionalmente sustituidos y un R puede ser un grupo acilo y haluros sencillos, p. ej., NaCl, KI.

**[0084]** Se prefiere que el cocatalizador para esta reacción sea de la forma R<sub>4</sub>NY<sup>-</sup>, en la que R es independientemente alquilo C<sub>1-10</sub> e Y se selecciona de I, Br y Cl. R se selecciona preferiblemente de alquilo C<sub>3-5</sub>, y más preferiblemente es butilo. Y es preferiblemente Br. Por lo tanto, un cocatalizador particularmente preferido es Bu<sub>4</sub>NBr. La cantidad de cocatalizador es preferiblemente de 0,1 a 10 % en moles, más preferiblemente de 0,1 a 2,5 % en moles.

**[0085]** La reacción se puede llevar a cabo en condiciones sin disolvente, dependiendo de los epóxidos usados. En algunos casos los epóxidos pueden actuar como disolvente para el catalizador.

#### Fabricación de complejos de aluminio(salen) diméricos

**[0086]** En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para producir catalizadores de aluminio(salen) diméricos de fórmula Ia, que comprende tratar un ligando salen de fórmula IV con Al(OR<sup>O</sup>)<sub>3</sub> en un disolvente orgánico, en el que R<sup>O</sup> = alquilo C<sub>1-4</sub> o arilo C<sub>5-7</sub>.

**[0087]** El disolvente orgánico puede ser un disolvente aprótico. Preferiblemente, el disolvente orgánico es tolueno. También se prefiere que R<sup>O</sup> sea alquilo C<sub>1-4</sub> y más preferiblemente etilo. El tiempo de reacción preferiblemente está entre 2 y 18 horas, más preferiblemente entre 3 y 10 horas.

**[0088]** La reacción se puede calentar, si es necesario, por cualquier medio convencional. En algunas realizaciones, el dióxido de carbono se puede suministrar caliente, y en otras realizaciones, la reacción se puede calentar por un sistema convencional o de microondas.

5

Complejos de aluminio(salen) diméricos nuevos

**[0089]** En un tercer aspecto de la invención se proporcionan nuevos complejos de aluminio(salen) de fórmula I. En particular estos catalizadores nuevos pueden tener:

10

(a) al menos uno de  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$  o  $R^{16}$  como nitro;

(b) al menos uno de  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$  o  $R^{16}$  como éter.

15

**[0090]** En general, las preferencias expresadas en relación con el primer aspecto de la invención se pueden aplicar al tercer aspecto, con la condición de que sean compatibles con las declaraciones anteriores.

20

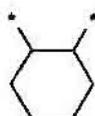
**[0091]** Preferiblemente, el catalizador de aluminio(salen) de fórmula (I) es simétrico de forma que  $R^1 = R^{13}, R^2 = R^{14}, R^3 = R^{15}, R^4 = R^{16}, R^5 = R^9, R^6 = R^{10}, R^7 = R^{11}$  y  $R^8 = R^{12}$ . Más preferiblemente  $R^1, R^5, R^9$  y  $R^{13}$  son iguales,  $R^2, R^6, R^{10}$  y  $R^{14}$  son iguales,  $R^3, R^7, R^{11}$  y  $R^{15}$  son iguales, y  $R^4, R^8, R^{12}$  y  $R^{16}$  son iguales. Dichos catalizadores son de fórmula Ia.

25

**[0092]** En algunas realizaciones, X es  $-(CH_2)_n-$  o  $-O-(CH_2)_p-O-$ , en los que n es 2, 3, 4 o 5 y p es 1, 2 o 3. En estas realizaciones, n es preferiblemente 2 o 3 y p es preferiblemente 1 o 2. n es más preferiblemente 2. En estas realizaciones X es preferiblemente  $-(CH_2)_n-$  (p. ej.  $-C_2H_4-$ ).

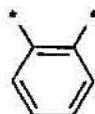
30

**[0093]** En otras realizaciones, X representa un grupo divalente seleccionado de arileno  $C_{5-7}$ , alquileo cíclico  $C_{5-7}$  y heterociclileno  $C_{3-7}$ , que puede estar opcionalmente sustituido. Preferiblemente, X representa alquileo cíclico  $C_{5-7}$  y más preferiblemente alquileo cíclico  $C_6$ . Este grupo preferiblemente es saturado, y por lo tanto es el grupo:



35

**[0094]** En otras realizaciones preferidas, X representa arileno  $C_{5-7}$ , que es más preferiblemente arileno  $C_6$ , y en particular, bencileno:



40

**[0095]** Cuando X representa un grupo divalente seleccionado de arileno  $C_{5-7}$ , alquileo cíclico  $C_{5-7}$  y heterociclileno  $C_{3-7}$ , puede estar preferiblemente no sustituido. Si esta sustituido, entonces los sustituyentes se pueden seleccionar de alquilo  $C_{1-4}$  (p. ej., metilo), alcoxi  $C_{1-4}$  (p. ej. metoxi) e hidroxilo.

45

**[0096]** Preferiblemente Y-Q es  $CR^{C1} = N$ , en el que  $R^{C1}$  es como se ha definido antes.  $R^{C1}$  se selecciona preferiblemente de H y alquilo  $C_{1-4}$ . Más preferiblemente Y-Q es  $CH = N$ .

**[0097]** Si Y-Q es  $CR^{C1}R^{C2}-NR^{N1}$ , entonces en algunas realizaciones  $R^{C1}, R^{C2}$  y  $R^{N1}$  son H.

**[0098]** Preferiblemente  $R^4 = R^8 = R^{12} = R^{16} = H$ . Preferiblemente  $R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}$  y  $R^{15}$  se seleccionan independientemente de H, alquilo  $C_{1-7}$ , éter y nitro.

50

**[0099]** Si un grupo seleccionado de  $R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}$  y  $R^{15}$  es éter, entonces el grupo

éter es preferiblemente un grupo alcoxi C<sub>1-7</sub> y más preferiblemente un grupo alcoxi C<sub>1-4</sub>, p. ej. metoxi.

**[0100]** Si un grupo seleccionado de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> y R<sup>15</sup> es alquilo C<sub>1-7</sub>, preferiblemente es butilo, más preferiblemente terc-butilo.

5

**[0101]** Más preferiblemente, el catalizador es de fórmula Ia.

**[0102]** Un conjunto particularmente preferido de realizaciones del nuevo catalizador de fórmula Ia, tiene:

10 Y-Q es CH = N;

X como 1,2-alquileo cíclico C<sub>6</sub>;

R<sup>4</sup> = H; y

15

(i) R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = terc-butilo y R<sup>2</sup> = H;

(ii) R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H y R<sup>2</sup> = metoxi;

20 (iii) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H;

(iv) R<sup>1</sup> = terc-butilo y R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; o

(v) R<sup>1</sup> = terc-butilo, R<sup>2</sup> = H y R<sup>3</sup> = metoxi.

25

**[0103]** Un conjunto particularmente preferido adicional de realizaciones del catalizador de fórmula Ia, tiene:

Y-Q es CH = N;

30 X como:

(iii) 1,2-bencileno;

(iv) -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-

35

R<sup>4</sup> = H;

uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es di-alquil(C<sub>1-4</sub>)-aminometilo y los otros de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son H.

## 40 Ejemplos

### *Procedimiento experimental general*

#### Espectroscopía de IR

45

**[0104]** Los espectros de IR de líquidos o de sólidos disueltos en un disolvente se registraron entre placas de NaCl en un espectrómetro PE Spectrum 1. Los espectros de IR de sólidos puros se registraron en un espectrómetro FTIR Nicolet380 equipado con un accesorio "Smart Orbit".

#### RMN

50

**[0105]** Todos los espectros de RMN se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Avance 300. La muestra se disolvió en CDCl<sub>3</sub> salvo que se indique lo contrario.

#### Espectroscopía de masas

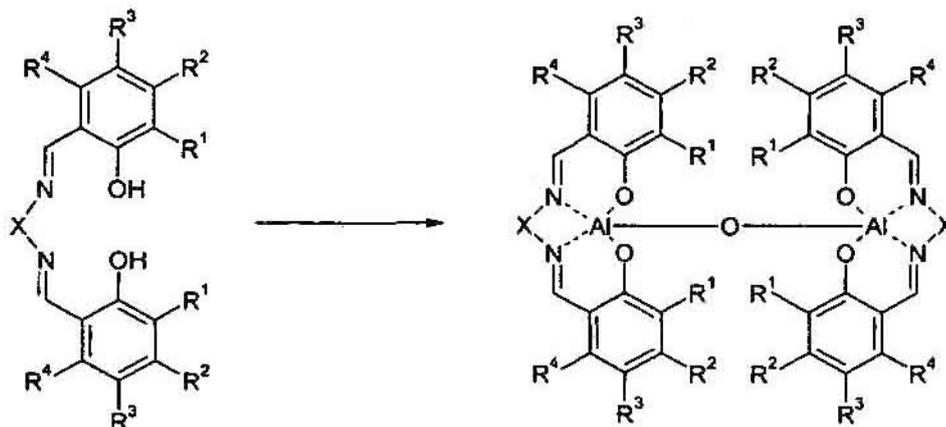
55

**[0106]** Los espectros por EI y CI de baja resolución se registraron en un espectrómetro de masas Varian Saturn 2200 GC. Los espectros por electropulverización de baja y alta resolución se registraron en un espectrómetro de masas Waters LCT Premier.

## Ejemplo 1: Procedimiento general para la síntesis de los catalizadores 1a-h

[0107]

5



- 10  
15
- 1a:** X = (1*R*,2*R*)-ciclohexilo; R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = <sup>t</sup>Bu; R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H  
**1b:** X = (1*R*,2*R*)-ciclohexilo; R<sup>1</sup> = <sup>t</sup>Bu; R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>  
**1c:** X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = <sup>t</sup>Bu; R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H  
**1d:** X = 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = <sup>t</sup>Bu; R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H  
**1e:** X = (1*R*,2*R*)-ciclohexilo; R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H; R<sup>2</sup> = OMe  
**1f:** X = (1*R*,2*R*)-ciclohexilo; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H  
**1g:** X = (1*R*,2*R*)-ciclohexilo; R<sup>1</sup> = <sup>t</sup>Bu; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H;  
**1h:** X = (1*R*,2*R*)-ciclohexilo; R<sup>1</sup> = <sup>t</sup>Bu; R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = OMe; R<sup>4</sup> = H

20  
25

**[0108]** Se añadió Al(OEt)<sub>3</sub> (0,28 g, 1,72 mmol) a tolueno seco (60 ml) y se agitó a reflujo durante 1 h. Después se añadió el ligando salen adecuado (1,68 mmol) disuelto en tolueno seco (40 ml) y la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 3 h más antes de dejarla enfriar a temperatura ambiente. La disolución se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y los disolventes se evaporaron a vacío para dar un sólido que se purificó como se especifica a continuación. Los datos de los análisis se presentan a continuación.

30  
35

**[0109]** Datos para el complejo 1a: Sólido amarillo purificado por lavado con hexano frío. Rendimiento 63 %; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -548 (c = 0,11, CHCl<sub>3</sub>); ν<sub>máx</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 2953 m, 1626 m, y 1474 cm<sup>-1</sup> m; δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>) 8,35 (2H, s, CH = N), 8,15 (2H, s, CH = N), 7,52 (4H, d J 2,3 Hz, 4 x ArH), 7,07 (4H, d J 2,3 Hz, 4 x ArH), 3,9-3,7 (2H, m ancho, CHN), 3,2-3,0 (2H, m ancho, CHN), 2,7-1,8 (16H, m, 2 x (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1,50 (36H, s, 4 x (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,29 (36H, s, 4 x (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); m/z (ESI) 1159,7 (MH<sup>+</sup>), 649,4, 623,4, 603,4, 569,3; Encontrado (ESI) 1159,7106, C<sub>72</sub>H<sub>105</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> (MH<sup>+</sup>) requiere 1159,7716.

40

**[0110]** Datos para el complejo 1b: Sólido naranja purificado por lavado con Et<sub>2</sub>O. Rendimiento 63 %; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -575 (c = 0,1, tolueno); ν<sub>máx</sub> (ATR) 2925 w, 1638 m, 1599 m, y 1573 cm<sup>-1</sup> m; δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>) 8,64 (4H, s, 4 x CH = N), 8,36 (4H, s, 4 x ArH), 8,02 (4H, s, 4 x ArH), 3,7-3,8 (4H, ancho, CHN), 3,7-2,0 (16H, m, 2 x (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1,55 (36H, s, 4 x (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); m/z (ESI) 1115,4 (MH<sup>+</sup>); Encontrado (ESI) 1115,4536 C<sub>56</sub>H<sub>69</sub>N<sub>8</sub>O<sub>13</sub>Al<sub>2</sub> (MH<sup>+</sup>) requiere 1115,4615.

35  
40

**[0111]** Datos para el complejo 1c: Sólido amarillo purificado por lavado con Et<sub>2</sub>O frío. Rendimiento 50 %; ν<sub>máx</sub> (ATR) 2950 m, 2866 w, 1628 m, y 1538 cm<sup>-1</sup> m; δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>) 8,38 (4H, s, 4 x CH = N), 7,52 (4H, d J 2,5 Hz, 4 x ArH), 7,04 (4H, d J 2,6 Hz, 4 x ArH), 4,2-4,1 (4H, ancho, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,8-3,7 (4H, ancho, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1,30 (36H, s, 4 x (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,55 (36H, s, 4 x (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); m/z (ESI) 1051,7 (MH<sup>+</sup>), 664,5, 638,5, 549,4, 517,3; Encontrado (ESI) 1051,6721 C<sub>64</sub>H<sub>93</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> (MH<sup>+</sup>) requiere 1051,6777.

40

**[0112]** Datos para el complejo 1 d: La reacción se calentó a reflujo durante la noche y dio un polvo naranja. Rendimiento 60 %; ν<sub>máx</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 2952 m, 2868 m, 1614 s, 1583 s, y 1531 cm<sup>-1</sup> s; δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>) 8,66 (4H, s, 4 x CH = N), 7,43 (4H, d J 2,3 Hz, 4 x ArH), 7,3-7,2 (4H, m, 4 x ArH), 7,2-7,0 (8H, m, 8 x ArH), 1,43 (36H, s, 4 x (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,32 (36H, s, 4 x (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); m/z (Maldi) 1147,7 (MH<sup>+</sup>), 582,3, 540,4; Encontrado (ESI) 1147,6801 C<sub>72</sub>H<sub>93</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> (MH<sup>+</sup>)

requiere 1147,6777.

5 **[0113]** Datos para el complejo 1e: La reacción se calentó a reflujo durante la noche y dio un polvo amarillo que se purificó por disolución en Et<sub>2</sub>O frío seguido de evaporación del disolvente a vacío. Rendimiento 35 %;  $[\alpha]_D^{20}$  -753 (c = 0,1, CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  (ATR) 2937 m, 2838 m, 1606 s, y 1537 cm<sup>-1</sup> s;  $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>) 9,87 (4H, s, 4 x CH = N), 7,18 (4H, dd *J* 8,9, 3,0 Hz, 4 x ArH), 7,03 (4H, d *J* 3,1 Hz, 4 x ArH), 6,97 (4H, d *J* 9,0 Hz, 4 x ArH), 3,82 (12H, s, 4 x OCH<sub>3</sub>), 3,8-3,5 (4H, m, 4 x CHN), 1,5-1,2 (16H, m 2 x (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>); m/z (Maldi) 831,3 (MH<sup>+</sup>), 789,3, 662,4, 407,1; Encontrado (ESI) 831,3139 C<sub>44</sub>H<sub>49</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Al<sub>2</sub> (MH<sup>+</sup>) requiere 831,3130.

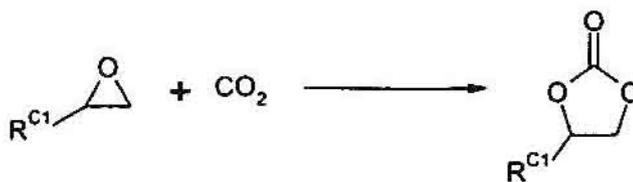
10 **[0114]** Datos para el complejo 1f: La reacción se calentó a reflujo durante la noche y dio un polvo amarillo que se purificó por disolución en Et<sub>2</sub>O frío seguido de evaporación del disolvente a vacío. Rendimiento 33 %;  $[\alpha]_D^{20}$  -381 (c = 0,1, CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  (ATR) 2863 w, 1628 s, 1601 m, y 1537 cm<sup>-1</sup> m;  $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>) 8,27 (4H, s, CH = N), 7,5-7,4 (4H, m, ArH), 7,2-7,1 (4H, m, ArH), 7,0-6,9 (4H, m, ArH), 6,9-6,8 (4H, m, ArH), 3,4-3,3 (4H, m, CHN), 2,0-1,5 (16H, m, 2 x (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>); m/z(ESI) (Maldi) 711,3 (MH<sup>+</sup>), 669,3, 364,1, 347,1; Encontrado (ESI) 711,2708 C<sub>40</sub>H<sub>41</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> (MH<sup>+</sup>) requiere 711,2708.

15 **[0115]** Datos para el complejo 1g: La reacción se calentó a reflujo durante la noche y dio un polvo amarillo que se purificó por disolución en Et<sub>2</sub>O frío seguido de evaporación del disolvente a vacío y cromatografía en Sephadex LH50 usando tolueno/etanol (1:1) como eluyente. Rendimiento 45 %;  $[\alpha]_D^{20}$  -372 (c = 0,1, CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  (ATR) 2951 m, 1633 s, y 1538 cm<sup>-1</sup> m;  $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>) 8,28 (4H, s, 4 x CH = N), 7,29 (4H, dd *J* 8,1, 2,1 Hz, 4 x ArH), 7,14 (4H, d *J* 2,7 Hz, 4 x ArH), 6,84 (4H, d *J* 8,7 Hz, 4 x ArH), 3,4-3,2 (4H, m, 4 x CHN), 2,0-1,4 (16H, m 2 x (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1,45 (36H, s, 4 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); m/z (Maldi) 935,5 (MH<sup>+</sup>), 893,6, 847,5, 775,4, 573,4, 459,3; Encontrado (ESI) 935,5223 C<sub>56</sub>H<sub>73</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> (MH<sup>+</sup>) requiere 935,5212.

20 **[0116]** Datos para el complejo 1h: La reacción se calentó a reflujo durante la noche y dio un polvo amarillo que se purificó por disolución en Et<sub>2</sub>O frío seguido de evaporación del disolvente a vacío y cromatografía en Sephadex LH50 usando tolueno/etanol (1:1) como eluyente. Rendimiento 30 %;  $[\alpha]_D^{20}$  -612 (c = 0,1, CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  (ATR) 2949 m, 1627 s, y 1552 cm<sup>-1</sup> m;  $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>) 8,26 (4H, s, 4 x CH = N), 6,91 (4H, d *J* 3,0 Hz, 4 x ArH), 6,49 (4H, d *J* 3,0 Hz, 4 x ArH), 3,70 (12H, s, 4 x OCH<sub>3</sub>), 3,4-3,2 (4H, m, 4 x CHN), 2,0-1,4 (16H, m 2 x (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1,41 (36H, s, 4 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); m/z (Maldi) 1055,6 (MH<sup>+</sup>), 876,6, 848,5, 519,3, 494,3; Encontrado (ESI) 1055,5602 C<sub>60</sub>H<sub>81</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Al<sub>2</sub> (MH<sup>+</sup>) requiere 1055,5634.

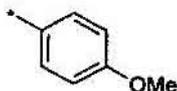
### Ejemplo 2: Procedimiento general para la síntesis de carbonatos cíclicos 3a-k

35 **[0117]**



40 2,3a: R<sup>C1</sup> = Ph  
 2,3b: R<sup>C1</sup> = Me  
 2,3c: R<sup>C1</sup> = CH<sub>2</sub>Ph  
 2,3d: R<sup>C1</sup> = Bu  
 2,3e: R<sup>C1</sup> = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>  
 2,3f: R<sup>C1</sup> = CH<sub>2</sub>OH  
 45 2,3g: R<sup>C1</sup> = CH<sub>2</sub>Cl  
 2,3h: R<sup>C1</sup> = CH<sub>2</sub>OAc  
 2,3i: R<sup>C1</sup> = CH<sub>2</sub>OCOPh  
 2,3j: R<sup>C1</sup> = CH<sub>2</sub>OPh

50

2,3k: R<sup>C1</sup> =

- 5 **[0118]** Una mezcla de un epóxido 2a-k (2 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (0 – 2,5 % en moles) y el catalizador adecuado 1a-h (0 – 2,5 % en moles) se agitó enérgicamente hasta disolución completa, después se pasó CO<sub>2</sub> a través del matraz a presión atmosférica. Después de agitar a 25 °C entre 3 y 48 h se analizó una muestra de la reacción por espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H para determinar la conversión, y la mezcla de reacción se purificó por cromatografía ultrarrápida para dar el carbonato cíclico 3a-k. Los resultados se muestran a continuación.

10

Reacción	Carbonato cíclico	Catalizador (% en moles)	Cocatalizador (% en moles)	Presión de CO <sub>2</sub> (atm)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Conv. (%)
1	3a	1a (0,1)	Bu <sub>4</sub> NBr (0,1)	1	25	3	5
2	3a	1a(1,0)	Bu <sub>4</sub> NBr (1,0)	1	25	3	38
3	3a	1 a (1,0)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	56
4	3a	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (1,0)	1	25	3	51
5	3a	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	62
6	3a	1a (0,1)	Bu <sub>4</sub> NBr (0,1)	1	25	24	27
7	3a	1a (1,0)	Bu <sub>4</sub> NBr (1,0)	1	25	24	86
8	3a	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	24	98
9	3a	1 b (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	50
10	3a	1c (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	52
11	3a	1d (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	33
12	3a	1e (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	41
13	3a	1f (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	28
14	3a	1g (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	51
15	3a	1h (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	64
16	3b	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	77
17	3b	1a (1)	Bu <sub>4</sub> NBr (1)	1	0	3	40
18	3b	1a (1)	Bu <sub>4</sub> NBr (1)	1	0	24	63
19	3c	1 a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	0	3	44
20	3c	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	24	99
21	3d	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	87
22	3e	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	64
23	3f	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	43
24	3g	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	90
25	3h	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	50
26	3h	1 a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	24	75
27	3i	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	72
28	3i	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	24	62
29	3j	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	55
30	3k	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	3	30
31	3k	1a (2,5)	Bu <sub>4</sub> NBr (2,5)	1	25	24	84
Reacción comparativa 1	3a	1a (1,0)	---	1	25	3	0

Reacción	Carbonato cíclico	Catalizador (% en moles)	Cocatalizador (% en moles)	Presión de CO <sub>2</sub> (atm)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Conv. (%)
Reacción comparativa 2	3a	1a (1,0)	---	5	50	24	0
Reacción comparativa 3	3a	1a (0,1)	DMAP (1,0)	8	50	24	0
Reacción comparativa 4	3a	---	Bu <sub>4</sub> NBr (1,0)	1	25	3	4

Resultados detallados para el ejemplo 2

5 **[0119]** A continuación se dan los datos de los análisis para los carbonatos cíclicos 3a-e, sintetizados en las siguientes condiciones:

Temperatura 25 °C

10 Presión: atmosférica

Tiempo de reacción: 3 h

15 Catalizador: 1 a (2,5 % en moles)

Cocatalizador: Bu<sub>4</sub>NBr (2,5 % en moles)

20 **[0120]** Datos para el carbonato de estireno 3a - Reacción 5: Conversión 62 %, rendimiento aislado 57 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (hexano / EtOAc 2:3). P.f. 49-52°C;  $v_{m\acute{a}x}$  (ATR) 3047 m, 3020 m, 2968 m, 2899 m, 1812 s, y 1592 cm<sup>-1</sup> w;  $\delta_H$  7,5-7,2 (5H, m, ArH), 5,68 (1H, t J 8,0 Hz, PhCHO), 4,81 (1H, t J 8,5 Hz, OCH<sub>2</sub>), 4,35 (1H, t J 8,4 Hz, OCH<sub>2</sub>).  $\delta_C$  154,9, 135,9, 129,8, 129,3, 126,0, 78,1, 71,3; m/z (EI) 164 (M<sup>+</sup>, 100), 119 (10), 105 (10).

25 **[0121]** Datos para el carbonato de propileno 3b - Reacción 17: Reacción llevada a cabo a 0°C, conversión 82 %, rendimiento aislado 77 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (hexano / EtOAc).  $v_{m\acute{a}x}$  (solo) 2991 m, 2921 m, 1786 cm<sup>-1</sup> s;  $\delta_H$  4,9-4,8 (1H, m, CHO), 4,55 (1H, t J 8,4 Hz OCH<sub>2</sub>), 4,02 (1H, dd J 8,4, 7,3 Hz OCH<sub>2</sub>), 1,49 (3H, d J 6,3 Hz, CH<sub>3</sub>);  $\delta_C$  154,5, 73,7, 70,9, 19,7; m/z (EI) 102 (M<sup>+</sup>, 100), 100 (5).

30 **[0122]** Datos para el carbonato de alilbenceno 3c - Reacción 19: Conversión 50 %, rendimiento aislado 44 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (hexano / EtOAc 2:3).  $v_{m\acute{a}x}$  (solo) 3064 w, 3031 w, 2980 w, 2920 w, 1800 cm<sup>-1</sup> s;  $\delta_H$  7,2-7,0 (5H, m, ArH), 4,85 (1H, m, OCH), 4,35 (1H, t J 7,8 Hz, OCH<sub>2</sub>), 4,08 (1H, dd J 8,4, 6,9 Hz, OCH<sub>2</sub>), 3,06 (1H, dd J 14,1, 6,3 Hz, CH<sub>2</sub>Ph), 2,90 (1H, dd J 14,1, 6,3 Hz, CH<sub>2</sub>Ph);  $\delta_C$  154,5, 134,1, 129,3, 128,9, 127,5, 76,8, 68,5, 39,6; m/z (EI), 178 (M<sup>+</sup>, 20), 91 (100).

35 **[0123]** Datos para el carbonato de hex-1-eno 3d - Reacción 21: Conversión 90 %, rendimiento aislado 87 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (hexano / EtOAc 2:3).  $v_{m\acute{a}x}$  (solo) 2960 s, 2934 s, 2874 m, 1797 cm<sup>-1</sup> s;  $\delta_H$  4,64 (1H, qd J 7,5, 5,4 Hz, OCH), 4,46 (1H, t J 7,8 Hz, OCH<sub>2</sub>), 4,09 (1H, dd J 8,4, 7,2 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2,0-1,6 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1,6-1,2 (4H, m, 2 x CH<sub>2</sub>), 0,95 (3H, t J 7,1 Hz, CH<sub>3</sub>);  $\delta_C$  155,2, 77,2, 69,5, 33,7, 26,5, 22,4, 13,9; m/z? (CI, NH<sub>3</sub>), 162 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 100), 161 (40), 100 (10).

40 **[0124]** Datos para el carbonato de dec-1-eno 3e - Reacción 22: Conversión 70 %, rendimiento aislado 64 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (Et<sub>2</sub>O).  $v_{m\acute{a}x}$  (solo) 2928 s, 2857 s, 1805 cm<sup>-1</sup> s;  $\delta_H$  4,72 (1H, qd J 7,5, 5,7 Hz, OCH), 4,54 (1H, t J 8,1 Hz, OCH<sub>2</sub>), 4,09 (1H, t J 7,5 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1,9-1,6 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1,6-1,2 (12H, m, 6 x CH<sub>2</sub>), 0,90 (3H, t J 6,6 Hz, CH<sub>3</sub>);  $\delta_C$  155,2, 77,1, 69,5, 34,0, 31,9, 29,4, 29,2, 29,1, 24,5, 22,7, 14,2; m/z (EI), 162 (M<sup>+</sup>, 8), 95 (38), 67 (100).

45 **[0125]** Datos para el carbonato de hidroxipropilo 3f - Reacción 23: Conversión 43 %, rendimiento aislado 36 %

después de purificación por destilación.  $\nu_{\text{máx}}$  (solo) 3400 s, 2933 m, y 1789  $\text{cm}^{-1}$  s;  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 4,8-4,9 (1H, m, OCH), 4,4-4,5 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3,9-4,0 (1H, m OCH), 3,6-3,8 (2H, ancho, OH, OCH);  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 155,2, 75,0, 65,8, 61,6; m/z(Cl) 119 ( $\text{MH}^+$ , 100), 118 ( $\text{M}^+$ , 10).

5 **[0126]** Datos para el carbonato de cloropropilo 3g - Reacción 24: Conversión 90 %, rendimiento aislado 60 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (hexano / EtOAc 2:3).  $\nu_{\text{máx}}$  (solo) 3467 w, 1960 m, y 1799  $\text{cm}^{-1}$  s;  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 5,0-4,9 (1H, m, OCH), 4,59 (1H, dd  $J$  8,7, 8,4 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 4,40 (1H, dd  $J$  9,0, 8,7 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3,8-3,7 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ );  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 154,4, 74,6, 67,4, 43,9; m/z (EI) 139 ( $(^{37}\text{Cl})\text{M}^+$ , 5), 137 ( $(^{35}\text{Cl})\text{M}^+$ , 10), 86 (35), 87 (55), 49 (45), 51 (13), 43 (100), 44 (25).

10 **[0127]** Datos para el carbonato de acetiloxipropilo 3h - Reacción 25: Conversión 50 %, rendimiento aislado 34 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (hexano / EtOAc 2:3). Reacción 26: Conversión 75 %, rendimiento aislado 55 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida.  $\nu_{\text{máx}}$  (solo) 3545 m, 2960 m, 1788 s, y 1746  $\text{cm}^{-1}$  s;  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 4,93 (1H, m, OCH), 4,57 (1H, t  $J$  9,0 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 4,27 (3H, m,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2,15 (3H, s,  $\text{CH}_3$ );  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 170,5, 154,8, 74,1, 66,4, 63,4, 20,1; m/z (EI) 161 ( $\text{MH}^+$ , 75) 160 ( $\text{M}^+$ , 8), 43 (100).

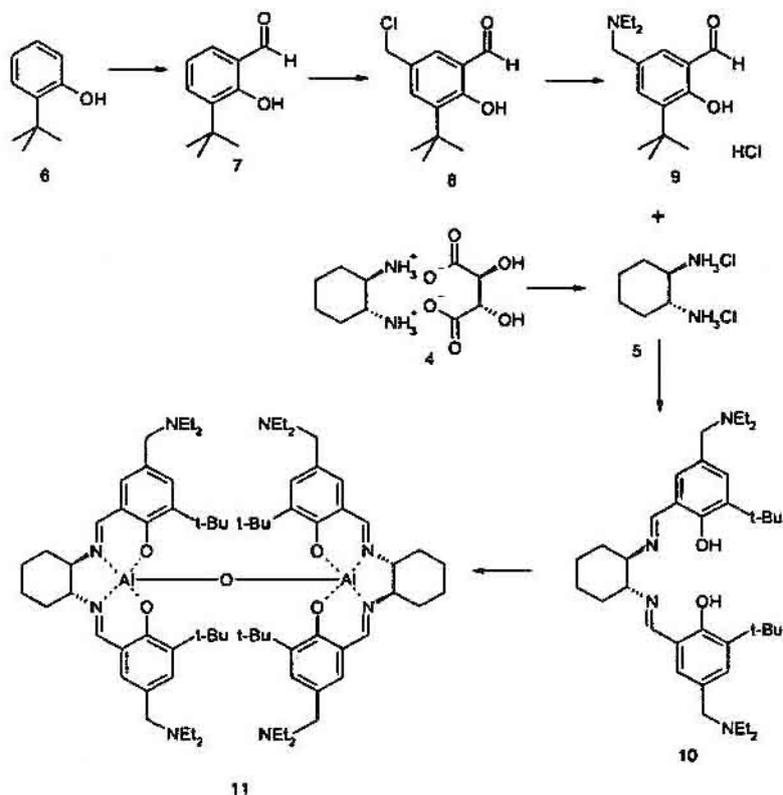
15 **[0128]** Datos para el carbonato de fenilcarboniloxipropilo 3i - Reacción 27: Conversión 72 %, rendimiento aislado 12 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (hexano / EtOAc 1:3). Reacción 28: Conversión 62 %; rendimiento aislado 58 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (hexano / EtOAc 1:3).  $\nu_{\text{máx}}$  (solo) 3585 m, 3055 m, 2956 m, 1799 s, y 1715  $\text{cm}^{-1}$  s;  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 8,0-8,1 (2H, m, ArH) 7,6-7,7 (1H, m, ArH), 7,4-7,5 (2H, m, ArH), 5,0-5,1 (1H, m, OCH), 4,5-4,6 (4H, m,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ );  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 166,4, 154,8, 134,1, 130,2, 129,2, 129,1, 74,3, 66,5, 66,0; m/z (EI) 223 ( $\text{MH}^+$ , 3), 122 (13), 105 (100), 77 (38), 51 (15).

20 **[0129]** Datos para el carbonato de fenoxipropilo 3j - Reacción 29: Conversión 55 %, rendimiento aislado 46 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (hexano / EtOAc 2:3) seguido de recristalización en hexano.  $\nu_{\text{máx}}$  (solo) 2524 w, 2160 s, 2032 s, 1976 s, y 1783  $\text{cm}^{-1}$  s;  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7,3-7,4 (2H, m, 2 x ArH), 7,01 (1H, t  $J$  7,4 Hz, ArH), 6,9-7,0 (2H, m, 2 x ArH), 5,1-5,0 (1H, m, OCH), 4,7-4,5 (2H, m,  $\text{OCH}_2$ ), 4,24 (1H, dd  $J$  10,5, 4,2 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 4,14 (1H, dd  $J$  10,8, 9,0 Hz,  $\text{OCH}_2$ );  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 158,1, 155,0, 130,1, 122,4, 155,0, 74,5, 67,3, 66,6; m/z (EI) 194 ( $\text{M}^+$ , 100), 133 (11), 107 (70), 94 (50), 79 (25), 66 (18).

25 **[0130]** Datos para el carbonato de 4-metoxifeniletilo 3k - Reacción 30: Rendimiento 30 %. Reacción 31: rendimiento 84 %, rendimiento aislado 79 % después de purificación por cromatografía ultrarrápida (hexano / EtOAc 2:3).  $\nu_{\text{máx}}$  (solo) 2926 w, 1789 s, 1612 s, 1513 s, 1248 s y 1163  $\text{cm}^{-1}$  s;  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7,29 (2H, d  $J$  8,7 Hz, 2 x ArH), 6,94 (2H, d  $J$  8,7 Hz, 2 x ArH), 5,60 (1H, t  $J$  8,1 Hz, OCH), 4,74 (1H, t  $J$  8,4 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 4,33 (1H, t  $J$  9,0 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3,81 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ );  $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 160,7, 154,8, 127,7, 127,4, 114,6, 78,1, 71,0, 55,3; m/z(EI) 195 ( $\text{MH}^+$ , 12), 194 ( $\text{M}^+$ , 20), 150 (50), 149 (25), 135 (20), 122 (12), 121 (100), 119 (20), 91 (25).

### Ejemplo 3

30 **[0131]**



### Dicloruro de (1*R*,2*R*)-Ciclohexano-1,2-diamonio (5)

5 **[0132]** (Larrow, J. F. y col., *J. Org. Chem.* 1994, 59, 193) A una suspensión de L-tartrato de (1*R*,2*R*)-ciclohexano-1,2-diamonio (4) (13,7 g, 52 mmol) en MeOH (50 ml) se añadió una disolución enfriada (0°C) de cloruro de acetilo (27,4 ml, 385 mmol) en MeOH (50 ml). La disolución se agitó a temperatura ambiente durante una noche. El precipitado resultante se separó por filtración, se lavó con Et<sub>2</sub>O (10 ml) y se secó por succión para dejar el producto deseado en forma de un sólido blanco. Se obtuvo una segunda cosecha diluyendo las aguas madre con Et<sub>2</sub>O (200 ml) y enfriando durante media hora. El producto se recogió y se secó para dar un polvo blanco. Rendimiento: 80 %.

10 Polvo blanco cristalino.  $[\alpha]_D^{20}$  -16 (c 5,0, aq. 1 M HCl). RMN <sup>1</sup>H δ<sub>H</sub> (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz): 1,05-1,25, 1,30-1,55 (4H, 2m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHN), 1,60-1,75, 2,00-2,15 (4H, 2m, CH<sub>2</sub>CHN), 3,13-3,30 (2H, m, CHN), 8,70 (6H, s ancho, NH<sub>3</sub>).

### 3-*tert*-Butilsalicilaldehído (7)

15 **[0133]** (Gisch, N.; Balzarini, J.; Meier, C. *J. Med. Chem.* 2007, 50, 1658) A una suspensión agitada de 2-*tert*-butilfenol (6) (4,55g, 30 mmol), cloruro magnésico (5,71 g, 60 mmol) y paraformaldehído (2,08 g, 66 mmol) en THF (120 ml) a temperatura ambiente, se añadió gota a gota trietilamina (8,35 ml, 60 mmol). La reacción se calentó a reflujo durante 3 horas para dar una suspensión naranja. El producto bruto se extrajo usando EtOAc (3x50 ml). Se puede añadir una pequeña cantidad de HCl diluido si se forma una emulsión permanente. Las capas orgánicas se secaron sobre MgSO<sub>4</sub> y los productos volátiles se evaporaron a baja presión para dar un aceite amarillo pálido que no necesitaba más purificación. Se puede volver verde oscuro al almacenarlo. Rendimiento: 90 %. Aceite amarillo pálido. RMN <sup>1</sup>H δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,44 (9H, s, 3xCH<sub>3</sub>), 6,97 (1H, t, *J* = 7,5 Hz, HAr), 7,41 (1H, dd, *J* = 1,5 Hz, *J* = 7,5 Hz, HAr), 7,54 (1H, dd, *J* = 1,2 Hz, *J* = 7,5 Hz, HAr), 9,88 (1H, s, CHO), 11,82 (1H, s, OH).

20

25

### 3-*tert*-Butil-5-clorometilsalicilaldehído (8)

**[0134]** Una mezcla de 3-*tert*-butilsalicilaldehído (7) (3,56 g, 20 mmol) y paraformaldehído (1,20 g, 40 mmol) se agitó con HCl concentrado (15 ml) durante 14 días, aunque con las primeras gotas de HCl concentrado, la emulsión

se volvió roja. Después la mezcla se trató con una disolución saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hasta neutralización. La mezcla se extrajo con EtOAc (3x30 ml). Las capas orgánicas se secaron sobre MgSO<sub>4</sub> y los productos volátiles se evaporaron a baja presión para dar un sólido beige que no necesitaba más purificación. Rendimiento: 97 %. Sólido de beige a rojo. RMN <sup>1</sup>H δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,43 (9H, s, 3xCH<sub>3</sub>), 4,59 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 7,43, 7,52 (2H, 2d, J = 2,1 Hz, 2xHAr), 9,87 (1H, s, CHO), 11,86 (1H, s, OH)

#### Hidrocloreto de 3-*terc*-butil-5-dietilaminometilsalicilaldehído (9)

[0135] A una disolución de 3-*terc*-butil-5-clorometilsalicilaldehído (8) (226,5 mg, 1 mmol) en acetonitrilo (60 ml), se añadió gota a gota dietilamina (1 mmol) para dar una disolución verdosa. La reacción se agitó a 30 °C durante una noche. Después de evaporar los productos volátiles, se obtuvo un aceite verde y se usó en la siguiente etapa sin purificar. Rendimiento: 77 %. Aceite verde. IR 3300, 2899, 1720. RMN <sup>1</sup>H δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,35 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,45 (6H, t, J = 7,2 Hz, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,43 (4H, q, J = 7,2 Hz, 2xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4,90 (2H, s, CCH<sub>2</sub>N), 7,57, 8,03 (2H, 2d, J = 2,1 Hz, 2xHAr), 9,98 (1H, s, CHO), 12,00 (1H, s ancho, OH). δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 10,8, 28,3, 33,7, 45,8, 56,0, 119,5, 129,8, 130,3, 133,7, 137,0, 159,0, 195,9. HRMS: Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>2</sub> + 292,2277, encontrado 292,2243.

#### (1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(3-*terc*-butil-5-dietilaminometilsaliciliden)ciclohexano-1,2-diamina (10)

[0136] El dicloruro de (1*R*,2*R*)-ciclohexano-1,2-diamonio (5) (93,5 mg, 0,5 mmol) y NaOMe (55 mg, 1 mmol) se agitaron en MeOH (10 ml) durante 30 min. Después de esto, se añadió una disolución de hidrocloreto de 3-*terc*-butil-5-dietilaminometilsalicilaldehído (9) (299,8 mg, 1 mmol) en MeOH (5 ml) y la disolución, que se volvió rápidamente amarilla, se agitó durante una noche a 30°C. A la evaporación del MeOH le siguió la adición de una disolución saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 ml). Los compuestos orgánicos se extrajeron usando diclorometano (3x15 ml). Es importante que la fase acuosa permanezca completamente incolora y que la capa orgánica cambie de color naranja a verde. Las capas orgánicas se secaron sobre MgSO<sub>4</sub> y los productos volátiles se separaron a vacío para dar un aceite en suspensión verdoso que se usó en la siguiente etapa sin más purificación. Rendimiento: 55 %. Aceite verde-amarillento. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -184,5 (c 1,0, CHCl<sub>3</sub>). IR 3410, 2899, 1610, 1550, 830. RMN <sup>1</sup>H δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 0,99 (12H, t, J = 7,2 Hz, 4xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,40 (18H, s, 23C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,50-2,05 (8H, m, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 2,44 (8H, q, J = 7,2 Hz, 4xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,40-3,50 (6H, m, 2xCHN, 2xCCH<sub>2</sub>N), 6,95, 7,17 (4H, 2d, J = 1,8 Hz, 4xHAr), 8,28 (2H, s, 2xHC = N), 13,77 (2H, s ancho, 2xOH). δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 11,9, 24,4, 29,6, 33,2, 34,8, 46,8, 57,3, 72,5, 118,4, 128,8, 129,8, 130,1, 136,9, 159,3, 165,7. HRMS: Calculado para C<sub>38</sub>H<sub>61</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 605,4795, encontrado 605,4783.

#### Óxido de bis[(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(3-*terc*-butil-5-dietilaminometilsaliciliden)ciclohexano-1,2-diaminoaluminio(III)] (11)

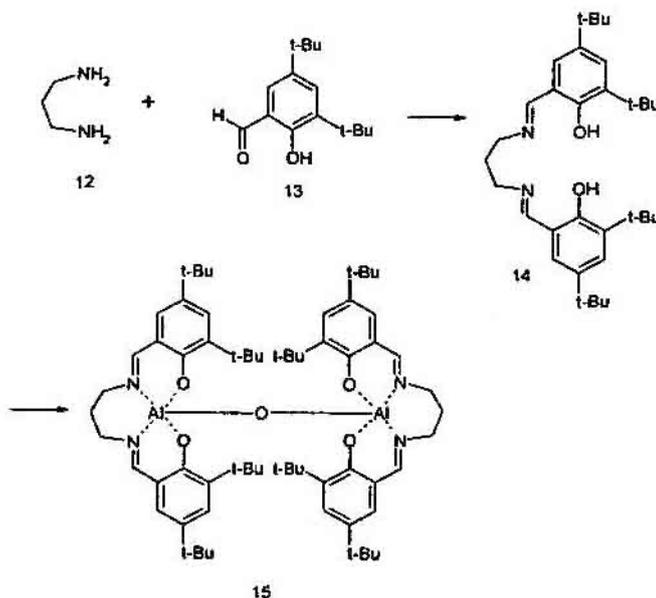
[0137] Esta reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte en condiciones secas. El ligando (10) (1 mmol) y Al(OEt)<sub>3</sub> (324,1 mg, 2 mmol) se disolvieron en tolueno (10 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 h. El residuo ocasional de alúmina se podía eliminar mediante filtración a través de un embudo sinterizado. Se evaporaron las aguas madres y después se añadieron H<sub>2</sub>O (30 ml) y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml). El complejo se extrajo usando diclorometano (3x20 ml) y las capas orgánicas se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>. Los productos volátiles se separaron a baja presión para dar un sólido pálido, que se recristalizó usando acetonitrilo. Rendimiento: 40 %. Sólido verde pálido. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -522 (c 1,0, CHCl<sub>3</sub>). IR 2865, 1626, 1548, 1440, 1027, 836, 577. RMN <sup>1</sup>H δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 1,02 (24H, t, J = 7,2 Hz, 8xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,46 (36H, s, 4xC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,50-2,15 (16H, m, 2x(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 2,52 (16H, m, 8xCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,10-3,15, 3,80-3,85 (4H, 2m, 4xCHN), 3,50 (8H, m, 4xCCH<sub>2</sub>N), 7,09, 7,35 (8H, 2d, J = 5,7 Hz, 8xHAr), 8,19, 8,37 (4H, 2s, 4xHC = N). δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 10,2, 24,7, 29,9, 30,1, 35,0, 47,1, 57,6, 73,2, 118,9, 119,2, 128,9, 135,3, 141,7, 157,2, 165,1. m/z (electropulverización) 661,5 (100), 1275,9 (80), 1276,9 (72), 1277,9 (32), 1278,9 (16), 1279,9 (4)

Uso del catalizador 11

[0138] El catalizador 11 se ensayó en la inserción de dióxido de carbono en óxido de estireno. La reacción se llevó a cabo sin disolvente usando el catalizador 11 (2,5 % en moles) y bromuro de tetrabutilamonio (2,5 % en moles) en atmósfera de dióxido de carbono (1 atm de presión). Después de 3 h se obtuvo una conversión de 69 %.

#### Ejemplo 4

[0139]



#### ***N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsaliciliden)propano-1,3-diamina (14)**

5 **[0140]** (Nomura, N. y col., *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 4433 - 4451) Se mezclaron entre sí 3,5-di-*tert*-butil-salicilaldehído (13) (1,34 mmol) y 1,3-diaminopropano (1,2) (0,68 mmol) y se agitaron a temperatura ambiente. Después de 1 h, se añadió metanol (4 ml) formándose un precipitado amarillo que se dejó agitar durante la noche. El precipitado se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/agua (2 x 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), después se recuperó la capa orgánica, se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y finalmente se evaporó a vacío para dar un residuo amarillo que se recristalizó en metanol para dar el ligando deseado (96 %) en forma de un sólido amarillo.  $\nu_{\text{máx}}$  (ATR) 2956 s, 2530 w, 2159 s, 2031 s, 1977 s, 1630 s, y 1439 cm<sup>-1</sup> m;  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>) 13,82 (2H, s, 2 x OH), 8,39 (2H, s, 2 x CH = N), 7,39 (2H, d *J* 2,4 Hz, ArH), 7,09 (2H, d *J* 2,4 Hz, ArH), 3,71 (4H, t *J* 6,4 Hz, 2 x CH<sub>2</sub>), 2,1-2,2 (2H, m, -CH<sub>2</sub>-); c (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): 166,5, 158,1, 140,1, 136,7, 126,7, 125,8, 56,8, 35,0, 34,1, 31,5, 29,5, 26,2; HRMS: Calculado para C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MH<sup>+</sup>) 507,3988, encontrado 507,3951.

#### 15 **Catalizador 15**

20 **[0141]** Se disolvieron *N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsaliciliden)propano-1,3-diamina (14) (0,19 mmol) y Al(OEt)<sub>3</sub> (0,20 mmol) en tolueno (40 ml) y se calentaron a reflujo durante 4 h. Los disolventes se separaron a presión reducida y se añadieron H<sub>2</sub>O (20 ml) y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml). El complejo se extrajo usando diclorometano (3 x 20 ml) y las capas orgánicas se combinaron y se secaron (MgSO<sub>4</sub>). Los disolventes se separaron a presión reducida para dar el complejo deseado en forma de un sólido amarillo con 45 % de rendimiento.  $\nu_{\text{máx}}$  (ATR) 2959 m, y 1622 cm<sup>-1</sup> m;  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>) 1,31 (36H, s, 4 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,46 (36H, s, 4 x C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2,1-2,2 (4H, m, 2 x CH<sub>2</sub>), 3,71 (8H, t *J* 6,9 Hz, 4 x NCH<sub>2</sub>), 7,09 (4H, d *J* 2,4 Hz, 4 x ArH), 7,39 (4H, d *J* 2,4 Hz, 4 x ArH), 8,40 (4H, s, 4 x CH = N); m/z encontrado (ESI) 1079,7168 C<sub>66</sub>H<sub>97</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> (MH<sup>+</sup>) requiere 1079,7090.

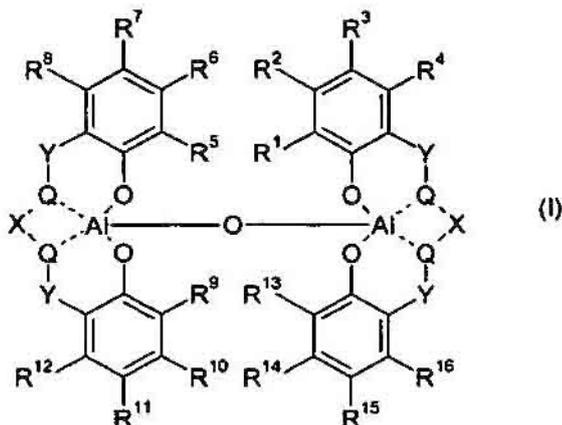
25

#### **Uso del catalizador 15**

30 **[0142]** El catalizador 15 se ensayó en la inserción de dióxido de carbono en óxido de estireno. La reacción se llevó a cabo sin disolvente usando el catalizador 15 (2,5 % en moles) y bromuro de tetrabutilamonio (2,5 % en moles) en atmósfera de dióxido de carbono (1 atm de presión). Después de 3 h se obtuvo una conversión de 14 %.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir carbonatos cíclicos que comprende poner en contacto un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de aluminio(salen) dimérico y un cocatalizador capaz de suministrar Y, en el que Y se selecciona de Cl, Br y I, en el que el catalizador de aluminio(salen) dimérico tiene la fórmula I:



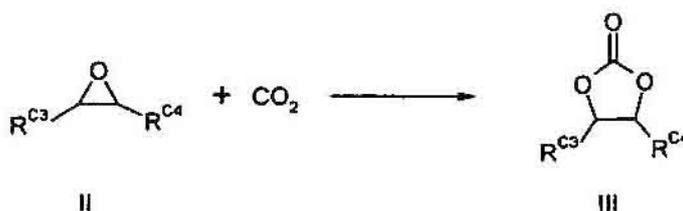
10 en la que:

Y-Q es  $CR^{C1} = N$  o  $CR^{C1}R^{C2}-NR^{N1}$ , en los que  $R^{C1}$ ,  $R^{C2}$  y  $R^{N1}$  se seleccionan independientemente de H, halógeno, alquilo  $C_{1-20}$  opcionalmente sustituido, arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituido, éter y nitro;

15 cada uno de los sustituyentes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  y  $R^{16}$ , se selecciona independientemente de H, halógeno, alquilo  $C_{1-20}$  opcionalmente sustituido, arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituido, heterociclilo  $C_{3-20}$  opcionalmente sustituido, éter, amonio y nitro;

20 X es de fórmula  $-(CH_2)_n-$  o  $-O-(CH_2)_p-O-$ , en la que n es 2, 3, 4 o 5, y p es 1, 2 o 3, o representa un grupo divalente seleccionado de arileno  $C_{5-7}$ , alquileno cíclico  $C_{5-7}$  y heterociclileno  $C_{3-7}$ , que puede estar opcionalmente sustituido.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la reacción catalizada es:



25 en la que  $R^{C3}$  y  $R^{C4}$  se seleccionan independientemente de H, alquilo  $C_{1-10}$  opcionalmente sustituido, heterociclilo  $C_{3-20}$  opcionalmente sustituido y arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituido, o  $R^{C3}$  y  $R^{C4}$  forman un grupo conector opcionalmente sustituido, entre los dos átomos de carbono a los que están respectivamente unidos.

30 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la fuente de Y se selecciona de  $R_4NY$ ,  $R_3SY$ ,  $R_4PY$  y  $R_4SbY$ , en los que cada R se selecciona independientemente de grupos alquilo  $C_{1-10}$ , heterociclilo  $C_{3-20}$  y arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituidos, y un R puede ser un grupo acilo.

4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador

de aluminio(salen) de fórmula I es simétrico, de modo  $R^1 = R^{13}$ ,  $R^2 = R^{14}$ ,  $R^3 = R^{15}$ ,  $R^4 = R^{16}$ ,  $R^5 = R^9$ ,  $R^6 = R^{10}$ ,  $R^7 = R^{11}$  y  $R^8 = R^{12}$ .

5 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que  $R^1$ ,  $R^5$ ,  $R^9$  y  $R^{13}$  son iguales,  $R^2$ ,  $R^6$ ,  $R^{10}$  y  $R^{14}$  son iguales,  $R^3$ ,  $R^7$ ,  $R^{11}$  y  $R^{15}$  son iguales, y  $R^4$ ,  $R^8$ ,  $R^{12}$  y  $R^{16}$  son iguales.

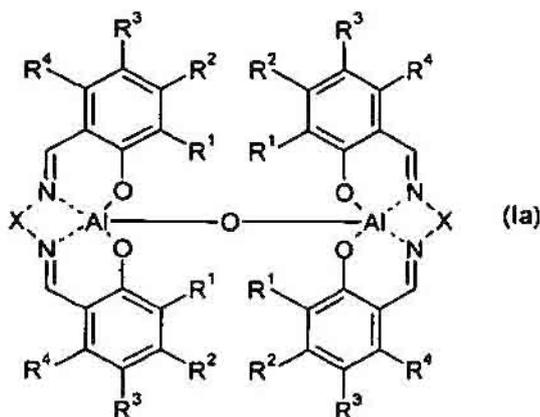
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que X es  $-(CH_2)_n-$  o  $-O-(CH_2)_p-O-$ , en los que n es 2, 3, 4 o 5, y p es 1, 2 o 3.

10 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que X representa un grupo divalente seleccionado de arileno  $C_{5-7}$ , alquileno cíclico  $C_{5-7}$  y heterociclileno  $C_{3-7}$ , que puede estar opcionalmente sustituido.

15 8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que Y-Q es  $CR^{C1}$  = N.

9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que  $R^4 = R^8 = R^{12} = R^{16} = H$ .

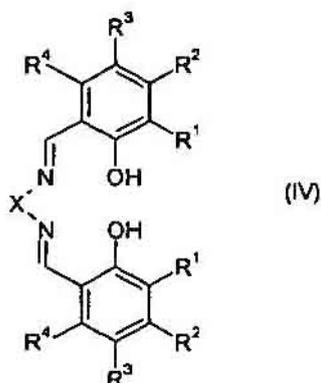
20 10. Un procedimiento para producir catalizadores de aluminio(salen) diméricos de fórmula Ia:



25 en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan independientemente de H, halógeno, alquilo  $C_{1-20}$  opcionalmente sustituido, arilo  $C_{5-20}$  opcionalmente sustituido, heterociclilo  $C_{3-20}$  opcionalmente sustituido, éter, amonio y nitro;

X es de fórmula  $-(CH_2)_n-$  o  $-O-(CH_2)_p-O-$ , en la que n es 2, 3, 4 o 5, y p es 1, 2 o 3, o representa un grupo divalente seleccionado de arileno  $C_{5-7}$ , alquileno cíclico  $C_{5-7}$  y heterociclileno  $C_{3-7}$ , que puede estar opcionalmente sustituido,

30 que comprende tratar un ligando salen de fórmula IV:



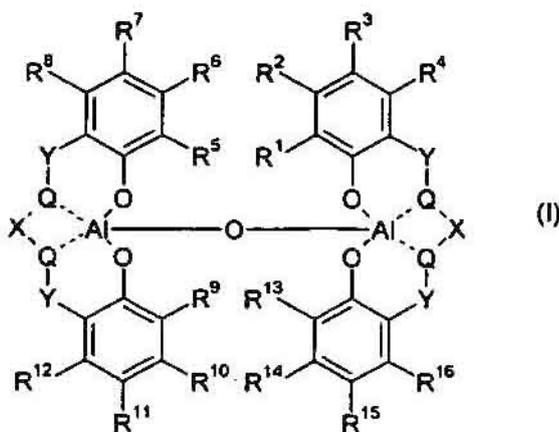
con  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{O}})_3$  en un disolvente orgánico, en el que  $\text{R}^{\text{O}}$  es alquilo  $\text{C}_{1-4}$  o arilo  $\text{C}_{5-7}$ .

5 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que X es  $-(\text{CH}_2)_n-$  o  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-$ , en los que n es 2, 3, 4 o 5, y p es 1, 2 o 3.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que X representa un grupo divalente seleccionado de arileno  $\text{C}_{5-7}$ , alquileno cíclico  $\text{C}_{5-7}$  y heterociclileno  $\text{C}_{3-7}$ , que puede estar opcionalmente sustituido.

10

13. Un catalizador de aluminio(salen) dimérico de fórmula I:



15 en la que:

Y-Q es  $\text{CR}^{\text{C}1} = \text{N}$  o  $\text{CR}^{\text{C}1}\text{R}^{\text{C}2}-\text{NR}^{\text{N}1}$ , en los que  $\text{R}^{\text{C}1}$ ,  $\text{R}^{\text{C}2}$  y  $\text{R}^{\text{N}1}$  se seleccionan independientemente de H, halógeno, alquilo  $\text{C}_{1-20}$  opcionalmente sustituido, arilo  $\text{C}_{5-20}$  opcionalmente sustituido, éter y nitro;

20 cada uno de los sustituyentes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  y  $\text{R}^{16}$ , se selecciona independientemente de H, halógeno, alquilo  $\text{C}_{1-20}$  opcionalmente sustituido, arilo  $\text{C}_{5-20}$  opcionalmente sustituido, heterociclilo  $\text{C}_{3-20}$  opcionalmente sustituido, éter, amonio y nitro;

25 X es de fórmula  $-(\text{CH}_2)_n-$  o  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-$ , en la que n es 2, 3, 4 o 5, y p es 1, 2 o 3, o representa un grupo divalente seleccionado de arileno  $\text{C}_{5-7}$ , alquileno cíclico  $\text{C}_{5-7}$  y heterociclileno  $\text{C}_{3-7}$ , que puede estar opcionalmente sustituido,

en la que

(a) al menos uno de  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$  o  $R^{16}$  es nitro; o

(b) al menos uno de  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$  o  $R^{16}$  es éter.

5 14. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el catalizador de la fórmula es simétrico, de modo que  $R^1 = R^{13}, R^2 = R^{14}, R^3 = R^{15}, R^4 = R^{16}, R^5 = R^9, R^6 = R^{10}, R^7 = R^{11}$  y  $R^8 = R^{12}$ .

15. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 13 o reivindicación 14, en el que X es  $-(CH_2)_n-$  o  $-O-(CH_2)_p-O-$ , en la que n es 2, 3, 4 o 5, y p es 1, 2 o 3.

10 16. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 13 o reivindicación 14, en el que X representa un grupo divalente seleccionado de arileno  $C_{5-7}$ , alquileno cíclico  $C_{5-7}$  y heterociclileno  $C_{3-7}$ , que puede estar opcionalmente sustituido.