

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 154**

51 Int. Cl.:

C08G 64/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2008 E 12198434 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2573126**

54 Título: **Procedimiento de producción de policarbonatos y un complejo de coordinación usado por el mismo**

30 Prioridad:

**04.05.2007 KR 20070043417
20.02.2008 KR 20080015454**

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

04.12.2014

73 Titular/es:

**SK INNOVATION CO., LTD. (100.0%)
99, Seorin-dong Jongno-gu
Seoul 110-110 , KR**

72 Inventor/es:

**LEE, BUN YEOUL;
SUDEVAN, SUJITH;
NOH, EUN KYUNG y
MIN, JAE KI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 524 154 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

Procedimiento de producción de policarbonatos y un complejo de coordinación usado por el mismo.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un policarbonato usando un epóxido y dióxido de carbono y a un complejo de coordinación novedoso que es útil como un catalizador para el mismo.

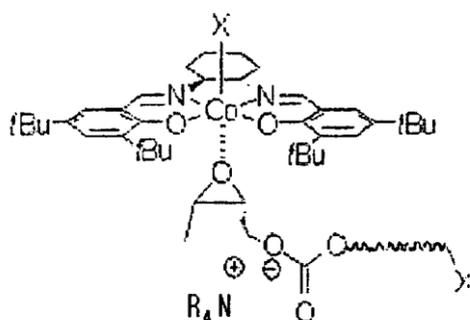
Antecedentes de la invención

10 Los policarbonatos alifáticos son conocidos por ser biodegradables y son usados ampliamente para envases, revestimientos, etc. Un policarbonato alifático puede prepararse mediante la copolimerización de un epóxido con dióxido de carbono, que es respetuoso con el medio ambiente, ya que no se usa un compuesto tóxico tal como fosgeno. Para dicho procedimiento se han desarrollado varios tipos de catalizadores, por ejemplo, compuestos metálicos de cinc.

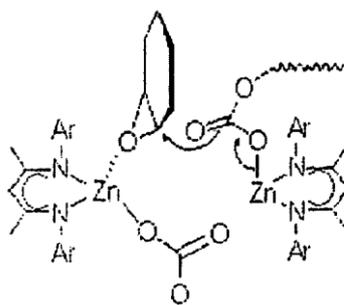
15 Recientemente, se ha informado acerca de sistemas catalizadores binarios altamente activos que comprenden derivados de (Salen)Co o (Salen)Cr (en los que H₂Salen es N,N'-bis(3,5-dialquilsalicilideno)-1,2-ciclohexandiamina) combinados con una sal de onio tal como [R₄N]Cl y PPnCl (cloruro de bis(trifenilfosfina)iminio) o una base, tal como una amina y fosfina. [(Salen)Co system: (a) Lu, X.-B.; Shi, L.; Wang, Y.-M.; Zhang, R.; Zhang, Y.-J.; Peng, X.-J.; Zhang, Z.-C.; Li, B. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 1664; (b) Cohen, C. T. Thomas, C. M. Peretti, K. L. Lobkovsky, E. B. Coates, G. W. Dalton Trans. 2006, 23.; (c) Paddock, R. L. Nguyen, S. T. Macromolecules 2005, 38, 6251; (Salen)Cr system: (a) Darensbourg, D. J.; Phelps, A. L.; Gall, N. L.; Jia, L. Acc. Chem. Res. 2004, 37, 836; (b) Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. M. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14026].

20 En caso de usar un sistema catalizador binario que comprenda un compuesto (Salen)Co, el átomo de oxígeno de un epóxido se coordina al átomo de Co central que tiene carácter de ácido de Lewis y el anión carbonato generado por la acción de una sal de onio o base de amina voluminosa reacciona con el epóxido activado a través de un ataque nucleófilo tal como se muestra a continuación. Con este sistema, la polimerización se llevaba a cabo típicamente según las condiciones en las que la relación [epóxido]/[catalizador] es 2.000 y la temperatura es inferior a 45°C, con el número de recambio máximo (Turnover Number, TON) de 980 y la frecuencia de recambio (TOF) de 1400 h⁻¹.

25



30 Coates, G. W. et al., han desarrollado también un catalizador altamente activo compuesto por un complejo de cinc que tiene un ligando β-dicetiminato, que muestra una alta tasa de recambio de 1.116 recambios/hr [Coates, G. W. Moore, D. R. Angew. Chem., Int. Ed. 2004, 6618; patente de los EE.UU. N.º: 6.133.402]. Coates et al. consiguieron una tasa de recambio todavía más alta de 2.300 recambios/hr cuando se usó un catalizador de cinc que tenía una estructura similar [J. Am. Chem. Soc. 125, 11911-11924 (2003)]. Se ha propuesto que la acción catalítica del complejo de cinc que comprende ligando β-dicetiminato se produce tal como se muestra a continuación [Moore, DR; Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. J Am. Chem. Soc. 2003, 125, 11911].



En los mecanismos indicados anteriormente, los sistemas catalíticos tienen algunos inconvenientes que impiden que estén disponibles comercialmente. Es conceptualmente difícil conseguir un número de recambio (TON) alto con estos mecanismos. Por lo tanto con el fin de lograr un TON alto, el catalizador debería estar activo incluso a una condición de alta relación [monómero]/[catalizador]. Sin embargo, en esta condición, la probabilidad de que la unidad de carbonato de cadena de crecimiento se encuentre con el epóxido coordinado disminuye, resultando por consiguiente en una baja actividad. Debido a que toda la adición de reacción de polimerización es exotérmica, la eliminación de calor durante la polimerización es un tema clave en el diseño del procedimiento. Si el catalizador trabaja a una temperatura razonablemente alta, el calor puede ser eliminado usando agua ambiente o aire ambiente, pero si el catalizador solo trabaja a una temperatura baja, por ejemplo, temperatura ambiente, los autores de la presente invención tienen que usar algún criógeno, lo que hace que encarece el procedimiento. En una solución o polimerización en masa, la conversión alcanzable de monómero al polímero está limitada por la viscosidad causada por la formación de polímero. Si los autores de la presente invención pueden hacer funcionar la polimerización a una temperatura más alta, los autores de la presente invención pueden convertir más monómeros a polímeros debido a que la viscosidad se reduce conforme aumenta la temperatura. Para el mecanismo de propagación mostrado anteriormente, la ΔS^\ddagger es negativa y la energía de activación (ΔG^\ddagger) para la etapa aumenta conforme aumenta la temperatura, dando lugar a una menor actividad a una temperatura más alta.

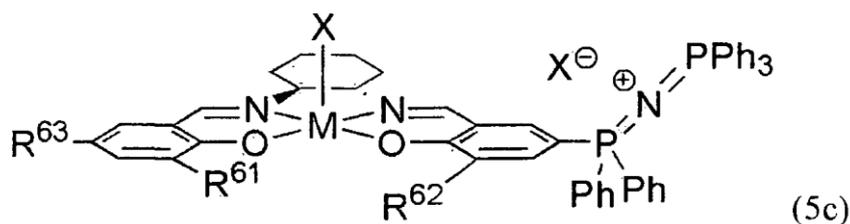
Los valores TON y TOF conseguidos por un sistema catalizador binario que comprende un compuesto (Salen)Co o un complejo de cinc que tiene un ligando β -dicetiminato son todavía suficientemente bajos como para justificar una mejora adicional, ya que una baja actividad significa mayor coste del catalizador y niveles más altos de residuos metálicos derivados del catalizador en la resina. Este residuo metálico bien proporciona color a la resina o bien causa toxicidad. Aunque se alcanzó un valor TON de 980 con un sistema catalizador binario que comprendía un compuesto (Salen) Co para copolimerización CO_2 /óxido de propileno, el nivel de cobalto residual en la resina alcanzó 600 ppm a menos que se eliminara.

Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un catalizador que sea capaz de polimerizar un epóxido acíclico o un epóxido cíclico a una alta velocidad según una condición industrial de alta temperatura o una condición altamente diluida, para producir un polímero que tenga un peso molecular alto.

Además, se han realizado muchos intentos infructuosos para recuperar los catalizadores a partir de los productos de polímero después de la polimerización y por lo tanto, otro objeto de la presente invención es proporcionar una manera eficaz para recuperar los catalizadores activos después de su uso.

30 Sumario de la invención

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de un policarbonato que comprende someter un epóxido y dióxido de carbono a una reacción de copolimerización en presencia de un complejo, en el que el complejo está representado por la fórmula (5c)



35 en la que

M es Co o Cr;

R^{61} , R^{62} y R^{63} son cada uno independientemente hidrógeno, metilo, isopropilo o terc-butilo;

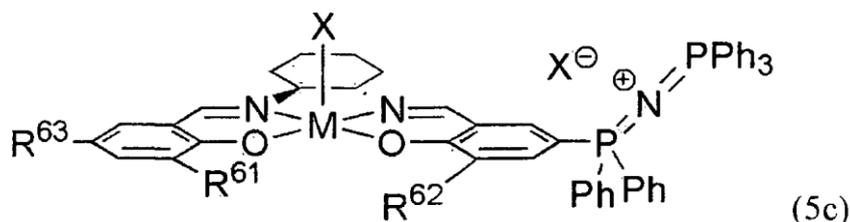
X es halógeno; ariloxi $\text{C}_6\text{-C}_{20}$; ariloxi $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; carboxi $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; carboxi $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquilsulfonato $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; alquilsulfonato $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; amido $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; o amido $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

Según otro aspecto de la presente invención, el complejo catalítico puede ser recuperado mediante un procedimiento que comprende las etapas de tratar la mezcla de reacción que contiene el policarbonato y el complejo con un material

formador de composite para formar un composite del complejo y el material formador de composite; retirar el composite de la mezcla de reacción; y recuperar el complejo desde el composite tratando el composite en un medio que no disuelve el material formador de composite con un ácido y/o una sal de metal no reactivo y aislar el complejo liberado en el medio.

- 5 Según otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un policarbonato producido por el procedimiento anterior, en el que el contenido metálico del policarbonato está por debajo de 15 ppm.

Según otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un complejo de fórmula (5c):



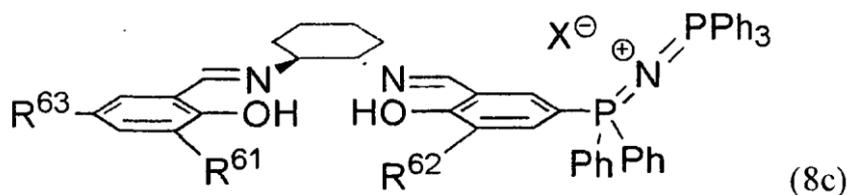
en la que

- 10 M es Co o Cr;

R^{61} , R^{62} y R^{63} son cada uno independientemente hidrógeno, metilo, isopropilo o terc-butilo;

- 15 X es halógeno; ariloxi C_6-C_{20} ; ariloxi C_6-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; carboxi C_1-C_{20} ; carboxi C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alcoxi C_1-C_{20} ; alcoxi C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquilsulfonato C_1-C_{20} ; alquilsulfonato C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; amido C_1-C_{20} ; o amido C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

- 20 Según otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un compuesto de fórmula (8c), que se puede usar para producir un complejo de fórmula (8c):



en la que

R^{61} , R^{62} y R^{63} son cada uno independientemente hidrógeno, metilo, isopropilo o terc-butilo;

- 25 X es halógeno; BF_4 ; ariloxi C_6-C_{20} ; ariloxi C_6-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; carboxi C_1-C_{20} ; carboxi C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alcoxi C_1-C_{20} ; alcoxi C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquilsulfonato C_1-C_{20} ; alquilsulfonato C_1-C_{20} que tiene uno o más restos
- 30 funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; amido C_1-C_{20} ; o amido C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

Breve descripción de los dibujos

- 35 Los objetos y características anteriores y otros de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción de la invención, cuando se considera en conjunción con los dibujos adjuntos, que muestran respectivamente:

FIG. 1: un diagrama esquemático de la etapa de tratamiento de la mezcla de reacción que contiene el policarbonato y

el complejo con un material formador de composite para formar un composite del complejo y el material formador de composite;

FIG. 2 y 3: diagramas esquemáticos que ilustran los mecanismos para la recuperación de los complejos catalíticos (no siendo el complejo mostrado según la invención reivindicada); y

5 FIG. 4: densidades ópticas de los copolímeros obtenidos en los Ejemplos 23 a 26 y el Ejemplo Comparativo 6.

Descripción detallada de la invención

Según una realización de la presente invención, se puede producir un policarbonato mediante la copolimerización de un epóxido y dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico según se define anteriormente que tiene un metal central, que es un sitio de ácido de Lewis.

10 Los ejemplos del compuesto epóxido que se puede usar en la copolimerización se seleccionan del grupo que consiste en óxido de alquileo C_2-C_{20} no sustituido o sustituido con halógeno o alcoxi, óxido de cicloalqueno C_4-C_{20} no sustituido o sustituido con halógeno o alcoxi y óxido de estireno C_8-C_{20} no sustituido o sustituido con halógeno, alcoxi o alquilo.

15 Los ejemplos particulares del compuesto epóxido pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de octeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno, óxido de tetradeceno, óxido de hexadeceno, óxido de octadeceno, monóxido de butadieno, 1,2-epoxi-7-octeno, epifluorhidrina, epiclorhidrina, epibromhidrina, isopropil glicidil éter, butil glicidil éter, terc-butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, alil glicidil éter, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de ciclododeceno, óxido de α -pineno, 2,3-epoxinorborno, óxido de limoneno, dielidrina, 2,3-epoxipropilbenceno, óxido de estireno, óxido de fenilpropileno, óxido de estilbena, óxido de clorostilbena, óxido de diclorostilbena, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, benciloximetil-oxirano, glicidilmetilfenil éter, clorofenil-2,3-epoxipropil éter, epoxipropil metoxifenil éter, bifenil glicidil éter, glicidil naftil éter, etc.

20 Según otra realización de la presente invención, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo en un disolvente para obtener una solución del policarbonato y el complejo.

25 El disolvente orgánico puede incluir hidrocarburo alifático, tal como pentano, octano, decano y ciclohexano; hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburo halogenado, tal como clorometano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, cloruro de etilo, tricloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, clorobenceno y bromobenceno y sus combinaciones. Preferentemente, se lleva a cabo una polimerización en masa, en la que el compuesto epóxido sirve como un disolvente.

30 La relación en volumen del disolvente al compuesto epóxido puede ser de 0:100 a 99:1, preferentemente de 0:100 a 90:1.

La relación molar del epóxido al catalizador puede ser de 1.000:1 a 500.000:1, preferentemente de 10.000:1 a 100.000:1. En este momento, el número de recambio del catalizador es 500 recambios/h o superior.

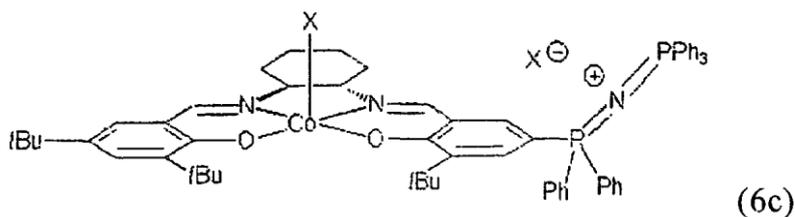
35 La presión de dióxido de carbono puede estar en el intervalo de 101,3 kPa a 10132,5 kPa, preferentemente de 202,6-5066,2kPa. La temperatura de polimerización puede estar comprendida en el intervalo de 20 a 120°C, preferentemente de 50 a 100°C.

El policarbonato puede producirse usando un procedimiento de polimerización, tal como un procedimiento discontinuo, semi-discontinuo o continuo. En el procedimiento discontinuo o semi-discontinuo, el tiempo de reacción puede estar comprendido entre 1 y 24 horas, preferentemente entre 1,5 y 6 horas. Además, en el procedimiento continuo, el tiempo de residencia medio del catalizador es preferentemente de 1 a 24 horas.

40 Según el procedimiento de la presente invención, puede producirse un policarbonato que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 5.000 a 1.000.000 y un índice de distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,05 a 4,0. El peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w) se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

45 El policarbonato producido de esta manera está compuesto por al menos el 90% de enlace carbonato, frecuentemente al menos el 99% de enlace carbonato y es fácilmente biodegradable y útil para el envasado y el recubrimiento.

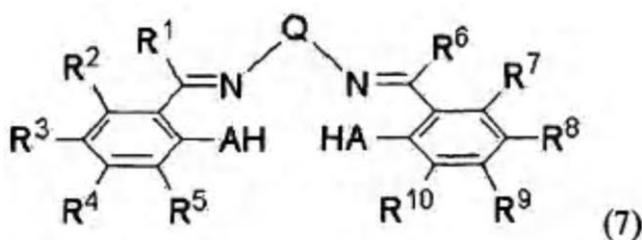
Los ejemplos más específicos de los complejos según la presente invención están representados por la fórmula (6c):



en la que X es Cl.

Los complejos de la invención pueden ser sintetizados a partir del compuesto de fórmula (7) (no reivindicado) usando un procedimiento similar a los conocidos en la técnica, por ejemplo, Hobday, M. D.; Smith, T. D.; Coord. Chem. Rev. vol. 9, 1972-1973, 311; Cohen, C. T.; Thomas, C. M.; Peretti, K. L.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W.; Dalton Trans. 2006, 237.

5



en la que

A es oxígeno o azufre;

- 10 Q es alquileo C₁-C₂₀; alquileo C₁-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; cicloalquilo C₃-C₂₀ dirradical; cicloalquilo C₃-C₂₀ dirradical que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; arilo C₆-C₃₀ dirradical; arilo C₆-C₃₀ dirradical que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; dioxi C₁-C₂₀ radical; o dioxi C₁-C₂₀ radical que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo;

15

- 20 R¹ a R¹⁰ son cada uno independientemente hidrógeno; alquilo C₁-C₂₀; alquilo C₁-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alqueno C₂-C₂₀; alqueno C₂-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquilarilo C₇-C₂₀; alquilarilo C₇-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; arilalquilo C₇-C₂₀; arilalquilo C₇-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; o un radical metaloide de metal del grupo XIV sustituido con hidrocarbilo, dos de entre R¹ a R¹⁰ están opcionalmente fusionados entre sí para formar una estructura en puente; y

20

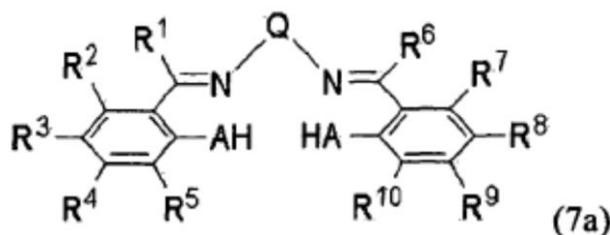
- 25 al menos uno de entre R¹ a R¹⁰ es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en aquellos representados por la fórmula (1), la fórmula (2) y la fórmula (3).

25

En caso de que X en el grupo de funciones de la fórmula (1) o de la fórmula (2) interrumpe la introducción de un metal, X puede ser reemplazado por un anión BF₄ que es menos reactivo y después de la introducción del metal en el compuesto, el anión BF₄ puede ser sustituido por X.

- 30 De manera similar, los complejos de la invención se pueden sintetizar a partir del compuesto de fórmula (7a) (no reivindicado):

30



en la que

A es oxígeno;

Q es trans-1,2-ciclohexileno, etileno o etileno sustituido;

5 R^1, R^2, R^4, R^6, R^7 y R^9 son hidrógeno;

R^5 y R^{10} son cada uno independientemente hidrógeno, terc-butilo, metilo o isopropilo;

uno o ambos de entre R^3 y R^8 son $-[YR^{41}_{3-m}((CR^{42}R^{43})_nNR^{44}R^{45}R^{46})_m]X'_m$ o $-[PR^{51}R^{52}=N=PR^{53}R^{54}R^{55}]X'$ y el otro es hidrógeno, metilo, isopropilo o terc-butilo;

X' es tal como se ha definido para la fórmula (4a);

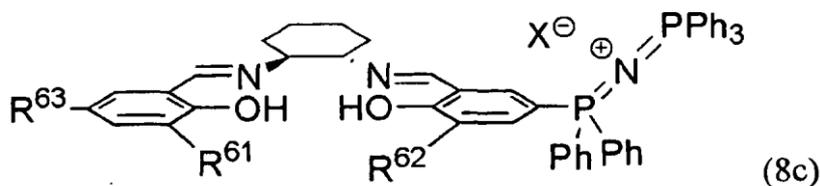
10 Y es C o Si;

$R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{44}, R^{45}, R^{46}, R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}$ y R^{55} son cada uno independientemente hidrógeno; alquilo C_1-C_{20} ; alquilo C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alqueno C_2-C_{20} ; alqueno C_2-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquilarilo C_7-C_{20} ; alquilarilo C_7-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; arilalquilo C_7-C_{20} ; arilalquilo C_7-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; o un radical metaloide de metal del grupo XIV sustituido con hidrocarbilo, en el que dos de entre R^{44}, R^{45} y R^{46} , o dos de entre $R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}$ y R^{55} están opcionalmente fusionados entre sí para formar una estructura en puente;

20 m es un número entero en el intervalo de 1 a 3; y

n es un número entero en el intervalo de 1 a 20.

Ejemplos particulares del compuesto de fórmula (7a) son los compuestos de fórmula (8c):



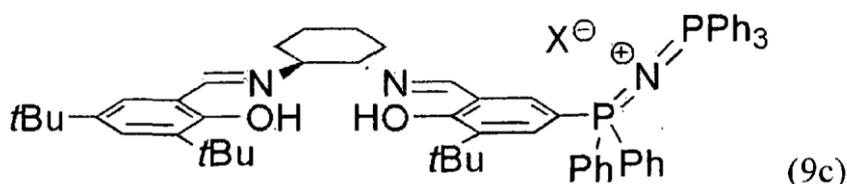
en la que

25 R^{61}, R^{62} y R^{63} son cada uno independientemente hidrógeno, metilo, isopropilo o terc-butilo;

X es halógeno; BF_4 ; ariloxi C_6-C_{20} ; ariloxi C_6-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; carboxi C_1-C_{20} ; carboxi C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alcoxi C_1-C_{20} ; alcoxi C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquilsulfonato C_1-C_{20} ; alquilsulfonato C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; amido C_1-C_{20} ; o amido C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; y

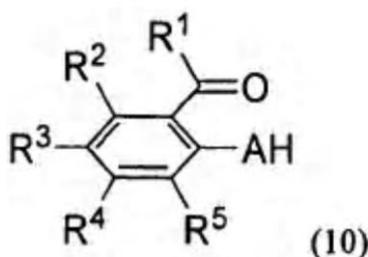
n es un número entero en el intervalo de 1 a 20.

Ejemplos más particulares del compuesto de fórmula (7) son los compuestos de fórmula (9c):



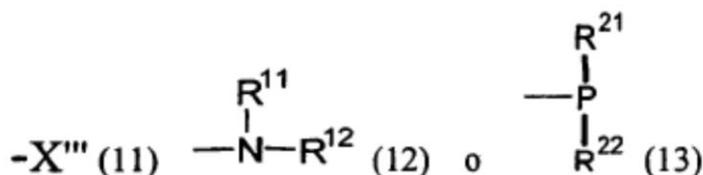
en la que X es halógeno, BF₄ o 2,4-dinitrofenoxi.

- 5 Los compuestos de fórmula (7) pueden ser producidos mediante una reacción de condensación de base de Schiff del compuesto de fórmula (10) y H₂N-A-NH₂ usando el procedimiento conocido [E. J. Campbell, S. T. Nguyen, Tetrahedron Lett. 2001, 42, 1221].



en la que R¹ a R⁵ y A tienen el mismo significado que el definido para la fórmula (7).

- 10 Los compuestos de fórmula (10) pueden prepararse a partir de los precursores correspondientes que tienen al menos un grupo funcional de fórmula (11), fórmula (12) o fórmula (13):



en las que R¹¹, R¹², R²¹ y R²² tienen los mismos significados que los definidos para la fórmula (1) o la fórmula (2) y X''' es halógeno o alquilsulfonato.

- 15 El grupo funcional de fórmula (11) puede convertirse en el grupo funcional de fórmula (1) mediante desplazamiento nucleófilo de X''' con NR¹¹R¹²R¹³ o PR¹¹R¹²R¹³. La velocidad de esta reacción de desplazamiento nucleófilo puede mejorarse mediante la adición de un aditivo tal como NaI.

El grupo funcional de fórmula (12) puede convertirse en el grupo funcional de fórmula (1) mediante un ataque nucleofílico acto seguido mediante R¹³-X'''. De manera similar, la velocidad de la reacción de desplazamiento nucleófilo puede mejorarse mediante la adición de un aditivo tal como NaI.

- 20 El grupo funcional de fórmula (13) puede convertirse en el grupo funcional de fórmula (2) mediante una reacción con ClN=PR²³R²⁴R²⁵ usando el procedimiento conocido [Grebe, J.; Schlecht, F.; Weller, F.; Harms, K.; Geiseler, G.; Dehnicke, K. Z. Angew. Chem. 1999, 625, 633].

- 25 Según otro aspecto de la presente invención, el complejo catalítico puede ser recuperado mediante un procedimiento que comprende las etapas de tratar la mezcla de reacción que contiene el policarbonato y el complejo con un material formador de composite para formar un composite del complejo y el material formador de composite; retirar el composite de la mezcla de reacción que contiene el policarbonato; y recuperar el complejo del composite tratando el composite en un medio que no disuelve el material formador de composite con un ácido y/o una sal de metal no reactivo y aislar el complejo liberado en el medio.

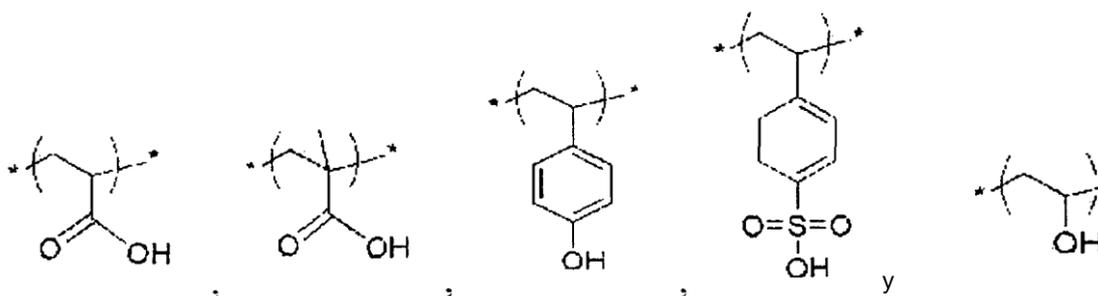
- 30 En la presente invención, "la mezcla de reacción que contiene el policarbonato y el complejo" es la mezcla de reacción obtenida mediante el procedimiento de polimerización de la invención.

Preferentemente el material formador de composite es un sólido inorgánico, un polímero o una mezcla de los mismos, en el que el sólido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en sílice y alúmina y el polímero tiene al menos un grupo funcional capaz de convertirse en un anión mediante desprotonación por la acción de un anión alcoxi. Particularmente, el poli(ácido acrílico) es preferente.

- 5 Preferentemente el material formador de composite puede ser sílice o alúmina no modificadas o modificadas en superficie.

El grupo funcional capaz de convertirse en un anión mediante desprotonación por la acción de un anión alcoxi puede ser seleccionado del grupo que consiste en grupo ácido sulfónico, grupo ácido carboxílico, grupo fenol y grupo alcohol. Particularmente, el polímero que tiene al menos un grupo funcional capaz de experimentar desprotonación por la acción de un anión alcoxi puede ser un copolímero o un homopolímero que comprende una cualquiera de las siguientes unidades:

10



15

Según el ejemplo preferente de la presente invención, el polímero puede tener un peso molecular promedio en número de entre 500 y 10.000.000 y es preferentemente reticulado. Sin embargo, puede usarse un polímero que no esté reticulado siempre que el polímero no se disuelva en la solución que contiene el policarbonato y el complejo.

Según el ejemplo preferente de la presente invención, el tratamiento de la mezcla de reacción con el material formador de composite puede llevarse a cabo mediante la adición del material formador de composite a la mezcla de reacción y el composite formado se separa de la mezcla de reacción mediante filtración; o haciendo pasar la mezcla de reacción a través de una columna llena de material formador de composite.

20

Fig. 1 muestra la etapa de tratamiento de la mezcla de reacción que contiene el policarbonato y el complejo con un material formador de composite para formar un composite del complejo y el material formador de composite.

25

Las Figs. 2 y 3 muestran respectivamente el procedimiento para recuperar el complejo a partir del composite mediante el tratamiento del composite del complejo y el material formador de composite en un medio que no disuelve el material formador de composite con un ácido y/o una sal de metal no reactivo de manera que solo el complejo libre se disuelve en el medio. Preferentemente, el medio incluye cloruro de metileno, etanol o metanol.

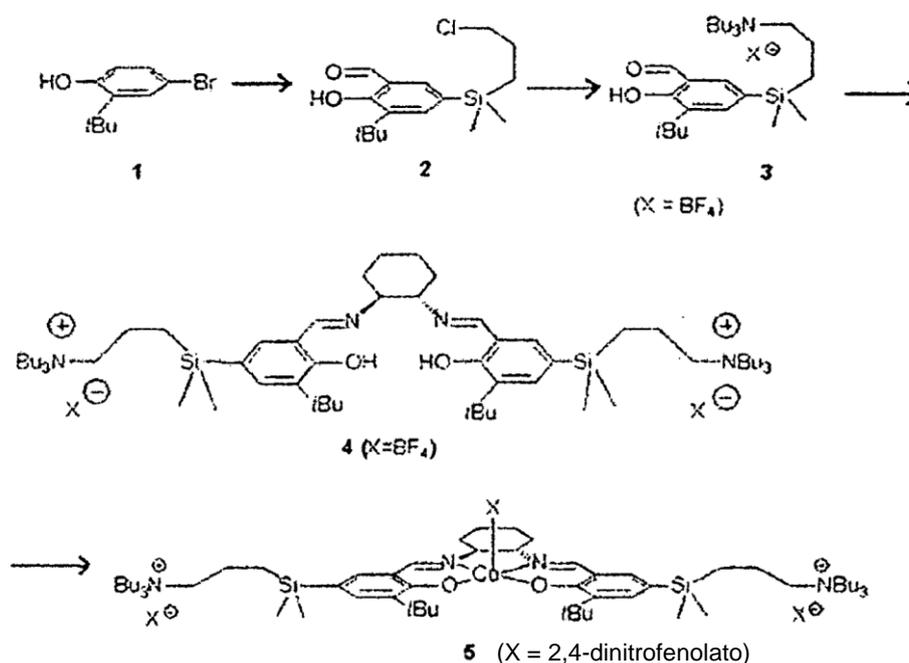
Preferentemente, el ácido puede tener un valor pKa menor que el del anión formado en el material formador de compuesto. Un ácido cuya base conjugada tiene una alta actividad de polimerización es preferente. Particularmente, el ácido clorhídrico y 2,4-dinitrofenol son preferentes. Los ejemplos preferentes de la sal de metal no reactivo incluyen M'BF₄ o M'ClO₄ (en las que M' es Li, Na o K).

30

A continuación, la presente invención se describirá más detalladamente con referencia a los ejemplos siguientes. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan solamente con propósitos ilustrativos y no pretenden limitar el ámbito de la invención.

Ejemplo 1: Preparación del complejo de fórmula (6a) (para referencia y/o comparación solamente)

Esquema de Reacción A



(1) Síntesis del Compuesto 1

Se disolvió 2-terc-butilfenol (40 g, 266 mmol) en disulfuro de carbono (50 ml) y se añadió bromo (42,6 g, 266 mmol) lentamente durante más de 2 horas usando un embudo de decantación agitándose mientras a 0°C. Después de permitir que la reacción continuara durante 12 horas, el disolvente se eliminó usando un evaporador rotatorio al vacío. El residuo se destiló a presión reducida a 65-68°C para obtener el Compuesto 1 (rendimiento: 90%).

(2) Síntesis del Compuesto 2

Se disolvió el Compuesto 1 (2,7 g, 12 mmol) en tetrahidrofurano (100 ml) en una atmósfera de nitrógeno y se añadió terc-BuLi (14,5 g, solución en pentano 1,7 M) usando una jeringa mientras se agitaba a -78°C. La reacción se dejó continuar a -78°C durante 2 horas y se añadió cloro(3-cloropropil)dimetilsilano (4,639 g, 27,1 mmol) a la mezcla de reacción usando una jeringa. La solución resultante se calentó lentamente a temperatura ambiente durante 2 horas, se añadieron 150 ml de agua a la misma y se agitó durante 4 horas. La solución resultante se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica separada se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtró. El disolvente se eliminó del filtrado usando un evaporador rotatorio al vacío y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna usando una mezcla 1:20 de acetato de etilo y hexano, para obtener 2-terc-butil-4-(3-cloropropil)dimetilsililfenol (rendimiento: 84%). IR (KBr): 3533 (OH) cm^{-1} . RMN de ^1H (CDCl_3): δ 7,41 (s, 1H, m-H), 7,22 (dd, $J = 7,6$ Hz, 1,2 Hz, 1H, m-H), 6,68 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, o-H), 4,85 (s, 1H, OH), 3,52 (t, $J = 12$ Hz, 2H, CH_2Cl), 1,81 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,45 (s, 9H, terc-BuCH_3), 0,86 (m, 2H, CH_2Si), 0,30 (s, 6H, CH_3) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 154,94, 135,23, 132,47, 132,09, 129,12, 116,14, 48,08, 34,67, 29,68, 27,81, 13,86, -2,72 ppm. HRMS (FAB): m/z calculado ($[\text{M}] \text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ClOSi}$) 284,1363, encontrado 284,1363.

El 2-terc-Butil-4-(3-cloropropil)dimetilsililfenol (2,72 g, 9,90 mmol) obtenido de esta manera se disolvió en tetrahidrofurano (180 ml) y se añadió paraformaldehído (1,16 g, 35,6 mmol), trietilamina (4,01 g, 35,6 mmol) y cloruro de magnesio (3,77 g, 35,6 mmol). La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno, cuando el color de la mezcla se tornó gradualmente amarillo. Una vez se completó la reacción, la solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, el disolvente se eliminó de la misma y el residuo resultante se trató con acetato de etilo y agua. La capa orgánica se separó, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtró. El disolvente del filtrado se eliminó usando un evaporador rotatorio al vacío y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna usando una mezcla 1:20 de acetato de etilo y hexano para obtener el Compuesto 2. RMN de ^1H (CDCl_3): δ 11,87 (s, 1H, OH), 9,91 (s, 1H, CHO), 7,64 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, m-H), 7,53 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, m-H), 3,53 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, CH_2Cl), 1,81 (m, 2H, CH_2), 1,46 (s, 9H, CH_3), 0,91 (m, 2H, CH_2Si), 0,35 (s, 6H, CH_3) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 197,14, 161,68, 138,35, 137,76, 137,20, 127,93, 120,34, 47,85, 34,92, 29,27, 27,61, 13,49, -2,90 ppm. HRMS (FAB): m/z calculado ($[\text{M}+\text{H}]^+ \text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ClO}_2\text{Si}$) 313,1391, encontrado 313,1391.

(3) Síntesis del Compuesto 3

El Compuesto 2 (1,00 g, 3,21 mmol), tributilamina (0,891 g, 4,81 mmol) y yoduro de sodio (0,720 g, 4,81 mmol) se disolvieron en acetonitrilo (5 ml) en una atmósfera de nitrógeno y se agitó a 90°C durante un día. La solución resultante

se enfrió a temperatura ambiente, se trató con agua y cloruro de metileno y las capas orgánica y acuosa se separaron. La capa acuosa se extrajo con cloruro de metileno. El procedimiento anterior se repitió para mejorar el rendimiento del producto final. La capa orgánica combinada se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtró. Después de eliminar el disolvente del filtrado, se añadió dietil éter al residuo resultante, el dietil éter se separó y el dietil éter se eliminó para obtener un material oleoso. El aceite se disolvió en etanol y se añadió AgBF_4 (0,686 g, 3,52 mmol) lentamente a la misma, se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, el disolvente se eliminó y el residuo resultante se trató con cloruro de metileno (10 ml) y agua (10 ml). La capa orgánica se separó, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtró. El disolvente se eliminó del filtrado y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (cloruro de metileno:etanol = 10:1) para obtener el Compuesto 3 (rendimiento: 56%). RMN de ^1H (CDCl_3): δ 11,92 (s, 1H, OH), 9,96 (s, 1H, CHO), 7,67 (s, 1H, m-H), 7,59 (s, 1H, m-H), 3,24-3,08 (m, 8H, NCH_2), 1,79-1,50 (m, 8H, CH_2), 1,42 (s, 9H, CH_3), 1,43-1,30 (m, 6H, CH_2), 1,04-0,86 (m, 9H, CH_3), 0,72-0,78 (t, $J = 8,4$ Hz, 2H, CH_2Si), 0,34 (s, 6H, CH_3Si) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 198,12, 161,73, 138,39, 138,08, 137,18, 127,04, 120,49, 61,10, 58,29, 34,90, 29,25, 23,75, 19,59, 16,69, 13,59, 12,23, -3,15 ppm. HRMS (FAB): m/z calculado ($[\text{M}-\text{BF}_4]^+$ $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{NO}_2\text{Si}$) 462,3762, encontrado 462,3767.

(4) Síntesis del Compuesto 4

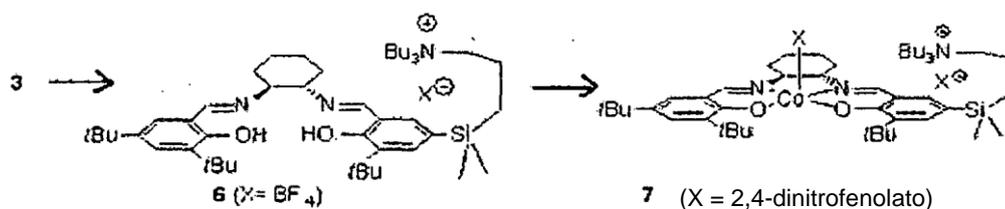
El Compuesto 3 (0,212 g, 0,368 mmol) y trans-1,2-diaminociclohexano (0,20 g, 0,18 mmol) se disolvieron en etanol (2 ml) en una atmósfera de nitrógeno, se añadió tamiz molecular a la misma y se agitó a temperatura ambiente durante 10 horas. El disolvente se eliminó para obtener un sólido amarillo, que se purificó mediante cromatografía en columna (cloruro de metileno:etanol = 10:1) para obtener el Compuesto 4. IR (KBr): 3421 (OH), 1625 ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} . RMN de ^1H (CDCl_3): δ 14,16 (s, 2H, OH), 8,42 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7,32 (s, 2H, m-H), 7,21 (s, 2H, m-H), 3,40 (t, $J = 4,0$ Hz, 2H, CHN), 3,11 (t, $J = 8,0$ Hz, 16H, NCH_2), 2,04-1,96 (m, 2H, ciclohexil- CH_2), 1,92-1,87 (m, 2H, ciclohexil- CH_2), 1,74-1,68 (m, 4H, ciclohexil- CH_2), 1,58-1,40 (m, 16H, NCH_2CH_2), 1,41 (s, 18H, terc-BuCH_3), 1,32 (sexteto, $J = 7,2$ Hz, 12H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,90 (t, $J = 7,6$ Hz, 18H, CH_3), 0,70 (t, $J = 8,0$ Hz, 4H, SiCH_2), 0,26 (s, 6H, SiCH_3), 0,25 (s, 6H, SiCH_3) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 165,35, 161,39, 136,34, 135,68, 133,46, 124,69, 118,48, 71,70, 60,95, 58,21, 34,81, 32,73, 29,38, 24,03, 23,65, 19,53, 16,72, 13,54, 12,24, -2,94, -3,22 ppm. HRMS (FAB): m/z calculado ($[\text{M}-\text{BF}_4]^+$ $\text{C}_{62}\text{H}_{114}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2$ BF_4) 1089,8504, encontrado 1089,8521.

(5) Síntesis del Compuesto 5

Tras disolver $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0,022 g, 0,13 mmol) y el Compuesto 4 (0,147 g, 0,125 mmol) en etanol (6 ml) en una atmósfera de nitrógeno, se formó un sólido rojo mientras que el color del disolvente cambió a rojo. Después de una agitación adicional durante 2 horas, el sólido rojo se filtró, se lavó dos veces con etanol (2 ml) y se secó al vacío. El sólido resultante y 2,4-dinitrofenol (23 g, 0,125 mmol) se disolvieron en cloruro de metileno y se agitó durante 1,5 horas en una atmósfera de oxígeno. Se añadió 2,4-dinitrofenóxido de sodio (0,051 g, 0,25 mmol) a la misma y se agitó durante la noche. La solución resultante se filtró a través de celite y el disolvente se eliminó del filtrado para obtener el Compuesto 5 como un sólido. RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$): δ 8,58 (d, $J = 0,8$ Hz, 3H, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$), 7,90 (s, 2H, $\text{CH}-\text{N}$), 7,75 (dd, $J = 9,6, 3,2$ Hz, 3H, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$), 7,68 (s, 2H, m-H), 7,45 (s, 2H, m-H), 6,30 (d, $J = 9,6, 3\text{H}$, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$), 3,63-3,57 (a, 2H, ciclohexil- CH), 3,23-3,12 (m, 12H, NCH_2), 3,12-3,2 (m, 4H, NCH_2), 2,08-1,96 (a, 4H, ciclohexil- CH_2), 1,96-1,82 (a, 4H, ciclohexil- CH_2), 1,74 (s, 18H, CH_3), 1,70-1,52 (m, 12H, butil-CH_2), 1,36-1,25 (m, 12H, butil-CH_2), 0,92 (t, $J = 7,6$ Hz, 18H, CH_3), 0,71 (t, $J = 8,0, 4\text{H}$, SiCH_2), 0,30 (s, 3H, SiCH_3), 0,29 (s, 3H, SiCH_3) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 169,79, 164,93, 164,40, 141,64, 140,23, 134,89, 127,07, 126,15, 124,70, 120,92, 119,15, 69,30, 60,34, 57,39, 35,55, 30,25, 29,51, 24,18, 23,02, 19,17, 16,32, 13,43, 11,91, -2,66, -2,74 ppm. HRMS (FAB): m/z calculado ($[\text{M}-2\{(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}\}]^+$ $\text{C}_{68}\text{H}_{115}\text{CoN}_6\text{O}_7\text{Si}_2$) 1242,7687, encontrado 1242,7698.

Ejemplo 2: Preparación del complejo de fórmula (6b) (para referencia y/o comparación solamente)

Esquema de Reacción B



(1) Síntesis del Compuesto 6

El Compuesto 6 se sintetizó a partir del Compuesto 3 usando el procedimiento conocido [T. V. Hansen, L. Skatteböl, Tetrahedron Lett. 2005, 46, 3829]. El producto resultante se purificó mediante cromatografía en columna usando una mezcla 40:1 de cloruro de metileno y etanol para obtener el Compuesto 6. IR (KBr): 3409 (OH), 1627 ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} . RMN de ^1H (CDCl_3): δ 14,16 (s, 1H, OH), 13,62 (s, 1H, OH), 8,36 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8,32 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7,30 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, m-H), 7,29 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, m-H), 7,16 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, m-H), 6,99 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, m-H), 3,42-3,32 (m, 2H,

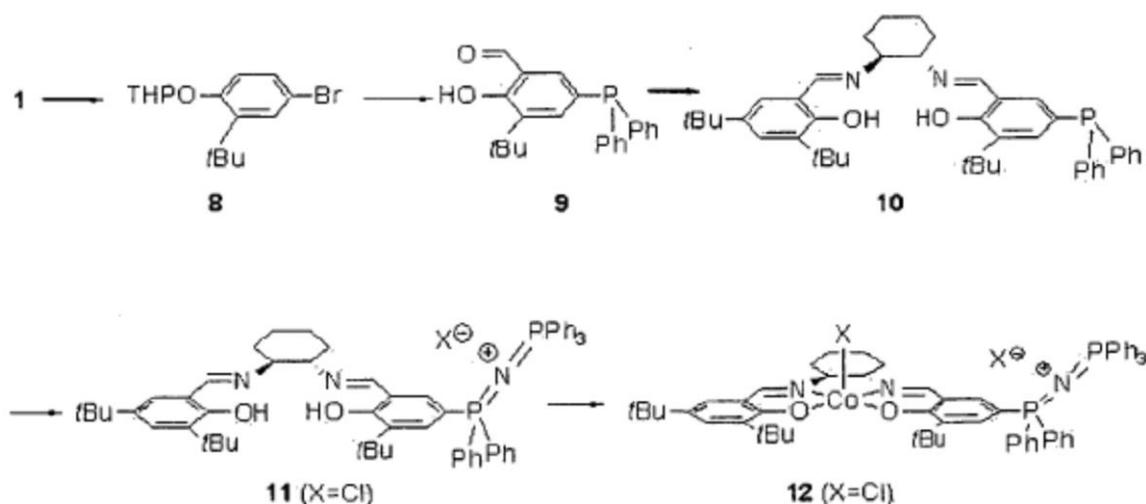
CHN), 3,30 (t, J = 8,4 Hz, 8H, NCH₂), 2,13-1,56 (m, 8H, ciclohexil-CH₂), 1,68-1,55 (m, 8H, NCH₂CH₂), 1,41 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,40 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,39-1,34 (m, 6H, NCH₂CH₂CH₂), 1,24 (s, 9H, terc-BuCH₃), 0,93 (t, J = 7,2 Hz, 9H, CH₃), 0,77-0,71 (m, 2H, SiCH₂), 0,27 (s, 3H, SiCH₃), 0,25 (s, 3H, SiCH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 165,45, 165,08, 161,48, 157,67, 139,73, 136,54, 136,08, 135,57, 133,36, 126,58, 125,83, 124,51, 118,49, 117,63, 72,43, 72,14, 61,64, 59,03, 34,99, 34,84, 34,08, 33,31, 31,45, 29,47, 29,40, 24,34, 24,22, 19,80, 17,24, 13,72, 12,67, -2,88, -2,98 ppm. HRMS (FAB): m/z calculado ([M-BF₄]⁺ C₄₉H₈₄N₃O₂Si) 774,6327, encontrado 774,6333.

(2) Síntesis del Compuesto 7

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 5 salvo que se usó el Compuesto 6 en lugar del Compuesto 4 para obtener el Compuesto 7. RMN de ¹H (DMSO-d₆): δ 8,69 (a, 2H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,88 (s, 2H, CH=N), 7,81 (a, 2H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,69 (s, 1H, m-H), 7,47 (s, 1H, m-H), 7,45 (s, 2H, m-H), 6,36 (a, 2H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3,65-3,59 (m, 2H, CHN), 3,26-3,14 (m, 6H, NCH₂), 3,12-3,04 (m, 2H, NCH₂), 2,08-1,96 (m, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,96-1,82 (m, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,76 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,74 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,65-1,52 (m, 8H, NCH₂CH₂), 1,31 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,32-1,26 (m, 6H, NCH₂CH₂CH₂), 0,92 (t, J = 7,2 Hz, 9H, CH₃), 0,72 (t, J = 8,0 Hz, 2H, SiCH₂), 0,30 (s, 6H, SiCH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (DMSO-d₆): δ 171,30, 164,92, 164,25, 164,03, 163,73, 161,46, 141,53, 141,38, 140,01, 135,63, 134,57, 128,84, 128,52, 127,28, 124,84, 120,54, 119,12, 118,15, 69,12, 69,05, 60,24, 59,69, 57,28, 35,58, 35,40, 33,33, 31,24, 30,22, 30,10, 29,35, 28,46, 24,07, 22,89, 19,04, 16,20, 13,88, 13,28, 11,81, -0,05, -2,80, -2,85 ppm. HRMS (FAB): m/z calculado ([M-((NO₂)₂C₆H₃O)]⁺ C₄₉H₈₂CoN₃O₂Si) 831,5503, encontrado 831,5508.

Ejemplo 3: Preparación del complejo de fórmula (6c)

Esquema de Reacción C



(1) Síntesis del Compuesto 8

El Compuesto 1 (15 g, 65,5 mmol), dihidropirano (6,33 g, 75,3 mmol) y p-toluenosulfonato de piridinio (0,200 g) se disolvieron en cloruro de metileno en una atmósfera de nitrógeno. La solución se agitó a temperatura ambiente durante 19 horas. El disolvente se eliminó y el residuo se recristalizó con hexano para obtener el Compuesto 8 como un sólido blanco (rendimiento: 72%).

(2) Síntesis del Compuesto 9

El Compuesto 8 (14,6 g, 46,7 mmol) se disolvió en tetrahidrofurano (300 ml) a -78°C en una atmósfera de nitrógeno y se añadió n-BuLi (14,23 g, 51,34 mmol, solución en hexano 2,5 M) usando una jeringuilla. La reacción se dejó continuar durante 2 horas mientras se agitaba y se añadió clorodifenilfosfina (10,3 g, 46,7 mmol) a la mezcla de reacción usando una jeringa. La solución resultante se calentó lentamente a temperatura ambiente mientras se agitaba durante 2 horas. La solución resultante se trató con acetato de etilo (100 ml) y agua (100 ml). La capa orgánica se separó, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtró. El disolvente se eliminó del filtrado y el residuo se recristalizó con hexano para obtener el Compuesto 9 como un sólido (rendimiento: 80%). RMN de ¹H (CDCl₃): δ 7,39 (s, 1H), 7,37 (s, 1H), 7,35 (s, 9H, Ph), 7,19 (d, ²J_{PH} = 8,0 Hz, 1H, m-H), 7,11 (dd, ²J_{PH} = 8,0 Hz, J_{HH} = 6,8 Hz, 1H), 5,53 (a, 1H, THP), 3,93 (td, J = 10,0 Hz, 2,4 Hz, 1H, THP), 3,72-3,65 (m, 1H, THP), 2,15-2,02 (m, 1H, THP), 2,92-1,90 (m, 2H, THP), 1,83-1,71 (m, 2H, THP), 1,71-1,62 (m, 1H, THP), 1,41 (s, 9H, terc-BuCH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 156,59, 138,02 (d, ³J_{CP} = 3,8 Hz, m-Ph), 137,92 (d, ³J_{CP} = 3,7 Hz, m-Ph), 137,71 (d, ¹J_{CP} = 9,1 Hz, PC), 133,29 (d, ²J_{CP} = 18,2 Hz, o-Ph), 133,28 (d,

$^2J_{CP} = 18,9$ Hz, o-Ph), 133,00, 132,79 (d, $^2J_{CP} = 12,1$ Hz, m-C), 128,19, 128,16 (d, $^2J_{CP} = 6,8$ Hz, m-C), 127,19 (d, $^3J_{CF} = 6,0$ Hz, o-C), 114,32 (d, $^3J_{CP} = 5,8$ Hz, o-C), 61,89, 35,04, 30,57, 29,96, 25,31, 19,01 ppm. RMN de ^{31}P ($CDCl_3$): δ 11,53 ppm. Calc. anal. ($C_{27}H_{31}O_2P$): C, 77,49; H, 7,47%, encontrado: C, 77,68; H, 7,60%.

5 El sólido (15,60 g, 37,28 mmol) resultante y piridinio p-tolueno sulfonato (9,36 g, 37,28 mmol) se disolvieron en una mezcla de tetrahidrofurano (60 ml) y etanol (40 ml) y la mezcla resultante se agitó a 80-90°C durante la noche. La solución de reacción se trató con carbonato de hidrógeno de sodio y acetato de etilo. La capa orgánica se separó, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtró. El disolvente se eliminó del filtrado y se purificó mediante cromatografía en columna para obtener 2-terc-butil-4-difenilfosfanilfenol. IR (KBr): 3307 (OH) cm^{-1} . RMN de 1H ($CDCl_3$): δ 7,41 (dd, $^2J_{PH} = 9,2$ Hz, $J_{HH} = 1,6$ Hz, 1H, m-H), 7,40-7,34 (m, 10H, Ph), 7,04 (ddd, $^2J_{PH} = 9,2$ Hz, $J_{HH} = 7,6$ Hz, 1,6 Hz, 1H, m-H), 6,69 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, o-H), 5,27 (s, 1H, OH), 1,42 (s, 9H, terc-BuCH₃) ppm. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 155,06, 137,76 (d, $^1J_{CP} = 9,8$ Hz, PC), 136,08 (d, $^1J_{CP} = 9,1$ Hz, PC), 133,55 (d, $^2J_{CP} = 28$ Hz, m-C), 133,21 (d, $^2J_{CP} = 18$ Hz, o-Ph), 132,68 (d, $^2J_{CP} = 28$ Hz, m-C), 128,28, 128,20 (d, $^3J_{CP} = 6,9$ Hz, m-Ph), 126,64 (d, $^3J_{CP} = 6,1$ Hz, o-C), 116,91 (d, $^3J_{CP} = 6,1$ Hz, o-C), 34,73, 29,53 ppm. RMN de ^{31}P ($CDCl_3$): δ 11,44 ppm. Calc. anal. ($C_{22}H_{23}OP$): C, 79,02; H, 6,93; O, 4,78; P, 9,26%, encontrado: C, 79,29; H, 7,05%.

15 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 2 salvo que se usó 2-terc-butil-4-difenilfosfanilfenol en lugar de 2-terc-butil-4-(3-cloropropil)dimetilsilifenol, para obtener el Compuesto 9. IR (KBr): 3390 (OH), 1649 (C=O) cm^{-1} . RMN de 1H ($CDCl_3$): δ 11,87 (s, 1H, OH), 9,70 (s, 1H, CHO), 7,51 (d, $^2J_{PH} = 8,4$ Hz, 1H, m-H), 7,40-7,20 (m, 11H, P-Ph), 1,34 (s, 9H, terc-BuCH₃) ppm. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 196,85, 161,64, 139,44 (d, $^2J_{CP} = 24,3$ Hz, m-C), 138,38 (d, $^3J_{CP} = 6,8$ Hz, o-C), 137,67 (d, $^2J_{CP} = 18,2$ Hz, m-C), 136,90 (d, $^1J_{CP} = 10,6$ Hz, CP), 133,20 (d, $^2J_{CP} = 19$ Hz, o-Ph), 128,66, 128,43 (d, $^3J_{CP} = 6,1$ Hz, m-Ph), 126,50 (d, $^1J_{PC} = 10,6$ Hz, C-P), 120,73 (d, $^3J_{CP} = 6,1$ Hz, o-C), 35,06, 29,16 ppm. RMN de ^{31}P ($CDCl_3$): δ 10,99 ppm. Calc. anal. ($C_{23}H_{23}O_2P$): C, 76,23; H, 6,40; O, 8,83; P, 8,55%, encontrado: C, 76,03; H, 6,08%.

(3) Síntesis del Compuesto 10

25 El Compuesto 10 se sintetizó a partir del Compuesto 9 usando el procedimiento conocido [T. V. Hansen, L. Skatteböl, Tetrahedron Lett. 2005, 46, 3829]. IR (KBr): 3407 (OH), 1627 (C=N) cm^{-1} . RMN de 1H (C_6D_6): δ 14,61 (s, 1H, OH), 13,96 (s, 1H, OH), 7,90 (s, 1H, CH=N), 7,64 (dd, $J_{HH} = 8,8$ Hz, $^2J_{PH} = 1,6$ Hz, 1H, m-H), 7,58 (s, 1H, CH=N), 7,51 (d, $J_{HH} = 2,4$ Hz, 1H), 7,46-7,35 (m, 4H, Ph), 7,14-7,04 (m, 7H, Ph), 6,97 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, m-H), 2,91-2,82 (m, 1H, NCH), 2,74-2,67 (m, 1H, NCH), 1,69-1,62 (a, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,62 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,54-1,50 (a, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,47 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,37-1,31 (a, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,29 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,16-1,08 (a, 2H, ciclohexil-CH₂) ppm. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 166,31, 165,78, 161,98, 158,59, 140,06, 138,91 (d, $^2J_{CP} = 19,7$ Hz), 138,79 (d, $^2J_{CP} = 19,7$ Hz), 137,98 (d, $^1J_{CP} = 8,3$ Hz), 136,79, 136,49, 136,20 (d, $^2J_{CP} = 24,3$ Hz), 135,80, 133,90 (d, $^1J_{CP} = 8,3$ Hz), 133,70 (d, $^3J_{PC} = 7,6$ Hz), 128,79 (d, $^3J_{CP} = 3,7$ Hz), 128,73 (d, $^3J_{CP} = 3,0$ Hz), 128,60 (d, $J_{CP} = 8,4$ Hz), 127,02, 126,44, 125,04 (d, $J_{CP} = 8,3$ Hz), 119,54 (d, $^3J_{CP} = 6,8$ Hz), 118,41, 72,22, 71,55, 35,52, 35,41, 34,38, 33,07, 32,97, 31,86, 29,94, 29,66, 24,56 ppm. RMN de ^{31}P ($CDCl_3$): δ 11,66 ppm. Anal. calc. ($C_{44}H_{55}N_2O_2P$): C, 78,30; H, 8,21; N, 4,15; O, 4,74; P, 4,59%, encontrado: C, 78,51; H, 8,32%.

(4) Síntesis del Compuesto 11

40 El Compuesto 11 se sintetizó a partir del Compuesto 10 usando el procedimiento. [J. Grebe, F. Schlecht, F. Weller, K. Harms, G. Geiseler, K. Dehnicke, Z. Angew. Chem. 1999, 625, 633] (rendimiento: 79%). IR (KBr): 3367 (OH), 1629 (C=N) cm^{-1} . RMN de 1H ($CDCl_3$): δ 15,16 (s, 1H, OH), 13,48 (s, 1H, OH), 8,39 (s, 1H, CH=N), 8,09 (s, 1H, CH=N), 7,67-7,61 (m, 2H), 7,60-7,52 (m, 4H), 7,52-7,38 (m, 19H), 7,34 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H), 7,31 (dd, $J = 13,2$ Hz, $J = 2,0$ Hz, 1H), 7,06 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H), 6,81 (dd, $J = 13,2$ Hz, $J = 1,6$ Hz, 1H), 3,42-3,38 (m, 2H, CHN), 2,02-1,88 (m, 6H, ciclohexil-CH₂), 1,73 (a, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,37 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,27 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,18 (s, 9H, terc-BuCH₃) ppm. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 167,32, 165,95, 164,16, 157,98, 140,40, 140,19 (d, $J_{CP} = 12,1$ Hz), 136,71, 135,56 (d, $J_{CP} = 13,6$ Hz), 133,90, 132,11 (d, $J_{CP} = 10,6$ Hz), 131,97 (d, $J_{CP} = 3,0$ Hz), 131,76 (d, $J_{CP} = 12,1$ Hz), 129,65 (d, $J_{CP} = 12,8$ Hz), 128,19 (d, $J_{CP} = 9,1$ Hz), 127,80, 127,06, 126,74, 126,20, 118,36 (d, $J_{CP} = 15,1$ Hz), 117,92, 113,31, 112,19, 72,78, 71,44, 35,45, 35,34, 34,48, 33,65, 33,59, 31,80, 29,76, 29,18, 24,58, 24,51 ppm. RMN de ^{31}P ($CDCl_3$): 38,81 (d, $J_{PP} = 55,0$ Hz), 33,80 (d, $J_{PP} = 55,0$ Hz) ppm. HRMS (FAB): m/z calculado ($[M-Cl]^+ C_{62}H_{70}N_3O_2P_2$) 950,4938, encontrado 950,4943.

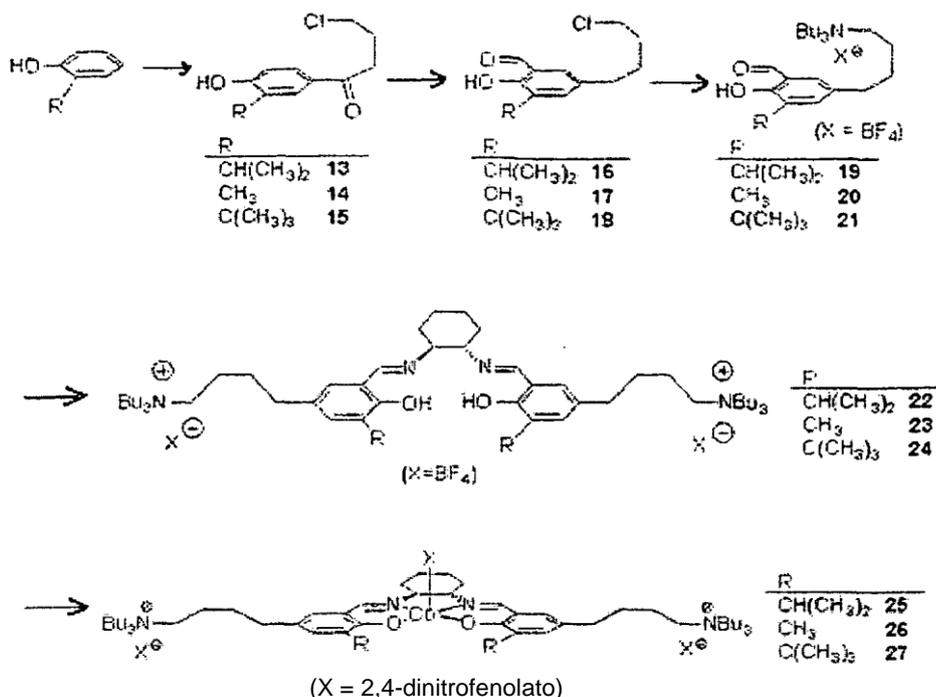
(5) Síntesis del Compuesto 12

50 Se añadieron Compuesto 11 (0,046 g, 0,047 mmol) y $AgBF_4$ (0,011 g, 0,56 mmol) en etanol y se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La solución resultante se filtró a través de celite y el disolvente se eliminó del filtrado. Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 5 para obtener el Compuesto 12. RMN de 1H ($DMSO-d_6$): δ 8,80 (a, 2H, $(NO_2)_2C_6H_3O$), 7,91-7,40 (m, 32H), 6,80 (s, 1H), 6,51 (a, 2H, $(NO_2)_2C_6H_3O$), 3,06 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H, CHN), 2,93 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H, CHN), 1,98-1,80 (m, 6H, ciclohexil-CH₂), 1,73 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,41-1,48 (m, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,49 (s, 9H, terc-BuCH₃), 1,29 (s, 9H, terc-BuCH₃) ppm. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ 172,39, 169,37, 165,70, 165,50, 162,12, 144,24 (d, $J_{CP} = 11,4$ Hz), 142,35, 141,00, 137,05, 135,22 (d, $J_{CP} = 2,2$ Hz), 134,16, 133,88, 133,28 (d, $J_{CP} = 11,3$ Hz),

132,58 (d, $J_{CP} = 11,4$ Hz), 132,49, 132,36, 130,38 (d, $J_{CP} = 12,9$ Hz), 130,05 (d, $J_{CP} = 12,9$ Hz), 129,29, 128,39, 127,37, 126,03, 124,34, 123,32, 120,93 (d, $J_{CP} = 15,1$ Hz), 118,88, 109,57, 108,44, 70,58, 70,26, 36,63, 36,60, 34,43, 32,20, 31,22, 30,57, 30,33, 29,50, 24,99, 21,95 ppm. RMN de ^{31}P (DMSO- d_6): δ 42,2, 41,89 ppm. HRMS (FAB): m/z calculado $[(M-(NO_2)_2C_6H_3O)]^+C_{62}H_{68}CoN_3O_2P_2$ 1007,4113, encontrado 1007,4119.

5 **Ejemplo 4: Preparación del complejo de fórmula (6d) (para referencia y/o comparación solamente)**

Esquema de Reacción D



(1) Síntesis del Compuesto 13

Se disolvieron AlCl₃ (1,47 g, 11,01 mmol) y cloruro de 4-clorobutirilo (1,04 g, 7,34 mmol) en cloruro de metileno en una atmósfera de cloruro de nitrógeno. Se añadió lentamente 2-isopropilfenol (1,00 g, 7,34 mmol) a 20°C durante 30 minutos, se agitó durante 3 horas y se añadió HCl 2 N. La solución resultante se trató con cloruro de metileno y agua. La capa orgánica se separó, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtró. El disolvente se eliminó del filtrado, el residuo se disolvió en metanol (10 ml) y se añadió hidrogenocarbonato de sodio. El disolvente se eliminó usando un evaporador rotatorio al vacío y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna para obtener el Compuesto 13 (rendimiento: 63%). RMN de 1H (CDCl₃): δ 7,91 (d, J = 2,0 Hz, 1H, m-H), 7,50 (dd, J = 8,4, 2,0 Hz, 1H, m-H), 6,86 (d, J = 8,4 Hz, 1H, o-H), 6,12 (s, 1H, OH), 3,69 (t, J = 6,4 Hz, 2H, -CH₂Cl), 3,29 (septeto, J = 6,8 Hz, 1H, iPr-CH), 3,18 (t, J = 6,8 Hz, 2H, -CH₂), 2,25 (quinteto, J = 6,4 Hz, 2H, -CH₂-), 1,30 (d, J = 8,4 Hz, 6H, iPr-CH₃) ppm. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (CDCl₃): δ 198,77, 158,00, 134,87, 129,50, 127,87, 127,17, 115,06, 44,81, 35,06, 27,29, 27,14, 22,44 ppm.

(2) Síntesis del Compuesto 14

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 13 salvo que se usó 2-metilfenol en lugar de isopropilfenol para obtener el Compuesto 14. RMN de 1H (CDCl₃): δ 7,82 (d, J = 2,0 Hz, 1H, m-H), 7,77 (dd, J = 8,0, 2,0 Hz, 1H, m-H), 6,90 (s, 1H, OH), 6,88 (d, J = 8,0 Hz, 1H, o-H), 3,68 (t, J = 6,4 Hz, 2H, -CH₂Cl), 3,17 (t, J = 6,4 Hz, 2H, CH₂), 2,32 (s, 3H, CH₃), 2,24 (quinteto, J = 6,4 Hz, 2H, -CH₂-) ppm. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (CDCl₃): δ 198,81, 159,04, 131,56, 129,13, 128,17, 124,37, 114,71, 44,79, 35,10, 27,17, 16,00 ppm.

(3) Síntesis del Compuesto 15

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 13 salvo que se usó 2-terc-butilfenol en lugar de isopropilfenol para obtener el Compuesto 15. RMN de 1H (CDCl₃): δ 7,99 (d, J = 2,0 Hz, 1H, m-H), 7,76 (dd, J = 8,4, 2,0 Hz, 1H, m-H), 6,81 (d, J = 8,4 Hz, 1H, o-H), 6,70 (s, 1H, OH), 3,69 (t, J = 6,4 Hz, 2H, -CH₂Cl), 3,17 (t, J = 7,2 Hz, 2H, -CH₂), 2,25 (quinteto, J = 6,0 Hz, 2H, -CH₂-), 1,45 (s, 9H, C (CH₃)₃), ppm. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (CDCl₃): δ 198,83, 159,54, 136,28, 128,93, 128,16, 127,78, 116,27, 44,97, 34,97, 34,83, 29,38, 27,26 ppm.

(4) Síntesis del Compuesto 16

El Compuesto 13 (1,80 g, 7,47 mmol) se disolvió en etanol (7 ml) y se añadió Pd al 10% sobre carbón activado (64 mg). La solución resultante se hidrogenó durante la noche a temperatura ambiente a presión ambiente. La mezcla resultante se filtró a través de celite y el disolvente se eliminó del filtrado usando un evaporador rotatorio al vacío para obtener un color marrón brillante (rendimiento: 100%). RMN de ^1H (CDCl_3): δ 7,00 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, m-H), 6,88 (dd, $J = 8,0, 2,0$ Hz, 1H, m-H), 6,68 (d, $J = 8$ Hz, 1H, o-H), 4,73 (s, 1H, OH), 3,58 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2Cl), 3,22 (septeto, $J = 6,8$ Hz, 1H, iPr-CH), 2,60 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2), 1,88-1,72 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,30 (d, $J = 6,8$ Hz, 6H, iPr- CH_3) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 150,67, 134,15, 133,91, 126,16, 126,08, 115,03, 45,01, 34,56, 32,21, 28,94, 27,08, 22,70 ppm.

El sólido de color marrón brillante se formuló usando el mismo procedimiento empleado para sintetizar el Compuesto 2 para obtener el Compuesto 16 (rendimiento: 64%). RMN de ^1H (CDCl_3): δ 11,22 (s, 1H, OH), 9,85 (s, 1H, CHO), 7,28 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, m-H), 7,19 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, m-H), 3,59 (t, $J = 6,0$ Hz, 2H, CH_2Cl), 3,37 (septeto, $J = 6,8$ Hz, 1H, iPr-CH), 2,65 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2), 1,88-1,77 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,27 (d, $J = 6,8$ Hz, 6H, iPr- CH_3) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 196,52, 157,32, 136,88, 133,88, 132,67, 130,09, 119,78, 44,87, 34,26, 32,07, 28,66, 26,38, 22,39 ppm.

(5) Síntesis del Compuesto 17

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 16 salvo que se usó el Compuesto 14 en lugar del compuesto 13 para obtener el Compuesto 17. RMN de ^1H (CDCl_3): δ 6,96 (s, 1H, m-H), 6,90 (dd, $J = 8,0, 2,0$ Hz, 1H, m-H), 6,71 (d, $J = 8$ Hz, 1H, o-H), 4,82 (s, 1H, OH), 3,58 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 2,58 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 2,27 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,87-1,72 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 151,61, 133,84, 130,79, 126,62, 123,41, 114,62, 45,08, 34,23, 32,11, 28,93, 15,91 ppm.

(6) Síntesis del Compuesto 18

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 16 salvo que se usó el Compuesto 15 en lugar del Compuesto 13 para obtener el Compuesto 18. RMN de ^1H (CDCl_3): δ 7,08 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, m-H), 6,90 (dd, $J = 8,0, 2,4$ Hz, 1H, m-H), 6,62 (d, $J = 8$ Hz, 1H, o-H), 5,00 (s, 1H, OH), 3,59 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 2,60 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 1,90-1,72 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,45 (s, 9H, C (CH_3) $_3$) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 152,17, 135,72, 133,40, 126,92, 126,29, 115,25, 45,06, 34,65, 34,55, 32,27, 29,68, 28,99 ppm.

(7) Síntesis del Compuesto 19

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 3 salvo que se usó el Compuesto 16 en lugar del Compuesto 2 y la reacción se dejó continuar durante 2 días para obtener el Compuesto 19 (rendimiento: 98%). RMN de ^1H (CDCl_3): δ 11,24 (s, 1H, OH), 9,86 (s, 1H, CHO), 7,32 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, m-H), 7,27 (s, $J = 2,4$ Hz, 1H, m-H), 3,32 (septeto, $J = 6,8$ Hz, 1H, iPr-CH), 3,26-3,06 (m, 8H, $-\text{NCH}_2$), 2,67 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2), 1,76-1,66 (m, 6H, CH_2), 1,62-1,52 (m, 6H, CH_2), 1,44-1,32 (m, 6H, CH_2), 1,23 (d, $J = 6,8$ Hz, 6H, iPr- CH_3), 0,95 (t, $J = 7,6$ Hz, 9H, CH_3) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 197,18, 157,30, 136,76, 133,81, 131,86, 130,75, 119,82, 58,37, 33,82, 27,68, 26,38, 25,59, 23,75, 22,33, 21,00, 19,90, 19,60, 13,59 ppm.

(8) Síntesis del Compuesto 20

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 19 salvo que se usó el Compuesto 17 en lugar del Compuesto 16 para obtener el Compuesto 20. RMN de ^1H (CDCl_3): δ 11,13 (s, 1H, OH), 9,85 (s, 1H, CHO), 7,31 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, m-H), 7,24 (s, $J = 2,4$ Hz, 1H, m-H), 3,24-3,09 (m, 8H, $-\text{NCH}_2$), 2,66 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2), 2,24 (s, 3H, CH_3), 1,74-1,68 (m, 6H, CH_2), 1,61-1,53 (m, 6H, CH_2), 1,44-1,32 (m, 6H, CH_2), 0,96 (t, $J = 7,6$ Hz, 9H, CH_3) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 196,99, 158,05, 138,10, 131,69, 130,84, 126,52, 119,67, 58,40, 33,48, 27,62, 23,77, 20,83, 19,89, 19,62, 15,07, 13,60 ppm.

(9) Síntesis del Compuesto 21

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 19 salvo que se usó el Compuesto 18 en lugar del Compuesto 16 para obtener el Compuesto 21. RMN de ^1H (CDCl_3): δ 11,67 (s, 1H, OH), 9,86 (s, 1H, CHO), 7,34 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, m-H), 7,32 (s, $J = 2,4$ Hz, 1H, m-H), 3,23-3,08 (m, 8H, $-\text{NCH}_2$), 2,69 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2), 1,76-1,68 (m, 6H, CH_2), 1,63-1,55 (m, 6H, CH_2), 1,41 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,44-1,35 (m, 6H, CH_2), 0,98 (t, $J = 7,6$ Hz, 9H, CH_3) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 197,42, 159,29, 137,96, 134,33, 131,30, 120,31, 58,43, 34,84, 33,95, 29,29, 27,71, 23,80, 21,09, 19,91, 19,64, 13,62 ppm.

(10) Síntesis del Compuesto 22

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 4 salvo que se usó el Compuesto 19 en lugar del Compuesto 3 para obtener el Compuesto 22. RMN de ^1H (CDCl_3): δ 8,24 (s, 1H, CHO), 7,02 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, m-H), 6,80 (s, $J = 1,6$ Hz, 1H, m-H), 3,32 (septeto, $J = 6,8$ Hz, 1H, iPr-CH), 3,06-3,20 (m, 8H, NCH_2), 2,55 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, CH_2), 2,02-1,92 (m, 2H, ciclohexilo CH_2), 1,90-1,84 (m, 2H, ciclohexil- CH_2), 1,66-1,56 (m, 6H, butil- CH_2), 1,55-1,44 (m, 6H, butil- CH_2), 1,39-1,27 (m, 4H, CH_2), 1,23 (d, $J = 5,2$ Hz, 3H, iPr- CH_3), 1,21 (d, $J = 5,2$ Hz, 3H, iPr- CH_3), 0,90 (t, $J = 7,6$ Hz, 9H, butil-

CH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 164,91, 156,53, 135,77, 130,28, 128,81, 128,39, 117,67, 72,18, 58,31, 33,99, 32,96, 27,85, 26,51, 24,15, 23,68, 22,65, 22,52, 20,99, 19,55, 13,61, 13,55 ppm.

(11) Síntesis del Compuesto 23

5 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 22 salvo que se usó el Compuesto 20 en lugar del Compuesto 19 para obtener el Compuesto 23. RMN de ¹H (CDCl₃): δ 8,20 (s, 1H, CHO), 6,96 (d, J = 1,6 Hz, 1H, m-H), 6,79 (s, J = 1,6 Hz, 1H, m-H), 3,31-3,28 (m, 1H, ciclohexil-CH), 3,10-3,06 (m, 8H, NCH₂), 2,52 (t, J = 6,8 Hz, 2H, CH₂), 2,18 (s, 3H, CH₃), 1,93-1,90 (m, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,87-1,84 (m, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,73-1,50 (m, 16H, -CH₂), 1,35-1,26 (m, 8H, -CH₂), 0,88 (t, J = 7,6 Hz, 9H, butil-CH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 164,52, 157,38, 133,26, 130,15, 128,51, 125,36, 117,52, 72,38, 58,30, 33,58, 33,10, 27,80, 24,15, 23,67, 20,75, 19,89, 19,54, 15,55, 13,55 ppm.

10 (12) Síntesis del Compuesto 24

15 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 22 salvo que se usó el Compuesto 21 en lugar del Compuesto 19 para obtener el Compuesto 24. RMN de ¹H (CDCl₃): δ 8,23 (s, 1H, CHO), 7,04 (d, J = 1,6 Hz, 1H, m-H), 6,79 (s, J = 1,6 Hz, 1H, m-H), 3,33-3,31 (m, 1H, ciclohexil-CH), 3,14-3,07 (m, 8H, NCH₂), 2,53 (t, J = 6,8 Hz, 2H, CH₂), 2,00-1,97 (m, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,89-1,86 (m, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,70-1,49 (m, 16H, CH₂), 1,40 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,38-1,29 (m, 8H, -CH₂), 0,90 (t, J = 7,6 Hz, 9H, butil-CH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 165,25, 158,32, 136,76, 129,56, 129,22, 128,97, 118,19, 71,97, 58,27, 34,72, 34,06, 32,94, 29,46, 27,81, 24,22, 23,66, 21,00, 19,88, 19,53, 13,52 ppm.

(13) Síntesis del Compuesto 25

20 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 5 salvo que se usó el Compuesto 22 en lugar del Compuesto 4 para obtener el Compuesto 25. RMN de ¹H (dmsó-d₆): δ 8,58 (d, J = 0,8 Hz, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,90 (s, 2H, CH-N), 7,75 (dd, J = 9,6, 3,2 Hz, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,68 (s, 2H, m-H), 7,45 (s, 2H, m-H), 6,30 (d, J = 9,6, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3,63-3,57 (a, 2H, ciclohexil-CH), 3,23-3,12 (m, 12H, NCH₂), 3,12-3,02 (m, 4H, NCH₂), 2,08-1,96 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,96-1,82 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,74 (s, 18H, CH₃), 1,70-1,52 (m, 12H, butil-CH₂), 1,36-1,25 (m, 12H, butil-CH₂), 0,92 (t, J = 7,6 Hz, 18H, CH₃), 0,71 (t, J = 8,0, 4H, SiCH₂), 0,30 (s, 3H, SiCH₃), 0,29 (s, 3H, SiCH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (dmsó-d₆): δ 168,42, 164,14, 161,48, 141,76, 136,85, 131,84, 131,67, 131,47, 131,12, 129,94, 128,38, 127,88, 125,81, 125,05, 118,74, 70,12, 58,38, 55,68, 34,22, 30,18, 28,78, 25,12, 24,32, 23,93, 23,48, 21,67, 20,08, 14,34 ppm.

(14) Síntesis del Compuesto 26

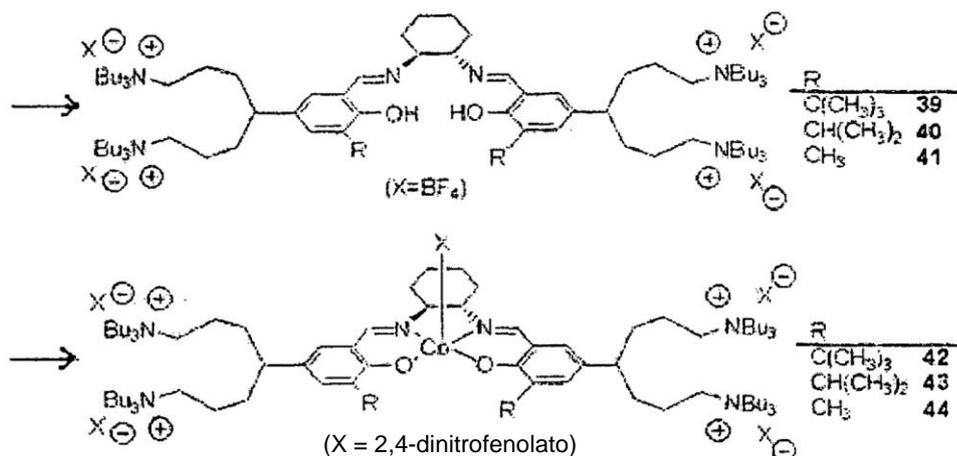
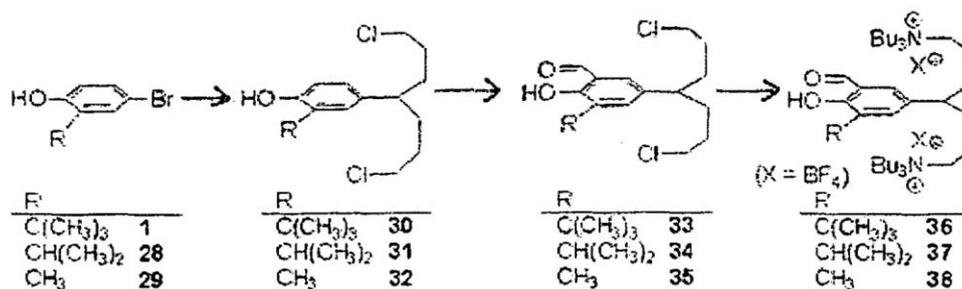
30 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 25 salvo que se usó el Compuesto 23 en lugar del Compuesto 22 para obtener el Compuesto 26. RMN de ¹H (dmsó-d₆): δ 8,61 (a, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,88 (a, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O y CH=N), 7,25 (s, 2H, m-H), 7,17 (s, 2H, m-H), 6,49 (d, J = 9,6, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 4,02 (a, 2H, iPr-), 3,59 (a, 2H, ciclohexil-CH), 3,36-3,10 (a, 16H, -NCH₂), 2,59 (a, 4H, CH₂), 2,08-1,96 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,92-1,78 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,70-1,50 (m, 16H, CH₂), 1,48-1,38 (a, 12H, iPr-CH₃), 1,34-1,22 (m, 16H, CH₂), 0,92 (t, J = 6,8 Hz, 18H, CH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (dmsó-d₆): δ 168,42, 164,14, 161,48, 141,76, 136,85, 131,84, 131,67, 131,47, 131,12, 129,94, 128,38, 127,88, 125,81, 125,05, 118,74, 70,12, 58,38, 55,68, 34,22, 30,18, 28,78, 25,12, 24,32, 23,93, 23,48, 21,67, 20,08, 14,34 ppm.

35 (15) Síntesis del Compuesto 27

40 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 25 salvo que se usó el Compuesto 24 en lugar del Compuesto 22 para obtener el Compuesto 27. RMN de ¹H (dmsó-d₆): δ 8,75 (a, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,94 (a, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,74 (s, 2H, CH=N), 7,28 (s, 2H, m-H), 7,21 (s, 2H, m-H), 6,45 (d, J = 9,6, 3H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3,58 (a, 2H, ciclohexil-CH), 3,28-3,14 (a, 16H, -NCH₂), 3,03-3,00 (m, 4H, CH₂), 2,60 (a, 4H, CH₂), 2,06-1,94 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,90-1,82 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,71 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 1,66-1,50 (m, 28H, CH₂), 1,36-1,26 (m, 16H, CH₂), 0,91 (t, J = 6,8 Hz, 18H, CH₃) ppm.

Ejemplo 5: Preparación del complejo de fórmula (6e) (para referencia y/o comparación solamente)

Esquema de Reacción E



(1) Síntesis del Compuesto 30

Se disolvió 4-bromo-2-terc-butilfenol (1,00 g, 4,37 mmol) en THF (50 ml) en una atmósfera de nitrógeno, se añadió terc-BuLi (1,7 M en pentano 5,86 g, 15,28 mmol) a -78°C usando una jeringa. La reacción se dejó continuar mientras se agitaba a -78°C durante 2 horas. Se añadieron 1,7-dicloro-heptano-4-ona (0,96 g, 5,24 mmol) y LiCl (0,22 g, 5,24 mmol) a la mezcla de reacción mientras se agitaba -78°C durante 2 horas. Tras agitar la solución durante 2 horas a -78°C, se añadió una solución de NH₄Cl acuosa saturada (15 ml) para interrumpir la reacción. El producto se extrajo usando éter dietílico (3 x 15 ml). Una vez secada la fase orgánica combinada sobre MgSO₄ anhidro, el disolvente se eliminó con evaporador rotatorio para dar un residuo aceitoso. El producto secundario de la reacción se extrajo con 2-terc-butilfenol, generado por la protonación del compuesto litiado. No fue sencillo eliminar el producto secundario del producto hidrogenado mediante cromatografía en columna. Por lo tanto, el producto secundario se eliminó mediante el procedimiento siguiente: el residuo oleoso se transfirió a un embudo de separación y después se añadieron éter dietílico (10 ml) y solución acuosa de KOH (22% en peso, 5 ml). La mezcla se agitó vigorosamente para obtener tres fases. La capa superior era una fase de éter dietílico. La capa intermedia era un fenolato de potasio de los productos deseados. La capa inferior era una fase acuosa que contenía 2-terc-butilfenolato de potasio. Después de desechar la capa inferior, se añadió una solución saturada de NH₄Cl acuoso (5 ml). Debido a la adición, el anión fenolato de los productos deseados se protonó para ser soluble en la fase de éter dietílico. La fase de éter se recogió y se secó sobre MgSO₄ anhidro. El disolvente se eliminó con un evaporador rotatorio para obtener un residuo oleoso que se purificó mediante cromatografía en columna. El alcohol bencílico terciario se obtuvo mediante elución de hexano y acetato de etilo (v/v, 2:1) para obtener el Compuesto 30 (rendimiento: 83%). RMN de ¹H (CDCl₃): δ 7,02 (d, J = 2,0 Hz, 1H, m-H), 6,84 (dd, J 8,0, 2,0 Hz, 1H, m-H), 6,62 (d, J = 8,0 Hz, 1H, o-H), 4,93 (s, 1H, OH), 3,49 (t, J = 5,6 Hz, 4H, -CH₂Cl), 2,49 (quinteto, J 4,8 Hz, 1H, -CH-), 1,88-1,75 (m, 4H, CH₂), 1,72-1,61 (m, 4H, CH₂), 1,45 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 152,36, 135,86, 135,82, 126,02, 125,21, 115,38, 45,26, 44,34, 34,56, 34,14, 30,66, 29,71 ppm.

(2) Síntesis del Compuesto 31

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 30 salvo que se usó 4-bromo-2 isobutilfenol en lugar de 4-bromo-2-terc-butilfenol para obtener el Compuesto 31. RMN de ¹H (CDCl₃): δ 6,94 (d, J = 2,0 Hz, 1H, m-H), 6,83 (dd, J = 8,0, 2,0 Hz, 1H, m-H), 6,69 (d, J = 8,0 Hz, 1H, o-H), 4,73 (s, 1H, OH), 3,48 (t, J = 5,6 Hz, 4H, -CH₂Cl), 3,21 (septeto, J

= 6,8 Hz, 1H, iPr-CH), 2,48 (quinteto, J = 4,8 Hz, 1H, -CH-), 1,82-1,60 (m, 8H, CH₂), 1,28 (d, J = 6,8 Hz, 6H, iPr-CH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 150,86, 136,39, 134,21, 125,30, 125,12, 115,16, 45,27, 44,34, 34,17, 30,66, 27,17, 22,71 ppm.

(3) Síntesis del Compuesto 32

- 5 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 30 salvo que se usó 4-bromo-2 metilfenol en lugar de 4-bromo-2-terc-butilfenol para obtener el Compuesto 32. Durante el procedimiento de acumulación, se observó también la presencia de alcohol terc-bencílico junto con su alqueno correspondiente eliminado con H₂O. El producto alqueno eliminado con H₂O se obtuvo de la columna eluyendo con hexano y acetato de etilo (v/v, 10:1) y el alcohol terc-bencílico se obtuvo eluyendo la columna con hexano y acetato de etilo (v/v, 2:1). Ambos compuestos se combinaron para el procedimiento de reducción. RMN de ¹H (CDCl₃): δ 6,88 (d, J = 2,0 Hz, 1H, m-H), 6,82 (dd, J = 8,0, 2,0 Hz, 1H, m-H), 6,72 (d, J = 8,0 Hz, 1H, o-H), 4,70 (s, 1H, OH), 3,49 (t, J = 5,6 Hz, 4H, -CH₂Cl), 2,46 (quinteto, J = 4,8 Hz, 1H, -CH-), 2,28 (s, 3H, -CH₃), 1,82-1,60 (m, 8H, -CH₂) ppm.

(4) Síntesis del Compuesto 33

- 15 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 2 salvo que se usó Compuesto 30 en lugar del Compuesto 1 para obtener el Compuesto 33 (rendimiento: 84%). RMN de ¹H (CDCl₃): δ 11,67 (s, 1H, OH), 9,85 (s, 1H, CHO), 7,30 (d, J = 2,4 Hz, 1H, m-H), 7,16 (d, J = 2,4 Hz, 1H, m-H), 3,49 (t, J = 5,6 Hz, 4H, -CH₂Cl), 2,56 (quinteto, J = 5,2 Hz, 1H, -CH-), 1,88-1,81 (m, 2H, CH₂), 1,76-1,59 (m, 6H, -CH₂-), 1,44 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 196,74, 159,50, 138,29, 134,59, 133,17, 129,91, 120,25, 45,02, 44,19, 34,91, 33,85, 30,51, 29,28 ppm.

(5) Síntesis del Compuesto 34

- 20 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 33 salvo que se usó el Compuesto 31 en lugar del Compuesto 30 para obtener el Compuesto 34. RMN de ¹H (CDCl₃): δ 11,27 (s, 1H, OH), 9,86 (s, 1H, CHO), 7,28 (d, J = 2,4 Hz, 1H, m-H), 7,12 (d, J = 2,4 Hz, 1H, m-H), 3,47 (t, J = 5,6 Hz, 4H, -CH₂Cl), 3,33 (septeto, J = 6,8 Hz, 1H, iPr-CH), 2,58 (quinteto, J = 5,2 Hz, 1H, -CH-), 1,86-1,78 (m, 2H, CH₂), 1,76-1,56 (m, 6H, -CH₂-), 1,26 (d, J = 6,8 Hz, 6H, -iPr-CH₃) ppm.

(6) Síntesis del Compuesto 35

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 33 salvo que se usó el Compuesto 32 en lugar del Compuesto 30 para obtener el Compuesto 35. RMN de ¹H(CDCl₃): δ 11,18 (s, 1H, OH), 9,82 (s, 1H, CHO), 7,22 (d, J = 2,4 Hz, 1H, m-H), 7,14 (d, J = 2,4 Hz, 1H, m-H), 3,49 (t, J = 5,6 Hz, 4H, -CH₂Cl), 2,54 (quinteto, J = 5,2 Hz, 1H, -CH-), 2,30 (s, 3H, CH₃), 1,88-1,81 (m, 2H, -CH₂), 1,76-1,59 (m, 6H, -CH₂-) ppm.

(7) Síntesis del Compuesto 36

- 35 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 3 salvo que se usó el Compuesto 33 en lugar del Compuesto 2 y el producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna (cloruro de metileno y etanol = 1:20) para obtener el Compuesto 36 (rendimiento: 35%). RMN de ¹H (CDCl₃): δ 11,76 (s, 1H, OH), 9,92 (s, 1H, CHO), 7,53 (s, 1H, m-H), 7,35 (s, 1H, m-H), 3,36-3,22 (m, 16H, -NCH₂), 2,82 (a, 1H, -CH-), 1,78-1,70 (m, 4H, CH₂), 1,66-1,46 (m, 16H, CH₂), 1,42 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1,38-1,32 (m, 12H, butil-CH₂), 0,93 (t, J = 7,6 Hz, 18H, CH₃) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ 197,76, 159,67, 138,70, 133,50, 132,63, 131,10, 120,40, 58,55, 41,45, 34,99, 32,28, 29,31, 23,72, 19,59, 19,00, 13,54 ppm.

(8) Síntesis del Compuesto 37

- 40 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 36 salvo que se usó Compuesto 34 en lugar del Compuesto 33 para obtener el Compuesto 37. RMN de ¹H (CDCl₃): δ 11,27 (s, 1H, OH), 9,86 (s, 1H, CHO), 7,28 (d, J = 2,4 Hz, 1H, m-H), 7,12 (d, J = 2,4 Hz, 1H, m-H), 3,47 (t, J = 5,6 Hz, 4H, -CH₂Cl), 3,33 (septeto, J = 6,8 Hz, 1H, iPr-CH), 2,58 (quinteto, J = 5,2 Hz, 1H, -CH-), 1,86-1,78 (m, 2H, CH₂), 1,76-1,56 (m, 6H, -CH₂-), 1,26 (d, J = 6,8 Hz, 6H, -iPr-CH₃) ppm.

(9) Síntesis del Compuesto 38

- 45 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 36 salvo que se usó el Compuesto 35 en lugar del Compuesto 33 para obtener el Compuesto 38. RMN de ¹H (CDCl₃): δ 11,19 (s, 1H, OH), 9,89 (s, 1H, CHO), 7,48 (s, 1H, m-H), 7,29 (s, 1H, m-H), 3,32-3,26 (m, 4H, -NCH₂), 3,10-3,06 (m, 12H, -NCH₂), 2,77 (septeto, J = 6,8 Hz, 1H, -CH-), 2,24 (s, 3H, -CH₃), 1,76-1,64 (m, 8H, -CH₂), 1,58-1,44 (m, 16H, -CH₂), 1,34-1,29 (m, 8H, -CH₂), 0,90 (t, J = 7,6 Hz, 18H, CH₃) ppm.

(10) Síntesis del Compuesto 39

- 50 Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 4 salvo que se usó el Compuesto 36 en lugar del Compuesto 3 y el producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna (etanol:cloruro de metileno = 1:20) para obtener el Compuesto 39 (rendimiento: 85%). RMN de ¹H (CDCl₃): δ 8,37 (s, 1H, CHO), 7,00 (s, 2H, m-H), 3,44-3,38 (m, 1H,

ciclohexil-CH), 3,32-2,98 (m, 16H, -NCH₂), 2,63 (a, 1H, -CH-), 1,94-1,82 (m, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,78-1,70 (m, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,68-1,58 (m, 4H, -CH₂-), 1,66-1,42 (m, 16H, -CH₂), 1,38 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1,34-1,21 (m, 12H, butil-CH₂), 0,91 (t, J = 7,2 Hz, 9H, butil CH₃), 0,80 (t, J = 7,2 Hz, 9H, butil-CH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 164,79, 159,11, 137,71, 131,14, 128,78, 127,38, 118,48, 71,96, 58,14, 57,93, 41,25, 34,89, 33,48, 33,20, 32,54, 29,39, 24,22, 23,59, 23,48, 19,53, 19,38, 18,94, 13,51, 13,33 ppm.

(11) Síntesis del Compuesto 40

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 39 salvo que se usó el Compuesto 37 en lugar del Compuesto 36 para obtener el Compuesto 40. RMN de ¹H (CDCl₃): δ 8,41 (s, 1H, CHO), 7,04 (s, 2H, m-H), 3,49-3,40 (m, 1H, ciclohexil-CH), 3,31 (septeto, J = 6,8 Hz, 1H, iPr-CH), 3,18-2,98 (m, 16H, -NCH₂), 2,68 (a, 1H, -CH-), 1,92-1,82 (m, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,78-1,70 (m, 2H, ciclohexil-CH₂), 1,68-1,58 (m, 16H, -CH₂-), 1,66-1,42 (m, 16H, -CH₂), 1,40-1,32 (m, 6H, butil-CH₂), 1,30-1,18 (m, 12H, -CH₂ y iPr-CH₃), 0,94 (t, J = 7,2 Hz, 9H, butil-CH₃), 0,84 (t, J = 7,2 Hz, 9H, butil-CH₃) ppm.

(12) Síntesis del Compuesto 41

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 39 salvo que se usó el Compuesto 38 en lugar del Compuesto 36 para obtener el Compuesto 41. RMN de ¹H (CDCl₃): δ 8,37 (s, 1H, CHO), 7,02 (s, 2H, m-H), 3,43-3,41 (m, 1H, ciclohexil-CH), 3,36-3,28 (m, 4H, -NCH₂), 3,18-3,05 (m, 12H, -NCH₂), 2,68 (a, 1H, -CH-), 2,23 (s, 3H, -CH₃), 1,94-1,82 (m, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,78-1,60 (m, 8H, -CH₂), 1,58-1,40 (m, 16H, -CH₂), 1,38-1,25 (m, 8H, -CH₂), 0,92 (t, J = 7,2 Hz, 9H, butil-CH₃), 0,86 (t, J = 7,2 Hz, 9H, butil-CH₃) ppm.

(13) Síntesis del Compuesto 42

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 5 salvo que se usó el Compuesto 39 en lugar del Compuesto 4 para obtener el Compuesto 42. RMN de ¹H (dmsó-d₆): δ 8,67 (a, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,82 (a, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,72 (s, 2H, CH=N), 7,34 (s, 2H, m-H), 7,19 (s, 2H, m-H), 6,36 (a, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3,57-3,50 (a, 2H, ciclohexil-CH), 3,28-2,84 (m, 32H, -NCH₂), 2,60-2,52 (a, 2H, CH), 1,06-1,96 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,90-1,78 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,70 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 1,62-1,38 (a, 48H, butil-CH₂), 1,32-1,50 (m, 16H, -CH₂), 0,85 (t, J = 7,2 Hz, 36H, CH₃) ppm. RMN de ¹³C{¹H} (dmsó-d₆): δ 164,01, 162,91, 143,19, 132,15, 130,85, 129,51, 128,59, 128,01 (a), 125,79 (a), 119,56, 69,71, 58,37, 58,14, 56,37, 42,94, 36,28, 33,56, 31,03, 30,13, 24,95, 23,66, 19,85, 14,12 ppm.

(14) Síntesis del Compuesto 43

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 42 salvo que se usó el Compuesto 40 en lugar del Compuesto 39 para obtener el Compuesto 43. RMN de ¹H (dmsó-d₆): δ 8,61 (a, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,86 (s, 2H, CH=N), 7,81 (a, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,31 (s, 2H, m-H), 7,17 (s, 2H, m-H), 6,36 (a, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 4,02-3,62 (a, 2H, iPr-CH₃), 3,57-3,48 (a, 2H, ciclohexil-CH), 3,29-2,90 (m, 32H, -NCH₂), 2,08-1,98 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,87-1,74 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,66-1,34 (a, 52H, -CH₂), 1,29-1,12 (m, 36H, -CH₂), 0,89 (a, 36H, butil-CH₃) ppm.

(15) Síntesis del Compuesto 44

Se repitió el procedimiento para sintetizar el Compuesto 42 salvo que se usó el Compuesto 41 en lugar del Compuesto 39. RMN de ¹H (dmsó-d₆): δ 8,62 (a, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 7,70 (a, 7H, (NO₂)₂C₆H₃O y CH=N), 7,33 (s, 2H, m-H), 7,21 (s, 2H, m-H), 6,33 (a, 5H, (NO₂)₂C₆H₃O), 3,56-3,50 (a, 2H, ciclohexil-CH), 3,30-2,87 (m, 32H, -NCH₂), 2,61 (s, 6H, CH₃), 2,08-1,96 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,88-1,76 (a, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,66-1,32 (a, 52H, -CH₂), 1,29-1,10 (m, 36H, -CH₂), 0,84 (a, 36H, butil-CH₃) ppm.

Ejemplo 6: Preparación del complejo de fórmula (6f) (para referencia y/o comparación solamente)

40 Síntesis del Compuesto 45

El Compuesto 4 (0,050 g, 0,043 mmol) y CrCl₂ (0,005 g, 0,043 mmol) se disolvieron en tetrahidrofurano (2 ml) en una atmósfera de nitrógeno y la reacción se dejó continuar durante la noche mientras se agitaba a temperatura ambiente. La solución resultante se expuso al aire, se añadió ácido tricloroacético a la misma y se agitó durante un día. Se añadió tricloroacetato de sodio a la mezcla de reacción y se agitó durante 3 horas. La solución resultante se filtró a través de celite y el disolvente se eliminó del filtrado. El residuo se disolvió en cloruro de metileno y la solución resultante se filtró. El disolvente se eliminó del filtrado para obtener el Compuesto 45 como un sólido marrón brillante.

(continuación)

N.º Ej.	N.º Comp.	[PO]/[Catalizador]	Temp (°C)	TOF ^[b]	TON ^[b]	Selectividad ^[c] (%)	Mn ^[d]	M _w /M _n ^[d]
20	44	100.000	80	22.000	22.000	>99	285.000	1,18
21	44	150.000	80	12.400	31.000	96	175.000	1,20
22	45	10.000	80	1.300	2.700	80		
Ej. Com. 1 ^[e]	46	25.000	80	0	0	0		
Ej. Com. 1 ^[f]	46	2.000	45	1.400	980	97	26.000	1,01
Ej. Com. 3	47	25.000	60	360	1800 ^[g]	76	n.d.	n.d. ^[g]
Ej. Com. 4	47	25.000	80	370	1100 ^[g]	60	n.d.	n.d. ^[g]
Ej. Com. 5	47	2.000	60	610	610	90	7.000	1,22

[PO]/[Catalizador]: relación molar de óxido de propileno a catalizador.

^[a]: Condiciones de polimerización: óxido de propileno (10,0 g, 172 mmol), CO₂ (presión inicial, 2,0 MPa).

TON^[b]: número de recambio, es decir, el número de moléculas que un mol de catalizador puede convertir antes de convertirse en inactivo

TOF^[b]: frecuencia de recambio, es decir, número de recambio por unidad de tiempo.

Estos valores se basan en el peso del polímero resultante, que no incluye la cantidad del producto secundario, carbonato cíclico. TON y TOF se calculan de la siguiente manera:

TON = el peso del polímero resultante (g)/[102 * mol de catalizador consumido];

TOF = TON/[horas (h)].

^[c]: La selectividad se calculó mediante un análisis de espectroscopía RMN de ¹H de la solución de polímero resultante.

^[d]: El peso molecular y la distribución del peso molecular se midieron mediante GPC, se calibraron con poliestireno que tenía una única distribución de peso molecular como el material estándar.

^[e]: Solo se obtuvo carbonato cíclico a un valor TOF de 1950 h⁻¹.

^[f]: Datos de polimerización descritos en la bibliografía [X.-B. Lu, L. Shi, Y.-M. Wang, R. Zhang, Y.-J. Zhang, X.-J. Peng, Z.-C. Zhang, B.Li, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 1664].

^[g]: Debido a que se obtuvo solo un oligómero de bajo peso molecular, no se midió el peso molecular del polímero y por lo tanto, TON y TOF se calcularon mediante un análisis de espectroscopía RMN de ¹H de la solución resultante.

^[h]: Datos de polimerización descritos en la bibliografía [K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, Angew. Chem. 2006, 118, 7432; Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7274].

Como se muestra en la Tabla 1, el Compuesto 44 mostró una alta actividad de copolimerización a una alta relación de 100.000 de la relación [óxido de propileno]/[catalizador] e incluso a una alta temperatura de 80°C (véase el Ejemplo 20).

5 El Compuesto 44 era capaz de producir el copolímero con valores de TON y TOF tan altos como 22.000 y 22.000 h⁻¹ incluso según la condición de relación [óxido de propileno]/[catalizador] de 100.000.

El Compuesto 46 del catalizador comparativo exhibió un valor TOF de 1400 h⁻¹ según las condiciones de relación [óxido de propileno]/[catalizador] de 2.000 y temperatura de 45°C (véase el Ejemplo Comparativo 2), pero no proporciona ningún copolímero a la temperatura de 80°C y a una relación [óxido de propileno]/[catalizador] de 25.000

10 (véase el Ejemplo Comparativo 1).

Recientemente se ha informado acerca de un sistema catalizador del Compuesto 47 que tiene sal de amonio terciario [K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, Angew. Chem. 2006, 118, 7432; Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7274.]. Aunque el Compuesto 47 mostró una alta selectividad del 90% a 60°C, la selectividad disminuyó con el aumento de la temperatura de reacción o la relación [óxido de propileno]/[catalizador] (véanse los Ejemplos Comparativos 3 a 5).
 5 Además, el valor TOF del Compuesto 47 a una alta relación [óxido de propileno]/[catalizador] (aproximadamente de 300 h⁻¹) era considerablemente menor que el del compuesto de la invención 44 (de aproximadamente 22.000 h⁻¹).

El Compuesto 44 mostró una alta selectividad de >99% a una alta temperatura y una alta relación [óxido de propileno]/[catalizador], además de altos valores TON y TOF.

Usando el catalizador de la invención, se obtuvo un polímero de alto peso molecular. Se consigue un peso molecular M_n tan alto como 285.000 usando el catalizador de la invención. Los pesos moleculares de los polímeros producidos usando el Compuesto 46 eran menores de 30.000. Además, cuando se usó el Compuesto 47 como un catalizador, se obtuvo solo un oligómero de bajo peso molecular.

Ejemplos 23 a 33: Recuperación de catalizador (para referencia y/o comparación solamente)

Ejemplo 23

15 Etapa 1

Se colocaron 7,0 mg del Compuesto 44 preparado en el Ejemplo 5 y óxido de propileno (9,0 g, 150 mmol) en un reactor de tipo bomba de 50 ml y el reactor se selló. El reactor se sumergió en un baño de aceite que tenía una temperatura establecida de 80°C, los reactivos en el reactor se agitaron durante 15 minutos. La reacción se dejó continuar durante 30 minutos a una presión parcial de dióxido de carbono de 2,0MPa. La reacción se terminó ventilando dióxido de carbono.
 20

Para la comparación, se añadieron 20 g de óxido de propileno al líquido viscoso resultante y el contenido de cobalto en la solución de copolímero se determinó con una espectroscopía de masas ICP (Tabla 2: Ejemplo Comparativo 6). Además, después de retirarse el disolvente de la solución, el residuo (copolímero) se disolvió en 20 ml de cloruro de metileno y su densidad óptica se determinó con un Espectrómetro UV-Visible (Fig. 4). El óxido de propileno se retiró de la solución al vacío para obtener 4,1 g de la solución de copolímero que contenía el policarbonato y se obtuvo el complejo (TON = 13.000 y TOF = 26000).
 25

Etapa 2

Se añadieron 21 mg de un poliacrilato de alto peso molecular (PPA: M_v = 3.000.000, 0,5% reticulado, Aldrich) a la solución de copolímero y se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La solución resultante se filtró a través de celite. El contenido de cobalto en la solución filtrada se determinó mediante el uso de una espectroscopía de masas ICP (Tabla 2). Después de eliminarse el disolvente de la solución de copolímero, el copolímero se disolvió en 20 ml de cloruro de metileno y su densidad óptica se determinó con un Espectrómetro UV-Visible (Fig. 4).
 30

Ejemplo 24

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 23 salvo que se usó un poliacrilato de bajo peso molecular (M_v = 450.000, 0,5% reticulado) en lugar del poliacrilato de alto peso molecular. El contenido de cobalto en la solución filtrada se determinó mediante el uso de una espectroscopía de masas ICP (Tabla 2). Después de eliminarse el disolvente de la solución de copolímero, el copolímero se disolvió en 20 ml de cloruro de metileno y su densidad óptica se determinó con un Espectrómetro UV-Visible (Fig. 4).
 35

Ejemplo 25

La solución resultante de la etapa 1 del Ejemplo 23 se filtró a través de un filtro de vidrio lleno de gel de sílice (400 mg, tamaño de partícula 0,040-0,063 mm, malla 230-400, Merck). El contenido de cobalto en la solución filtrada se determinó mediante el uso de una espectroscopía de masas ICP (Tabla 2). Después de eliminarse el disolvente de la solución de copolímero, el copolímero se disolvió en 20 ml de cloruro de metileno y su densidad óptica se determinó con un Espectrómetro UV-Visible (Fig. 4).
 40

45 Ejemplo 26

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 25 salvo que el filtro de vidrio se llenó con alúmina (1,0 g, neutral, aproximadamente malla 150, Sigma-Aldrich). El contenido de cobalto en la solución filtrada se determinó mediante el uso de una espectroscopía de masas ICP (Tabla 2). Después de eliminarse el disolvente de la solución de copolímero, el copolímero se disolvió en 20 ml de cloruro de metileno y su densidad óptica se determinó con un Espectrómetro UV-Visible (Fig. 4).
 50

Tabla 2

N.º de ejemplo	Contenido de cobalto (ppm)
Ejemplo Comparativo 6	38
Ejemplo 23	9,2
Ejemplo 24	13
Ejemplo 25	1,2
Ejemplo 26	3,6

Ejemplo 27

5 El compuesto sólido recogido de la filtración del Ejemplo 23 se dispersó en disolvente cloruro de metileno, se añadieron a ello 14 mg de 2,4-dinitrofenol y la solución se tornó de color rojo. La solución de color rojo se filtró y el disolvente se eliminó al vacío. El residuo se trató con éter dietílico para recuperar 5 mg del complejo catalítico de la invención como un sólido. Los catalizadores recuperados mostraron el mismo espectro de RMN de ^1H y la misma actividad que los observados para el catalizador virgen recién preparado.

Ejemplo 28

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 27 con el compuesto sólido recogido a partir del Ejemplo 24 y se recuperaron 6 mg del complejo catalítico de la invención. Los catalizadores recuperados mostraron el mismo espectro de RMN de ^1H y la misma actividad que los observados para el catalizador virgen recién preparado.

Ejemplos 29 y 30 (para referencia y/o comparación solamente)

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 27 salvo que los compuestos sólidos recogidos a partir de los Ejemplos 25 y 26 se dispersaron en disolvente de metanol, respectivamente. Según un análisis de RMN de ^1H , los catalizadores recuperados comprenden 2 moles adicionales de 2,4-dinitrofenolato por mol de cobalto, que mostró aproximadamente 2/3 de la actividad inicial.

Ejemplos 31 y 32 (para referencia y/o comparación solamente)

20 Los compuestos sólidos recogidos de la filtración de los Ejemplos 25 y 26 respectivamente se dispersaron en metanol saturado con NaBF_4 y la solución se tornó de color rojo. La solución de color rojo se filtró y el filtrado se lavó con metanol saturado con NaBF_4 hasta que la solución se tornó incolora. El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se disolvió en cloruro de metileno. Se añadieron una cantidad en exceso de 2,4-dinitrofenolato de sodio sólido (4 equivalentes en base al catalizador añadido) y 2,4-dinitrofenol (2 equivalentes) a la solución de cloruro de metileno y se agitó durante la noche. La solución se filtró sobre Celite y el disolvente se eliminó de la solución filtrada para obtener el catalizador como un polvo marrón. Los catalizadores recuperados mostraron el mismo espectro de RMN de ^1H y la misma actividad que los observados para el catalizador virgen recién preparado.

Ejemplo 33 (para referencia y/o comparación solamente)

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 23 salvo que se colocaron 95 mg del compuesto 44 preparado en el Ejemplo 5 y óxido de propileno (250,0 g) en un reactor de tipo bomba de 500 ml. La reacción se dejó continuar durante 1 hora y 5 minutos.

30 Se añadieron 250 g de óxido de propileno al líquido viscoso resultante. La solución resultante se filtró a través de una columna de gel de sílice (12 g, malla 230-400, Merck). El disolvente se recicló mediante una transferencia al vacío y se obtuvieron 92 g de copolímero (TON era 21.000 y TOF era 19.000 h^{-1}).

35 El sólido rojo recogido en la capa superficial de la sílice se disolvió en metanol saturado con NaBF_4 , la solución resultante se filtró y se lavó con metanol saturado con NaBF_4 hasta que la solución se volvió incolora. El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se disolvió en cloruro de metileno. Se añadió una cantidad en exceso de 2,4-dinitrofenolato de sodio sólido (4 equivalentes en base al catalizador añadido) y 2,4-dinitrofenol (2 equivalentes) a la solución resultante y se agitó durante la noche. El disolvente se eliminó para obtener el catalizador como un polvo marrón (82 mg, rendimiento de recuperación = 86%). Los catalizadores recuperados mostraron el mismo espectro de RMN de ^1H y podrían ser usados para un lote posterior sin pérdida de actividad significativa. La Tabla 2 muestra los resultados de la polimerización usando el catalizador recuperado. En las polimerizaciones repetidas, se observaron algunas reducciones de la selectividad de >99% a 97-98% y pesos moleculares de aproximadamente 300.000 a aproximadamente 200.000. Los rendimientos de recuperación eran de 85-89%; parte de esta pérdida se atribuye a la

40

transferencia necesariamente incompleta de la solución de polimerización desde el reactor hasta el aparato de filtración. El catalizador perdido se complementó con un material recién preparado para cada lote posterior.

Tabla 3. Escala de 90 g de copolimerización CO₂/(óxido de propileno) usando el catalizador recuperado del Compuesto 44.

N.º Ensayo	Tiempo (h)	Rendimiento (g)	TON	Selectividad	Mn x 10 ⁻³	Mw/Mn
1º	65	92	21.000	>99	296	1,19
2º	85	90	21.000	98	172	1,41
3º	85	89	21.000	97	176	1,34
4º	80	88	21.000	98	190	1,22
5º	90	85	20.000	97	210	1,21

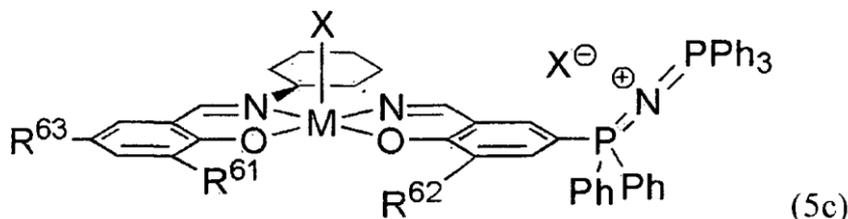
5

Aunque la invención se ha descrito con respecto a las realizaciones específicas, deberá reconocerse que los expertos en la materia pueden realizar diversas modificaciones y cambios a la invención que también están incluidos en el alcance de la invención, según se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un policarbonato que comprende someter un epóxido y dióxido de carbono a una reacción de copolimerización en presencia de un complejo,

en el que el complejo está representado por la fórmula (5c):



5

en la que

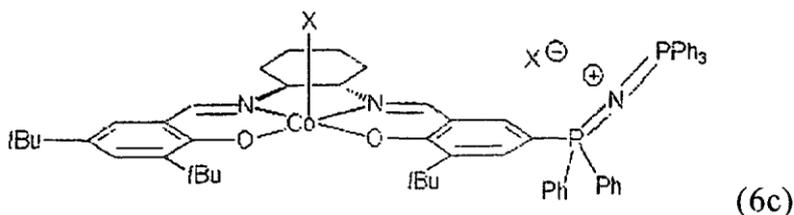
M es Co o Cr;

R^{61} , R^{62} y R^{63} son cada uno independientemente hidrógeno, metilo, isopropilo o terc-butilo;

10 X es halógeno; ariloxi C_6-C_{20} ; ariloxi C_6-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; carboxi C_1-C_{20} ; carboxi C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alcoxi C_1-C_{20} ; alcoxi C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquilsulfonato C_1-C_{20} ; alquilsulfonato C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; amido C_1-C_{20} ; o amido C_1-C_{20} que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

15

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el complejo es un compuesto de fórmula (6c):



en la que X es Cl.

20 3. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:

tratar la mezcla de reacción que contiene el policarbonato y el complejo con un material formador de composite para formar un composite del complejo y el material formador de composite, en el que el material formador de composite es un sólido inorgánico, un polímero o una mezcla de los mismos; en el que el sólido inorgánico está seleccionado del grupo que consiste en sílice y alúmina y el polímero tiene al menos un grupo funcional capaz de convertirse en un anión mediante desprotonación por la acción de un anión alcoxi;

25

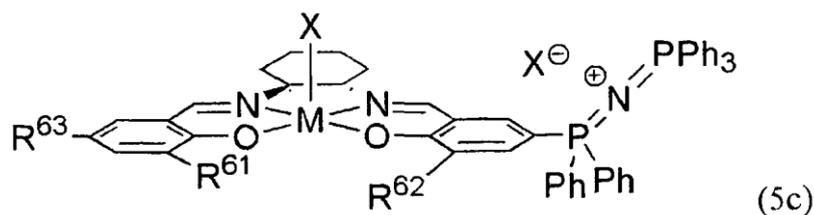
retirar el composite de la mezcla de reacción; y

recuperar el complejo del composite tratando el composite en un medio que no disuelve el material formador de composite con un ácido y/o una sal de metal no reactivo y aislar el complejo liberado en el medio:

30

en el que el epóxido está seleccionado del grupo que consiste en óxido de alquileno C_2-C_{20} no sustituido o sustituido con halógeno o alcoxi, óxido de cicloalqueno C_4-C_{20} no sustituido o sustituido con halógeno o alcoxi y óxido de estireno C_8-C_{20} no sustituido o sustituido con halógeno, alcoxi o alquilo.

4. Un complejo representado por la fórmula (5c):



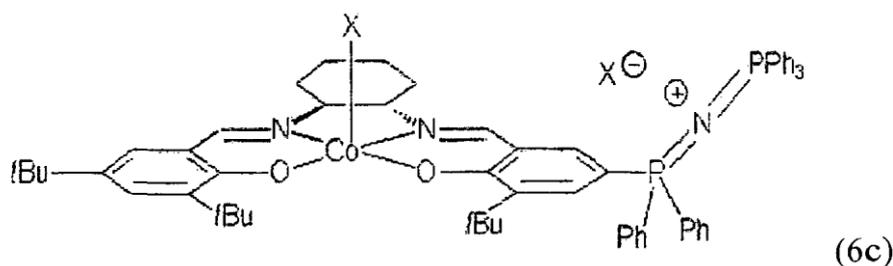
en la que

M es Co o Cr;

R⁶¹, R⁶² y R⁶³ son cada uno independientemente hidrógeno, metilo, isopropilo o terc-butilo;

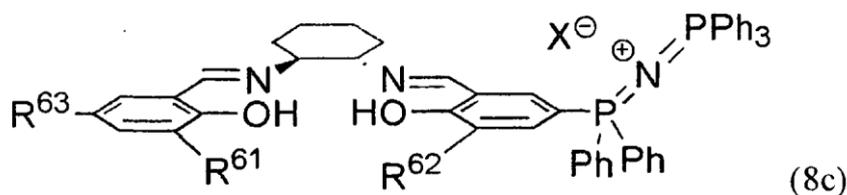
- 5 X es halógeno; ariloxi C₆-C₂₀; ariloxi C₆-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; carboxi C₁-C₂₀; carboxi C₁-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alcoxi C₁-C₂₀; alcoxi C₁-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquilsulfonato C₁-C₂₀; alquilsulfonato C₁-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; amido C₁-C₂₀; o amido C₁-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

5. El complejo de la reivindicación 4, que está representado por la fórmula (6c):



15 en la que X es Cl.

6. Un compuesto representado por la fórmula (8c):

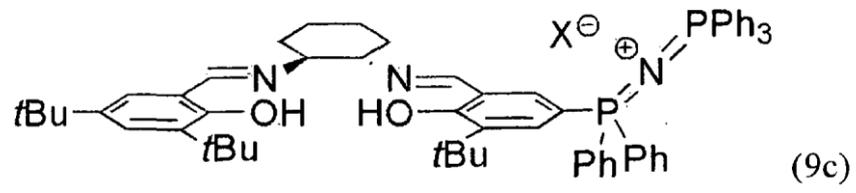


en la que

R⁶¹, R⁶² y R⁶³ son cada uno independientemente hidrógeno, metilo, isopropilo o terc-butilo;

- 20 X es halógeno; BF₄; ariloxi C₆-C₂₀; ariloxi C₆-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; carboxi C₁-C₂₀; carboxi C₁-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alcoxi C₁-C₂₀; alcoxi C₁-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquilsulfonato C₁-C₂₀; alquilsulfonato C₁-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; amido C₁-C₂₀; o amido C₁-C₂₀ que tiene uno o más restos funcionales seleccionados del grupo que consiste en halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo.

7. El compuesto de la reivindicación 6, que está representado por fórmula (9c):



en la que X es halógeno, BF_4 o 2,4-dinitrofenoxi.

FIG. 1

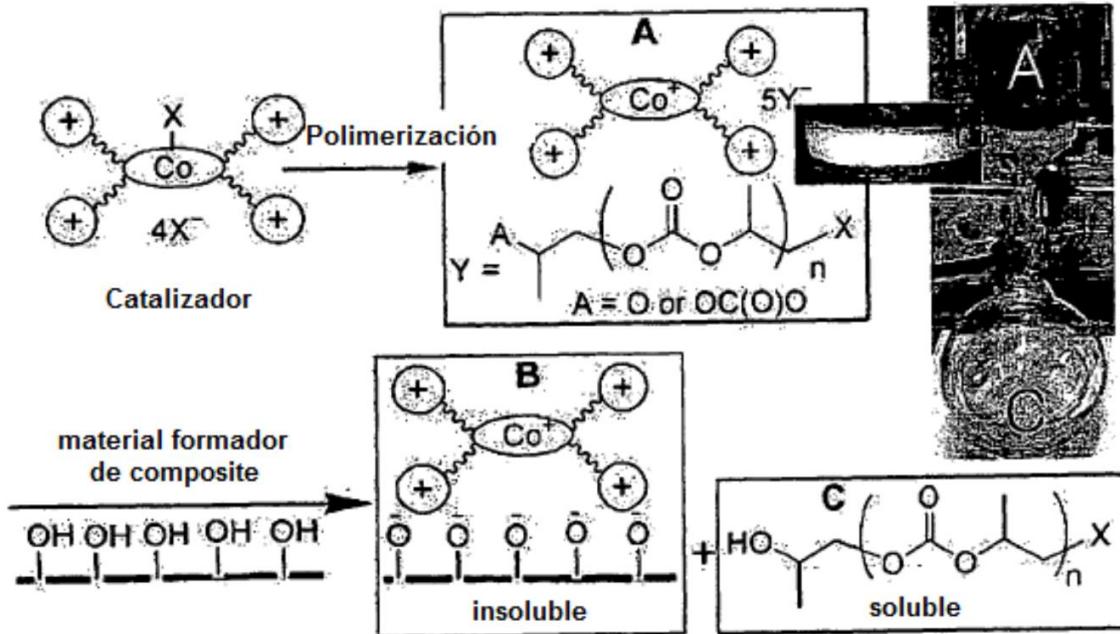


FIG. 2

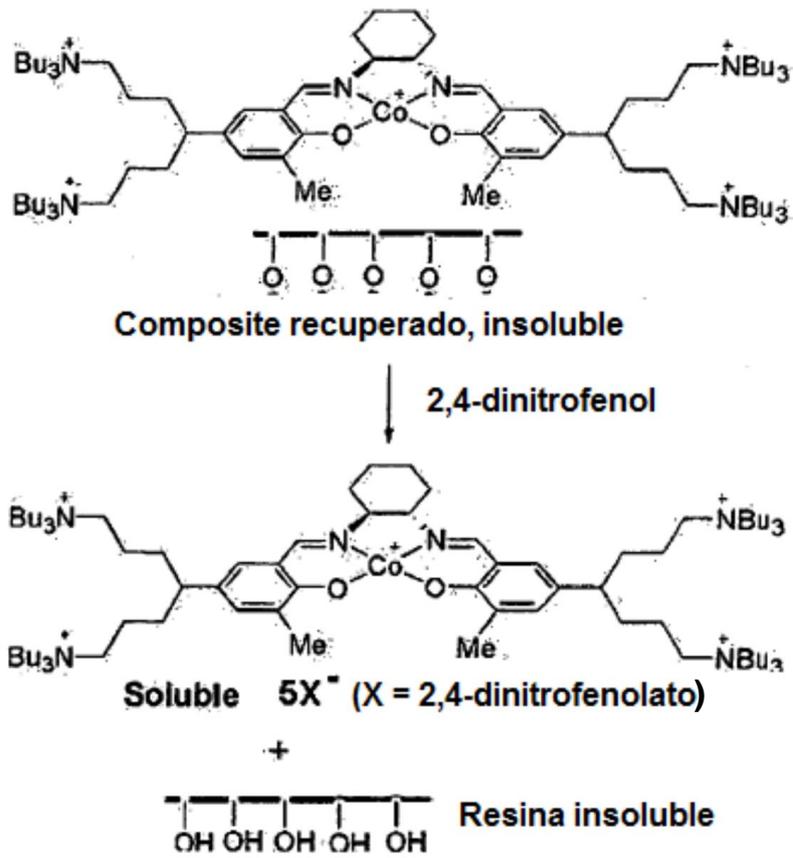


FIG. 3

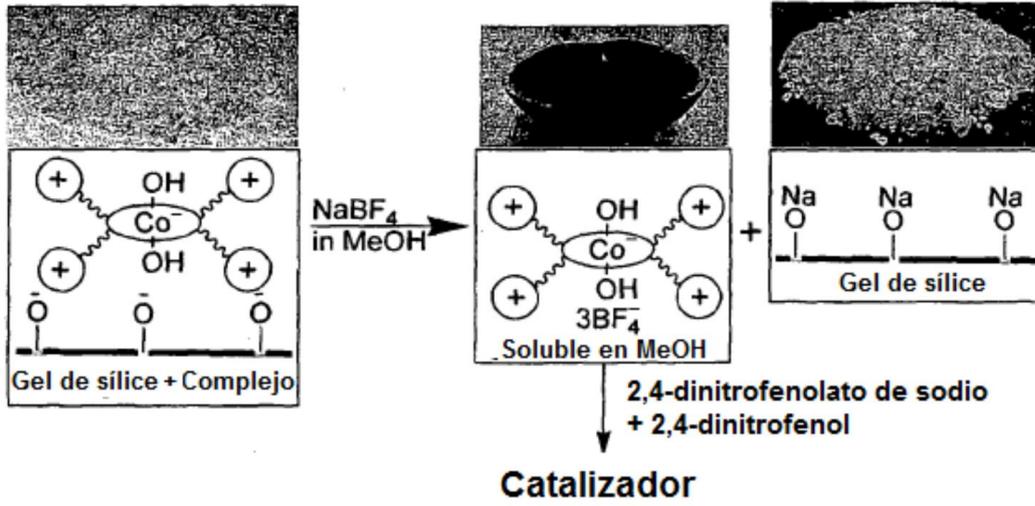


FIG. 4

