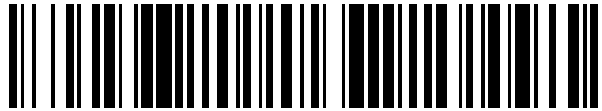


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 512 718**

51 Int. Cl.:

C07F 5/06 (2006.01)

C07D 317/12 (2006.01)

B01J 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2010 E 10709920 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 2408784**

54 Título: **Complejos de aluminio y su uso en la síntesis de carbonatos cíclicos**

30 Prioridad:

18.03.2009 GB 0904654

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

24.10.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF YORK (100.0%)
Heslington
York YO10 5DD, GB**

72 Inventor/es:

NORTH, MICHAEL

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 512 718 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

Complejos de aluminio y su uso en la síntesis de carbonatos cíclicos

5 La presente invención se refiere a complejos de (acen) aluminio y (salacen) aluminio y su uso como catalizadores para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono.

10 Los carbonatos cíclicos son productos de importancia comercial fabricados actualmente a gran escala como disolventes polares apróticos, aditivos, agentes antiespumantes para anticongelantes, 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; Zevenhoven y col., *Cat. Today* 2006, 115, 73-79).

15 La síntesis de carbonatos cíclicos generalmente supone la reacción de epóxidos con dióxido de carbono, y por tanto se podría usar para secuestrar dióxido de carbono, reduciendo así el nivel de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

20 Los catalizadores para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono son conocidos en la técnica (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 estos requieren temperaturas de reacción elevadas y/o altas presiones de dióxido de carbono, con la reacción que a menudo se lleva a cabo en dióxido de carbono supercrítico (véase, Lu, y col., *App. Cat. A*, 234 (2002), 25-33).

25 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 constituidos por una mezcla de un haluro metálico y una base de Lewis. No obstante, fue necesario un periodo de reacción prolongado 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, informa de un tiempo de reacción de 3,5 a 93 horas usando hasta el 4 % molar de un catalizador de $ZnCl_2$ y hasta un 16 % molar de un catalizador de $(n\text{-Butil})_4Ni$.

30 Lu, y col., (*J. Mol. Cat. A*, 210 (2004), 31-34; *J. Cat.*, 227 (2004), 537-541) describe el uso de complejos de aluminio de bases de Schiff tetradentados junto con una sal de amonio cuaternario o complejos de poliéter-KY como sistemas catalíticos para la reacción de diversos epóxidos con dióxido de carbono a temperatura ambiente y 6 atmósferas aproximadamente.

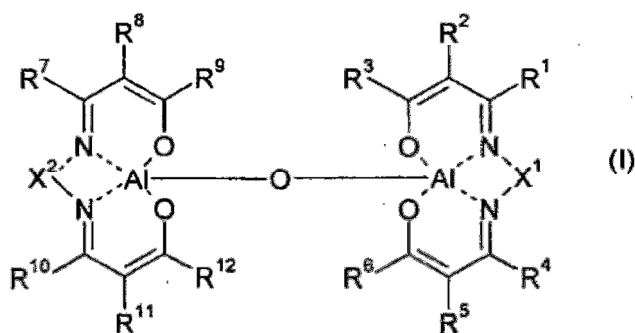
35 Los complejos de (salen) metálicos, que incluyen complejos de (salen) aluminio, son muy conocidos en la técnica para su uso como catalizadores. Lu, y col., *App. Cat. A*, 234 (2002), 25-33, describe el uso de un catalizador de (salen) aluminio monomérico.

40 También es conocido en la técnica el método de síntesis de catalizadores de (salen) aluminio al tratar un ligando de salen con Me_3Al , Et_3Al , Me_2AlCl , Me_2AlOTf , Et_2AlBr o Et_2AlCl en un proceso en dos fases (revisado en Atwood y Harvey, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 37-52).

45 El presente inventor previamente ha descubierto que, en presencia de un cocatalizador de haluro de tetralquilamonio, los complejos de salen aluminio diméricos son catalizadores muy activos para la reacción de epóxidos con dióxido de carbono para producir carbonatos cíclicos, y permitir que la reacción se lleve a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, usando tiempos de reacción cortos y cantidades comercialmente viables de catalizador, como se describe en Melendez, J., y col., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 3323-3326 y en el documento WO 2008/132474. En la solicitud pendiente de tramitación PCT/GB2009/000624, el presente inventor también ha descubierto que el cocatalizador se puede combinar en una molécula catalítica, y que los catalizadores y el cocatalizador combinados se pueden inmovilizar sobre un soporte sólido.

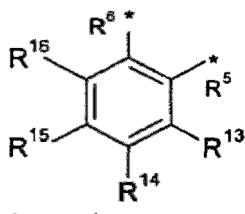
55 El presente inventor ahora ha descubierto que es posible simplificar la estructura del catalizador. Los catalizadores desvelados a continuación tienen materiales de partida más baratos (por ejemplo, acetilacetona), y los materiales de partida están más fácilmente disponibles.

Por consiguiente, un primer aspecto de invención proporciona un catalizador de aluminio dimérico de fórmula I:

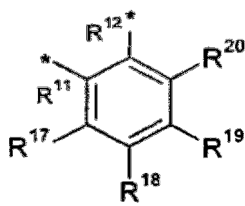


en la que:

- 5 a) 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} y R^{12} , se selecciona independientemente entre H, halo, alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido (incluyendo CAr_3 , en la que Ar es un grupo arilo C_{5-20}), arilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, heterociclilo C_{3-20} opcionalmente sustituido, éter y nitro, en la que R^2 , R^5 , R^8 y R^{11} además se pueden seleccionar de forma independiente entre éster opcionalmente sustituido o acilo opcionalmente sustituido o los pares de R^2 y R^3 , R^5 y R^6 , R^8 y R^9 y R^{11} y R^{12} juntos pueden formar independientemente una cadena alqueno C_{2-4} , opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} ; o
- 10 b) R^5 y R^6 junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo benceno opcionalmente sustituido de fórmula:



- 15 y R^{11} y R^{12} junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo benceno opcionalmente sustituido de fórmula:



- 20 cada uno de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} , se selecciona independientemente entre H, halo, alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido (incluyendo CAr_3 , en la que Ar es un grupo arilo C_{5-20}), arilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, heterociclilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, éter y nitro; X^1 y X^2 son independientemente cualquiera de (i) una cadena alqueno C_{2-5} , que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} , o una cadena bisoxialqueno C_{1-3} , que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} o (ii) representan un grupo divalente seleccionado entre arileno C_{5-7} , arileno C_{9-10} , bi-arilo C_{5-7} , bi-arilo C_{9-10} , alqueno cíclico C_{5-7} y heterociclileno C_{3-7} , que pueden estar opcionalmente sustituidos.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un catalizador definido en el primer aspecto de la invención, excepto porque:

- 35 (i) (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} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} (cuando están presentes) se selecciona entre L-A, en la que L es un enlace sencillo o un grupo alqueno C_{1-10} y A es un grupo onio acoplado con un contraíón seleccionado entre Cl, Br y I; y/o
- 40 (b) al menos uno de X^1 y X^2 es un grupo heterociclilo C_{3-7} divalente, que contiene un átomo del anillo que es un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo amonio acoplado con un contraíón seleccionado entre Cl, Br y I; y/o
- (c) al menos uno de X^1 y X^2 es una cadena alqueno C_{2-5} o una cadena bisoxialqueno C_{1-3} , sustituido con un

grupo -Q-L-A, en el que Q es cualquiera de -C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, o un enlace sencillo; y/o
 (d) al menos uno de R², R⁵, R⁸ y R¹¹ es -Q'-L-A, en el que Q' es cualquiera de -C(=O)-O- o -C(=O)-;
 y/o

5 (ii) (a) uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰ (cuando están presentes) es L-A', en el que L es como se ha definido anteriormente y A' es un grupo de enlace onio unido a un soporte sólido y acoplado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o

10 (b) uno de X¹ y X² es un grupo heterociclono C₃₋₇ divalente, que contiene un átomo del anillo que es un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo de enlace de amonio unido a un soporte sólido y acoplado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o

(c) uno de X¹ y X² es una cadena alquileo C₂₋₅ o una cadena bisoxialquileo C₁₋₃, sustituido con un grupo -Q-L-A'; o

15 (d) uno de R², R⁵, R⁸ y R¹¹ es -Q'-L-A'.

Así, en catalizadores del segundo aspecto, cuando el catalizador está unido covalentemente a un soporte sólido, únicamente hay presente un grupo de enlace al soporte sólido. No obstante, puede haber presentes uno o más grupos de amonio/átomos de nitrógeno cuaternarios.

20 Los catalizadores del primer aspecto o del segundo aspecto en los que: (a) al menos uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰ (cuando están presentes) se selecciona entre L-A; y/o
 (b) al menos uno de X¹ y X² es un grupo heterociclono C₃₋₇ divalente, que contiene un átomo del anillo que es un átomo de nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo amonio; y/o (c) al menos uno de X¹ y X² es una cadena alquileo C₂₋₅ o una cadena bisoxialquileo C₁₋₃, sustituido con un grupo -Q-L-A, en el que Q es cualquiera de -C(=O)-O-, -C(=O)-, NH o un enlace sencillo y/o (d) al menos uno de R², R⁵, R⁸ y R¹¹ es -Q'-L-A, en el que Q' es cualquiera de -C(=O)-O- o -C(=O)-, pueden estar inmovilizados sobre un soporte sólido, bien por el uso de efectos estéricos o por unión electrostática.

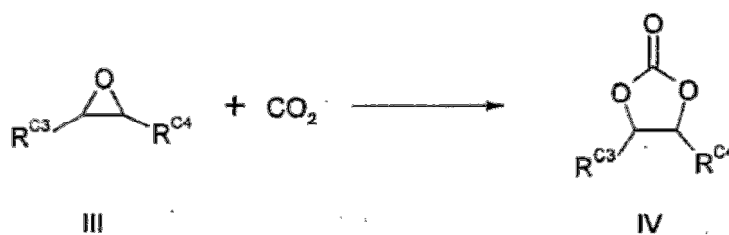
30 Si el catalizador del primer aspecto o segundo aspecto incluye uno o más centros quirales, entonces puede ser una mezcla (total o parcialmente) racémica u otra de sus mezclas, por ejemplo, una mezcla enriquecida en un enantiómero o diastereoisómero, un único enantiómero o diastereoisómero, o una mezcla de los esteroisómeros. Los métodos para la preparación (por ejemplo, síntesis asimétrica) y separación (por ejemplo, cristalización fraccionada y medios cromatográficos) de dichas formas isoméricas son conocidos en la técnica o se pueden obtener fácilmente mediante la adaptación de los métodos enseñados en este documento, o métodos conocidos, de forma conocida.
 35 Preferentemente, el catalizador del primer y segundo aspectos es un único enantiómero, si hay presente un centro quiral.

En algunas realizaciones, se prefiere que los catalizadores sean simétricos, es decir, que los dos ligandos de aluminio sean idénticos. Por tanto, se puede preferir que X¹=X², R¹=R⁷, R²=R⁸, R³=R⁹, R⁴=R¹⁰, R⁵=R¹¹, R⁶=R¹² y (si están presentes) R¹³=R¹⁷, R¹⁴=R¹⁸, R¹⁵=R¹⁹ y R¹⁶=R²⁰.

45 Un tercer aspecto de la presente invención proporciona un proceso para la producción de carbonatos cíclicos que comprende la puesta en contacto con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de (acen) aluminio o (salacen) aluminio dimérico de acuerdo con el primer aspecto de la invención en combinación con un cocatalizador capaz de suministrar Y⁻, en el que Y se selecciona entre Cl, Br y I; o en presencia de un catalizador de (acen) aluminio o (salacen) aluminio dimérico de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

50 El cocatalizador preferentemente es soluble en la mezcla de reacción. Las fuentes adecuadas de Y⁻ son MY, en la que M es un catión adecuado, tales como los haluros de onio, que incluyen, pero no están limitados a, R₄NY, R₃SY, R₄PY y R₄SbY, en el que cada R se selecciona independientemente entre grupos alquilo C₁₋₁₀, heterociclilo C₃₋₂₀ y arilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituidos y un R puede ser un grupo acilo, y haluros simples, por ejemplo, NaCl, KI.

La reacción del tercer aspecto se puede definir como sigue:



55 en las que R^{C3} y R^{C4} se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido, heterociclilo C₃₋₂₀ opcionalmente sustituido y arilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituido, o R^{C3} y R^{C4} forman un grupo de enlace opcionalmente sustituido entre los dos átomos de carbono a los cuales están respectivamente unidos. El grupo de

enlace, junto con los átomos de carbono a los cuales está unido, puede formar un grupo cicloalquilo C₅₋₂₀ o heterociclilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituido. El grupo cicloalquilo C₅₋₂₀ o heterociclilo C₅₋₂₀ puede estar sustituido únicamente en una sola posición sobre el anillo, por ejemplo, adyacente al epóxido. Los sustituyentes adecuados incluyen alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido, heterociclilo C₃₋₂₀ opcionalmente sustituido y arilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituido.

Un posible sustituyente para el grupo alquilo C₁₋₁₀ es un grupo arilo C₅₋₂₀.

El tercer aspecto de la invención también proporciona el uso de un catalizador de (acen) aluminio o (salacen) aluminio dimérico del primer aspecto de la invención en combinación con un cocatalizador capaz de suministrar Y, o un catalizador de (acen) aluminio o (salacen) aluminio dimérico del segundo aspecto de la invención para la producción de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos.

Un cuarto aspecto de la invención proporciona un proceso para la síntesis de un catalizador de (acen) aluminio o (salacen) aluminio dimérico de fórmula I de acuerdo con el primer o segundo aspectos de la invención.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

Epóxido: Epóxido: El término "epóxido", como se usa en este documento, puede referirse a un compuesto de la fórmula:



en las que R^{C3} y R^{C4} se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido, heterociclilo C₃₋₂₀ opcionalmente sustituido y arilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituido, o R^{C3} y R^{C4} forman un grupo de enlace opcionalmente sustituido entre los dos átomos de carbono a los cuales están respectivamente unidos. El grupo de enlace, junto con los átomos de carbono a los cuales está unido, puede formar un grupo cicloalquilo C₅₋₂₀ o heterociclilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituido. El grupo cicloalquilo C₅₋₂₀ o heterociclilo C₅₋₂₀ puede estar sustituido únicamente en una sola posición sobre el anillo, por ejemplo, adyacente al epóxido. Los sustituyentes adecuados incluyen alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido, heterociclilo C₃₋₂₀ opcionalmente sustituido y arilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituido.

Los sustituyentes opcionales se pueden seleccionar entre: alquilo C₁₋₁₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo C₅₋₂₀, halo, hidroxilo, éter, ciano, nitro, carboxi, éster, amido, amino, acilamido, ureido, aciloxi, tiol, tioéter, sulfóxido, sulfonilo, tioamido y sulfonamino.

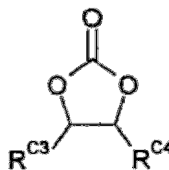
En algunas realizaciones, el grupo alquilo C₁₋₁₀ está sustituido con un grupo arilo C₅₋₂₀.

Preferentemente, el epóxido es un epóxido terminal, es decir, R^{C4} = H.

En algunas realizaciones, R^{C3} se selecciona entre alquilo C₁₋₄ opcionalmente sustituido y arilo C₅₋₇ opcionalmente sustituido. En algunas de estas realizaciones R^{C3} está sin sustituir.

Epóxidos preferidos son el óxido de etileno (R^{C3} = R^{C4} = H), óxido de propileno (R^{C3} metilo, R^{C4} = H), óxido de butileno (R^{C3} = etilo, R^{C4} = H), y óxido de estireno (R^{C3} = fenilo, R^{C4} = H).

Carbonato cíclico: el término "carbonato cíclico", como se usa en este documento, puede referirse a un compuesto de la fórmula:



en la que R^{C3} y R^{C4} son como se ha definido anteriormente.

Soporte sólido: Los catalizadores de la presente invención pueden estar inmovilizados sobre un soporte sólido mediante:

- (a) enlace covalente (aquellos en los que uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵,

R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} (si están presentes) se selecciona entre L-A' o uno de X^1 y X^2 contiene un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo de enlace de amonio);

(b) trampa estérica; o

(c) unión electrostática.

5 Estos distintos métodos han sido revisados por Carlos Baleizão y Hermenegildo Garcia en "Chiral Salen Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts" (Chem. Rev. 2006, 106, 3987-4043).

10 Para el enlace covalente, el soporte sólido debe contener o se debe derivar para que contenga funciones reactivas que puedan servir para la unión covalente de un compuesto a su superficie. Dichos materiales son muy conocidos en la técnica e incluyen, a modo de ejemplo, soportes de dióxido de silicio que contienen grupos Si-OH reactivos, soportes de poli(acrilamida), soportes de poliestireno, soportes de polietilenglicol, y similares. Un ejemplo adicional es el de los materiales de sol-gel. La sílice se puede modificar para que incluya un grupo 3-cloropropiloxi mediante el tratamiento con (3-cloropropil)tri(etoxi)silano. Otro ejemplo es arcilla apilada con Al, que también se puede modificar para que incluya un grupo 3-cloropropiloxi mediante el tratamiento con (3-cloropropil)tri(etoxi)silano. Dichos soportes preferentemente adoptarán la forma de pequeñas cuentas, pines/coronas, superficies laminares, gránulos o discos. También pueden adoptar la forma de polvos. Los soportes sólidos para la unión covalente de interés particular en la presente invención incluyen MCM-41 y MCM-48 síliceo (modificado con grupos 3-cloropropilo), ITQ-2 y sílice amorfa, SBA-15 y sílice mesoporosa hexagonal. También son de interés particular los sol-geles. También se pueden usar otras formas convencionales.

25 Para el atrapamiento estérico, el tipo de soporte sólido más adecuado es el de las zeolitas, que pueden ser naturales o modificadas. El tamaño de poro debe ser suficientemente pequeño para atrapar el catalizador pero suficientemente grande para permitir el paso de los reactivos y productos hacia y desde el catalizador. Las zeolitas adecuadas incluyen zeolitas X, Y y EMT así como aquellas parcialmente degradadas para proporcionar mesoporos, que permiten un transporte más fácil de los reactivos y productos.

30 Para la unión electrostática del catalizador a un soporte sólido, los soportes sólidos típicos pueden incluir sílice, arcilla india, arcilla apilada con Al, Al-MCM-41, K10, Iaponita, bentonita, e hidróxido de cinc-aluminio de doble capa. Entre estos son de interés particular la sílice y la arcilla de montmorillonita.

35 Alquilo: el término "alquilo", como se usa en este documento, se refiere a un resto monovalente obtenido mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno en un átomo de carbono de un hidrocarburo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono (a menos que se especifique lo contrario), que puede ser alifático o alicíclico y que puede estar saturado o insaturado (por ejemplo, parcialmente saturado, completamente insaturado). Así, el término "alquilo" incluye las subclases alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquino, etc., como se describe a continuación.

40 Alquileno: el término "alquileno" como se usa en el presente documento, se refiere a un resto divalente obtenido mediante la eliminación de dos átomos de hidrógeno en uno o dos átomos de carbono de un hidrocarburo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono (a menos que se especifique lo contrario), que puede ser alifático o alicíclico y que puede estar saturado o insaturado (por ejemplo, parcialmente saturado, completamente insaturado). Así, el término "alquileno" incluye las subclases alqueno, alquino, cicloalqueno, cicloalquino, cicloalquino, etc., como se describe a continuación.

45 En el contexto de los grupos alquilo o alquileno, los sufijos (por ejemplo, C_{1-4} , C_{1-7} , C_{1-20} , C_{2-7} , C_{3-7} , etc.) indican el número de átomos de carbono, o el intervalo del número de átomos de carbono. Por ejemplo, el término "alquilo C_{1-4} ", como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquilo que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono. Ejemplos de grupos de grupos alquilo incluyen alquilo C_{1-4} ("alquilo inferior"), alquilo C_{1-7} y alquilo C_{1-20} . Cabe señalar que el primer sufijo puede variar dependiendo de otras limitaciones; por ejemplo, para grupos alquilo insaturados, el primer sufijo debe ser al menos 2; para grupos alquilo cíclicos, el primer sufijo debe ser al menos 3; etc. Por ejemplo, el término "alquileno C_{1-7} ", como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquileno que tiene entre 1 y 7 átomos de carbono.

55 Ejemplos de grupos alquilo saturados (no sustituidos) incluyen, pero no están limitados a, metilo (C_1), etilo (C_2), propilo (C_3), butilo (C_4), pentilo (C_5), hexilo (C_6), y heptilo (C_7).

Ejemplos de grupos alquilo lineales saturados (no sustituidos) incluyen, pero no están limitados a, metilo (C_1), etilo (C_2), n-propilo (C_3), n-butilo (C_4), n-pentilo (amil) (C_5), n-hexilo (C_6), y n-heptilo (C_7).

60 Ejemplos de grupos alquilo ramificados saturados (no sustituidos) incluyen iso-propilo (C_3), iso-butilo (C_4), sec-butilo (C_4), terc-butilo (C_4), iso-pentilo (C_5), y neo-pentilo (C_5). Ejemplos de grupos alquileno saturados (no sustituidos) incluyen, pero no están limitados a, metileno (C_1), etileno (C_2), propileno (C_3), butileno (C_4), pentileno (C_5), hexileno (C_6), y heptileno (C_7).

65

Ejemplos de grupos alquileo lineales saturados (no sustituidos) incluyen, pero no están limitados a, metileno (C₁), etileno (C₂), n-propileno (C₃), n-butileno (C₄), n-pentileno (amileno) (C₅), n-hexileno (C₆), y n-heptileno (C₇).

5 Ejemplos de grupos alquileo ramificados saturados (no sustituidos) incluyen iso-propileno (C₃), iso-butileno (C₄), sec-butileno (C₄), terc-butileno (C₄), iso-pentileno (C₅), y neo-pentileno (C₅).

10 Alquenilo: El término "alquenilo", como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquilo que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Ejemplos de grupos de grupos alquenilo incluyen alquenilo C₂₋₄, alquenilo C₂₋₇, alquenilo C₂₋₂₀.

10 Ejemplos de grupos alquenilo insaturados (no sustituidos) incluyen, pero no están limitados a, etenilo (vinilo, -CH=CH₂), 1-propenilo (-CH=CH-CH₃), 2-propenilo (alilo, -CH₂-CH=CH₂), isopropenilo (1-metilvinilo, -C(CH₃)=CH₂), butenilo (C₄), pentenilo (C₅), y hexenilo (C₆).

15 Alquenileno: El término "alquenileno", como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquileo que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Ejemplos de grupos de grupos alquenileno incluyen alquenileno C₂₋₄, alquenileno C₂₋₇, alquenileno C₂₋₂₀.

20 Alquinilo: El término "alquinilo", como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquilo que tiene uno o más triples enlaces carbono-carbono. Ejemplos de grupos de grupos alquinilo incluyen alquinilo C₂₋₄, alquinilo C₂₋₇, alquinilo C₂₋₂₀.

25 Ejemplos de grupos alquinilo insaturados (no sustituidos) incluyen, pero no están limitados a, etinilo (etinilo, -C≡CH) y 2-propinilo (propargilo, -CH₂-C≡CH).

25 Alquinileno: El término "alquinileno", como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquileo que tiene uno o más triples enlaces carbono-carbono. Ejemplos de grupos de grupos alquinileno incluyen alquinileno C₂₋₄, alquinileno C₂₋₇, alquinileno C₂₋₂₀.

30 Cicloalquilo: El término "cicloalquilo", como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquilo que también es un grupo ciclico; es decir, un resto monovalente obtenido al eliminar un átomo de hidrógeno en un átomo del anillo alicíclico de un anillo carbocíclico de un compuesto carbocíclico, anillo carbocíclico que puede estar saturado o insaturado (por ejemplo, parcialmente insaturado, completamente insaturado), resto que tiene entre 3-20 átomos de carbono (a menos que se especifique lo contrario), incluyendo entre 3 y 20 átomos del anillo. Así, el término "cicloalquilo" incluye las subclases cicloalquenilo y cicloalquinilo. Preferentemente, cada anillo tiene entre 3 y 7 átomos del anillo. Ejemplos de grupos de grupos cicloalquilo incluyen cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₅, cicloalquilo C₃₋₁₀, cicloalquilo C₃₋₇.

40 Cicloalquileno: el término "cicloalquileno", como se usa en este documento, se refiere a un grupo alquileo que también es un grupo ciclico; es decir, un resto divalente obtenido al eliminar dos átomos de hidrógeno en uno o dos átomos del anillo alicíclicos de un anillo carbocíclico de un compuesto carbocíclico, anillo carbocíclico que puede estar saturado o insaturado (por ejemplo, parcialmente insaturado, completamente insaturado), resto que tiene entre 3-20 átomos de carbono (a menos que se especifique lo contrario), incluyendo entre 3 y 20 átomos del anillo. Así, el término "cicloalquileno" incluye las subclases cicloalquenileno y cicloalquinileno. Preferentemente, cada anillo tiene entre 3 y 7 átomos del anillo. Ejemplos de grupos de grupos cicloalquileno incluyen cicloalquileno C₃₋₂₀, cicloalquileno C₃₋₁₅, cicloalquileno C₃₋₁₀, cicloalquileno C₃₋₇.

50 Alquileo cíclico: El término "alquileo cíclico" como se usa en este documento se refiere a un resto divalente obtenido al eliminar un átomo de hidrógeno en cada uno de dos átomos del anillo alicíclicos adyacentes de un anillo carbocíclico de un compuesto carbocíclico, anillo carbocíclico que puede estar saturado o insaturado (por ejemplo, parcialmente saturado, completamente insaturado), resto que tiene entre 3 y 20 átomos de carbono (a menos que se especifique lo contrario), incluyendo entre 3 y 20 átomos del anillo. Preferentemente cada anillo tiene entre 5 y 7 átomos del anillo. Ejemplos de grupos de grupos alquileo cíclicos incluyen alquilenos cíclicos C₃₋₂₀, alquilenos cíclicos C₃₋₁₅, alquilenos cíclicos C₃₋₁₀, alquilenos cíclicos C₃₋₇.

55 Ejemplos de grupos cicloalquilo y grupos alquileo cíclicos incluyen, pero no están limitados a, los derivados de:

compuestos hidrocarbonados monocíclicos saturados:

60 ciclopropano (C₃), ciclobutano (C₄), ciclopentano (C₅), ciclohexano (C₆), cicloheptano (C₇), metilciclopropano (C₄), dimetilciclopropano (C₅), metilciclobutano (C₅), dimetilciclobutano (C₆), metilciclopentano (C₆), dimetilciclopentano (C₇), metilciclohexano (C₇), dimetilciclohexano (C₈), mentano (C₁₀);

65

compuestos hidrocarbonados monocíclicos insaturados:

ciclopropeno (C₃), ciclobuteno (C₄), ciclopenteno (C₅), ciclohexeno (C₆),
 5 metilciclopropeno (C₄), dimetilciclopropeno (C₅), metilciclobuteno (C₅),
 dimetilciclobuteno (C₆), metilciclopenteno (C₆), dimetilciclopenteno (C₇),
 metilciclohexeno (C₇), dimetilciclohexeno (C₈);

compuestos hidrocarbonados policíclicos saturados:

tujano (C₁₀), carano (C₁₀), pinano (C₁₀), bomano (C₁₀), norcarano (C₇), norpinano (C₇), norbornano (C₇),
 10 adamantano (C₁₀), decalina (decahidronaftaleno) (C₁₀);

compuestos hidrocarbonados policíclicos insaturados:

camfeno (C₁₀), limoneno (C₁₀), pineno (C₁₀);

compuestos hidrocarbonados policíclicos que tienen un anillo aromático:

indeno (C₉), indano (por ejemplo, 2,3-dihidro-1H-indeno) (C₉), tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) (C₁₀),
 15 acenafteno (C₁₂), fluoreno (C₁₃), fenaleno (C₁₃), acefenantreno (C₁₅), aceantreno (C₁₆), colantreno (C₂₀).

Heterociclilo: El término "heterociclilo", como se usa en este documento, se refiere a un resto monovalente obtenido
 al eliminar un átomo de hidrógeno en un átomo del anillo de un compuesto heterocíclico, resto que tiene entre 3 y 20
 20 átomos del anillo (a menos que se especifique lo contrario), de los cuales entre 1 y 10 son heteroátomos del anillo.
 Preferentemente, cada anillo tiene entre 3 y 7 átomos del anillo, de los cuales entre 1 y 4 son heteroátomos del
 anillo.

Heterociclileno: El término "heterociclileno", como se usa en este documento, se refiere a un resto divalente obtenido
 al eliminar un átomo de hidrógeno en cada uno de dos átomos del anillo adyacentes de un compuesto heterocíclico,
 25 resto que tiene entre 3 y 20 átomos del anillo (a menos que se especifique lo contrario), de los cuales entre 1 y 10
 son heteroátomos del anillo. Preferentemente, cada anillo tiene entre 3 y 7 átomos del anillo, de los cuales entre 1 y
 4 son heteroátomos del anillo.

El grupo heterociclilo o heterociclileno puede estar unido a través de átomos del anillo de carbono o heteroátomos.
 Preferentemente, el grupo heterociclileno está unido a través de dos átomos de carbono.

30 Cuando se hace referencia a grupos heterociclilo o heterociclileno, los sufijos (por ejemplo, C₃₋₂₀, C₃₋₇, C₅₋₆, etc.)
 indican el número de átomos del anillo, o el intervalo del número de átomos del anillo, ya sean átomos de carbono o
 heteroátomos. Por ejemplo, el término "heterociclilo C₅₋₆", como se usa en este documento, se refiere a un grupo
 heterociclilo que tiene 5 o 6 átomos del anillo. Ejemplos de grupos de grupos heterociclilo incluyen heterociclilo C₃₋₂₀,
 35 heterociclilo C₅₋₂₀, heterociclilo C₃₋₁₅, heterociclilo C₅₋₁₅, heterociclilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₅₋₁₂, heterociclilo C₃₋₁₀,
 heterociclilo C₅₋₁₀, heterociclilo C₃₋₇, heterociclilo C₅₋₇, y heterociclilo C₅₋₆.

De forma similar, el término "heterociclileno C₅₋₆", como se usa en este documento, se refiere a un grupo
 heterociclileno que tiene 5 o 6 átomos del anillo. Ejemplos de grupos de grupos heterociclileno incluyen
 40 heterociclileno C₃₋₂₀, heterociclileno C₅₋₂₀, heterociclileno C₃₋₁₅, heterociclileno C₅₋₁₅, heterociclileno C₃₋₁₂,
 heterociclileno C₅₋₁₂, heterociclileno C₃₋₁₀, heterociclileno C₅₋₁₀, heterociclileno C₃₋₇, heterociclileno C₅₋₇, y
 heterociclileno C₅₋₆.

Ejemplos de grupos monocíclicos heterociclilo y heterociclileno incluyen, pero no están limitados a, los derivados de:

45 N₁: aziridina (C₃), azetidina (C₄), pirrolidina (tetrahidropirrol) (C₅), pirrolina (por ejemplo, 3-pirrolina, 2,5-
 dihidropirrol) (C₅), 2H-pirrol o 3H-pirrol (isopirrol, isoazol) (C₅), piperidina (C₆), dihidropiridina (C₆),
 tetrahidropiridina (C₆), azepina (C₇);

50 O₁: oxirano (C₃), oxetano (C₄), oxolano (tetrahidrofurano) (C₅), oxol (dihidrofurano) (C₅), oxano
 (tetrahidropirano) (C₆), dihidropirano (C₆), pirano (C₆), oxepina (C₇);

S₁: tiirano (C₃), tietano (C₄), tiolano (tetrahidrotiofeno) (C₅), tiano (tetrahidrotiopirano) (C₆), tiepano (C₇);

55 O₂: dioxolano (C₅), dioxano (C₆), y dioxepano (C₇);

O₃: trioxano (C₆);

60 N₂: imidazolidina (C₅), pirazolidina (diazolidina) (C₅), imidazolina (C₅), pirazolina (dihidropirazol) (C₅),
 piperazina (C₆);

N₁O₁: tetrahidrooxazol (C₅), dihidrooxazol (C₅), tetrahidroisoxazol (C₅), dihidroisoxazol (C₅), morfolina (C₆),
 tetrahidrooxazina (C₆), dihidrooxazina (C₆), oxazina (C₆);

65 N₁S₁: tiazolina (C₅), tiazolidina (C₅), tiomorfolina (C₆);

N_2O_1 : oxadiazina (C_6);

O_1S_1 : oxatiol (C_5) y oxatiano (tioxano) (C_6); y,

5 $N_1O_1S_1$: oxatiazina (C_6).

Ejemplos de grupos monocíclicos heterociclilo y heterocicileno sustituidos (no aromáticos) incluyen los derivados de sacáridos, en forma cíclica, por ejemplo, furanosas (C_5), tales como arabinofuranosa, lixofuranosa, ribofuranosa, y xilofuranosa, y piranosas (C_6), tales como alopiranosa, altropiranosa, glucopiranosa, mannopiranosa, gulopiranosa, idopiranosa, galactopiranosa, y talopiranosa.

15 Arilo C_{5-20} : El término "arilo C_{5-20} ", como se usa en este documento, se refiere a un resto monovalente obtenido al eliminar un átomo de hidrógeno en un átomo de un anillo aromático de un compuesto aromático C_{5-20} , dicho compuesto que tiene un anillo, o dos o más anillos (por ejemplo, condensados), y que tiene entre 5 y 20 átomos del anillo, y en el que al menos uno de dicho(s) anillo(s) es un anillo aromático. Preferentemente, cada anillo tiene entre 5 y 7 átomos de carbono.

Los átomos del anillo pueden ser todos átomos de carbono, como en "grupos carboarilo" en cuyo caso el grupo se puede denominar convenientemente un grupo "carboarilo C_{5-20} ".

20 Arileno C_{5-20} : El término "arileno C_{5-20} ", como se usa en este documento, se refiere a un resto divalente obtenido al eliminar un átomo de hidrógeno en cada uno de dos átomos del anillo adyacentes de un compuesto aromático C_{5-20} , dicho compuesto que tiene un anillo, o dos o más anillos (por ejemplo, condensados), y que tiene entre 5 y 20 átomos del anillo, y en el que al menos uno de dicho(s) anillo(s) es un anillo aromático. Preferentemente, cada anillo tiene entre 5 y 7 átomos de carbono.

Los átomos del anillo pueden ser todos átomos de carbono, como en "grupos carboarileno" en cuyo caso el grupo se puede denominar convenientemente un grupo "carboarileno C_{5-20} ".

30 Ejemplos de grupos arilo C_{5-20} y arileno C_{5-20} que no tienen heteroátomos del anillo (es decir, grupos carboarilo C_{5-20} y carboarileno C_{5-20}) incluyen, pero no están limitados a, los derivados de benceno (es decir, fenilo) (C_6), naftaleno (C_{10}), antraceno (C_{14}), fenantreno (C_{14}), y pireno (C_{16}).

35 De manera alternativa, los átomos del anillo pueden incluir uno o más heteroátomos, incluyendo pero no limitado a oxígeno, nitrógeno, y azufre, como en "grupos heteroarilo" o "grupos heteroarileno". En este caso, el grupo se puede denominar convenientemente un grupo "heteroarilo C_{5-20} " o "heteroarileno C_{5-20} ", en los que " C_{5-20} " indica átomos del anillo, ya sean átomos de carbono o heteroátomos. Preferentemente, cada anillo tiene entre 5 y 7 átomos del anillo, de los cuales entre 0 y 4 son heteroátomos del anillo.

40 El grupo heteroarilo o heteroarileno puede estar unido a través de átomos del anillo de carbono o heteroátomos. Preferentemente, el grupo heteroarileno está unido a través de dos átomos de carbono.

45 Ejemplos de grupos heteroarilo C_{5-20} y heteroarileno C_{5-20} incluyen, pero no están limitados a, grupos heteroarilo C_5 y heteroarileno C_5 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_6 derivados de isoxazina, piridina (azina), piridiazina (1,2-diazina), pirimidina (1,3-diazina; por ejemplo, citosina, timina, uracilo), pirazina (1,4-diazina) y triazina.

50 Ejemplos de grupos heteroarilo C_{5-20} y heteroarileno C_{5-20} que comprenden anillos condensados, incluyen, pero no están limitados a, grupos heteroarilo C_9 y heteroarileno C_9 derivados de benzofurano, isobenzofurano, benzotiofeno, indol, isoindol; grupos heteroarilo C_{10} y heteroarileno C_{10} derivados de quinolina, isoquinolina, benzodiazina, piridopiridina; grupos heteroarilo C_{14} y heteroarileno C_{14} derivados de acridina y xanteno.

55 Bi-arilo C_{5-20} : El término "bi-arilo C_{5-20} ", como se usa en este documento, se refiere a un resto divalente obtenido al eliminar un átomo de hidrógeno en dos átomos del anillo aromáticos de un compuesto bi-aromático C_{5-20} , dicho compuesto que comprende dos restos aromáticos C_{5-20} unidos por un enlace sencillo, cada resto que tiene un anillo, o dos o más anillos (por ejemplo, condensados), y que tiene entre 5 y 20 átomos del anillo, y en el que al menos uno de dicho(s) anillo(s) es un anillo aromático. Preferentemente, cada anillo tiene entre 5 y 7 átomos de carbono.

60 Los átomos del anillo pueden ser todos átomos de carbono, como en "grupos carboarilo" en cuyo caso el grupo se puede denominar convenientemente un grupo "carboarilo C_{5-20} ". Ejemplos de grupos bi-arilo C_{5-20} que no tienen heteroátomos del anillo (es decir, bi-carboarilo C_{5-20}) incluyen, pero no están limitados a, aquellos en los que ambos restos son derivados de benceno (es decir, bi-fenilo)(C_6), naftaleno (es decir, bi-naftilo)(C_{10}), antraceno (C_{14}), fenantreno (C_{14}), y pireno (C_{16}).

65

- De manera alternativa, los átomos del anillo de uno o de ambos restos pueden incluir uno o más heteroátomos, incluyendo pero no limitado a oxígeno, nitrógeno, y azufre, como en "grupos heteroarilo" o "grupos heteroarileno". En este caso, el grupo se puede denominar convenientemente un grupo "bi-heteroarilo C₅₋₂₀" si ambos restos contienen heteroátomos del anillo o un grupo "bi-carboarilo C₅₋₂₀-heteroarilo C₅₋₂₀" si únicamente un resto comprende un heteroátomo del anillo. "C₅₋₂₀" indica átomos del anillo, ya sean átomos de carbono o heteroátomos. Preferentemente, cada anillo tiene entre 5 y 7 átomos del anillo, de los cuales entre 0 y 4 son heteroátomos del anillo.
- Un grupo "bi-arilo C₅₋₇" es aquel en el que ambos restos son grupos arilo C₅₋₇. Asimismo, un grupo "bi-arilo C₉₋₁₀" es aquel en el que ambos restos son grupos arilo C₉₋₁₀.
- Bisoxi-alquileo C₁₋₃: -O-(CH₂)_m-O-, en el que m es de 1 a 3.
- Los grupos alquilo, alquileo, bisoxialquileo, alquileo cíclico, heterociclilo, heterociclileno, arilo, bi-arilo y arileno anteriores, ya sean solos o como parte de otro sustituyente, ellos mismos opcionalmente pueden estar sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre ellos mismos y los sustituyentes adicionales listados a continuación.
- Halo: -F, -Cl, -Br, y -I.
- Hidroxilo: -OH.
- Éter: -OR, en la que R es un sustituyente éter, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₇ (también denominado un grupo alcoxi C₁₋₇), un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ (también denominado un grupo heterociclioxi C₃₋₂₀), o un grupo arilo C₅₋₂₀ (también denominado un grupo ariloxi C₅₋₂₀), preferentemente un grupo alquilo C₁₋₇.
- Nitro: -NO₂.
- Ciano (nitrilo, carbonitrilo): -CN.
- Acilo (ceto): -C(=O)R, en la que R es un sustituyente acilo, por ejemplo, H, un grupo alquilo C₁₋₇ (también denominado alquilacilo C₁₋₇ o alcanilo C₁₋₇), un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ (también denominado heterocicliacilo C₃₋₂₀), o un grupo arilo C₅₋₂₀ (también denominado arilacilo C₅₋₂₀), preferentemente un grupo alquilo C₁₋₇. Ejemplos de grupos acilo incluyen, pero no están limitados a, -C(=O)CH₃ (acetilo), -C(=O)CH₂CH₃ (propionilo), -C(=O)C(CH₃)₃ (pivaloilo), y -C(=O)Ph (benzoilo, fenona).
- Carboxi (ácido carboxílico): -COOH.
- Éster (carboxilato, éster de ácido carboxílico, oxicarbonilo): -C(=O)OR, en la que R es un sustituyente éster, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₇, un grupo heterociclilo C₃₋₂₀, o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferentemente un grupo alquilo C₁₋₇. Ejemplos de grupos éster incluyen, pero no están limitados a, -C(=O)OCH₃, -C(=O)OCH₂CH₃, -C(=O)OC(CH₃)₃, y -C(=O)OPh.
- Amido (carbamoilo, carbamilo, aminocarbonilo, carboxamida): -C(=O)NR¹R², en la que R¹ y R² son independientemente sustituyentes amino, como se ha definido para los grupos amino. Ejemplos de grupos amido incluyen, pero no están limitados a, -C(=O)NH₂, -C(=O)NHCH₃, -C(=O)N(CH₃)₂, -C(=O)NHCH₂CH₃, y -C(=O)N(CH₂CH₃)₂, así como grupos amido en los que R¹ y R², junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, forman una estructura heterocíclica como en, por ejemplo, piperidinocarbonilo, morfolinocarbonilo, tiomorfolinocarbonilo, y piperazinilcarbonilo.
- Amino: -NR¹R², en la que R¹ y R² son independientemente sustituyentes amino, por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₇ (también denominado alquilamino C₁₋₇ o di-alquilamino C₁₋₇), un grupo heterociclilo C₃₋₂₀, o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferentemente H o un grupo alquilo C₁₋₇, o, en el caso de un grupo amino "cíclico", R¹ y R², tomados junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, forman un anillo heterocíclico que tiene entre 4 y 8 átomos del anillo. Ejemplos de grupos amino incluyen, pero no están limitados a, -NH₂, -NHCH₃, -NHCH(CH₃)₂, -N(CH₃)₂, -N(CH₂CH₃)₂, y -NHPh. Ejemplos de grupos amino cíclicos incluyen, pero no están limitados a, aziridinilo, azetidínilo, pirrolidinilo, piperidino, piperazinilo, perhidrodiazepínilo, morfolino, y tiomorfolino. En particular, los grupos amino cíclicos pueden estar sustituidos sobre su anillo por cualquiera de los sustituyentes definidos en este documento, por ejemplo carboxi, carboxilato y amido.
- Grupo onio: -NR₃ (grupo amonio), -SR₂, -PR₃ y -SbR₃, en el que cada R se selecciona independientemente entre grupos alquilo C₁₋₁₀, heterociclilo C₃₋₂₀ y arilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituidos y un R puede ser un grupo acilo y uno o dos R pueden ser hidrógeno. Dos o tres de los sustituyentes onio se pueden unir para formar estructuras cíclicas de tipo jaula.
- Grupo amonio: -NR^{N1}R^{N2}R^{N3}, en la que R^{N1}, R^{N2} y R^{N3} son independientemente sustituyentes amonio, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₇, un grupo heterociclilo C₃₋₂₀, o un grupo arilo C₅₋₂₀ y en la que uno o dos de R^{N1}, R^{N2} y R^{N3}

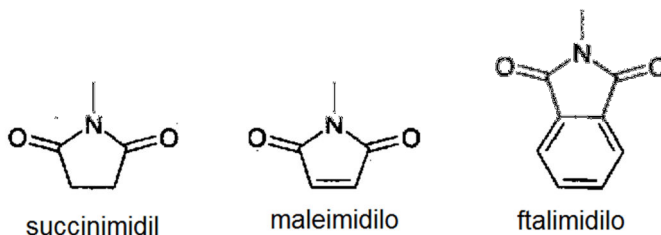
también pueden ser H. Uno de R^{N1} , R^{N2} y R^{N3} puede ser un grupo alcoxi C_{1-3} ($-(CH_2)_{1-3}-OH$). Dos o tres de los sustituyentes amonio se pueden unir para formar estructuras cíclicas o de tipo jaula. Ejemplos de grupos amonio incluyen, pero no están limitados a, $-NH(CH_3)_2$, $-NH(CH(CH_3)_2)_2$, $-N(CH_3)_3$, $-N(CH_2CH_3)_3$, y $-NH_2Ph$.

5 Grupo de enlace de onio: $-NR_2R'$ (grupo de enlace de amonio), $-SRR'$, $-PR_2R'$ y $-SbR_2R'$, en las que cada R se selecciona independientemente entre 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 uno o dos R pueden ser hidrógeno. Dos de los sustituyentes onio se pueden unir para formar estructuras cíclicas o de tipo jaula. R' es un sustituyente onio divalente, por ejemplo, un grupo alquileo C_{1-7} , un grupo heterociclileno C_{3-20} , o un grupo arileno C_{5-20} o un grupo alquiloileno C_{1-3} ($-(CH_2)_{1-3}-O-$) divalentes.

10 Grupo de enlace de amonio: $-NR^{N1}R^{N2}R^{N4}$, en la que R^{N1} y R^{N2} son independientemente sustituyentes amonio, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7} , un grupo heterociclilo C_{3-20} , o un grupo arilo C_{5-20} y en la que uno o los dos de R^{N1} y R^{N2} también pueden ser H. Los dos sustituyentes amonio se pueden unir para formar una estructura cíclica. R^{N4} es un sustituyente amonio divalente, por ejemplo, un grupo alquileo C_{1-7} , un grupo heterociclileno C_{3-20} , o un grupo arileno C_{5-20} o un grupo alquiloileno C_{1-3} ($-(CH_2)_{1-3}-O-$) divalentes. Ejemplos de grupos de enlace de amonio incluyen, pero no están limitados a, $-NH(CH_3)(CH_2)-$, $-NH(CH(CH_3)_2)(C(CH_3)_2)-$, $-N(CH_3)_2(CH_2)-$, $-N(CH_2CH_3)_2(CH_2CH_2)-$, y $-NHPh(CH_2)-$.

20 Acilamido (acilamino): $-NR^1C(=O)R^2$, en la que R^1 es un sustituyente amida, por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-7} , un grupo heterociclilo C_{3-20} , o un grupo arilo C_{5-20} , preferentemente H o un grupo alquilo C_{1-7} , lo más preferentemente H, y R^2 es un sustituyente acilo, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7} , un grupo heterociclilo C_{3-20} , o un grupo arilo C_{5-20} , preferentemente un grupo alquilo C_{1-7} . Ejemplos de grupos acilamida incluyen, pero no están limitados a, $-NHC(=O)CH_3$, $-NHC(=O)CH_2CH_3$, y $-NHC(=O)Ph$. R^1 y R^2 juntos pueden formar una estructura cíclica, como en, por ejemplo, succinimidilo, maleimidilo, y ftalimidilo:

25



30 Ureido: $-N(R^1)CONR^2R^3$ en la que R^2 y R^3 son independientemente sustituyentes amino, como se ha definido para los grupos amino, y es un sustituyente ureido, por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-7} , un grupo heterociclilo C_{3-20} , o un grupo arilo C_{5-20} , preferentemente hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-7} . Ejemplos de grupos ureido incluyen, pero no están limitados a, $-NHCONH_2$, $-NHCONHMe$, $-NHCONHt$, $-NHCONMe_2$, $-NHCONEt_2$, $-NMeCONH_2$, $-NMeCONHMe$, $-NMeCONHt$, $-NMeCONMe_2$, $-NMeCONEt_2$ y $-NHCONHPh$.

35 Aciloxi (éster inverso): $-OC(=O)R$, en la que R es un sustituyente aciloxi, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7} , un grupo heterociclilo C_{3-20} , o un grupo arilo C_{5-20} , preferentemente un grupo alquilo C_{1-7} . Ejemplos de grupos aciloxi incluyen, pero no están limitados a, $-OC(=O)CH_3$ (acetoxi), $-OC(=O)CH_2CH_3$, $-OC(=O)C(CH_3)_3$, $-OC(=O)Ph$, $-OC(=O)C_6H_4F$, y $-OC(=O)CH_2Ph$.

40 Tioi: $-SH$.

Tioéter (sulfuro): $-SR$, en la que R es un sustituyente tioéter, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7} (también denominado un grupo tioalquilo C_{1-7}), un grupo heterociclilo C_{3-20} , o un grupo arilo C_{5-20} , preferentemente un grupo alquilo C_{1-7} . Ejemplos de grupos tioalquilo C_{1-7} incluyen, pero no están limitados a, $-SCH_3$ y $-SCH_2CH_3$.

45 Sulfóxido (sulfino): $-S(=O)R$, en la que R es un sustituyente sulfóxido, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7} , un grupo heterociclilo C_{3-20} , o un grupo arilo C_{5-20} , preferentemente un grupo alquilo C_{1-7} . Ejemplos de grupos sulfóxido incluyen, pero no están limitados a, $-S(=O)CH_3$ y $-S(=O)CH_2CH_3$.

50 Sulfonilo (sulfona): $-S(=O)_2R$, en la que R es un sustituyente sulfona, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7} , un grupo heterociclilo C_{3-20} , o un grupo arilo C_{5-20} , preferentemente un grupo alquilo C_{1-7} . Ejemplos de grupos sulfona incluyen, pero no están limitados a, $-S(=O)_2CH_3$ (metanosulfonilo, mesilo), $-S(=O)_2CF_3$, $-S(=O)_2CH_2CH_3$, y 4-metilfenilsulfonilo (tosilo).

55 Tioamido (tiocarbamilo): $-C(=S)NR^1R^2$, en la que R^1 y R^2 son independientemente sustituyentes amino, como se ha definido para los grupos amino. Ejemplos de grupos amido incluyen, pero no están limitados a, $-C(=S)NH_2$, $-C(=S)NHCH_3$, $-C(=S)N(CH_3)_2$, y $-C(=S)NHCH_2CH_3$.

Sulfonamino: $-NR^1S(=O)_2R$, en la que R^1 es un sustituyente amino, como se ha definido para los grupos amino, y R es un sustituyente sulfonamino, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7} , un grupo heterociclilo C_{3-20} , o un grupo arilo C_{5-20} , preferentemente un grupo alquilo C_{1-7} . Ejemplos de grupos sulfonamino incluyen, pero no están limitados a, $-NHS(=O)_2CH_3$, $-NHS(=O)_2Ph$ y $-N(CH_3)S(=O)_2C_6H_5$.

Como se ha mencionado anteriormente, los grupos que forman los grupos sustituyentes listados más arriba, por ejemplo, alquilo C_{1-7} , heterociclilo C_{3-20} y arilo C_{5-20} , pueden estar sustituidos ellos mismos. Así, las definiciones anteriores cubren grupos sustituyentes que están sustituidos.

Formas químicamente protegidas

Puede ser conveniente o deseable preparar, purificar, manipular y/o usar el compuesto activo en una forma químicamente protegida. El término "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 se protegen de reacciones químicas no deseables en condiciones específicas (por ejemplo, pH, temperatura, radiación, disolvente, y similares). En la práctica, se emplean métodos químicos muy conocidos para hacer que un grupo funcional deje de ser reactivo de forma reversible, que de lo contrario sería reactivo, en condiciones específicas. En una forma químicamente protegida, uno o más grupos funcionales reactivos están en forma de grupo protegido o protector (también conocido como grupo enmascarado o enmascarante o grupo bloqueado o bloqueante). Al proteger un grupo funcional reactivo, se pueden llevar a cabo reacciones que impliquen otros grupos funcionales reactivos no protegidos, sin que afecte al grupo protegido; el grupo protector se puede retirar, normalmente en una etapa posterior, sin afectar sustancialmente al resto de la molécula. Véase, por ejemplo, Protective Groups in Organic Synthesis (T. Green y P. Wuts; 3rd Edition; John Wiley and Sons, 1999).

A menos que se especifique lo contrario, una referencia a un compuesto particular también incluye sus formas químicamente protegidas.

Una amplia variedad de dichos métodos "protectores", "bloqueantes", o "enmascarantes" son de uso generalizado y muy conocidos en síntesis orgánica. Por ejemplo, un compuesto que tenga dos grupos funcionales reactivos no equivalentes, ambos que reactivos en condiciones específicas, se puede derivar para "proteger" uno de los grupos funcionales, y por tanto no reactivo, en las condiciones específicas; protegido de esta forma, el compuesto se puede usar como reactivo que, de forma efectiva, únicamente tiene un grupo funcional reactivo. Después de que la reacción deseada (que implica al otro grupo funcional) se haya completado, el grupo protegido se puede "desproteger" para devolverlo a su función original.

Por ejemplo, un grupo hidroxilo se puede proteger como un éter ($-OR$) o un éster ($-OC(=O)R$), por ejemplo, como: un t-butilo éter, un bencilo, benzhidrido (difenilmetilo), o tritilo (trifenilmetil) éter; un trimetilsililo o t-butildimetilsililo éter; o un acetil éster ($-OC(=O)CH_3$, $-OAc$).

Por ejemplo, un grupo aldehído o cetona se puede proteger como acetal ($R-CH(OR)_2$) o cetal ($R_2C(OR)_2$), respectivamente, en los que el grupo carbonilo ($>C=O$) se convierte en un diéter ($>C(OR)_2$), en de la reacción con, por ejemplo, un alcohol primario. El grupo aldehído o cetona se regenera fácilmente por hidrólisis usando un gran exceso de agua en presencia de ácido.

Por ejemplo, un grupo amina se puede proteger, por ejemplo, en forma de amida ($-NRCO-R$) o de uretano ($-NRCO-OR$), por ejemplo, como: una metil amida ($-NHCO-CH_3$); una benciloxi amida ($-NHCO-OCH_2C_6H_5$, $-NH-Cbz$); en forma de t-butoxi amida ($-NHCO-OC(CH_3)_3$, $-NH-Boc$); un 2-bifenil-2-propoxi amida ($-NHCO-OC(CH_3)_2C_6H_4C_6H_5$, $-NH-Bpoc$), en forma de 9-fluorenilmetoxi amida ($-NH-Fmoc$), en forma de 6-nitroveratriloxi amida ($-NH-Nvoc$), en forma de 2-trimetilsililetiloxi amida ($-NH-Teoc$), en forma de 2,2,2-tricloroetiloxi amida ($-NH-Troc$), en forma de aliloxi amida ($-NH-Alloc$), en forma de 2-(fenilsulfonil)etiloxi amida ($-NH-Psec$); o, en casos adecuados (por ejemplo, aminas cíclicas), como radical nitróxido ($>N-O\bullet$).

Por ejemplo, un grupo carboxílico se puede proteger en forma de éster, por ejemplo, como: éster de alquilo C_{1-7} (por ejemplo, un metil éster; un t-butilo éster); un éster de haloalquilo C_{1-7} (por ejemplo, un trihaloalquil C_{1-7} éster); un éster de trialquil C_{1-7} -sillalquilo C_{1-7} ; o un éster de aril C_{5-20} -alquil C_{1-7} (por ejemplo, un bencil éster, un nitrobencil éster); o en forma de amida, por ejemplo, como metilamida.

Por ejemplo, un grupo tiol se puede proteger como tioéter ($-SR$), por ejemplo, como: benciltioéter; o acetamidometiléter ($-S-CH_2NHC(=O)CH_3$).

Una aplicación particular de la presente invención es la protección de los grupos hidroxilo y amino.

Reacciones catalizadas

En un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de carbonatos cíclicos que comprende la puesta en contacto de un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de (acen)

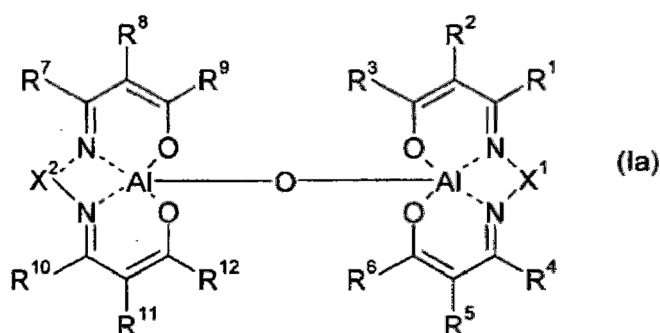
aluminio o (salacen) aluminio dimérico de fórmula I.

Esta reacción tiene la ventaja de que se puede llevar a cabo a temperaturas que se alcanzan fácilmente de entre 0 y 40 °C y presiones de entre 0,5 y 2 atmósferas. La reacción incluso se puede llevar a cabo a temperaturas de entre 0 y 140 °C y a presiones de entre 0,5 y 5 atmósferas. Preferentemente, la temperatura de reacción oscila entre 20 y 30 °C. Se pueden conseguir rendimientos por encima del 50 % con tiempos cortos de reacción de 3 a 24 horas, usando cantidades comercialmente viables de catalizador, es decir, entre el 0,1 y el 10 % molar, preferentemente entre el 0,1 y el 2,5 % molar. En algunos casos, en estas condiciones se pueden conseguir rendimientos por encima del 70 % o por encima del 90 %.

La reacción también se puede llevar a cabo en un reactor de flujo, en el que la reacción es continua.

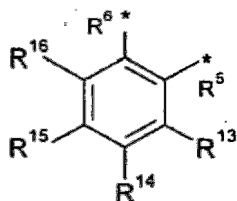
En algunas realizaciones, el dióxido de carbono se puede suministrar calentado, y en otras realizaciones, la reacción se puede calentar mediante un sistema convencional o de microondas.

En realizaciones particulares de la invención, se proporciona un catalizador de aluminio dimérico de fórmula Ia:

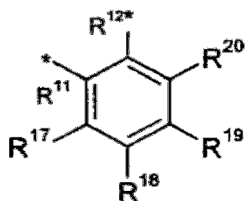


en la que:

- a) cada uno de los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², se selecciona independientemente entre H, halo, alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido (incluyendo CAr₃, en la que Ar es un grupo arilo C₅₋₂₀), arilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituido, heterociclilo C₃₋₂₀ opcionalmente sustituido, éter y nitro; o
- b) R⁵ y R⁶ junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo benceno opcionalmente sustituido de fórmula:



y R¹¹ y R¹² junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo benceno opcionalmente sustituido de fórmula:



cada uno de los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰, se selecciona independientemente entre H, halo, alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido (incluyendo CAr₃, en la que Ar es un grupo arilo C₅₋₂₀), arilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituido, heterociclilo C₃₋₂₀ opcionalmente sustituido, éter y nitro; X¹ y X² son independientemente cualquiera de (i) una cadena alquileno C₂₋₅, que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C₁₋₄ y arilo C₅₋₇, o una cadena bisoxialquileno C₁₋₃, que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C₁₋₄ y arilo C₅₋₇ o (ii) representan un grupo divalente seleccionado entre arileno C₅₋₇, arileno C₉₋₁₀, bi-arilo C₅₋₇, bi-arilo C₉₋₁₀, alquileno cíclico C₅₋₇ y

heterociclileno C₃₋₇, que pueden estar opcionalmente sustituidos.

En realizaciones particulares de la invención, se proporciona un catalizador de fórmula (Ia) como se ha definido anteriormente, excepto porque:

5 (i) (a) al menos uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰ (cuando están presentes) se selecciona entre L-A, en la que L es un enlace sencillo o un grupo alquileo C₁₋₁₀ y A es un grupo onio acoplado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o

10 (b) al menos uno de X¹ y X² es un grupo heterociclileno C₃₋₇ divalente, que contiene un átomo del anillo que es un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo amonio acoplado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o

15 (c) al menos uno de X¹ y X² es una cadena alquileo C₂₋₅ o una cadena bisoxialquileo C₁₋₃, sustituido con un grupo -Q-L-A, en el que Q es cualquiera de -C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, o un enlace sencillo; y/o

20 (ii) (a) uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ y R²⁰ (cuando están presentes) es L-A', en el que L es como se ha definido anteriormente y A' es un grupo de enlace onio unido a un soporte sólido y acoplado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o

(b) uno de X¹ y X² es un grupo heterociclileno C₃₋₇ divalente, que contiene un átomo del anillo que es un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo de enlace de amonio unido a un soporte sólido y acoplado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o

25 (c) uno de X¹ y X² es una cadena alquileo C₂₋₅ o una cadena bisoxialquileo C₁₋₃, sustituido con un grupo -Q-L-A'.

En algunos aspectos de la invención, L se selecciona entre un enlace sencillo y alquileo C₁₋₇.

30 En algunas realizaciones de la invención, el catalizador de (acen) aluminio o (salacen) aluminio de fórmula I o Ia es simétrico, de manera que X¹=X², R¹=R⁷, R²=R⁸, R³=R⁹, R⁴=R¹⁰, R⁵=R¹¹, R⁶=R¹² y (si están presentes) R¹³=R¹⁷, R¹⁴=R¹⁸, R¹⁵=R¹⁹ y R¹⁶=R²⁰. En algunas realizaciones, se prefiere que R¹, R⁴, R⁷, y R¹⁰ sean idénticos, R², R⁵, R⁸ y R¹¹ sean idénticos, y R³, R⁶, R⁹, y R¹² sean idénticos.

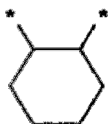
35 En las realizaciones de la invención en las que el catalizador de (acen) aluminio o (salacen) aluminio de fórmula I es simétrico el grupo alquileo formado por R² y R³ será idéntico a aquel formado por R⁸ y R⁹, y el grupo alquileo formado por R⁵ y R⁶ será idéntico a aquel formado por R¹¹ y R¹², si estos grupos están presentes.

Si el catalizador está unido covalentemente a un soporte sólido, entonces no será completamente simétrico.

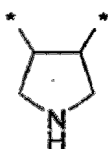
40 En algunas realizaciones, X¹ y X² son idénticos.

45 En algunas realizaciones, X¹ y X² se seleccionan independientemente entre una cadena alquileo C₂₋₅, que preferentemente está sin sustituir, y una cadena de bisoxialquileo C₁₋₃, que preferentemente está sin sustituir. Estos grupos se pueden representar como -(CH₂)_n- o -O-(CH₂)_p-O-, en la que n es 2, 3, 4, o 5 y p es 1, 2, o 3. En estas realizaciones, n es preferentemente 2 o 3 y p es preferentemente 1 o 2. n es más preferentemente 2. En estas realizaciones X¹ y X² preferentemente se seleccionan entre -(CH₂)_n- (por ejemplo, -C₂H₄-).

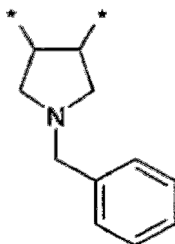
50 En otras realizaciones, X¹ y X² representan independientemente un grupo divalente seleccionado entre arileno C₅₋₇, arileno C₉₋₁₀, bi-arilo C₅₋₇, bi-arilo C₉₋₁₀, alquileo cíclico C₅₋₇ y heterociclileno C₅₋₇, que pueden estar opcionalmente sustituidos. Preferentemente X¹ y X² representan independientemente alquileo cíclico C₅₋₇, y más preferentemente alquileo cíclico C₆. Este grupo preferentemente está saturado, y por tanto es el grupo:



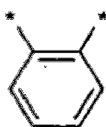
55 En otras realizaciones preferidas, X¹ y X² representan independientemente heterociclileno C₅₋₇, y más preferentemente heterociclileno C₅. Uno de dichos grupos preferidos es:



En este grupo, el átomo de nitrógeno puede estar sustituido, por ejemplo, por un grupo alquilo C₁₋₄ (por ejemplo, metilo) que asimismo puede estar sustituido, por ejemplo, por un grupo arilo C₅₋₇ (por ejemplo, fenilo). Por tanto un grupo preferido para X¹ y X² es:



5 En otras realizaciones preferidas, X¹ y X² representan independientemente arileno C₅₋₇, que es más preferentemente arileno C₆, y en particular, bencileno:



10 Cuando X¹ y X² representan independientemente un grupo divalente seleccionado entre arileno C₅₋₇, arileno C₉₋₁₀, bi-arilo C₅₋₇, bi-arilo C₉₋₁₀, alquileno cíclico C₅₋₇ y heterociclileno C₅₋₇, preferentemente pueden estar sin sustituir. Si están sustituidos, los sustituyentes se pueden seleccionar entre nitro, halo, alquilo C₁₋₄, incluyendo alquilo C₁₋₁₄ sustituido, (por ejemplo, metilo, bencilo), C₁₋₄ alcoxi (por ejemplo, metoxi) e hidroxilo.

15 En algunas realizaciones, R⁵ y R⁶, y R¹¹ y R¹² no forman anillos condensados de benceno.

20 En algunas realizaciones, R¹ = R⁴ = R⁷ = R¹⁰ = H.

En algunas realizaciones, R³ = R⁶ = R⁹ = R¹² = H.

En algunas realizaciones, R¹ = R⁴ = R⁷ = R¹⁰ = Me.

25 En algunas realizaciones, R³ = R⁶ = R⁹ = R¹² = Me.

En algunas realizaciones, R² = R⁵ = R⁸ = R¹¹ = H.

30 En realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, R¹ = R⁴ = R⁷ = R¹⁰ = Me; R³ = R⁶ = R⁹ = R¹² = Me; y R² = R⁵ = R⁸ = R¹¹ = H.

En algunas realizaciones, R¹ = R⁷ = H.

35 En algunas realizaciones, R² = R⁸ = H.

En algunas realizaciones, R³ = R⁹ = H.

En algunas realizaciones, R⁴ = R¹⁰ = H.

40 En algunas realizaciones, R⁵ y R⁶ junto con los átomos a los que están unidos forman un anillo benceno, que preferentemente está sin sustituir.

En algunas realizaciones, R¹¹ y R¹² junto con los átomos a los que están unidos forman un anillo benceno, que preferentemente está sin sustituir.

45 En realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, R⁷ = H; R² = R⁸ = H; R³ = R⁹ = H; R⁴ = R¹⁰ = H; R⁵ y R⁶ junto con los átomos a los que están unidos forman un anillo benceno no sustituido; y R¹¹ y R¹² junto con los átomos a los que están unidos forman un anillo benceno no sustituido.

50 Si R², R⁵, R⁸ y R⁹ se seleccionan entre éster opcionalmente sustituido o acilo opcionalmente sustituido, el grupo éster puede ser un alquiléster C₁₋₇ no sustituido, más preferentemente un alquiléster C₁₋₄ no sustituido (por ejemplo, etil éster), y el grupo acilo puede ser un alquilacilo C₁₋₇ no sustituido, más preferentemente un alquilacilo C₁₋₄ no sustituido (por ejemplo, metil acilo).

55

En realizaciones adicionales de la invención, $R^2 = R^5 = R^8 = R^{11} = -CO_2Me$. En estas realizaciones, se puede preferir que $R^1 = R^4 = R^7 = R^{10} = H$, y $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = Me$. De forma adicional o alternativa se puede preferir que X^1 y X^2 sean $-C_2H_4-$ o:



5

Si un par de R^2 y R^3 , R^5 y R^6 , R^8 y R^9 y R^{11} y R^{12} juntos forman una cadena alquileo C_{2-4} , la cadena puede estar sin sustituir.

10 En algunas realizaciones, sucede que uno o más de R^2 , R^5 , R^8 y R^{11} son $-L-A$ o $L-A'$. En algunas de estas realizaciones, si uno de estos grupos es $-L-A'$, los otros grupos son $-L-A$. De manera alternativa, los otros grupos pueden ser $-L-A^M$, en la que A^M es un grupo amina terciaria, es decir, un grupo amino en el que los sustituyentes amino no son ambos hidrógeno, por ejemplo, alquilo C_{1-7} (etilo). L en todos estos grupos pueden ser idénticos.

15 En algunas realizaciones adicionales, uno de R^2 , R^5 , R^8 y R^{11} es $-Q'-L-A$ o $-Q'-L-A'$. En algunas de estas realizaciones adicionales, si uno de estos grupos es $-Q'-L-A'$, los otros grupos son $-Q'-L-A$. De manera alternativa, los otros grupos pueden ser $-Q'-L-A^M$, en la que A^M es un grupo amina terciaria, es decir, un grupo amino en el que los sustituyentes amino no son ambos hidrógeno, por ejemplo, alquilo C_{1-7} (etilo). L en todos estos grupos pueden ser idénticos. En algunas realizaciones, aquellos 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} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} (cuando están presentes) que no comprendan $-L-A$ o $-L-A'$ se seleccionan independientemente (cuando sea apropiado) entre H, alquilo C_{1-7} , éter y nitro. Si ninguno de los grupos es $-L-A$ o $-L-A'$ entonces todos ellos se pueden seleccionar independientemente (cuando sea apropiado) entre H, alquilo C_{1-7} , éter y nitro.

20 Si un grupo seleccionado entre 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} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} (cuando están presentes) es éter, entonces el grupo éter es preferentemente un grupo alcoxi C_{1-7} y más preferentemente un grupo alcoxi C_{1-4} , por ejemplo, metoxi.

25 Si un grupo seleccionado entre 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} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} (cuando están presentes) es alquilo C_{1-7} , puede ser alquilo C_{1-4} , por ejemplo, metilo, etilo, propilo y butilo (preferentemente terc-butilo).

30 L preferentemente está sin sustituir.

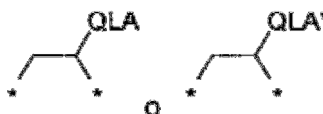
L preferentemente puede ser un grupo alquileo C_{1-3} , por ejemplo, metileno, etileno, propileno, y en algunas realizaciones es metileno.

35 A preferentemente se puede seleccionar entre grupos amonio, y en particular, aquellos grupos en los que R^{N1} , R^{N2} y R^{N3} se seleccionan independientemente entre grupos alquilo C_{1-7} y grupos arilo C_{5-20} , y en la que uno o dos de R^{N1} , R^{N2} y R^{N3} también pueden ser H. Grupos amonio de interés particular en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, $-NH(CH_3)_2$, $-NH(CH(CH_3)_2)_2$, $-N(CH_3)_3$, $-N(CH_2CH_3)_3$, y $-NH_2Ph$.

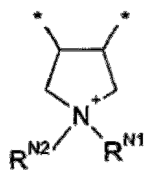
40 A' preferentemente se puede seleccionar entre un grupo de enlace de amonio, y en particular aquellos grupos en los que R^{N1} y R^{N2} se seleccionan independientemente entre grupos alquilo C_{1-7} y grupos arilo C_{5-20} , en el que uno o los dos de R^{N1} y R^{N2} también pueden ser H y en el que R^{N4} es un grupo alquileo C_{1-7} . Grupos de enlace de amonio de interés particular en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, $-NH(CH_3)(CH_2)-$, $-NH(CH(CH_3)_2)(C(CH_3)_2)-$, $-N(CH_3)_2(CH_2)-$, $-N(CH_2CH_3)_2(CH_2CH_2)-$, y $-NHPh(CH_2)-$.

45 En algunas realizaciones, Q puede ser $-C(=O)-O-$ o $-C(=O)-NH-$.

50 Cuando X^1 y/o X^2 está sustituido con $-Q-L-A$ o $-Q-L-A'$, preferentemente es un grupo alquileo C_2 o C_3 , más preferentemente un grupo alquileo C_2 , y puede ser de la fórmula:

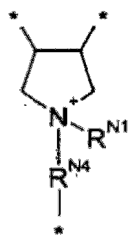


55 Si X^1 o X^2 es un grupo heterociclono C_{3-7} divalente que contiene un átomo del anillo que es un átomo de nitrógeno cuaternario, entonces preferentemente es de la fórmula:



5 R^{N1} y R^{N2} en el grupo anterior se seleccionan independientemente entre grupos alquilo C_{1-7} (incluyendo, por ejemplo, aquellos sustituidos por un grupo arilo C_6) y grupos arilo C_{5-20} , y en la que uno de R^{N1} y R^{N2} también puede ser H. Grupos R^{N1} y R^{N2} de interés particular en la estructura anterior incluyen, pero no están limitados a, $-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, y $-CH_2Ph$.

10 Si X^1 o X^2 es un grupo heterociclano C_{3-7} divalente que contiene un átomo del anillo que es un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo de enlace de amonio, entonces preferentemente es de la fórmula:



Compuestos de interés particular son 6, 7, 10 y 11.

15 La reacción se puede llevar a cabo en condiciones libres de disolvente, dependiendo de los epóxidos usados. En algunos casos, los epóxidos o carbonatos cíclicos pueden actuar como disolvente para el catalizador. En particular, los inventores han descubierto que el carbonato de propileno actúa como disolvente de reacción adecuado.

20 Las reacciones que usan el catalizador del primer aspecto, y algunas reacciones que usan el catalizador del segundo aspecto, requieren la adición de un cocatalizador, Y, y en particular MY, en la que M es un catión adecuado, tal como haluros de onio, que incluyen, pero no están limitados a, R_4NY , R_3SY , R_4PY y R_4SbY , en el que cada R se selecciona independientemente entre 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 simples, por ejemplo, NaCl, KI.

25 Se prefiere que el cocatalizador para esta reacción esté en forma de R_4NY , en el que cada R es independientemente alquilo C_{1-10} e Y se selecciona entre I, Br y Cl. R se selecciona preferentemente entre alquilo C_{3-5} , y más preferentemente es butilo. Y es preferentemente Br. Por lo tanto, un cocatalizador particularmente preferido es Bu_4NBr . La cantidad de cocatalizador preferentemente es inferior al 2,5 %, más preferentemente inferior al 1,0 % molar, y lo más preferentemente inferior al 0,5 % molar. En algunas realizaciones que usan un catalizador del
30 segundo aspecto de la invención, no hay presente cocatalizador aparte.

Las preferencias anteriores se pueden combinar entre sí de cualquier modo que sea adecuado.

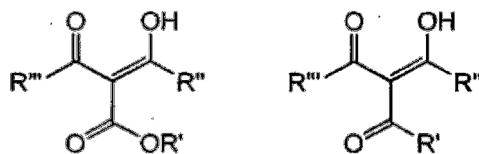
35 Fabricación de complejos de (acen) aluminio y (salacen) aluminio diméricos

En un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la producción de catalizadores de (acen) aluminio y (salacen) aluminio diméricos de fórmula I.

40 Cuando el catalizador de fórmula I comprenda uno o más grupos onio acoplados con un contraión, se puede sintetizar a partir de un precursor que comprende los grupos neutros correspondientes (por ejemplo, amina, sulfuro, fosfina) mediante reacción con un haluro orgánico (es decir, un haluro de alquilo C_{1-7} , de heterociclilo C_{3-20} o de arilo C_{5-20}), o un grupo orgánico con otro grupo saliente (por ejemplo, tosionato).

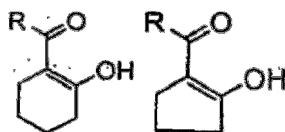
45 Cuando el catalizador de fórmula I comprenda un grupo de enlace onio unido a un soporte sólido, se puede sintetizar a partir de un catalizador precursor que comprende un grupo neutro correspondiente (por ejemplo, amina, sulfuro, fosfina) mediante reacción con un soporte sólido derivado con un haluro o un soporte sólido derivado con otro grupo saliente (por ejemplo, tosionato).

50 En catalizadores en los que al menos uno de R^2 , R^5 , R^8 y R^9 son grupos éster opcionalmente sustituidos o grupos acilo opcionalmente sustituidos, los ligandos se pueden sintetizar a partir de precursores de fórmulas:



Dicha síntesis de los ligandos se describe, por ejemplo, en Yamada, y col., Bull. Chem. Soc. Jpn., 80(7) (2007), 1391-1401.

En catalizadores en los que al menos uno de los pares de R^2 y R^3 , R^5 y R^6 , R^8 y R^9 y R^{11} y R^{12} juntos forman independientemente una cadena alquilo C_{2-4} , opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} , o una cadena bisoxialquilo C_{1-3} , que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} , los ligandos se pueden sintetizar a partir de precursores de fórmulas:



Dichos compuestos se describen, por ejemplo, en Barna y Robinson, Tet Lett 16 (1979), 1455-1458; Jones y Stokes, Tet 40(6) (1984), 1051-1060; Kuhakarn, y col., Tet 61 (2005), 8995-9000; Martins, y col., J Het Chem, 33 (1996), 1223-1231.

Ejemplos

Métodos experimentales generales

Espectroscopia IR

El espectro de IR de líquidos o de sólidos disueltos en un disolvente se registró entre placas de NaCl sobre un espectrómetro PE Spectrum 1. El espectro de IR de sólidos puros (ATR) se registró en un espectrómetro FTIR Nicolet380 equipado con un accesorio 'Smart orbit'.

RMN

Todos los espectros de RMN se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Avance 300. La muestra se disolvió en $CDCl_3$ a menos que se especifique lo contrario.

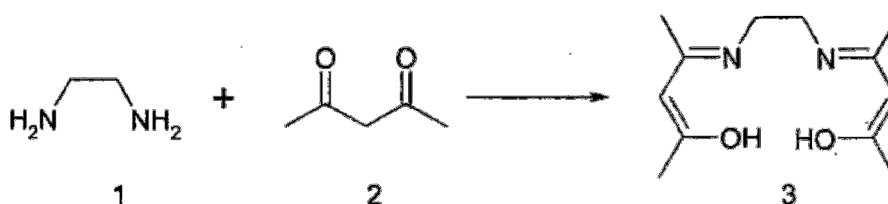
Espectroscopia de masas

La GCMS se registró en un espectrómetro de masas de trampa de iones Varian CP-800-SATURN 2200 GC/MS usando una columna capilar FactorFour (VF-5 ms) (30 m x 0,25 mm) con helio como gas portador. Las condiciones usadas fueron: temperatura inicial 60 °C, mantenimiento a la temperatura inicial durante 3 minutos y a continuación tasa de incremento 15 °C/min hasta 270 °C; mantenimiento a la temperatura final durante 5 minutos. Durante los primeros 3,50 minutos, el eluyente se desvió del detector de masas. Posteriormente, el detector se hizo funcionar en modo de barrido El completo. La calibración se llevó a cabo usando una mezcla 50:50 de carbonato aislado puro y óxido de estireno de calidad reactivo. Se comprobó que la integración del pico era virtualmente del 50 % para cada componente.

El espectro de electropulverización de baja y alta resolución se registró en un espectrómetro de masas Waters LCT Premier.

Síntesis de intermedios importantes

Ligando acen (3)

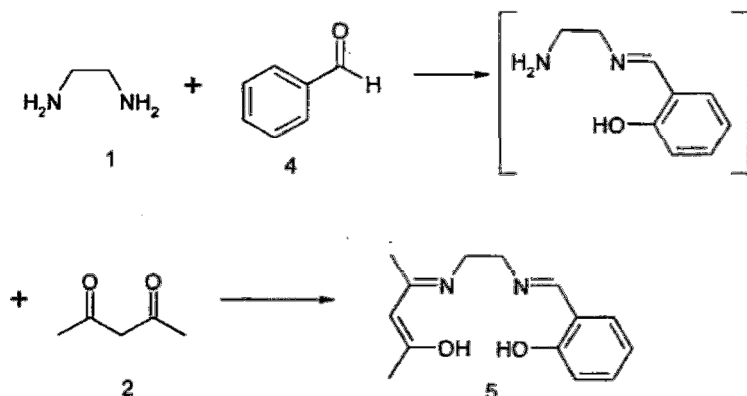


Preparado mediante el método de McCarthy, P.J., y col., J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 5820. Se disolvió 1,2-diaminoetano (1) (3,0 g, 3,3 ml, 49,9 mmol) en etanol (70 ml) y se añadió acetilacetona (2) (10,3 ml, 99,8 mmol) en una corriente constante durante un período de 10 minutos aproximadamente mientras se agitaba la mezcla de reacción. La reacción se calentó a reflujo durante 3 horas. Después de enfriar, la evaporación del disolvente al vacío dejó un sólido amarillo que se purificó mediante la adición de dietil éter (100 ml aproximadamente). Se obtuvo el ligando deseado (3) (7,3 g, 32,4 mmol, 65 %) como un sólido cristalino blanquecino mediante filtración por succión.

pf 116-118 °C

δ H (CDCl₃) 4,97 (2H, s), 3,4-3,3 (4H, m), 1,97 (6H, s), 1,88 (6H, s)

10 *Ligando Salacen (5)*

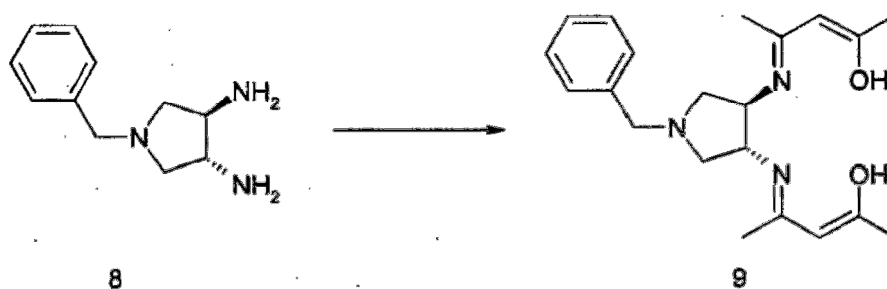


Preparación basada en el método descrito por Phan, NTS, y col., Dalton Trans., 2004, 1348. Se disolvió etilendiamina (1) (2,7 g, 45,0 mmol) en diclorometano (50 ml) y se añadió salicilaldehído (4) (5,0 g, 41,0 mmol) en una corriente lenta mientras se agita la reacción. La mezcla amarilla resultante se agitó a temperatura ambiente durante otros 30 minutos. A continuación se añadió acetilacetona (2) (4,5 g, 45,0 mmol) y la mezcla de reacción se calentó a reflujo con agitación durante una hora. A continuación la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agitó durante toda la noche. La evaporación del disolvente dio un sólido amarillo que se recogió en el volumen mínimo de metanol caliente necesario para disolver todos los sólidos (10 ml aproximadamente) y después se enfrió. Se formó un precipitado cristalino amarillo que se filtró y se identificó como salen. El líquido madre se evaporó al vacío para dar el ligando deseado (5) como un polvo amarillo/ámbar (2,7 g, 11,0 mmol, 27 %).

Pf 122-126 °C

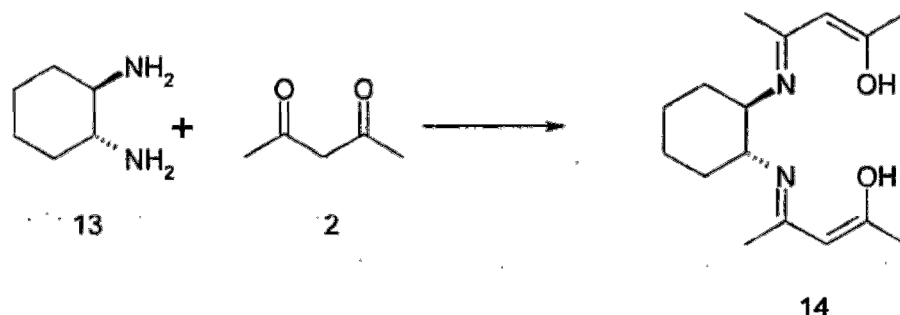
δ H (CDCl₃) 8,35 (1 H, s), 7,3-7,2 (2H, m), 7,0-6,9 (2H, m), 4,93 (1 H, s), 3,75 (2H, m), 3,41 (2H, m), 1,99 (3H, s), 1,96 (3H, s).

Ligando acen diamina a base de pirrolidina (9)



Se preparó la diamina 8 por el método de la bibliografía (Hato, Y.; Kano, T.; Maruoka, K. Tetrahedron Letters, 2006, 8467) a partir de las especies de diazido precursoras por hidrogenación (10 atm de H₂, 3,5 días) sobre paladio al 10 % sobre carbono en etanol (50 ml). El producto 8 resultante (en forma de solución en etanol) se usó directamente con 2,4-pentanodiona (0,3 mmol, 1,6 ml) y se calentó a reflujo durante 18 horas. El disolvente se evaporó y el residuo resultante se recogió en diclorometano (50 ml). La solución orgánica se lavó con agua (3 x 20 ml) y salmuera (20 ml) y se secó sobre sulfato sódico. La evaporación del diclorometano dio un sólido 9 beige/amarillo (0,30 g, 0,84 mmol, 62 %). RMN ¹H (CDCl₃) δ H: 1,79-1,84 (2H, m), 1,91 (6H, s), 2,10 (6H, s), 2,74-2,79 (2H, m), 3,56 (2H, s), 3,76 (2H, m), 4,82 (2H, m), 7,15-7,27 (5H, m). RMN ¹³C δ C: 18,6, 30,2, 53,6, 62,1, 65,8, 68,0, 127,1, 128,5, 129,0, 142,0, 157,3, 204,2. Pf 154-159 °C.

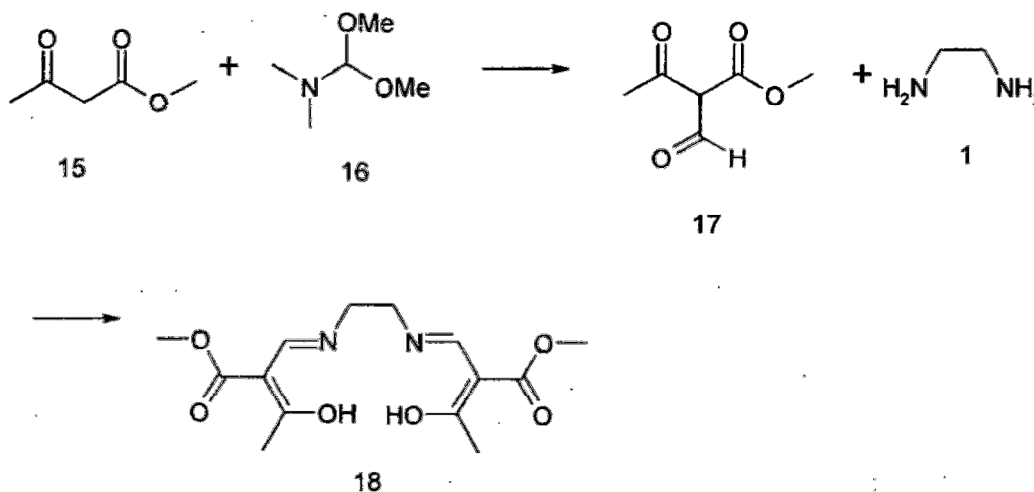
Ligando acen diamina a base de ciclohexano (14)



5 El Compuesto 14 se describe en Pang, X., y col., Journal of Organometallic Chemistry 692 (2007) 5605-5613.

Se añadieron diclorhidrato de (R,R)-1,2-diaminociclohexano (13) (3,0 g, 16,0 mmol) y metóxido sódico (1,7 g, 32,0 mmol) a una mezcla 1:1 de metanol y etanol (50 ml) y se calentó a reflujo con agitación durante 20 minutos. A continuación se añadió acetilacetona (2) (3,3 ml, 32,0 mmol) y la reacción se calentó a reflujo durante 18 horas. El disolvente se evaporó al vacío y el residuo se lavó con dietil éter (3 x 50 ml) para dar el ligando como un polvo amarillo pálido (3,6 g, 13,0 mmol, 81 %).

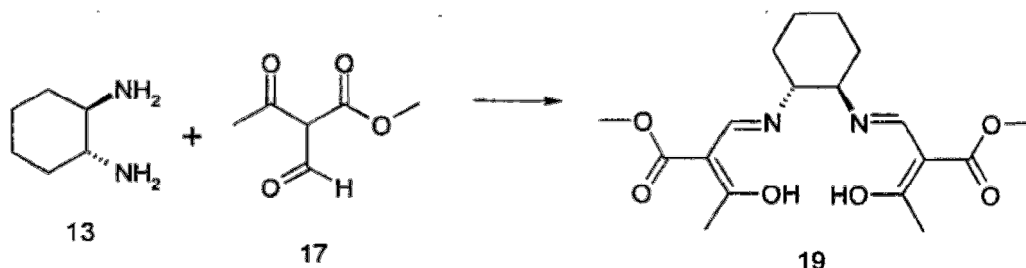
Ligando acen éster metílico (18)



15 El Compuesto 14 se describe en Mukaiyama, T. y col., Chemistry Letters 1993, 327-330. Se agitaron acetoacetato de metilo (15) (4,6 ml, 43,0 mmol) y dimetilformamida dimetilacetil (5,7 ml, 43,0 mmol) a temperatura ambiente durante dos horas, tiempo durante el cual la reacción viró de incolora a naranja. A continuación, se añadió una solución acuosa de hidróxido sódico 2 M (50 ml) y la reacción se agitó durante otras dos horas, tiempo durante el cual la solución se volvió de color amarillo. La reacción se vertió en un embudo de decantación y se añadió agua (50 ml) y diclorometano (50 ml) y la fase acuosa se neutralizó con ácido clorhídrico acuoso 1 M. El producto se extrajo usando lavados adicionales de diclorometano (5 x 50 ml), se secó con sulfato sódico, se filtró y se evaporó al vacío. El aceite amarillo brillante resultante (17) (6,0 g) se volvió rojo/naranja al dejarlo reposar y se usó directamente en la siguiente etapa sin purificación adicional.

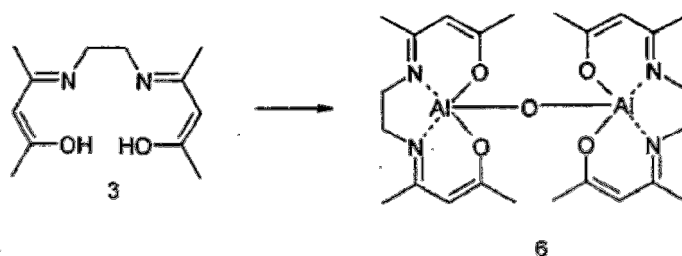
30 Se disolvió 2-formil-3-oxobutanoato de metilo (17) (6,0 g) en etanol (50 ml) y se añadió 1,2-diaminoetano (1) (1,4 ml, 21,5 mmol). Inmediatamente se formó un precipitado amarillo y la reacción se dejó en agitación durante una hora a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó al vacío y el material resultante se lavó con dietil éter (2 x 30 ml) para dar el ligando acen (18) como un polvo amarillo (6,1 g, 20,0 mmol, 91 %). Pf > 160 °C (descomposición), $\nu_{\text{máx}}$ (ATR) 3400-2600 br, 3244 w, 2955 w, 1702 s y 1622 cm^{-1} s; RMN ^1H (CDCl_3): 11,06 (2H, br), 7,89 (1H, s), 7,85 (1 H, s), 3,70 (6H, s), 3,5-3,6 (4H, m), 2,46 (6H, s).

Ligando éster metílico de acen a base de ciclohexano (18)



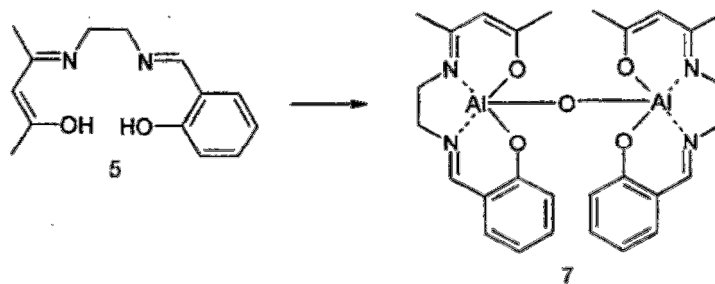
- 5 Se añadieron diclorhidrato de (R,R)-1,2-diaminociclohexano (13) (3,0 g, 16,0 mmol) y metóxido sódico (1,7 g, 32,0 mmol) a una mezcla 1:1 de metanol y etanol (50 ml) y se calentó a reflujo con agitación durante 20 minutos. Se disolvió 2-formil-3-oxobutanoato de metilo (17) (4,6 g, 32,0 mmol) en etanol (40 ml) y se añadió a la solución de diamina a reflujo. La reacción se dejó agitar a reflujo durante 20 horas, tiempo durante el cual la solución se volvió de color amarillo. El disolvente se evaporó al vacío para dar un gel de color naranja que se aclaró con hexano (2 x 30 ml) para dar el ligando como un aceite amarillo (5,1 g, 14,0 mmol, 87 %). $[\alpha]_D^{23}$ -524 (c = 0,1, MeCN); $\nu_{\text{máx}}$ (ATR) 3400-2400 br, 2943 m, 2864 m, 1696 m y 1632 cm^{-1} s; RMN ^1H (CDCl_3): 10,93 (2H, br), 8,31 (2H, br s), 3,61 (6H, s), 3,1-3,3 (2H, m), 2,42 (6H, s), 1,9-1,7 (4H, m), 1,4-1,2 (4H, m).

Ejemplo 1



- 15 El ligando acen (3) (1,0 g, 4,5 mmol) se disolvió en tolueno (25 ml) y se calentó a reflujo en atmósfera de nitrógeno. A continuación se añadió trióxido de aluminio (1,5 g, 8,9 mmol) y la reacción se calentó a reflujo durante 4 horas con agitación. El tolueno se retiró por evaporación al vacío y el material resultante se recogió en diclorometano (50 ml) y se lavó con agua (3 x 20 ml). La evaporación de la capa orgánica dio un polvo de color amarillo al que se le añadió dietil éter (30 ml). Se obtuvo el complejo (6) (1,0 g, 2,0 mmol, 86 %) deseado en forma de sólido cristalino de color amarillo blanquecino/claro mediante filtración por succión.
- 20 pf: descomposición > 270 °C.
- 25 $\nu_{\text{máx}}$ (ATR) 1605 (m), 1522 (s) y 1419 cm^{-1} (m).
 δ_{H} (CDCl_3) 5,11 (4H, s), 3,7-3,4 (8H, m), 2,03 (12H, s), 1,99 (12H, s).
 δ_{C} (CDCl_3) 199,4, 177,4, 99,8; 46,2; 25,6, 21,7.
 m/z (ES) 515,2 (MH^+), 281,1.
 Encontrado: 515,2358, $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_5\text{Al}_2$ (MH^+) requiere 515,2395.

Ejemplo 2



- 35 Se disolvió el ligando salacen (5) (1,0 g, 4,1 mmol) en tolueno (40 ml) y se calentó a reflujo. Se añadió trióxido de aluminio (1,3 g, 8,3 mmol) y la reacción se calentó a reflujo durante cuatro horas en atmósfera de nitrógeno. La solución se dejó en agitación y enfriamiento a temperatura ambiente durante toda la noche. El disolvente se evaporó al vacío y el material resultante se recogió en diclorometano (50 ml) y se lavó con agua (3 x 20 ml). Se añadió dietil éter (25 ml aproximadamente) al residuo resultante después de la evaporación del disolvente. El matraz se enfrió en hielo y se formó un precipitado amarillo y se recogió por filtración para dar el complejo deseado (7) como un sólido
- 40

amarillo claro (0,95 g, 1,7 mmol, 84 %).

pf: descomposición > 230 °C.

$V_{\text{máx}}$ (ATR) 1637 (m), 1603 (m), 1526 (m), 1478 (m), 1455 (m) y 1408 cm^{-1} (w).

m/z (ES) 559,2 (MH^+), 537,2, 581,2.

5 Encontrado: 559,2083, $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_5\text{Al}_2$ (MH^+) requiere 559,2082.

Ejemplo 3

(i)



10

Se pesó complejo de (acen) aluminio bimetálico (6) (22 mg, 0,043 mmol) en un vial de muestras de vidrio al que se le añadió bromuro de tetra-n-butilamonio (TBAB) (13,5 mg, 0,042 mmol). El vial se colocó en un frasco cerrado herméticamente que contiene un segundo vial lleno con gránulos de CO_2 sólido. La presión del sistema se regula con un globo. Después de la saturación del recipiente de reacción con CO_2 gaseoso, se añadió óxido de estireno (0,2 g, 1,7 mmol) mediante una jeringa a la mezcla de catalizador-TBAB. La reacción se agitó a 30 °C durante 24 horas. Las muestras se extrajeron mediante una jeringa y se analizaron por cromatografía de gases (o espectroscopia de RMN ^1H) después de 3 horas (conversión del 33 % de óxido de estireno en carbonato de estireno), 6 horas (conversión del 52 % de óxido de estireno en carbonato de estireno) y 24 horas (conversión del 85 % de óxido de estireno en carbonato de estireno). Después de este tiempo la reacción se trató y se obtuvo un rendimiento aislado del 81 %.

15

20

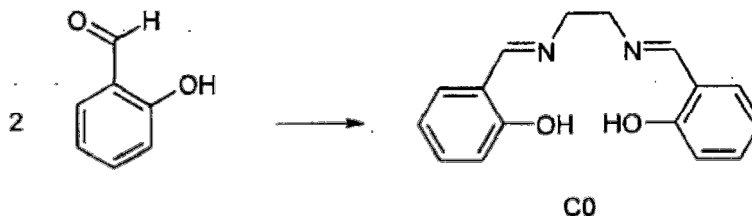
Carbonato de estireno: pf 54-56 °C. δ_{H} (CDCl_3) 7,4-7,3 (5H, m), 5,67 (1H, t J = 8,0 Hz), 4,79 (1H, t J = 8,3 Hz), 4,33 (1H, t, J = 8,0 Hz).

25

(ii) Utilizando el mismo procedimiento con diversos epóxidos, se obtuvieron los siguientes resultados con el complejo de (acen) aluminio (6) y complejo de (salacen) aluminio (7) y para el complejo de (salen) aluminio de comparación (C1), que se sintetizó de la siguiente manera:

30

(a)

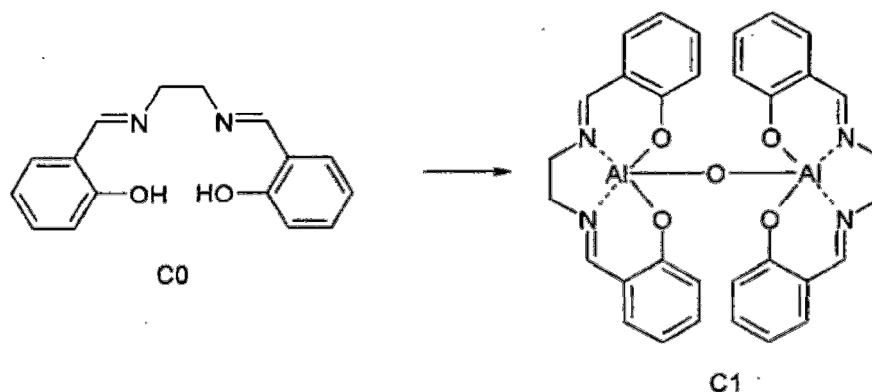


35

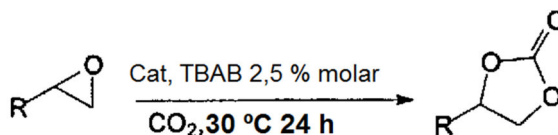
Se añadió etilendiamina (50 mmol, 3,3 ml) mediante una jeringa a una solución agitada de salicilaldehído (100 mmol, 10,5 ml) en etanol (100 ml). Inmediatamente se formó un precipitado amarillo. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 3 horas y a continuación el disolvente se retiró al vacío para dejar un sólido cristalino amarillo que se lavó con dietil éter (100 ml aproximadamente) para dar ligando salen (C0) (12,0 g, 90 %). Pf. 126-130 °C. RMN ^1H 3,96 (4H, s, CH_2CH_2), 6,87 (2H, t J = 8,4 Hz, 2 x H_{Ar}), 6,97 (2H, t J = 8,7 Hz, 2 x H_{Ar}), 7,2-7,3 (4H, m, 4 x H_{Ar}), 8,38 (2H, s, 2 x $\text{CH}=\text{N}$), 13,23 (2H, s, 2 x OH).

40

(b)



5 Se disolvieron el ligando salen (C0) (1,0 g, 3,9 mmol) y trióxido de aluminio (1,2 g, 7,4 mmol) en tolueno seco (25 ml). La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 4 horas tras las cuales el tolueno se evaporó y el residuo amarillo resultante se recogió en diclorometano y se lavó con agua (3 x 100 ml) y salmuera saturada (100 ml). Después de la evaporación de la fase orgánica, se obtuvo un polvo de color amarillo claro que se lavó con dietil éter (50 ml aproximadamente) y se secó para dar complejo salen (C1) (1,2 g, 49 %).
 10 RMN ¹H 3,87 (8H, s, 2 x CH₂CH₂), 6,7-6,9 (8H, m, 8 x H_{Ar}), 7,1-7,3 (8H, m, 8 x H_{Ar}), 8,29 (4H, s, 4 x CHN), RMN ¹³C 60,14, 65,09, 117,36, 119,00, 131,81, 132,74, 161,46, 166,85, m/z (ESI) Encontrado: 603,1775 C₃₂H₂₈N₄O₅Al₂ (MH⁺), requiere 603,1769.



| Catalizador | Sustrato (R-) | Conversión % | | |
|----------------|---------------------------------------------------|--------------|-----|-----------------------|
| | | 3 h | 6 h | 24 h |
| 6 | Ph- | 33 | 52 | 85 (81) ^b |
| 7 | | 60 | 72 | 93 |
| C1 | | 81 | 93 | 100 |
| 6 | CH ₃ (CH ₂) ₃ - | 97 | 97 | 100 (94) ^b |
| 7 | | 95 | 99 | 100 |
| 6 | CH ₃ (CH ₂) ₇ - | 31 | 48 | 92 (89) ^b |
| 7 | | 43 | 59 | 99 |
| 6 | HOCH ₂ - | 33 | 67 | 98 (90) ^b |
| 7 | | 48 | 63 | 100 |
| 6 | ClCH ₂ - | 89 | 100 | 100 (91) ^b |
| 7 | | 76 | 98 | 100 |
| 6 ^a | CH ₃ - | 42 | 52 | 73 (70) ^b |
| 7 ^a | | 39 | 42 | 70 |
| 6 ^c | H- | | | (58) ^b |
| 7 ^c | | | | (100) ^b |

a) La reacción se llevó a cabo a 0 °C. b) Rendimiento aislado entre paréntesis. c) Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable con CO₂ a presión (<3 bar).

Tiempos de retención de la GC:

15 Óxido de estireno (7,35 minutos), carbonato de estireno (12,08 minutos)
 Óxido de hexeno (3,56 minutos), carbonato de hexeno (9,80 minutos)
 Óxido de deceno (8,98 minutos), carbonato de deceno (13,40 minutos)
 Carbonato de propileno (5,26 minutos)
 20 Carbonato de etileno (5,98 minutos)

Datos de RMN para los carbonatos: δ_H (CDCl₃):

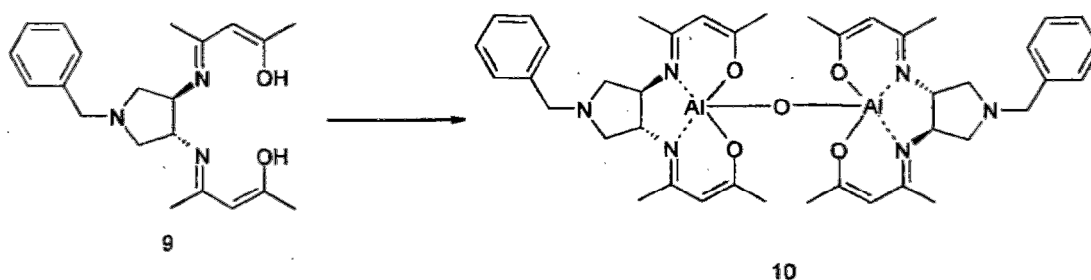
Carbonato de 1,2-hexeno: δ_H (CDCl₃) 4,65 (1 H, m), 4,49 (1 H, t J = 7,6 Hz), 4,01 (1 H, t J = 7,1 Hz), 1,7-1,6 (2H, m), 1,4-1,3 (4H, m), 0,89 (3H, t J = 6,6 Hz).

5 Carbonato de 1,2-deceno: δ_H (CDCl₃) 4,7-4,6 (1 H, m), 4,49 (1 H, t J = 8,1 Hz), 4,03 (1 H, t J = 7,5 Hz), 1,24 (14H, m), 0,85 (3H, t J = 6,6Hz).

Carbonato de propileno: δ_H (CDCl₃) 4,8-4,7 (1 H, m), 4,55 (1 H, t J = 8,4 Hz), 4,02 (1 H, dd J 8,4, 7,3 Hz), 1,46 (3H, d J 6,3 Hz).

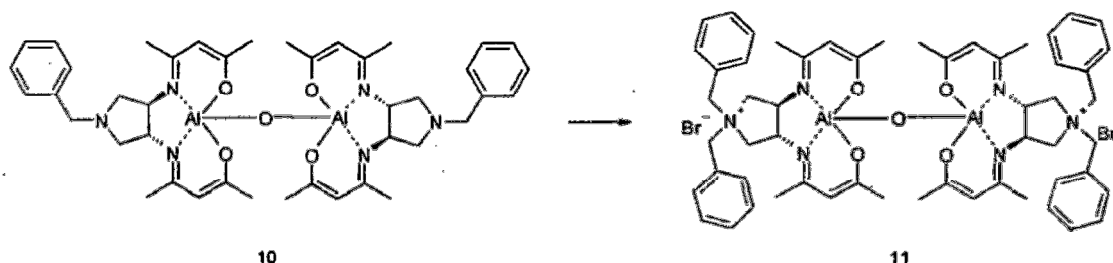
Glicidol carbonato: 4,8-4,7 (1 H, m), 4,5-4,4 (2H, m), 4,00 (1 H, dd J 3,2, 12,9 Hz), 3,75 (1 H, dd J 3,5, 12,7 Hz).

10 Carbonato de epíclorohidrina: 5,0-4,9 (1 H, m), 4,60 (1 H, t J = 8,7 Hz), 4,40 (1 H, dd J 8,7, 5,7 Hz), 3,8-3,6 (2H, m).

Ejemplo 4

Se disolvió el ligando 9 (0,84 mmol, 0,30 g) en tolueno seco (60 ml) y se calentó a reflujo. Se añadió trióxido de aluminio (1,68 mmol, 0,27 g) y se calentó durante 24 horas. La solución resultante se lavó con agua (3 x 15 ml) y salmuera (15 ml) y se secó sobre sulfato sódico. La evaporación produjo el complejo 10 como un polvo amarillo (0,32 mmol, 0,24 g, 75 %) RMN ¹H (CDCl₃) δ_H : 1,78-1,85 (4H, m), 2,08 (12H, s), 2,11 (12H, s), 2,73-2,79 (4H, m), 3,58 (4H, s), 3,78 (2H, m), 4,51 (2H, m), 7,15-7,26 (10H, m) RMN ¹³C δ_C : 19,6, 25,7, 62,1, 65,7, 67,6, 109,0, 127,1, 128,5, 129,0, 142,0, 155,8, 164,6. Pf decomp > 210 °C. m/z (ES) 381,2 (MH⁺), 412,2 (OCH₃H⁺), HRMS (ESI): MH⁺ (C₂₁H₂₈N₃O₂Al⁺) 381,1997, encontrado 381,2011.

20

Ejemplo 5

Se disolvió el complejo 10 (0,13 mmol, 0,1 g) en acetonitrilo (5 ml) y se añadió bromuro de bencilo (6 eq., 0,8 mmol, 0,1 ml). La mezcla resultante se calentó a reflujo y se agitó durante 24 horas, tiempo durante el cual se formó un precipitado de color naranja oscuro. Después de enfriar, el disolvente se evaporó y el material resultante se recogió en éter (20 ml aproximadamente) y se filtró para dar 11 como un sólido amarillo/naranja.

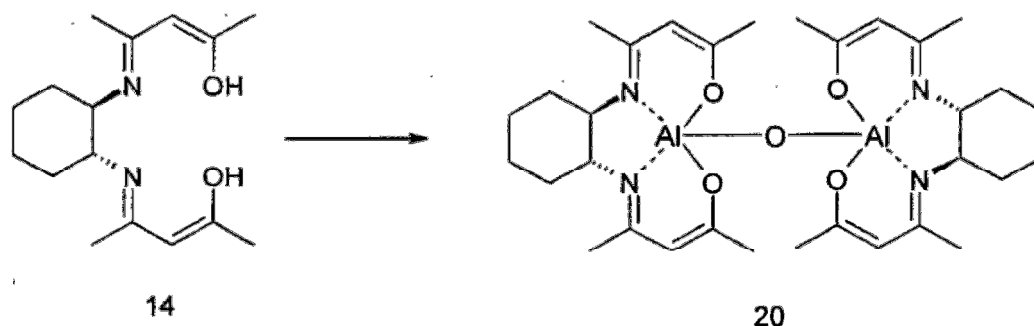
30

Ejemplo 6

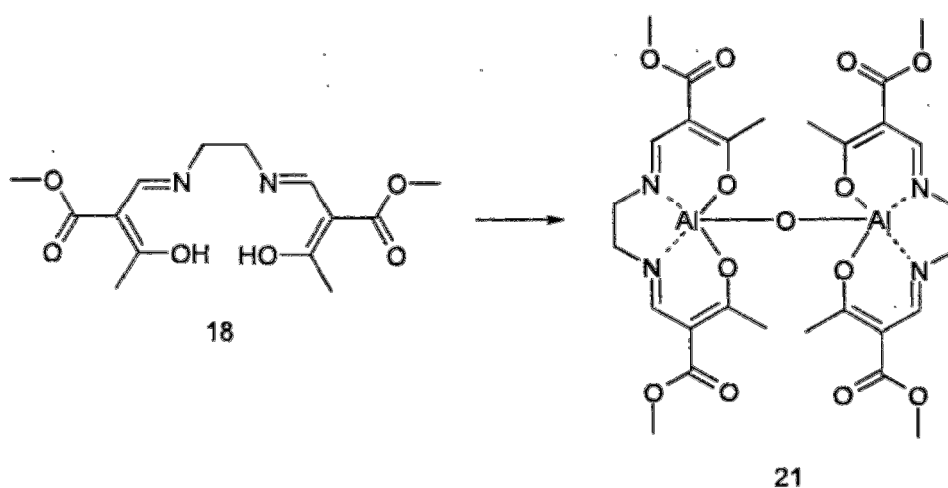
(i) Se usó el complejo 10 como catalizador en el método del Ejemplo 3(i), y tuvo un rendimiento del 6 % a las 24 horas.

(ii) Se usó el complejo 11 como catalizador en el método del Ejemplo 3(i), excepto por la ausencia del cocatalizador TBAB. El rendimiento fue de 5 % después de 24 horas.

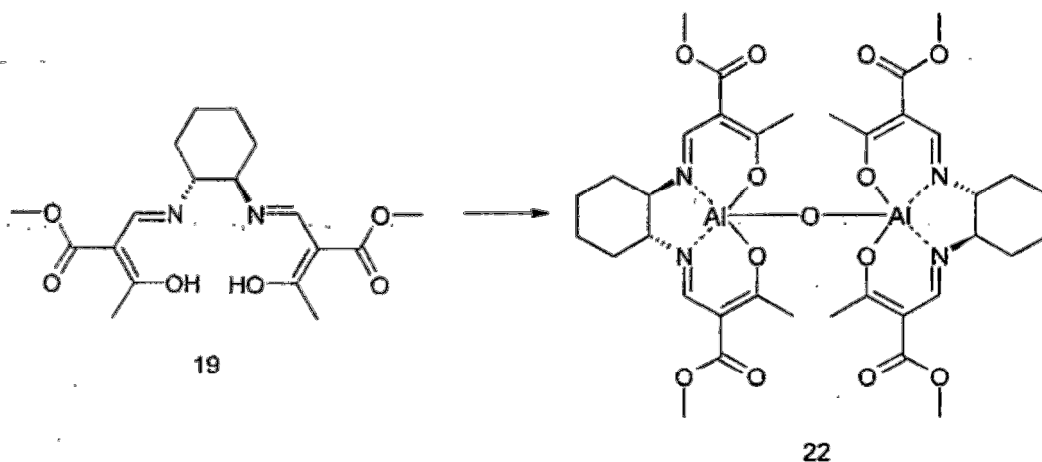
40

Ejemplo 7

- 5 Se añadió ligando acen (R,R)-ciclohexanodiamina (14) (3,0 g, 11,0 mmol) a una solución 5:1 de tolueno seco/acetonitrilo (60 ml). A continuación se añadió trióxido de aluminio (2,1 g, 13,0 mmol) y la reacción se calentó a reflujo durante 20 horas. El disolvente se evaporó al vacío y el residuo se recogió en diclorometano (80 ml). La suspensión resultante se lavó con agua (3 x 50 ml) y salmuera saturada (50 ml). A continuación, la fase orgánica se secó sobre sulfato sódico, se filtró y se evaporó al vacío. El residuo se enjuagó con dietil éter (30 ml
- 10 aproximadamente) y se secó al vacío durante una hora para dar el complejo de aluminio (20) como un polvo amarillo pálido (0,54 g, 0,86 mmol, 16 %). Pf > 170 °C (descomposición). $[\alpha]_D^{23}$ -688 (c = 0,1, MeCN), $v_{\text{máx}}$ (ATR) 2931 w, 2859 w, 1606 s y 1577 cm^{-1} s; RMN ^1H (CDCl_3): 4,89 (2H, s), 3,1-3,2 (2H, m), 1,98 (6H, s), 1,83 (6H, s), 2,0-1,7 (4H, m), 1,5-1,2 (4H, m).

15 Ejemplo 8

- 20 Se añadió ligando acen éster metílico (18) (3,0 g, 10,0 mmol) a tolueno seco y la mezcla se calentó a reflujo para disolver el ligando. Se añadió trióxido de aluminio (1,9 g, 12,0 mmol) y la reacción se calentó a reflujo durante 20 horas. El disolvente se eliminó al vacío, se recogió en diclorometano (50 ml) y se lavó con agua (3 x 20 ml) y salmuera (20 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato sódico y se evaporó al vacío. El residuo se secó al vacío para dar el complejo de aluminio (21) como un polvo amarillo pálido (3,2 g, 4,6 mmol, 92 %). Pf 188-190 °C, $v_{\text{máx}}$ (ATR) 2949 w, 1695 m y 1616 cm^{-1} s; RMN ^1H (CDCl_3): 8,31 (1 H, s), 8,09 (1 H, s), 3,73 (4H, br, s), 3,69 (6H, s), 2,40 (6H, s); m/z (ESI, MeOH) 705 (M+Me) $^+$, 691 MH $^+$.
- 25

Ejemplo 9

- 5 Se añadió ligando acen (R,R)-ciclohexanodiamina (19) (3,0 g, 8,2 mmol) a tolueno seco y la mezcla se calentó a reflujo para disolver el ligando. Se añadió trietóxido de aluminio (2,7 g, 16,0 mmol) y la reacción se calentó a reflujo durante 22 horas. El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se recogió en diclorometano (50 ml) y se lavó con agua (3 x 20 ml) y salmuera (20 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato sódico y se evaporó al vacío. El residuo se secó al vacío para dar el complejo de aluminio (22) como un polvo amarillo pálido (2,9 g, 3,6 mmol, 89 %). $[\alpha]_D^{23} - 488$ (c = 0,1, MeCN), RMN ^1H (CDCl_3): 8,4-7,8 (4H, m), 3,5-3,4 (16H, m), 2,24 (12H, s), 1,9-1,4 (8H, m), 1,2-0,8 (8H, m).

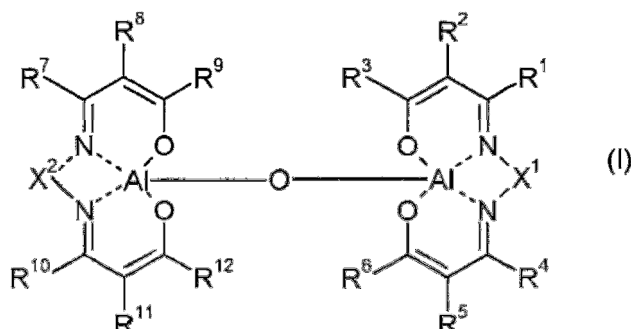
Ejemplo 10

- 15 Se usaron los complejos **20**, **21** y **22** como catalizador en el método del Ejemplo 3(i), y tuvo los rendimientos que se muestran en la tabla siguiente:

| Catalizador | Conversión % | | |
|-------------|--------------|-----|------|
| | 3 h | 6 h | 24 h |
| 20 | 2 | 6 | 16 |
| 21 | 7 | 15 | 36 |
| 22 | 3 | 6 | 15 |

REIVINDICACIONES

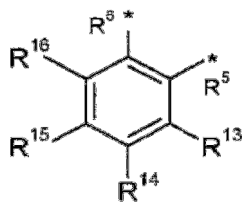
1. Un catalizador de aluminio dimérico de fórmula I:



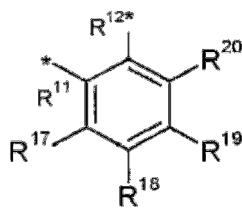
5

en la que:

- 10 a) 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} y R^{12} , se selecciona independientemente entre H, halo, alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, arilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, heterociclilo C_{3-20} opcionalmente sustituido, éter y nitro, en la que R^2 , R^5 , R^8 y R^{11} además se pueden seleccionar de forma independiente entre éster opcionalmente sustituido o acilo opcionalmente sustituido o los pares de R^2 y R^3 , R^5 y R^6 , R^8 y R^9 y R^{11} y R^{12} juntos pueden formar independientemente una cadena alquileno C_{2-4} , opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} ; o
- 15 b) R^5 y R^6 junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo benceno opcionalmente sustituido de fórmula:



- 20 y R^{11} y R^{12} junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo benceno opcionalmente sustituido de fórmula:



- 25 cada uno de los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{20} , se selecciona independientemente entre H, halo, alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, arilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, heterociclilo C_{3-20} opcionalmente sustituido, éter y nitro;
- 30 X^1 y X^2 son independientemente cualquiera de (i) una cadena alquileno C_{2-5} , que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} , o una cadena bisoxialquileno C_{1-3} , que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} o (ii) representan un grupo divalente seleccionado entre arileno C_{5-7} , arileno C_{9-10} , bi-arilo C_{5-7} , bi-arilo C_{9-10} , alquileno cíclico C_{5-7} y heterociclileno C_{3-7} , que pueden estar opcionalmente sustituidos.

35 2. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:

- (a) X^1 y X^2 se seleccionan independientemente entre una cadena alquileno C_{2-5} no sustituida y una cadena bisoxialquileno C_{1-3} no sustituida; o
- (b) X^1 y X^2 representan independientemente alquileno cíclico C_{5-7} .

40

3. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en el que X^1 y X^2 son idénticos.

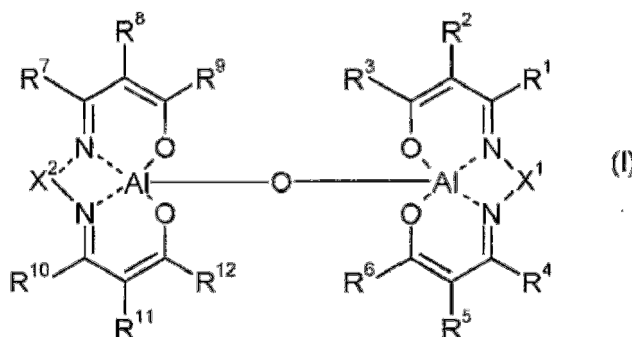
5 4. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} , cuando están presentes, se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-7} , éter y nitro.

5. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que:

- 10 (a) $R^1 = R^4 = R^7 = R^{10} = H$ o $R^1 = R^4 = R^7 = R^{10} = Me$; y/o
 (b) $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = H$ o $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = Me$; y/o
 (c) $R^2 = R^5 = R^8 = R^{11} = H$; y/o
 (d) R^5 y R^6 , y R^{11} y R^{12} no forman anillos condensados de benceno.

15 6. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el catalizador está inmovilizado sobre un soporte sólido, bien por el uso de efectos estéricos o por unión electrostática.

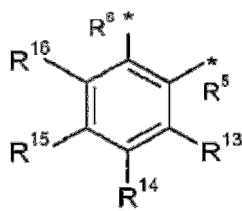
7. Un catalizador de aluminio dimérico de fórmula I:



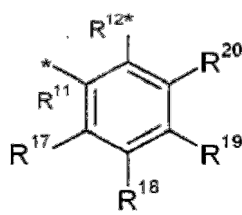
20

en la que:

- 25 a) cada uno de los sustituyentes $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ y R^{12} , se selecciona independientemente entre H, halo, alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, arilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, heterociclilo C_{3-20} opcionalmente sustituido, éter y nitro, en la que R^2, R^5, R^8 y R^{11} además se pueden seleccionar de forma independiente entre éster opcionalmente sustituido o acilo opcionalmente sustituido o los pares de R^2 y R^3, R^5 y R^6, R^8 y R^9 y R^{11} y R^{12} juntos pueden formar independientemente una cadena alqueno C_{2-4} , opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} ; o
- 30 b) R^5 y R^6 junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo benceno opcionalmente sustituido de fórmula:



- 35 y R^{11} y R^{12} junto con los átomos de carbono a los cuales están unidos forman un anillo benceno opcionalmente sustituido de fórmula:



40

cada uno de los sustituyentes $R^1, R^2, R^3, R^4, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} , se selecciona independientemente entre H, halo, alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido (incluyendo CAr_3 , en la que Ar es un grupo arilo C_{5-20}), arilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, heterociclilo C_{3-20} opcionalmente sustituido, éter y nitro;

5 X^1 y X^2 son independientemente cualquiera de (i) una cadena alquileo C_{2-5} , que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} , o una cadena bisoxialquileo C_{1-3} , que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} o (ii) representan un grupo divalente seleccionado entre arileno C_{5-7} , arileno C_{9-10} , bi-arilo C_{5-7} , bi-arilo C_{9-10} , alquileo cíclico C_{5-7} y heterociclileno C_{3-7} , que pueden estar opcionalmente sustituidos, en donde:

10 (i) (a) al menos uno de $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} (cuando están presentes) se selecciona entre L-A, en donde L es un enlace sencillo o un grupo alquileo C_{1-10} y A es un grupo onio acoplado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o

15 (b) al menos uno de X^1 y X^2 es un grupo heterociclono C_{3-7} divalente, que contiene un átomo del anillo que es un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo amonio acoplado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o

(c) al menos uno de X^1 y X^2 es una cadena alquileo C_{2-5} o una cadena bisoxialquileo C_{1-3} , sustituido con un grupo -Q-L-A, en donde Q es cualquiera de -C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, o un enlace sencillo; y/o

20 (d) al menos uno de R^2, R^5, R^8 y R^{11} es -Q'-L-A, en donde Q' es cualquiera de -C(=O)-O- o -C(=O)-; y/o

(ii) (a) uno de $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} (cuando están presentes) es L-A', en el que L es como se ha definido anteriormente y A' es un grupo de enlace onio unido a un soporte sólido y acoplado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o

25 (b) uno de X^1 y X^2 es un grupo heterociclono C_{3-7} divalente, que contiene un átomo del anillo que es un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo de enlace de amonio unido a un soporte sólido y acoplado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o

(c) uno de X^1 y X^2 es una cadena alquileo C_{2-5} o una cadena bisoxialquileo C_{1-3} , sustituido con un grupo -Q-L-A'; o

30 (d) uno de R^2, R^5, R^8 y R^{11} es -Q'-L-A'.

8. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, en el que X^1 y X^2 se seleccionan independientemente entre una cadena alquileo C_{2-5} no sustituida y una cadena bisoxialquileo C_{1-3} no sustituida.

35 9. Un catalizador de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 7 o de la reivindicación 8, en el que X^1 y X^2 son idénticos.

10. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que aquellos de $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} (cuando están presentes) que no comprendan -L-A o -L-A' se seleccionan independientemente (cuando sea apropiado) entre H, alquilo C_{1-7} , éter y nitro.

40 11. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que:

(a) $R^1 = R^4 = R^7 = R^{10} = H$; y/o

(b) $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = H$; y/o

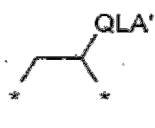
45 (c) R^5 y R^6 , y R^{11} y R^{12} no forman anillos condensados de benceno.

12. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que el L es un grupo alquileo C_{1-3} no sustituido.

50 13. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el que uno de $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} (cuando están presentes) se selecciona entre L-A' y A' se selecciona entre -NH(CH₃)(CH₂)-, -NH(CH(CH₃)₂)(C(CH₃)₂)-, -N(CH₃)₂(CH₂)-, -N(CH₂CH₃)₂(CH₂CH₂)-, y -NPh(CH₂)-

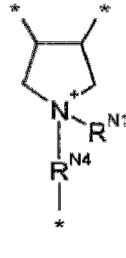
55 14. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el que:

(a) X^1 o X^2 está sustituido con -Q-L-A' y tiene la fórmula:



60 (b) X^1 o X^2 es un grupo heterociclono C_{3-7} divalente que contiene un átomo del anillo que es un nitrógeno

cuaternario que forma parte de un grupo de enlace de amonio, y tiene la fórmula:

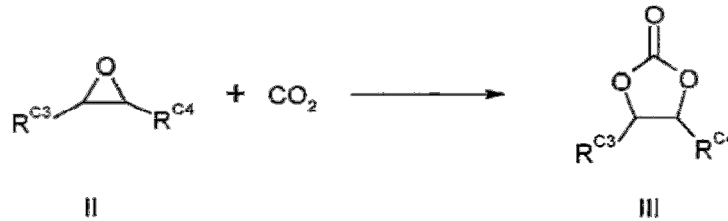


5 en la que R^{N1} se selecciona entre H, alquilo C_{1-7} y arilo C_{5-20} y en la que R^{N4} es un grupo alquileno C_{1-7} .

15. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, en el que el contraión del grupo amonio es Br.

10 16. Un proceso para la producción de carbonatos cíclicos que comprende la puesta en contacto de un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en combinación con un cocatalizador capaz de suministrar Y, en el que Y se selecciona entre Cl, Br y I; o en presencia de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15.

15 17. El proceso de la reivindicación 16, en el que la reacción catalizada es:



20 en las que R^{C3} y R^{C4} se seleccionan independientemente entre 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 de enlace opcionalmente sustituido entre los dos átomos de carbono a los cuales están respectivamente unidos, donde R^{C4} es preferentemente H y/o R^{C3} se selecciona preferentemente entre alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido y arilo C_{5-7} opcionalmente sustituido.

25 18. El uso de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en combinación con un cocatalizador capaz de suministrar Y, donde Y se selecciona entre Cl, Br y I, o un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15 para la producción de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos.