(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 527 520**

(51) Int. CI.:

C07F 5/06 (2006.01)
C07D 317/36 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2009 E 09717420 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2257559**

(54) Título: **Síntesis de carbonatos cíclicos**

(30) Prioridad:

07.03.2008 GB 0804345
18.11.2008 GB 0821092

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.01.2015

(73) Titular/es:

UNIVERSITY OF YORK (100.0%)
Heslington Lane
York YO1 5DD, GB

(72) Inventor/es:

NORTH, MICHAEL

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Síntesis de carbonatos cíclicos

La presente invención se refiere a un proceso para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono usando complejos de aluminio(salen) como catalizadores. La invención también proporciona complejos de aluminio(salen) novedosos, y sus síntesis.

Los carbonatos cíclicos son productos comercialmente importantes fabricados actualmente en una escala multi-tonelada para su uso como disolventes apróticos polares, aditivos, agentes antiespumantes para anti-congelantes, plastificantes, y monómeros para la síntesis de polímeros (véase Darensbourg, et al., Coord. Chem. Rev., 153 (1996), 155-174; Coates, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 43 (2004), 6618-6639).

La síntesis de carbonatos cíclicos implica generalmente la reacción de epóxidos con dióxido de carbono, y por lo tanto podría usarse para secuestrar dióxido de carbono, reduciendo por consiguiente el nivel de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

Los catalizadores para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono son conocidos en la técnica (véase Darensbourg, et al., Coord. Chem. Rev., 153 (1996), 155-174; Yoshida, et al., Chem. Eur. J., 10 (2004), 2886-2893; Sun, et al., J. Organomet. Chem., 690 (2005), 3490-3497) aunque estos requieren temperaturas de reacción elevadas y/o altas presiones de dióxido de carbono, a menudo la reacción se efectúa en dióxido de carbono supercrítico (véase Lu, et al., App. Cat. A, 234 (2002), 25-33).

Ratzenhofer, et al., (Angew. Chemie Int. Ed. Engl., 19 (1980), 317-318) llevan a cabo la reacción de manera exitosa entre 2-metiloxirano y dióxido de carbono a temperatura ambiente y presión atmosférica usando catalizadores que consisten en una mezcla de un haluro metálico y una base de Lewis. Sin embargo, se requiere un largo periodo de reacción de 7 días. Kisch, et al., (Chem. Ber., 119 (1986), 1090-1094), llevando a cabo la misma reacción en las mismas condiciones y también usando catalizadores de este tipo, presentan un tiempo de reacción de 3,5 a 93 horas usando hasta 4 % en moles de un catalizador de $ZnCl_2$ y hasta 16 % en moles de un catalizador de $(n\text{Butil})_4NI$.

Lu, et al., (J. Mol. Cat. A, 210 (2004), 31-34; J. Cat., 227 (2004), 537-541) describen el uso de complejos de aluminio base-Schiff tetradentado en combinación con una sal de amonio cuaternaria o complejos poliéter-KY como sistemas catalíticos de varios epóxidos con dióxido de carbono a temperatura ambiente y aproximadamente 6 atmósferas.

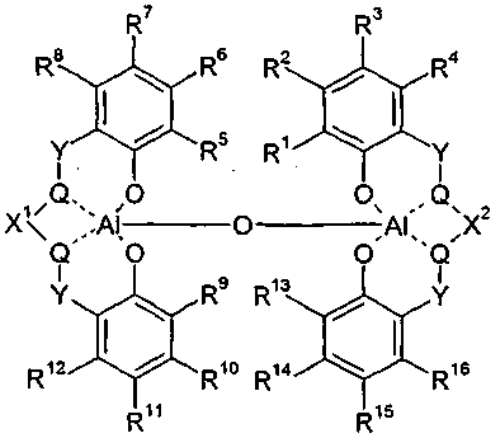
Los complejos metálicos(salen), incluidos los complejos de aluminio(salen), son bien conocidos en la técnica para sus uso como catalizadores. Lu, et al., App. Cat. A, 234 (2002), 25-33, describen el uso de un catalizador de aluminio(salen) monomérico.

También se conoce en la técnica el método para sintetizar catalizadores de aluminio(salen) para tratar un ligando salen con Me_3Al, Et_3Al, Me_2AlCl, Me_2AlOTf, Et_2AlBr o Et_2AlCl en un proceso de dos etapas (revisado en Atwood y Harvey, Chem. Rev., 2001, 101, 37-52).

El presente inventor previamente ha encontrado que, en presencia de un cocatalizador de haluro de tetraalquilamonio, los complejos de aluminio(salen) dimérico son catalizadores altamente activos para la reacción de epóxidos con dióxido de carbono para producir carbonatos cíclicos, y permitir que la reacción se lleve a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, usando tiempos de reacción cortos y cantidades de catalizador comercialmente viables, como se describe en Melendez, J., et al., Eur J. Inorg Chem, 2007, 3323-3326 y pendiente de tramitación junto con la solicitud de patente de Reino Unido Nº 0708016.1, presentada el 25 de abril de 2007, ahora publicada como WO 2008/132474.

El presente inventor ahora ha encontrado que es posible incorporar el cocatalizador requerido en este trabajo en la molécula catalizadora, a fin de reducir o eliminar la cantidad de componentes separados necesarios. Además, el presente inventor también ha encontrado que es posible inmovilizar el catalizador combinado y el cocatalizador en un soporte sólido.

En consecuencia, un primer aspecto de la invención proporciona un catalizador de aluminio(salen) dimérico de fórmula I:



(I)

en la que:

Y-Q es $CR^{C1}=N$ o $CR^{C1}R^{C2}-NR^{N1}$, donde R^{C1}, R^{C2} y R^{N1} se seleccionan independientemente entre H, halo, alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, arilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, éter y nitro;
cada uno de los sustituyentes R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, y R^{16}, se selecciona independientemente entre H, halo, alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido (incluyendo CAr_3, donde Ar es un grupo arilo C_{5-20}), arilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, heterociclilo C_{3-20} opcionalmente sustituido, éter y nitro;
X^1 y X^2 son independientemente o bien (i) una cadena de alquileno C_{2-5}, que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7}, o una cadena de bisoxialquileno C_{1-3}, que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} o (ii) representa un grupo divalente seleccionado entre arileno C_{5-7}, cicloalquileno C_{5-7} y heterociclileno C_{3-7}, que puede estar opcionalmente sustituido;

(i)

(a) al menos uno de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, y R^{16} se selecciona entre L-A, donde L es un enlace sencillo o un grupo alquileno C_{1-10} y A es un grupo amonio emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o
(b) al menos uno de X^1 y X^2 es un grupo heterocicleno C_{3-7} divalente, que contiene un átomo del anillo que es un átomo de nitrógeno cuaternario emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o
(c) al menos uno de X^1 y X^2 es una cadena de alquileno C_{2-5} o una cadena de bisoxialquileno C_{1-3}, sustituida con un grupo -Q-L-A, donde Q es o bien -C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, o un enlace sencillo;

y/o
(ii)

(a) uno de R^1, R^2, R^3, R^4, R^1, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, y R^{16} es L-A', donde L es como se ha definido anteriormente y A es un grupo enlazador de amonio unido a un soporte sólido y emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o
(b) uno de X^1 y X^2 es un grupo heterocicleno C_{3-7} divalente, que contiene un átomo del anillo que es un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo enlazador de amonio unido a un soporte sólido y emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o
(c) uno de X^1 y X^2 es una cadena de alquileno C_{2-5} o una cadena de bisoxialquileno C_{1-3}, sustituida con un grupo -Q-L-A'.

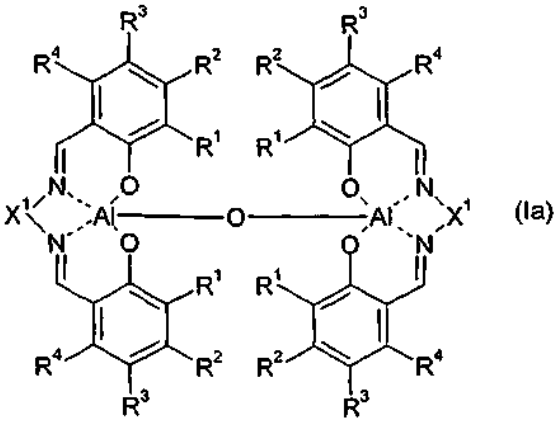
De esta manera, cuando el catalizador se une covalentemente a un soporte sólido, solo está presente un grupo enlazador al soporte sólido. Sin embargo, puede estar presente uno o más grupos amonio/átomos de nitrógeno cuaternarios.

El catalizador de fórmula I donde: (a) al menos uno de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, y R^{16} se selecciona entre L-A; y/o (b) al menos uno de X^1 y X^2 es un grupo heterocicleno C_{3-7} divalente, que contiene un átomo del anillo que es un átomo de nitrógeno cuaternario emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o (c) al menos uno de X^1 y X^2 es una cadena de alquileno C_{2-5} o una cadena de bisoxialquileno C_{1-3}, sustituida con un grupo -Q-L-A, donde Q es, o bien -C(=O)- o un enlace sencillo, puede inmovilizarse en un soporte sólido, o bien por el uso de efectos estéricos o por unión electrostática.

Si el catalizador de fórmula I incluye uno o más centros quirales, entonces puede ser una mezcla racémica (entera o parcialmente) u otra mezcla de los mismos, por ejemplo, una mezcla enriquecida en un enantiómero o

diastereoisómero, un enantiómero o diastereoisómero individual, o una mezcla de los estereoisómeros. Los métodos para la preparación (por ejemplo, síntesis asimétrica) y separación (por ejemplo, cristalización fraccionada y medios cromatográficos) de dichas formas isoméricas, o bien son conocidas en la técnica o se obtienen fácilmente por la adaptación de los métodos enseñados en el presente documento, o métodos conocidos, de una manera conocida. Preferentemente, si está presente un centro quiral, el catalizador de fórmula I es un enantiómero sencillo.

El catalizador de aluminio(salen) dimérico del primer aspecto puede ser de fórmula Ia:



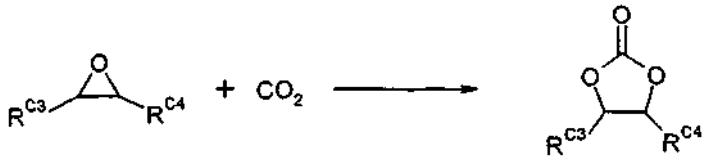
(Ia)

donde R^1, R^2, R^3, R^4 y X^1 son como se han definido anteriormente, y

(a) al menos uno de R^1, R^2, R^3 y R^4 se selecciona entre L-A, donde L es un enlace sencillo o un grupo alquileno C_{1-10} y A es un grupo amonio emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o
(b) X^1 es un grupo heterocicleno C_{3-7} divalente, que contiene un átomo del anillo que es un átomo de nitrógeno cuaternario emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o
(c) X^1 es una cadena de alquileno C_{2-5} o una cadena de bisoxialquileno C_{1-3}, sustituida con un grupo -Q-L-A, donde Q es, o bien -C(=O)- o un enlace sencillo.

Un segundo aspecto de la presente invención proporciona un proceso para la producción de carbonatos cíclicos que comprende poner en contacto un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de aluminio(salen) dimérico de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

La reacción del segundo aspecto puede definirse como sigue:



II III

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

Un posible sustituyente para el grupo alquilo C_{1-10} es un grupo arilo C_{5-20}.

El segundo aspecto de la invención también proporciona el uso de un catalizador de aluminio(salen) dimérico del primer aspecto de la invención para la producción de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos.

Un tercer aspecto de la invención proporciona un proceso para la síntesis de un catalizador de aluminio(salen) dimérico de fórmula I.

Breve descripción de la figura

La figura 1 muestra un reactor de flujo para su uso con los catalizadores de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

Epóxido: El término "epóxido", como se usa en el presente documento, puede concernir a un compuesto de la fórmula:

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

Los sustituyentes opcionales pueden seleccionarse entre: alquilo C_{1-10}, heterociclilo C_{3-20}, arilo C_{5-20}, halo, hidroxi, éter, ciano, nitro, carboxi, éster, amida, amina, acilamida, ureido, aciloxi, tiol, tioéter, sulfoxido, sulfonilo, tioamida y sulfonamina.

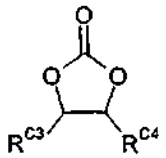
En algunas realizaciones, el grupo alquilo C_{1-10} está sustituido con un grupo arilo C_{5-20}.

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

En algunas realizaciones, R^{C3} se selecciona entre alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido y arilo C_{5-7} opcionalmente sustituido. En algunas de estas realizaciones R^{C3} no está sustituido.

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

Carbonato cíclico: la expresión "carbonato cíclico ", como se usa en el presente documento, puede concernir a un compuesto de la fórmula:



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

Soporte sólido: Los catalizadores de la presente invención pueden inmovilizarse en un soporte sólido mediante:

(a) unión covalente (aquellos donde uno de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^{11}, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, y R^{16} se selecciona entre L-A');
(b) captura estérica; o
(c) unión electrostática.

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

Para la unión covalente, es necesario que el soporte sólido contenga o se derivatice para que contenga funcionalidades reactivas que pueden servir para unir covalentemente un compuesto a la superficie del mismo. Tales materiales son bien conocidos en la técnica e incluyen, a modo de ejemplo, soportes de dióxido de silicio que

contienen grupos Si-OH reactivos, soportes de poliacrilamida, soportes de poliestireno, soportes de polietilengligol, y similares. Un ejemplo adicional son los materiales sol-gel. La sílice puede modificarse para que incluya un grupo 3-cloropropiloxilo por tratamiento con (3-cloropropil)trietoxisilano. Otro ejemplo es la arcilla de Al apilada, que también puede modificarse para que incluya un grupo 3-cloropropiloxilo por tratamiento con (3-cloropropil)trietoxisilana. Tales soportes tomarán preferentemente la forma de perlas pequeñas, broches/coronas, superficies laminares, bolitas o discos. También pueden tomar la formar de polvos. Los soportes sólidos para la unión covalente de particular interés en la presente invención incluye silíceo MCM-41 y MCM-48 (modificado con grupos 3-aminopropilo), ITQ-2 y sílice amorfa, SBA-15 y sílice mesoporosa hexagonal. También son de particular interés los sol-geles. También pueden usarse otras formas convencionales.

Para captura estérica, la clase más adecuada de sólido soportado son las zeolitas. El tamaño del poro debe ser lo suficientemente pequeño para atrapar al catalizador pero lo suficientemente grande para permitir el paso de reactivos y productos a y desde el catalizador. Las zeolitas adecuadas, incluyen zeolitas X, Y y EMT así como aquellas que han sido parcialmente degradadas para proporcionar mesoporos, que permiten el transporte de reactivos y productos de manera más fácil.

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

Alquilo: El término "alquilo", como se usa en el presente documento, concierne a un resto monovalente obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno a partir de un átomo de carbono de un hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (a menos que se especifique lo contrario), que puede ser alifático o alicíclico y que puede estar saturado o insaturado (por ejemplo, parcialmente saturado, totalmente insaturado). De esta manera, el término “alquilo” incluye las subclases alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, etc., como se discute a continuación.

Alquileno: El término "alquileno", como se usa en el presente documento, concierne a un resto divalente obtenido por la retirada de dos átomos de hidrógeno a partir de uno o dos átomos de carbono de un hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (a menos que se especifique lo contrario), que puede ser alifático o alicíclico y que puede estar saturado o insaturado (por ejemplo, parcialmente saturado, totalmente insaturado). De esta manera, el término "alquileno" incluye las subclases alquenileno, alquinileno, cicloalquileno, cicloalquenileno, cicloalquinileno, etc., como se discute a continuación.

En el contexto de los grupos alquilo y alquileno, los prefijos (por ejemplo, C_{1-4}, C_{1-7}, C_{1-20}, C_{2-7}, C_{3-7}, etc.) denotan el número de átomos de carbono, o el intervalo de número de átomos de carbono. Por ejemplo, el término "alquilo C_{1-4}", como se usa en el presente documento, corcierne a un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos de grupos alquilo incluyen alquilo C_{1-4} ("alquilo inferior "), alquilo C_{1-7} y alquilo C_{1-20}. Téngase en cuenta que el primer prefijo puede variar de acuerdo con otras limitaciones, por ejemplo, para grupos alquilo insaturado, el primer prefijo debe ser al menos 2; para grupos alquilo cíclicos, el primer prefijo debe ser al menos 3; etc. Por ejemplo, el término "alquileno C_{1-7} ", como se usa en el presente documento, corcierne a un grupo alquileno que tiene de 1 a 7 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupos alquilo saturados (sin sustituir) incluyen, pero sin limitación, metilo (C_1), etilo (C_2), propilo (C_3), butilo (C_4), pentilo (C_5), hexilo (C_6), y heptilo (C_7).

Los ejemplos de grupos alquilo lineales saturados (sin sustituir) incluyen, pero sin limitación, metilo (C_1), etilo (C_2), n-propilo (C_3), n-butilo (C_4), n-pentilo (amilo) (C_5), n-hexilo (C_6), y n-heptilo (C_7).

Los ejemplos de grupos alquilo ramificados saturados (sin sustituir) incluyen iso-propilo (C_3), iso-butilo (C_4), sec-butilo (C_4), terc-butilo (C_4), iso-pentilo (C_5), y neo-pentilo (C_5).

Los ejemplos de grupos alquileno saturados (sin sustituir) incluyen, pero sin limitación, metileno (C_1), etileno (C_2), propileno (C_3), butileno (C_4), pentileno (C_5), hexileno (C_6), y heptileno (C_7).

Los ejemplos de grupos alquileno lineales saturados (sin sustituir) incluyen, pero sin limitación, metileno (C_1), etileno (C_2), n-propileno (C_3), n-butileno (C_4), n-pentileno (amileno) (C_5), n-hexileno (C_6), y n-heptileno (C_7).

Los ejemplos de grupos alquileno ramificados saturados (sin sustituir) incluyen iso-propileno (C_3), iso-butileno (C_4), sec-butileno (C_4), terc-butileno (C_4), iso-pentileno (C_5), y neo-pentileno (C_5).

Alquenilo: El término "alquenilo", como se usa en el presente documento, concierne a un grupo alquilo que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Los ejemplos de grupos de grupos alquenilo incluyen alquenilo C_{2-4}, alquenilo C_{2-7}, alquenilo C_{2-20}.

Los ejemplos de grupos alquenilo insaturados (sin sustituir) incluyen, pero sin limitación, etenilo (vinilo, -CH=CH_2), 1-propenilo (-CH=CH-CH_3), 2-propenilo (alilo, -CH_2-CH=CH_2), isopropenilo (1-metilvinilo, -C(CH_3)=CH_2), butenilo (C_4), pentenilo (C_5), y hexenilo (C_6).

Alquenileno: El término "alquenileno", como se usa en el presente documento, concierne a un grupo alquileno que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Los ejemplos de grupos de grupos alquenileno incluyen alquenileno C_{2-4}, alquenileno C_{2-7}, alquenileno C_{2-20}.

Alquinilo. El término "alquinilo", como se usa en el presente documento, concierne a un grupo alquilo que tiene uno o más enlaces triples carbono-carbono. Los ejemplos de grupos de grupos alquinilo incluyen alquinilo C_{2-4}, alquinilo C_{2-7}, alquinilo C_{2-20}.

Los ejemplos de grupos alquinilo insaturados (sin sustituir) incluyen, pero sin limitación, etinilo (etinilo, -C≡CH) y 2-propinilo (propargilo, -CH_2-C≡CH).

Alquinileno: El término "alquinileno", como se usa en el presente documento, concierne a un grupo alquileno que tiene uno o más triples enlaces carbono-carbono. Los ejemplos de grupos de grupos alquinileno incluyen alquinileno C_{2-4}, alquinileno C_{2-7}, alquinileno C_{2-20}.

Cicloalquilo: El término "cicloalquilo", como se usa en el presente documento, concierne a un grupo alquilo que es también un grupo ciclilo; que es, un resto monovalente obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno a partir de un átomo de anillo alicíclico de un anillo carbocíclico de un compuesto carbocíclico, anillo carbocíclico que puede estar saturado o insaturado (por ejemplo, parcialmente insaturado, totalmente insaturado), resto que tiene 3-20 átomos de carbono (a menos que se especifique lo contrario), incluyendo de 3 a 20 átomos en el anillo. De esta manera, el término "cicloalquilo" incluye las subclases cicloalquenilo y cicloalquinilo. Preferentemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos en el anillo. Los ejemplos de grupos de grupos cicloalquilo incluyen cicloalquilo C_{3-20}, cicloalquilo C_{3-15}, cicloalquilo C_{3-10}, cicloalquilo C_{3-7}.

Cicloalquileno: El término "cicloalquileno", como se usa en el presente documento, concierne a un grupo alquileno que es también un grupo ciclilo; que es, un resto divalente obtenido por la retirada de dos átomos de hidrógeno a partir de uno o dos átomos del anillo alicíclico de un anillo carbocíclico de un compuesto carbocíclico, anillo carbocíclico que puede estar saturado o insaturado (por ejemplo. parcialmente insaturado, totalmente insaturado), resto que tiene 3-20 átomos de carbono (a menos que se especifique lo contrario), incluyendo de 3 a 20 átomos de anillo. De esta manera, el término "cicloalquileno" incluye las subclases cicloalquenileno y cicloalquinileno. Preferentemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos en anillo. Los ejemplos de grupos de grupos cicloalquileno incluyen cicloalquileno C_{3-20}, cicloalquileno C_{3-15}, cicloalquileno C_{3-10}, cicloalquileno C_{3-7}.

Alquileno cíclico: La expresión "alquileno cíclico" como se usa en el presente documento, concierne a un resto divalente obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno de cada uno de los dos átomos del anillo alicíclico adyacentes de un anillo carbocíclico de un compuesto carbocíclico, anillo carbocíclico que puede estar saturado o insaturado (por ejemplo, parcialmente saturado, totalmente insaturado), resto que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (a menos que se especifique lo contrario), incluyendo de 3 a 20 átomos del anillo. Preferentemente, cada anillo tiene de 5 a 7 átomos del anillo. Los ejemplos de grupos de grupos alquileno cíclico incluyen alquileno cíclico C_{3-20}, alquileno cíclico C_{3-15}, alquileno cíclico C_{3-10}, alquileno cíclico C_{3-7}.

Los ejemplos de grupos cicloalquilo y grupos alquileno cíclico incluyen, pero sin limitación, los obtenidos a partir de:

compuestos de hidrocarburo monocíclico saturado:

ciclopropano (C_3), ciclobutano (C_4), ciclopentano (C_5), ciclohexano (C_6), cicloheptano (C_7), metilciclopropano (C_4), dimetilciclopropano (C_5), metilciclobutano (C_5), dimetilciclobutano (C_6), metilciclopentano (C_6), dimetilciclopentano (C_7), metilciclohexano (C_7), dimetilciclohexano (C_8), mentano (C_{10});

compuestos de hidrocarburo monocíclico insaturado:

ciclopropeno (C_3), ciclobuteno (C_4), ciclopenteno (C_5), ciclohexeno (C_6), metilciclopropeno (C_4), dimetilciclopropeno (C_5), metilciclobuteno (C_5), dimetilciclobuteno (C_6), metilciclopenteno (C_6), dimetilciclopenteno (C_7), metilciclohexeno (C_7), dimetilciclohexeno (C_8);

compuestos de hidrocarburo policíclico saturado:

tujano (C_{10}), carano (C_{10}), pinano (C_{10}), bornano (C_{10}), norcarano (C_7), norpinano (C_7), norbornano (C_7), adamantano (C_{10}), decalina (decahidronaftaleno) (C_{10});

compuestos de hidrocarburo policíclico insaturado:

canfeno (C_{10}), limoneno (C_{10}), pineno (C_{10});

compuestos de hidrocarburo policíclico que tienen un anillo aromático:

indeno (C_9), indano (por ejemplo, 2,3-dihidro-1H-indeno) (C_9), tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) (C_{10}), acenafteno (C_{12}), fluoreno (C_{13}), fenaleno (C_{13}), acefenantreno (C_{15}), aceantreno (C_{16}), colantreno (C_{20}).

Heterociclilo: El término "heterociclilo", como se usa en el presente documento, concierne a un resto monovalente obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno a partir de un átomo del anillo de un compuesto heterocíclico, resto que tiene de 3 a 20 átomos del anillo (a menos que se especifique lo contrario), de los que de 1 a 10 son heteroátomos del anillo. Preferentemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos del anillo, de los cuales de 1 a 4 son heteroátomos del anillo.

Heterociclileno: El término "heterociclileno", como se usa en el presente documento, concierne a un resto divalente obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno a partir de cada uno de los dos átomos del anillo adyacente de un compuesto heterocíclico, resto que tiene de 3 a 20 átomos del anillo (a menos que se especifique lo contrario), de los cuales de 1 a 10 son heteroátomos del anillo. Preferentemente cada anillo tiene de 3 a 7 átomos en el anillo, de los cuales de 1 a 4 son heteroátomos del anillo.

El grupo heterociclilo o heterociclileno puede unirse a través de carbono o heteroátomos del anillo. Preferentemente, el grupo heterociclileno se une a través de dos átomos de carbono.

Cuando se hace referencia a grupos heterociclilo o heterociclileno, los prefijos (por ejemplo, C_{3-20}, C_{3-7}, C_{5-6}, etc.) denotan el número de átomos del anillo, o el intervalo de número de átomos del anillo, si son átomos de carbono o si son heteroátomos. Por ejemplo, la expresión "heterociclilo C_{5-6}", como se usa en el presente documento, concierne a un grupo heterociclilo que tiene de 5 a 6 átomos en anillo. Los ejemplos de grupos de grupos heterociclilo incluyen heterociclilo C_{3-20}, heterociclilo C_{5-20}, heterociclilo C_{3-15}, heterociclilo C_{5-15}, heterociclilo C_{3-12}, heterociclilo C_{5-12}, heterociclilo C_{3-10}, heterociclilo C_{5-}10, heterociclilo C_{3-7}, heterociclilo C_{5-7}, y heterociclilo C_{5-6}.

Del mismo modo, la expresión "heterociclileno C_{5-6} ", como se usa en el presente documento, concierne a un grupo heterociclileno que tiene de 5 a 6 átomos del anillo. Los ejemplos de grupos de grupos heterociclileno incluyen heterociclileno C_{3-20}, heterociclileno C_{5-20}, heterociclileno C_{3-15}, heterociclileno C_{5-15}, heterociclileno C_{3-12}, heterociclileno C_{5-12}, heterociclileno C_{3-10}, heterociclileno C_{5-10}, heterociclileno C_{3-7}, heterociclileno C_{5-7}, y heterociclileno C_{5-6}.

Los ejemplos de grupos heterociclilo monocíclico y heterociclileno incluyen, pero sin limitación, los obtenidos a partir de:

N_1: aziridina (C_3), azetidina (C_4), pirrolidina (tetrahidropirrol) (C_5), pirrolina (por ejemplo, 3-pirrolina, 2,5-dihidropirrol)

(C_5), 2H-pirrol o 3H-pirrol (isopirrol, isoazol) (C_5), piperidina (C_6), dihidropiridina (C_6), tetrahidropiridina (C_6), azepina (C_7);

O_1: oxirano (C_3), oxetano (C_4), oxolano (tetrahidrofurano) (C_5), oxol (dihidrofurano) (C_5), oxano (tetrahidropirano) (C_5), dihidropirano (C_6), pirano (C_6), oxepin (C_7);

S_1: tiirano (C_3), tietan (C_4), tiolano (tetrahidrotiofeno) (C_5), tiano (tetrahidrotiopirano) (C_5), tiepano (C_7);

O_2: dioxolano (C_5), dioxano (C_6), y dioxepano (C_7);

N_2: imidazolidina (C_5), pirazolidina (diazolidina) (C_5), imidazolina (C_5), pirazolina (dihidropirazol) (C_5), piperazina (C_6);

N_1O_1: tetrahidrooxazol (C_5), dihidrooxazol (C_5), tetrahidroisoxazol (C_5), dihidroisoxazol (C_5), morfolina (C_5), tetrahidrooxazina (C_5), dihidrooxazina (C_5), oxazina (C_6);

N_1S_1: tiazolina (C_5), tiazolidina (C_5), tiomorfolina (C_6);

N_2O_1: oxadiazina (C_6);

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

$N_1O_1S_1$: oxatiazina (C_6).

Los ejemplos de grupos heterociclilo y heterociclileno monocíclico sustituido (no aromático) incluyen los obtenidos a partir de sacáridos, en forma cíclica, por ejemplo, furanosas (C_5), tales como arabinofuranosa, lixofuranosa, ribofuranosa, y xilofuransa, y piranosas (C_6), tales como alopiranosa, altropiranosa, glucopiranosa, manopiranosa, gulopiranosa, idopiranosa, galactopiranosa, y talopiranosa. Arilo C_{5-20}: La expresión "arilo C_{5-20} ", como se usa en el presente documento, concierne a un resto monovalente obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno a partir de un átomo del anillo aromático de un compuesto aromático C_{5-20}, que tiene dicho compuesto un anillo,o dos o más anillos (por ejemplo, condensados), y que tienen de 5 a 20 átomos del anillo, y en el que al menos uno de dicho anillo o anillos, es un anillo aromático. Preferentemente, cada anillo tiene de 5 a 7 átomos de carbono.

Todos los átomos del anillo pueden ser átomos de carbono, como en “grupos carboarilo”, en cuyo caso el grupo puede denominarse convenientemente como un grupo "carboarilo C_{5-20}".

Arileno C_{5-20}: La expresión "arileno C_{5-20} ", como se usa en el presente documento, concierne a un resto divalente obtenido por la retirada de un átomo de hidrógeno a partir de cada uno de los dos átomos del anillo adyacente de un compuesto aromático C_{5-20}, dicho compuesto tiene un anillo, o dos o más anillos (por ejemplo, condensados), y tiene de 5 a 20 átomos del anillo, y en el que al menos uno de dicho anillo o anillos, es un anillo aromático. Preferentemente, cada anillo tiene de 5 a 7 átomos de carbono.

Todos los átomos en anillo pueden ser átomos de carbono, como en "grupos carboarileno" en cuyo caso el grupo puede denominarse convenientemente como un grupo "carboarileno C_{5-20}".

Los ejemplos de grupos arilo C_{5-20} y arileno C_{5-20} que no tienen heteroátomos del anillo (es decir, grupos carboarilo C_{5-20} y carboarileno C_{5-20}) incluyen, pero sin limitación, los obtenidos a partir de benceno (es decir, fenilo) (C_6), naftaleno (C_{10}), antraceno (C_{14}), fenantreno (C_{14}), y pireno (C_{16}).

Alternativamente, los átomos del anillo pueden incluir uno o más heteroátomos, incluyendo pero sin limitación oxígeno, nitrógeno, azufre, como en "grupos heteroarilo " o "grupos heteroarileno". En este caso, el grupo puede denominarse convenientemente como un grupo "heteroarilo C_{5-20} " o "heteroarileno C_{5-20}", en el que "C_{5-20}" denota átomos del anillo, sean átomos de carbono o heteroátomos. Preferentemente, cada anillo tiene de 5 a 7 átomos del anillo, de los cuales de 0 a 4 son heteroátomos del anillo.

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

Los ejemplos de grupos heteroarilo C_{5-20} y heteroarileno C_{5-20} incluyen, pero sin limitación, grupos heteroarilo C_5 y heteroarileno C_5 obtenidos a partir de furano (oxol), tiofeno (tioles), pirrol (azol), imidazol (1,3-diazol), pirazol (1,2-diazol), triazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, oxadiazol, tetrazol y oxatriazol; y grupos heteroarilo C_6 obtenidos a partir de isoxazina, piridina (azina), piridazina (1,2-diazina), pirimidina (1,3-diazina; por ejemplo, citosina, timina, uracilo), pirazina (1,4-diazina) y triazina.

Los ejemplos de grupos heteroarilo C_{5-20} y heteroarileno C_{5-20} que comprenden anillos condensados, incluyen, pero sin limitación, grupos heteroarilo C_9 y heteroarileno C_9 obtenidos a partir de benzofurano, isobenzofurano, benzotiofeno, indol, isoindol; grupos heteroarilo C_{10} y heteroarileno C_{10} obtenidos a partir de quinolina, isoquinolina, benzodiazina, piridopiridina; grupos heteroarilo C_{14} y heteroarileno C_{14} obtenidos a partir de acridina y xanteno.

Bisoxialquileno C_{1-3}: $-O-(CH_2)_m-O-$, donde m es 1 a 3.

Los anteriores grupos alquilo, alquileno, alquileno cíclico, bisoxialquileno, heterociclilo, heterociclileno, arilo, y arileno, ya sean solos o parte de otros sustituyentes, pueden estar sustituidos opcionalmente ellos mismos con uno o más grupos seleccionados entre ellos mismos y los sustituyentes adicionales listados a continuación.

Halo: -F, -Cl, -Br, y-I.

Hidroxi: -OH.

Éter: -OR, en el que R es un sustituyente éter, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7} (denominado también grupo alcoxi C_{1-7}), un grupo heterociclilo C_{3-20} (denominado también grupo heterocicliloxi C_{3-20}), o un grupo arilo C_{5-20} (denominado también grupo ariloxi C_{5-20}), preferentemente un grupo alquilo C_{1-7}.

Nitro: $-NO_2$.

Ciano (nitrilo, carbonitrilo): -CN.

Acilo (ceto): -C(=O)R, en el que R es un sustituyente acilo, por ejemplo, H, un grupo alquilo C_{1-7} (denominado también alquilacilo C_{1-7} o alcanoílo C_{1-7}), un grupo heterociclilo C_{3-20} (denominado también heterociclilacilo C_{3-20}), o un grupo arilo C_{5-20} (denominado también arilacilo C_{5-20}), preferentemente un grupo alquilo C_{1-7}. Los ejemplos de

grupos acilo incluyen, pero sin limitación, -C(=O)CH_3 (acetilo), -C(=O)CH_2CH_3 (propionilo), -C(=O)$C(CH_3)_3$ (pivaloílo), y -C(=O)Ph (benzoílo, fenona).

Carboxi (ácido carboxílico): -COOH.

Éster (carboxilato, éster de ácido carboxílico, oxicarbonilo): -C(=O)OR, en el que R es un sustituyente éster, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7}, un grupo heterociclilo C_{3-20}, o un grupo arilo C_{5-20}, preferentemente un grupo alquilo C_{1-7}. Los ejemplos de grupos éster incluyen, pero sin limitación, -C(=O)OCH_3, -C(=O)OCH_2CH_3, -C(=O)$OC(CH_3)_3$, y -C(=O)OPh.

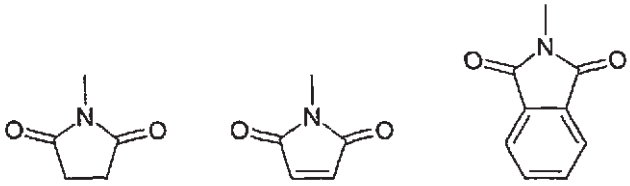
Amido (carbamoílo, carbamilo, aminocarbonilo, carboxamida): -C(=O)NR^1R^2, en la que R^1 y R^2 son independientemente sustituyentes amino, como se ha definido para los grupos amino. Los ejemplos de grupos amido incluyen, pero sin limitación, -C(=O)NH_2, -C(=O)$NHCH_3$, -C(=O)$N(CH_3)_2$, -C(=O)$NHCH_2CH_3$, y -C(=O)$N(CH_2CH_3)_2$, así como grupos amido en los que R^1 y R^2, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman una estructura heterocíclica como en, por ejemplo, piperidinocarbonilo, morfolinacarbonilo, tiomorfolinocarbonilo, y piperazinilcarbonilo.

Amino: -NR^1R^2, en el que R^1 y R^2 son independientemente sustituyentes amino , por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-7} (denominado también alquilamino C_{1-7} o di-alquilamino C_{1-7}), un grupo heterociclilo C_{3-20}, o un grupo arilo C_{5-20}, preferentemente H o un grupo alquilo C_{1-7}, o, en este caso de un grupo amino "cíclico", R^1 y R^2, tomados junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico que tiene de 4 a 8 átomos en anillo. Los ejemplos de grupos amino incluyen, pero sin limitación, -NH_2, -$NHCH_3$, -$NHCH(CH_3)_2$, -$N(CH_3)_2$, -$N(CH_2CH_3)_2$, y -NHPh. Los ejemplos de grupos amino cíclico incluyen, pero sin limitación, aziridinilo, azetidinilo, pirrolidinilo, piperidina, piperazinilo, perhidrodiazepinilo, morfolina, y tiomorfolina. En particular, los grupos aminocíclico pueden estar sustituidos en su anillo con cualquiera de los sustituyentes definidos en el presente documento, por ejemplo, carboxilato y amido.

Amonio: -$NR^{N1}R^{N2}R^{N3}$, en el que R^{N1}, R^{N2} y R^{N3} son independientemente sustituyentes amonio, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7}, un grupo heterociclilo C_{3-20}, o un grupo arilo C_{5-20} y donde uno o ambos de R^{N1}, R^{N2} y R^{N3} también puede ser H. Uno de R^{N1}, R^{N2} y R^{N3} puede ser un grupo alcoxi C_{1-3} (-$(CH_2)_{1-3}$-OH) Dos o tres de los sustituyentes pueden unirse para formar estructuras cíclicas o de jaula. Los ejemplos de grupos amonio incluyen, pero sin limitación, -$NH(CH_3)_2$, -$NH(CH(CH_3)_2)_2$, -$N(CH_3)_3$, -$N(CH_2CH_3)_3$, y -NH_2Ph.

Grupo enlazador de amonio: -$NR^{N1}R^{N2}R^{N4}$-, en el que R^{N1} y R^{N2} son independientemente sustituyentes amonio, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7}, un grupo heterociclilo C_{3-20}, o un grupo arilo C_{5-20} y donde uno o ambos de R^{N1} y R^{N2} también pueden ser H. Los dos sustituyentes amonio pueden unirse para formar una estructura cíclica. R^{N4} es un sustituyente amonio divalente, por ejemplo, un grupo alquileno C_{1-7}, un grupo heterociclileno C_{3-20}, o un grupo arileno C_{5-20} o un grupo alquiloxileno C_{1-3} (-$(CH_2)_{1-3}$-O-) divalente. Los ejemplos de grupos enlazadores de amonio incluyen, pero sin limitación, -$NH(CH_3)$ (CH_2)-, -$NH(CH(CH_3)_2)$ $(C(CH_3)_2)$-, -$N(CH_3)_2(CH_2)$-, -$N(CH_2CH_3)_2(CH_2CH_2)$-, y -$NHPh(CH_2)$-.

Acilamido (acilamino): -$NR^1C(=O)R^2$, en el que R^1 es un sustituyente amida, por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-7}, un grupo heterociclilo C_{3-20}, o un grupo arilo C_{5-20}, preferentemente H o un grupo alquilo C_{1-7}, más preferentemente H, y R^2 es un sustituyente acilo, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7}, un grupo heterociclilo C_{3-20}, o un grupo arilo C_{5-20}, preferentemente un grupo alquilo C_{1-7}. Los ejemplos de grupos acilamida incluyen, pero sin limitación, -$NHC(=O)CH_3$, -$NHC(=O)CH_2CH_3$, y -NHC(=O)Ph. R^1 y R^2 pueden formar juntos una estructura cíclica como en, por ejemplo, succinimida, maleimida, y ftalimida:



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

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

Tiol: -SH.

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

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

Sulfonilo (sulfona): -$S(=O)_2$R, en la que R es un sustituyente sulfona, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7}, un grupo heterociclilo C_{3-20}, o un grupo arilo C_{5-20}, preferentemente un grupo alquilo C_{1-7}. Los ejemplos de grupos sulfona incluyen, pero sin limitación, -$S(=O)_2CH_3$ (metanosulfonilo, mesilo), -$S(=O)_2CF_3$, -$S(=O)_2CH_2CH_3$, y 4-metilfenilsulfonilo (tosilo).

Tioamido (tiocarbamilo): -$C(=S)NR^1R^2$, en el que R^1 y R^2 son independientemente sustituyentes amino, como se ha definido para los grupos amino. Los ejemplos de grupos amido incluyen, pero sin limitación, -$C(=S)NH_2$, -$C(=S)NHCH_3$, -$C(=S)N(CH_3)_2$, y -$C(=S)NHCH_2CH_3$.

Sulfonamino: -$NR^1S(=O)_2$R, en el que R^1 es un sustituyente amino, como se ha definido para los grupos amino, y R es un sustituyente sulfonamino, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7}, un grupo heterociclilo C_{3-20}, o un grupo arilo C_{5-20}, preferentemente un grupo alquilo C_{1-7}. Los ejemplos de grupo sulfoamino incluyen, pero sin limitación, -$NHS(=O)_2CH_3$, -$NHS(=O)_2$Ph y -$N(CH_3)S(=O)_2C_6H_5$.

Como se ha mencionado anteriormente, los grupos que forman el listado anterior de grupos sustituyentes, por ejemplo, alquilo C_{1-7}, heterociclilo C_{3-20} y arilo C_{5-20}, pueden estar ellos mismos sustituidos. De esta manera, las definiciones anteriores cubren grupos sustituyentes que están sustituidos.

Alquileno C_{1-3}: -$(CH_2)_m$-, donde m es 1 to 3.

Formas químicamente protegidas

Puede ser conveniente o deseable preparar, purificar, manipular y/o usar el compuesto activo en una forma protegida químicamente. La expresión "forma protegida químicamente" se usa en el presente documento en el sentido químico convencional y concierne a un compuesto en el que uno o más grupos funcionales reactivos están protegidos de reacciones químicas indeseables en condiciones específicas (por ejemplo, pH, temperatura, radiación, disolvente, y similares). En la práctica, se emplean métodos químicos bien conocidos para hacer reversible un grupo funcional no reactivo, que de otra manera sería reactivo, en condiciones específicas. En una forma protegida químicamente, uno o más grupos reactivos funcionales están en la forma de un grupo protegido o protector (también conocido como grupo enmascarado o de enmascaramiento o grupo bloqueado o de bloqueo). Mediante la protección de un grupo funcional reactivo, pueden realizarse las reacciones que implican otros grupos funcionales reactivos desprotegidos, sin afectar al grupo protegido; el grupo protector puede retirarse, usualmente en una etapa posterior, sin que afecte sustancialmente al resto de la molécula. Véase, por ejemplo, Protective Groups in Organic Synthesis (T. Green y P. Wuts; 3ª Edición; John Wiley and Sons, 1999).

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

Una amplia variedad de tales métodos de "protección," "bloqueo," o "enmascaramiento" son usados ampliamente y bien conocidos en la síntesis orgánica. Por ejemplo, un compuesto que tiene dos grupos funcionales reactivos no equivalentes, ambos de los cuales serían reactivos en condiciones específicas, puede derivatizarse para hacer uno de los grupos funcionales “protegido”, y por lo tanto no reactivo, en condiciones específicas; así protegido, el compuesto puede usarse como un reactivo que eficazmente tiene solo un grupo reactivo funcional. Una vez completada la reacción deseada, (que implica el otro grupo funcional), el grupo protector puede “desprotegerse” para volver a su funcionalidad original.

Por ejemplo, un grupo hidroxilo puede protegerse como un éter (-OR) o un éster (-OC(=O)R), por ejemplo, como un éter de t-butilo; un bencilo, bencidrilo (difenilmetilo), o tritil éter (trifenilmetilo); un trimetilsilil éter o t-butildimetilsilil éter; o un acetil éster (-OC(=O)CH_3, -OAc).

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

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

Por ejemplo, un grupo ácido carboxílico puede protegerse como un éster por ejemplo, como: un alquil éster C_{1-7} (por ejemplo, un metil éster; un t-butil éster); un haloalquil éster C_{1-7} (por ejemplo, un trihaloalquil éster C_{1-7}); un alquilsilil triC_{1-7}-alquil éster C_{1-7}; o un arilo C_{5-20}-alquil éster C_{1-7} (por ejemplo, un bencil éster; un nitrobencil éster); o como una amida, por ejemplo, como una metil amida.

Por ejemplo, un grupo tiol puede protegerse como un tioéter (-SR), por ejemplo, como: un tioéter de bencilo; un éter de acetamidometilo (-S-$CH_2NHC(=O)CH_3$).

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

Reacciones catalizadas

En un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de carbonatos cíclicos que comprenden poner en contacto un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de aluminio(salen) dimérico de fórmula I.

Esta reacción tiene la ventaja que puede llevarse a cabo a temperaturas fácilmente accesibles de entre 0 y 40 ºC y presiones de entre 0,5 y 2 atm. La reacción incluso puede llevarse a cabo a temperaturas de entre 0 y 140 ºC y presiones de entre 0,5 y 5 atm. Preferentemente, la temperatura de reacción se encuentra entre 20 y 30 ºC. Pueden lograrse rendimientos por encima del 50 % con tiempos de reacción cortos de 3 a 24 horas, usando cantidades comercialmente viables de catalizador, esto es, de 0,1 a 10 % en moles, preferentemente de 0,1 a 2,5 % en moles. En algunos casos, pueden lograrse en estas condiciones, rendimientos por encima del 70 % o por encima del 90 %.

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

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

Catalizadores

Las realizaciones y preferencias expresadas a continuación pueden combinarse entre sí, cuando sea apropiado.

En algunos aspectos de la invención, L se selecciona entre un enlace sencillo y alquileno C_{1-7}.

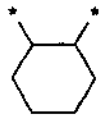
En algunos aspectos de la invención, el catalizador de aluminio(salen) de fórmula I es simétrico, tal que $X^1=X^2$, $R^1=R^{13}$, $R^2=R^{14}$, $R^3=R^{15}$, $R^4=R^{16}$, $R^5=R^9$, $R^6=R^{10}$, $R^7=R^{11}$, y $R^8=R^{12}$. Más preferentemente R^1, R^5, R^9, y R^{13} son idénticos, R^2, R^6, R^{10} y R^{14} son idénticos, R^3, R^7, R^{11}, y R^{15} son idénticos, y R^4, R^8, R^{12} y R^{16} son idénticos. Tales catalizadores son de fórmula Ia, que puede preferirse.

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

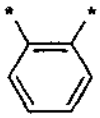
En algunas realizaciones, X^1 y X^2 son iguales.

En algunas realizaciones, X^1 y X^2 se seleccionan independientemente entre una cadena de alquileno C_{2-5}, preferentemente sin sustituir, y una cadena de bisoxialquileno C_{1-3}, preferentemente sin sustituir. Estos grupos pueden representarse como -$(CH_2)_n$- o -O-$(CH_2)_p$-O-, donde n es 2, 3, 4, o 5 y p es 1, 2, o 3. En estas realizaciones, n es preferentemente 2 o 3 y p es preferentemente 1 o 2. n es más preferentemente 2. En estas realizaciones X^1 y X^2 se seleccionan preferentemente entre -$(CH_2)_n$- (por ejemplo -C_2H_4-).

En otras realizaciones, X^1 y X^2 representan independientemente un grupo divalente seleccionado entre arileno C_{5-7}, alquileno cíclico C_{5-7} y heterociclileno C_{3-7}, que opcionalmente puede estar sustituido. Preferentemente X^1 y X^2 representan independientemente alquileno cíclico C_{5-7}, y más preferentemente alquileno cíclico C_6. Preferentemente este grupo está saturado, y por lo tanto es el grupo:



En otras realizaciones preferidas, X^1 y X^2 representan independientemente arileno C_{5-7}, que es más preferentemente arileno C_6, y en particular, bencileno:



Cuando X^1 y X^2 representan independientemente un grupo divalente seleccionado entre arileno C_{5-7}, alquileno cíclico C_{5-7} y heterociclileno C_{3-7}, puede preferentemente no sustituirse. Si se sustituye, entonces los sustituyentes pueden seleccionarse entre nitro, halo, alquilo C_{1-4}, incluyendo alquilo C_{1-4} sustituido (por ejemplo metilo, bencilo), alcoxi C_{1-4} (por ejemplo metoxi) e hidroxi.

Preferentemente Y-Q es CR^{C1}=N, en la que R^{C1} es como se ha definido anteriormente. R^{C1} se seleccionan preferentemente entre H y alquilo C_{1-4}. Más preferentemente Y-Q es CH=N.

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

Preferentemente $R^4 = R^8 = R^{12} = R^{16} = H$.

En algunas realizaciones, $R^1 = R^5 = R^9 = R^{13} = H$.

En algunas realizaciones, es uno o más de R^3, R^7, R^{11} y R^{15} que es -L-A o L-A'. En algunas de estas realizaciones, si uno de estos grupos es -L-A', los otros grupos son -L-A. Alternativamente, los otros grupos pueden ser -L-A^M, donde A^M es un grupo amina terciario, es decir, un grupo amino donde los sustituyentes amino no son ambos hidrógeno, por ejemplo, alquilo (etilo) C_1-7. La L en todos estos grupos puede ser la misma.

Preferentemente aquellos de R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{11}, R^{15} y R^{16} que no comprenden -L-A o -L-A' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-7}, éter y nitro.

Si un grupo seleccionado entre R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16} es éter, entonces el grupo éter es preferentemente un grupo alcoxi C_{1-7} y más preferentemente un grupo alcoxi C_{1-4}, por ejemplo, metoxi.

Si un grupo se selecciona entre R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}, y R^{15} es alquilo C_{1-7}, es preferentemente butilo, más preferentemente terc-butilo.

L preferentemente no está sustituido.

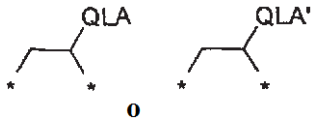
L preferentemente puede ser un grupo alquileno C_{1-3}, por ejemplo metileno, etileno, propileno, y en algunas realizaciones es metileno.

A preferentemente puede seleccionarse entre grupos amonio donde R^{N1}, R^{N2} y R^{N3} se seleccionan independientemente entre grupos alquilo C_{1-7} y grupos arilo C_{5-20}, y donde uno o dos de R^{N1}, R^{N2} y R^{N3} también pueden ser H. Los grupos amonio de particular interés en la presente invención incluyen, pero sin limitación, -$NH(CH_3)_2$, -$NH(CH(CH_3)_2)_2$, -$N(CH_3)_3$, -$N(CH_2CH_3)_3$, y -NH_2Ph.

A' preferentemente puede seleccionarse entre grupos enlazador de amonio donde R^{N1} y R^{N2} se seleccionan independientemente entre grupos alquilo C_{1-7} y grupos arilo C_{5-20}, donde uno o ambos de R^{N1} y R^{N2} también pueden ser H y donde R^{N4} es un grupo alquileno C_{1-7}. Los grupos enlazador de amonio de particular interés en la presente invención incluyen, pero sin limitación, -$NH(CH_3)$ (CH_2)-, -$NH(CH(CH_3)_2)$ $(C(CH_3)_2)$-, -$N(CH_3)_2(CH_2)$-, -$N(CH_2CH_3)_2(CH_2CH_2)$-, y -$NHPh(CH_2)$-.

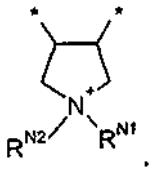
En algunas realizaciones, Q puede ser -C(=O)-O- o -C(=O)-NH-.

Cuando X^1 y/o X^2 están sustituidos con -Q-L-A o -Q-L-A', es preferentemente un grupo alquileno C_2 o C_3, más preferentemente un grupo alquileno C_2, y puede ser de la fórmula:

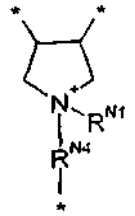


o

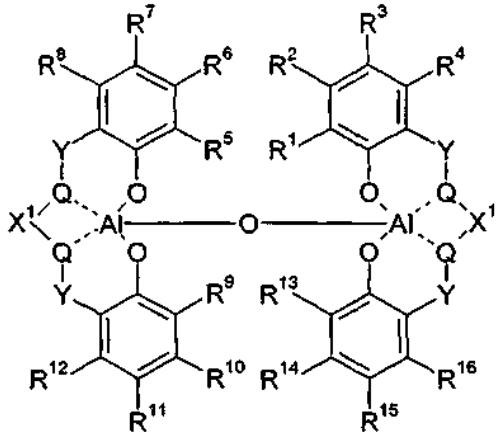
Si X^1 o X^2 es un grupo heterocicleno C_{3-7} divalente que contiene un átomo del anillo que es un átomo de nitrógeno cuaternario, entonces es preferentemente de la fórmula:



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



En algunos aspectos de la presente invención, el catalizador es de fórmula Ib:



(Ib)

en la que:

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

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

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

al menos uno de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^{11}, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, y R^{16} se selecciona entre L-A, donde L es un enlace sencillo o un grupo alquileno C_{1-7} y A es un grupo amonio emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I;

y/o uno de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, y R^{16} es L-A', donde L es como se ha definido anteriormente y A' es un grupo enlazador de amonio unido a un soporte sólido y emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I.

Las preferencias expresadas anteriormente también se aplican para los catalizadores de fórmula Ib, cuando sea apropiado.

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

Algunas reacciones pueden necesitar la adición de un cocatalizador, Y^-, y en particular MY, donde M es un catión adecuado, tales como haluros de onio, que incluye, pero sin limitación, R_4NY, R_3SY, R_4PY y R_4SbY, donde cada R se selecciona independientemente entre grupos alquilo C_{1-10} opcionalmente sustituido, heterociclilo C_{3-20} y arilo C_{5-20} y un R puede ser un grupo acilo, y haluros simples, por ejemplo NaCl, KI.

Se prefiere que el cocatalizador para esta reacción sea de la forma R_4NY, donde cada R es independientemente alquilo C_{1-10} e Y se selecciona entre I, Br y Cl. R se selecciona preferentemente entre alquilo C_{3-5}, y más preferentemente es butilo. Y es preferentemente Br. Por lo tanto, un cocatalizador particularmente preferido es Bu_4NBr (TBAB). La cantidad de cotalizador es preferentemente menor que al 2,5 %, más preferentemente menor que al 1,0 % en moles y más preferentemente que al 0,5 % en moles. En algunas realizaciones, no está presente un cocatalizador diferente.

Fabricación de complejos de aluminio(salen) dimérico

En un tercer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la producción de catalizadores de aluminio(salen) dimérico de fórmula I.

Cuando el catalizador de fórmula I comprende uno o más grupos amonio emparejados con un contraión, puede sintetizarse a partir de un precursor que comprende los correspondientes grupos amonio mediante reacción con un haluro orgánico (es decir, haluro de alquilo C_{1-7}, heterociclilo C_{3-20} o arilo C_{5-20}), o un grupo orgánico con otro grupo saliente (por ejemplo tosilato).

Cuando el catalizador de fórmula I comprende un grupo enlazador de amonio unido a un soporte sólido, puede sintetizarse a partir de un catalizador precursor que comprende un grupo amonio correspondiente mediante reacción con un soporte sólido de derivado de haluro o un soporte sólido derivatizado con otro grupo saliente (por ejemplo, tosilato).

Ejemplos

Métodos experimentales generales

Espectroscopia IR

Los espectros IR de líquidos o de sólidos disueltos en un disolvente se registraron entre placas de NaCl en un espectrómetro PE Spectrum 1. Los espectros IR de sólidos puros se registraron en un espectrómetro Nicolet380 FTI R equipado con un accesorio 'Smart orbit' (Órbita inteligente).

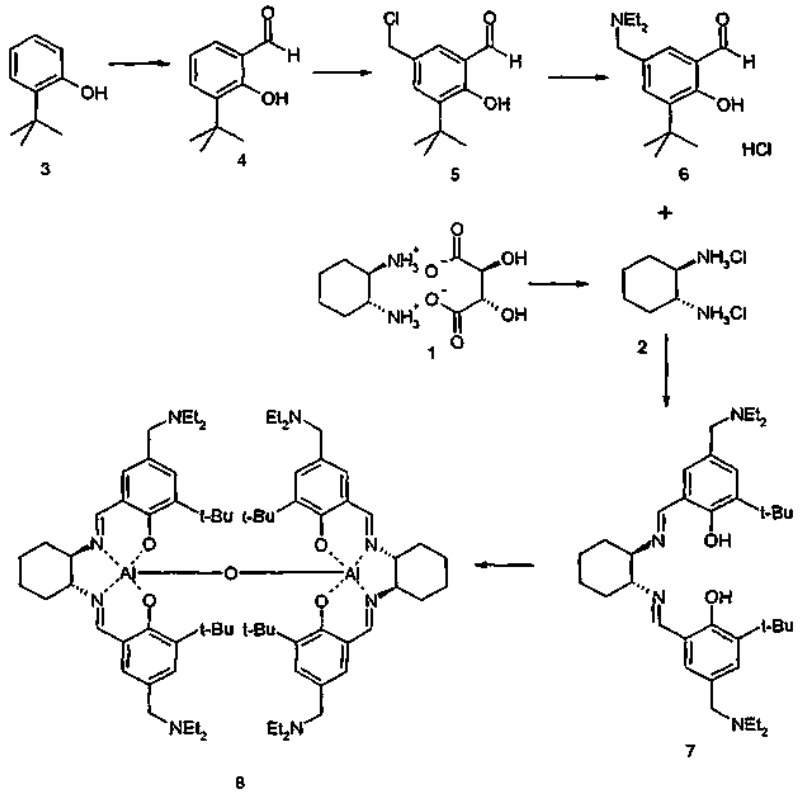
RMN

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

Espectroscopia de masas

Se registraron espectros EI y CI de baja resolución en un espectrómetro de masas Varian Saturn 2200 GC. Se registraron espectros con electronebulización (ESI) de baja y alta resolución en un espectrómetro de masas Waters LCT Premier.

Síntesis de intermedios clave



(a) Dicloruro de (1*R*,2*R*)-ciclohexano-1,2-diamonio (2)

(Larrow, J. F, *et al., J. Org. Chem.* 1994, 59, 193)

A una suspensión de L-tartrato (1) de (1*R*,2*R*)-ciclohexano-1,2-diamonio (13,7 g, 52 mmol) en MeOH (50 ml) se añadió una solución enfriada (0 ºC) de cloruro de acetilo (27,4 ml, 385 mmol) en MeOH (50 ml). La solución se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. El precipitado resultante se filtró, se lavó con Et_2O (10 ml) y se secó mediante succión para dejar el producto deseado como un polvo de color blanco. Un segundo cultivo se obtuvo mediante dilución del licor madre con Et_2O (200 ml) y enfriándolo durante media hora. El producto se retiró y se secó para producir un polvo de color blanco. Rendimiento: 80 %. Polvo cristalino de color blanco. $[\alpha]^{20}_D$ -16 (c 5,0, ac., 1 M HCl). RMN-^{1}H δ_H (DMSO-d_6): 1,05-1,25 (2H, m, C*H*$_2$CH$_2$CHN), 1,30-1,55 (2H, m, C*H*$_2$CH$_2$CHN), 1,60-1,75 (2H, m, C*H*$_2$CHN), 2,00-2,15 (2H, m, C*H*$_2$CHN), 3,13-3,30 (2H, m, CHN), 8,70 (6H, s a, NH_3).

(b) 3-*terc*-Butilsalicilaldehído (4)

(Gisch, N.; Balzarini, J.; Meier, C. *J. Med. Chem.* **2007,** 50, 1658)

A una solución agitada de 2-*terc*-butilfenol (3) (4,55g, 30 mmol), cloruro de magnesio (5,71 g, 60 mmol) y paraformaldehído (2,08 g, 66 mmol) en THF (120 ml) a temperatura ambiente, se añadió gota a gota trietilamina (8,35 ml, 60 mmol). La reacción se calentó a reflujo durante 3 horas para dar una suspensión de color naranja. Ésta se extrajo usando EtOAc (3350 ml). Puede añadirse una cantidad pequeña de HCl diluido si se forma una emulsión permanente. La fase orgánica se secó sobre $MgSO_4$ y los compuestos volátiles se evaporaron a baja presión para producir un aceite de color amarillo pálido que no necesitó ninguna purificación adicional. Puede llegar a ser verde oscuro durante el almacenamiento. Rendimiento: 90 %. Aceite color amarillo pálido. RMN-^{1}H δ_H: 1,44 (9H, s, 3×CH_3), 6,97 (1H, t, *J* = 7,5 Hz, H_{Ar}), 7,41 (1H, dd, *J* = 1,5 Hz, *J* = 7,5 Hz, H_{Ar}), 7,54 (1H, dd, *J* = 1,2 Hz, *J* = 7,5 Hz, H_{Ar}), 9,88 (1 H, s, CHO), 11,82 (1 H, s, OH).

(c) 3-*terc*-Butil-5-clorometilsalicilaldehído (5)

Una mezcla de 3-*terc*-butilsalicilaldehído (4) (3,56 g, 20 mmol) y paraformaldehído (1,20 g, 40 mmol) se agitó con HCl concentrado (15 ml) durante 14 días, aunque con las primeras gotas de HCl concentrado, la emulsión se volvió roja. Después la mezcla se neutralizó mediante tratamiento con una solución saturada de Na_2CO_3. La mezcla se extrajo con EtOAc (3330 ml). Las fases orgánicas se secaron sobre $MgSO_4$ y los compuestos volátiles se evaporaron a baja presión para dar un sólido de color beis que no requirió purificación adicional. Rendimiento: 97 %.

Sólido de color beis a rojo. RMN-^{1}H S_H: 1,43 (9H, s, 3×CH_3), 4,59 (2H, s, CH_2), 7,43 (1 H, d, J = 2,1 Hz, H_{Ar}), 7,52 (1 H, d, J = 2,1 Hz, H_{Ar}), 9,87 (1H, s, CHO), 11,86 (1H, s, OH).

(d) Clorhidrato de 3-*terc*-butil-5-dietilaminometilsalicilaldehído (6)

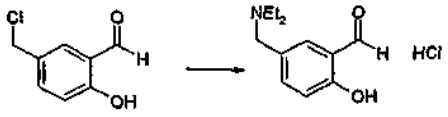
A una solución de 3-*terc*-butil-5-clorometilsalicilaldehído (5) (226,5 mg, 1 mmol) en acetonitrilo (60 ml), se añadió gota a gota di-etilamina (1 mmol) para dar una solución de color verdoso. La reacción se agitó a 30 ºC durante toda la noche. Después de la evaporación de los compuestos volátiles, se obtuvo un aceite de color verde que se usó sin ninguna purificación para la siguiente etapa. Rendimiento: 77 %. Aceite color verde. ν_{max} 3300, 2899 y 1720 cm^{-1}. RMN-1H δ_H: 1,35 (9H, s, $C(CH_3)_3$), 1,45 (6H, t, J = 7,2 Hz, 2×CH_2CH_3), 3,43 (4H, q, J = 7,2 Hz, 2×CH_2CH_3), 4,90 (2H, s, CCH_2N), 7,57 (1 H, d, J = 2,1 Hz, H_{Ar}), 8,03 (1 H, d, J = 2,1 Hz, H_{Ar}), 9,98 (1 H, s, CHO), 12,00 (1 H, s a, OH). RMN-^{13}C δ_C($CDCl_3$, 75 MHz): 10,8, 28,3, 33,7, 45,8, 56,0, 119,5, 129,8, 130,3, 133,7, 137,0, 159,0, 195,9. Calculado para $C_{16}H_{26}NO_2^+$ 264,1964, encontrado 264,1953.

(e) (1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(3-*terc*-butil-5-dietil(aminometilsaliciliden)ciclohexano-1,2-diamina (7)

Se agitaron dicloruoro de (1*R*,2*R*)-ciclohexano-1,2-diamomio (2) (93,5 mg, 0,5 mmol) y NaOMe (55 mg, 1 mmol) en MeOH (10 ml) durante 30 min. Después, se añadió una solución de clorhidrato de 3-*terc*-butil-5-dietilaminometilsalicilaldehído (6) (299,8 mg, 1 mmol) en MeOH (5 ml) y la solución, que rápidamente se volvió amarilla, se agitó durante toda la noche a 30 ºC. La evaporación de MeOH se siguió de adición de una solución saturada de Na_2CO_3 (20 ml). Se extrajeron los compuestos orgánicos usando diclorometano (3315 ml). Es importante que la fase acuosa permanezca completamente incolora y que la fase orgánica cambie de color de naranja a verde. Se secaron las fases orgánicas sobre $MgSO_4$ y los compuestos volátiles se retiraron al vacío para dar un aceite pastoso de color verdoso que se usó sin ninguna purificación en la siguiente etapa. Rendimiento: 55 %. Aceite color amarillo-verde. $[\alpha]^{20}_D$ -184,5 (*c* 1,0, $CHCl_3$). ν_{max} 3410, 2899, 1610, 1550 y 830 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H: 0,99 (12H, t, J = 7,2 Hz, 4×H_2CCH_3), 1,40 (18H, s, 2× $C(CH_3)_3$), 1,50-2,05 (8H, m, $(CH_2)_4$), 2,44 (8H, c, J = 7,2 Hz, 4×H_2CH_3), 3,40-3,50 (6H, m, 2xCHN, 2× CCH_2N), 6,95 (2H, d, J = 1,8 Hz, 2×H_{Ar}), 7,17 (2H, d, J = 1,8 Hz, 23H_{Ar}), 8,28 (2H, s, 2×HC=N), 13,77 (2H, a s, 2xOH). RMN-^{13}C δ_C: 11,9, 24,4, 29,6, 33,2, 34,8, 46,8, 57,3, 72,5, 118,4, 128,8, 129,8, 130,1, 136,9, 159,3, 165,7. HRMS (ESI): Calculado para $C_{38}H_{61}N_4O_2^+$ 605,4795, encontrado 605,4783.

(f) Óxido de bis[(1*R*,2*R*)-*N,N'*-bis(3-*terc*-butil-5-dietilaminometilsaliciliden)ciclohexano-1,2-diaminoaluminio(III)] (8)

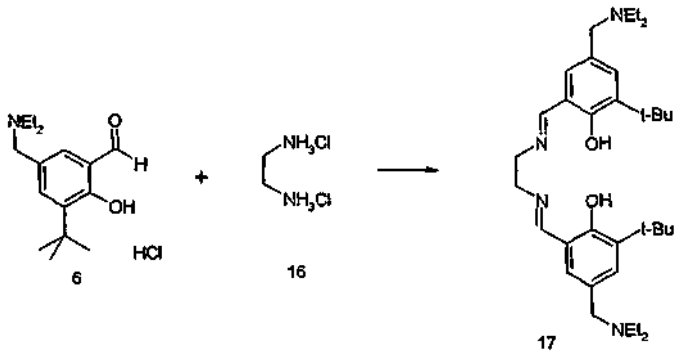
Esta reacción tiene que realizarse en una atmósfera inerte en condiciones secas. Se disolvieron el ligando (7) (1 mmol) y $Al(OEt)_3$ (324,1 mg, 2 mmol) en tolueno (10 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 horas. Podría retirarse un residuo ocasional de alúmina mediante filtración a través de un compuesto sinterizado. El licor madre se evaporó y después, se añadieron H_2O (30 ml) y diclorometano (30 ml). Se extrajo el complejo usando diclorometano (3320 ml) y las fases orgánicas se secaron sobre $MgSO_4$. Se retiraron los compuestos volátiles a baja presión para dar un sólido de color pálido, que se recristalizó usando acetonitrilo. Rendimiento: 40 %. Sólido color verde pálido. $[\alpha]^{20}_D$ -522 (c 1,0, $CHCl_3$). ν_{max} 2865, 1626, 1548, 1440, 1027, 836 y 577 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H: 102 (24H, t, J = 7,2 Hz, 8× H_2CCH_3), 1,46 (36H, s, 4×$C(CH_3)_3$), 1,50-2,15 (16H, m, 2×$(CH_2)_4$), 2,52-2,7 (16H, m, 8× CH_2CH_3), 3,10-3,15 (2H, m, 2× CHN), 3,50-3,60 (8H, m, 4× CCH_2N), 3,80-3,85 (2H, m, 2×CHN), 7,09 (4 H, d, J = 5,7 Hz, 4×H_{Ar}), 7,35 (4H, d, J = 5,7 Hz, 4×H_{Ar}), 8,19 (2H, s, 2xHC=N), 8,37 (2H, s, 2xHC=N). RMN-^{13}C δ_C: 10,2, 24,7, 29,9, 30,1, 35,0, 47,1, 57,6, 73,2, 118,9, 119,2, 128,9, 135,3, 141,7, 157,2, 165,1. m/z (ESI) 661,5 (100), 1275,9 (80), 1276,9 (72), 1277,9 (32), 1278,9 (16), 1279,9 (4)



14 15

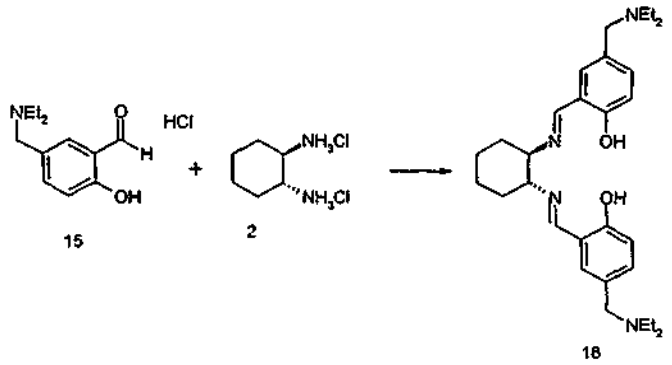
(g) 5-Dietilaminometilsalicilaldehído 15

A una solución de 5-(clorometil)salicilaldehído (14) (345 mg, 2 mmol) en acetonitrilo (70 ml), se añadió dietilamina (0,21 ml, 2mmol) y la mezcla se calentó a reflujo durante toda la noche. Después, se evaporó el disolvente para dar el compuesto 15 (625 mg, 99 %) como un aceite de color amarillo. ν_{max} 3383, 2648 y 1653 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H 1,37 (6H, t, J = 7,2 Hz, 2×CH_2CH_3), 3,43 (4H, q, J = 7,2 Hz, 2×CH_2CH_3), 4,09 (2H, s, CCH_2N), 7,05 (1 H, d, J = 8,6 Hz, H_{Ar}), 8,03 (1 H, d, J = 8,6 Hz, H_{Ar}), 8,14 (1 H, s, H_{Ar}), 9,98 (1 H, s, CHO), 12,32 (1H, s a, OH). RMN-^{13}C δ_C 11,4, 46,4, 56,0, 118,8, 121,3, 136,7, 139,0, 162,7, 196,5. m/z(ESI) 208 (MH^+, 100), 293 (30), 317 (10), HRMS (ESI): Calculado para M^+ ($C_{12}H_{17}NO_2^+$) 208,1338, encontrado 208,1355.



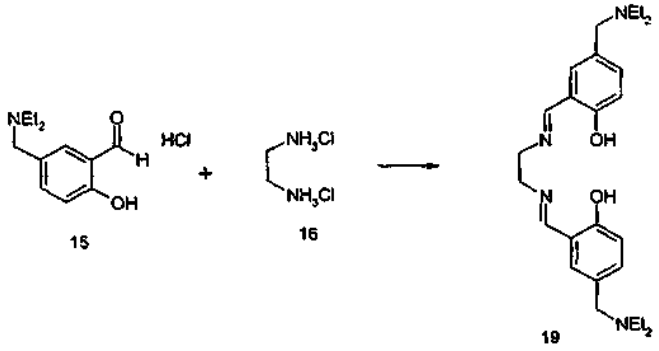
(h) *N,N'*-Bis(3-*terc*-butil-5-dietilaminometilsaliciliden)etano-1,2-diamina 17

Se sintetizó el compuesto 17 a partir de los compuestos 6 y 16 de una manera análoga a la etapa (e) anterior. Se obtuvo un aceite de color amarillo con un rendimiento del 56 %. ν_{max} 2965, 2524 y 1629 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H 1,44 (12H, t *J* = 7,5 Hz, 4×CH_2CH_3), 1,51 (18H, s, 2×$C(CH_3)_3$), 2,70-2,80 (4H, m, CCH_2N), 3,02 (8H, q *J* = 7,2 Hz, 4×CH_2CH_3), 3,60-3,80 (4H, m, 2×CH_2), 7,07-7,35 (4H, m, 4×H_{Ar}), 8,25 (2H, s, 2xHC=N), 13,99 (2H, s a, 2xOH). RMN-13C δ_C 10,4, 28,0, 33,3, 45,2, 55,7, 58,1, 116,8, 128,2, 128,8, 135,6, 157,7, 165,3, 165,8. m/z(ESI) 551 (MH^+, 100), 524 (30). HRMS (ESI): Calculado para MH^+ ($C_{34}H_{55}N_4O_2^+$) 551,4325, encontrado 551,4294.



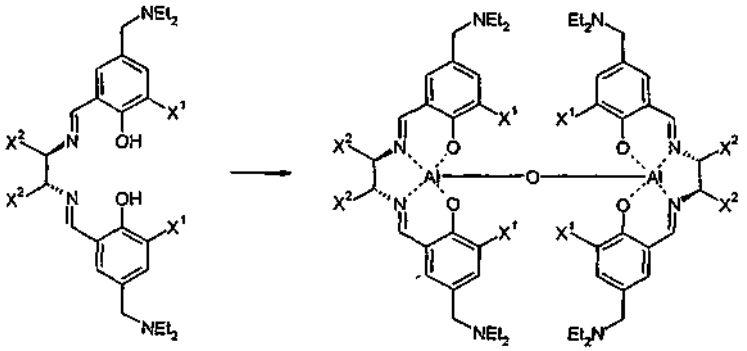
(i) (1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(5-dietilaminometilsaliciliden)ciclohexano-1,2-diamina 18

Se sintetizó el compuesto 18 a partir de los compuestos 15 y 2 de una manera análoga a la etapa (e) anterior. Se obtuvo un aceite de color amarillo con un rendimiento del 65 % $[\alpha]^{20}_D$ -302 (*c* 0,1, $CHCl_3$). ν_{max} 2939, 1631 y 1089 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H 1,25 (12H, t *J* = 7,2 Hz, 4×CH_2CH_3), 1,50-2,00 (8H, m, $(CH_2)4$) 2,89 (8H, c *J* = 7,6 Hz, 4×CH_2CH_3), 2,90-3,00 (4H, m, 2×CCH_2N), 3,90-4,00 (2H, m, 2×CH), 6,83 (2H, d *J* = 8,3 Hz, 2×H_{Ar}), 7,36 (2H, d *J* = 8,4 Hz, 2×H_{Ar}), 7,43 (2H, s, 2×H_{Ar}) 8,25 (2H, s, 2×HC=N), 13,40 (2H, s a, 2×OH). RMN-^{13}C δ_C 9,5, 24,4, 33,0, 46,9, 56,0, 72,6, 117,7, 118,9, 120,8, 134,3, 134,8, 161,4, 165,3. m/z(ESI) 493 (MH^+, 100), 420 (20). HRMS (ESI): Calculado para MH^+ ($C_{30}H4_5N_4O_2^+$) 493,3542, encontrado 493,3544.



(j) *N,N'*-Bis(5-dietilaminometilsaliciliden)etano-1,2-diamina 19

Se sintetizó el compuesto 19 a partir de los compuestos 15 y 16 de una manera análoga a la etapa (e) anterior. Se obtuvo un aceite de color amarillo con un rendimiento del 53 %. ν_{max} 2801, 1632, y 1083 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H 1,21 (12H, t *J* = 7,5 Hz, 4×CH_2CH_3), 2,70-2,80 (4H, m, CCH_2N), 2,96 (8H, c *J* = 7,2 Hz, 4×CH_2CH_3), 3,85-3,95 (4H, m, 2×CH_2), 6,83 (2H, d *J* = 8,6 Hz, 2×H_{Ar}), 7,26 (2H, d *J* = 8,6 Hz, 2×H_{Ar}), 7,42 (2H, s, 2×H_{Ar}), 8,34 (2H, s, 2xHC=N), 13,21 (2H, s a, 2×OH). RMN-^{13}C δ_C 11,9, 43,5, 47,8, 57,2, 117,0, 129,6, 126,5, 130,4, 132,0, 133,4, 166,9. m/z(ESI) 439 (MH^+, 100), 420 (20). HRMS (ESI): Calculado para MH^+ ($C_{34}H_{55}N_4O_2^+$) 439,3073, encontrado 439,3090.



(k) Óxido de bis[*N,N'*-bis(3-*terc*-butil-5-dietilaminometilsaliciliden)etano-1,2-diaminoaluminio(III)] 22, óxido de bis[(1*R*,2*R*)-*N,N'*-bis(5-dietilaminometilsaliciliden)ciclohexano-1,2-diaminoaluminio(III)] 23 y óxido de bis[*N,N'*-bis(5-dietilaminometilsaliciliden)etano-1,2-diaminoaluminio(III)] 24

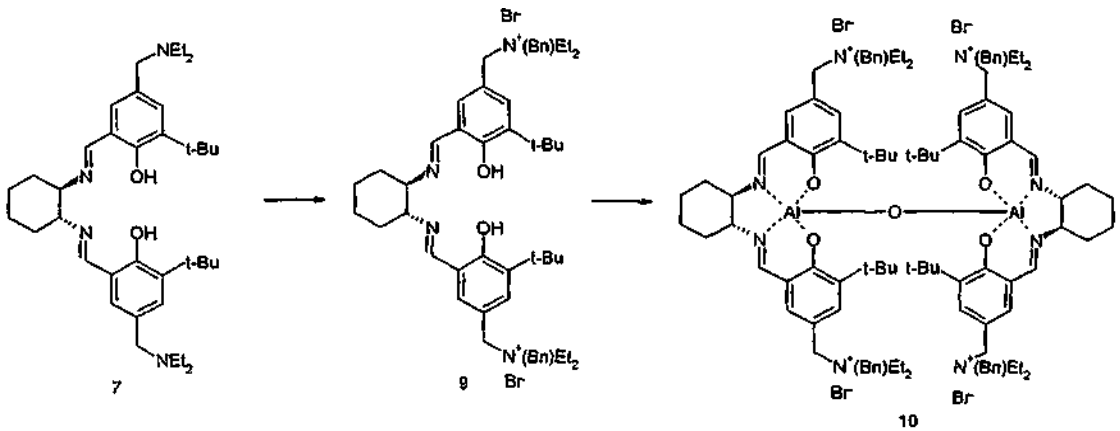
Se convirtieron los ligandos 17-19 en complejos 22-24 de una manera análoga a la etapa (f) anterior.

22: Se obtuvo un sólido de color amarillo pálido con un rendimiento del 55 %. ν_{max} 2522 y 2159 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H 1,10-1,20 (24H, m, 8×CH_2CH_3), 1,43 (36H, s, 4×$C(CH_3)_3$), 2,90-3,15 (16H, m, 8×CH_2CH_3), 3,50-3,60 (8H, m, 4×CCH_2N), 3,70-4,00 (8H, m, 4×CH_2N), 7,19 (4H, s, 4×H_{Ar}), 7,30 (4H, s, 4×H_{Ar}), 8,33 (4H, s, 4×HC=N). RMN-^{13}C δ_C 11,2, 24,2, 33,6, 46,5, 55,3,55,9, 120,9, 135,5, 137,5, 137,8, 139,6, 140,9, 162,0. m/z(ESI) 1170 (10), 1169 (35), 1168 (90), 1167 (MH^+, 100). HRMS(ESI): Calculado para MH^+ ($C_{68}H_{104}N_8O_5Al_2^+$) 1167,7839, encontrado 1167,7799.

23: Se obtuvo un sólido de color amarillo pálido con un rendimiento del 67 %. $[\alpha]^{20}_D$ -170 (c 0,01, DMSO). ν_{max} 2859, 1631 y 1084 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H (DMSO-d_6): 1,04-1,99 (24H, m, 8×CH_2CH_3), 1,50-2,15 (16H, m, 2×$(CH_2)_4$), 2,5-2,6 (16H, m, 8×CH_2CH_3), 3,1-4,5 (12H, m, 4xCHN + 4×CCH_2N), 6,91 (4H, d, *J* = 7,6 Hz, 4×H_{Ar}), 7,40 (4H, d *J* = 7,6 Hz, 4×H_{Ar}), 7,55 (4H, s, 4×H_{Ar}), 8,43 (4H, s, 4xHC=N).

24: Se obtuvo un sólido de color amarillo pálido con un rendimiento del 65 %. ν_{max} 2971, 2225 y 1634 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H (DMSO-d_6): 1,05 (24H, m, 8×CH_2CH_3), 2,15-3,5 (24H, m, 8×CH_2CH_3 + 4×CCH_2N), 3,90 (8H, m, CH_2N), 6,81 (4H, d J = 5,7 Hz, 4×H_{Ar}), 7,32 (8H, m, 8×H_{Ar}), 8,50 (4H, s, HC=N).

Ejemplo 1

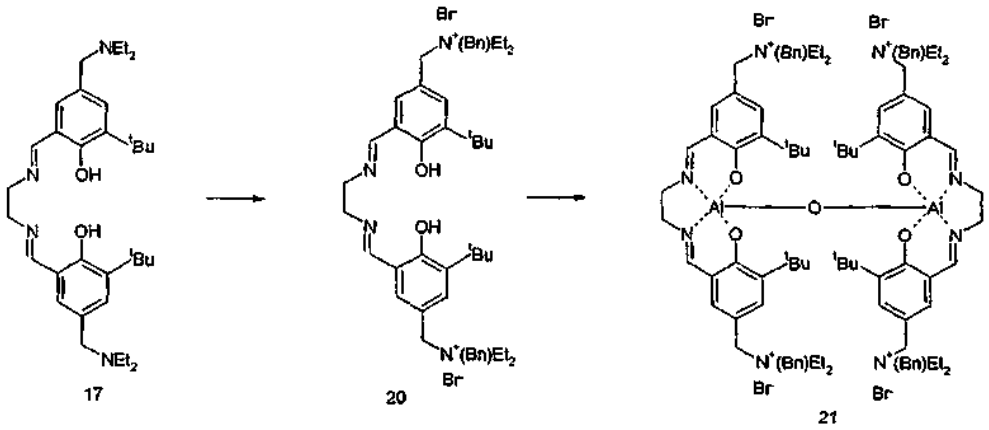


(a) Di-bromuro de (1*R*,2*R*)-*N,N'*-bis[3-*terc*-butil-5-(*N*-bencil-*N,N*-dietilaminometil)salicilideno]ciclohexano-1,2-diamina (9)

A una solución de (1*R*,2*R*)-*N,N'*-bis(3-*terc*-butil-5-dietilaminometilsaliciliden)-ciclohexano-1,2-diamina (7) (604,9 mg, 1 mmol) en acetonitrilo (60 ml), se añadió gota a gota bromuro de bencilo (342,1 mg, 2 mmol) para dar una solución de color amarillo. La reacción se agitó a 30 ºC durante toda la noche. Después de la evaporación de los compuestos volátiles, se obtuvo un aceite de color amarillo que se recristalizó en *n*-hexano. Rendimiento: 55 %. Sólido color amarillo brillante. $[\alpha]^{20}_D$ -38,6 (c 1,0, $CHCl_3$). ν_{max} 3392, 2960, 1608, 1545 y 1470 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H: 1,00-2,00 (38H, m, 10×CH_3, $(CH_2)4$), 3,40-3,50 (2H, m, 2xCHN), 3,56 (8H, c, *J* = 7,5 Hz, 4×C*H*$_2$CH$_3$), 4,20 (4H, 2×CCH_2N), 4,99 (4H, 2×CCH_2N), 6,44 (2H, d, *J* = 2,4 Hz, 2×H_{Ar}), 7,65 (2H, d, *J* = 2,4 Hz, 2×H_{Ar}), 8,38 (2H, s, 2×HC=N), 14,30 (2H, s a, 2×OH). RMN-^{13}C δ_C*:* 11,3, 23,4, 29,3, 31,2, 35,1, 51,1, 60,3, 60,4, 72,7, 120,2, 128,6, 128,8, 129,2, 129,9, 130,6, 134,9, 157,2, 163,9.

(b) Óxido de bis[bromuro de (1*R*,2*R*)-*N,N'-b*is(3-*terc*-butil-5-(*N*-bencil-*N,N*-dietilaminometil)-saliciliden]ciclohexano-1,2-diaminoaluminio(III) (10)

Esta reacción tiene que realizarse en una atmósfera inerte en condiciones secas. Se disolvieron el ligando (9) (1 mmol) y $Al(OEt)_3$ (324,1 mg, 2 mmol) en una mezcla de tolueno (5 ml) y etanol (5 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 horas. Podría retirarse un residuo ocasional de alúmina mediante filtración a través de un compuesto sinterizado. El licor madre se evaporó, después se añadieron H_2O (30 ml) y diclorometano (30 ml). Se extrajo el complejo usando diclorometano (3320 ml) y las fases orgánicas se secaron sobre $MgSO_4$. Se retiraron los compuestos volátiles a baja presión para dar un sólido de color pálido, que se recristalizó usando Et_2O. Rendimiento: 33 %. Sólido color amarillo pálido. $[\alpha]^{20}_D$ -281 (c 1,0, $CHCl_3$). IR 2946, 1624, 1551, 1470, 1208 y 1030 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H*:* 1,05 (24H, t, *J* = 7,3 Hz, 8×CH_2C*H*$_3$), 1,45 (36H, s, 4×$C(CH_3)_3$), 1,50-2,20 (16H, m, 2×$(CH_2)_4$), 2,45-2,50 (16H, m, 8×C*H*$_2$CH$_3$), 3,10-3,15 (2H, m, 2xCHN), 3,40-3,50 (16H, m, 8×CCH_2N), 3,80-3,85 (2H, m, 2xCHN), 7,10-7,50 (28H, m, 28×H_{Ar}), 8,20 (2H, s, 2xHC=N), 8,35 (2H, s, 2×HC=N). RMN-^{13}C δ_C*:* 10,3, 24,5, 30,0, 30,2, 34,6, 48,3, 57,6, 60,2, 73,8, 119,1, 119,6, 124,6, 127,4, 127,9, 128,9, 135,2, 141,6, 156,5, 166,1.

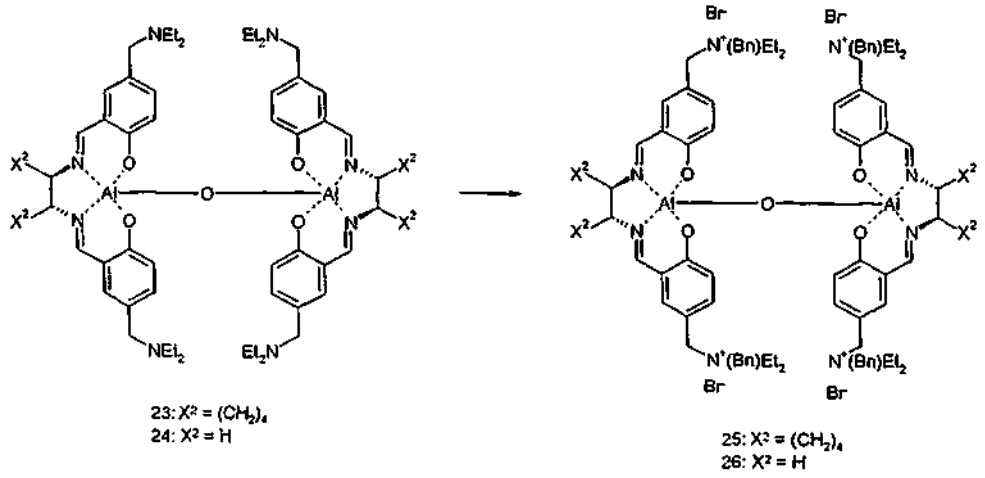


(c) Dibromuro de *N,*N'-bis[3-*terc*-butil-5-(*N*-bencil-*N,N*-dietilaminometil)salicilideno]-etano-1,2-diamina (20)

Se sintetizó la sal bis-amonio (20) a partir de ligando salen (17) de una manera análoga a la etapa (a) anterior. ν_{max} 3383, 2648 y 1647 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H 1,44 (12H, t *J* = 7,5 Hz, 4×CH_2C*H*$_3$), 1,51 (18H, s, 2×$C(CH_3)_3$), 2,78 (8H, c *J* = 7,2 Hz, 4×C*H*$_2$CH$_3$), 3,6-3,8 (4H, m, 2×CH_2N), 3,9-4,1 (4H, m, CCH_2N), 7,0-7,4 (4H, m, 4×H_{Ar}), 8,25 (2H, s, 2xHC=N), 13,99 (2H, s a, 2xOH). RMN-^{13}C δ_C 10,9, 29,6, 35,1, 46,5, 56,6, 59,7, 65,7, 118,8, 121,1, 127,5, 128,8, 129,0, 129,5, 135,5, 137,3, 139,6, 141,0, 162,6.

(d) Óxido de bis[bromuro de*N,*N'-bis(3-*terc*-butil-5-(*N*-bencil-*N,N*-dietilaminometil)saliciliden]etano-1,2-diaminoaluminio(III) (21)

Se sintetizó el catalizador (21) a partir de la sal bis-amonio (20) de una manera análoga a la etapa (b) anterior. Se obtuvo un sólido de color amarillo pálido con un rendimiento del 42 %. ν_{max} 2950, 1634 y 1029 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H 1,05 (24H, t *J* = 7,3 Hz, 8×CH_2C*H*$_3$), 1,45 (36H, s, 4×$C(CH_3)_3$), 2,95-3,15 (16H, m, 8×C*H*$_2$CH$_3$), 3,20-3,45 (4H, m, 2×CH_2N), 3,90-4,30 (4H, m, 2×CH_2N), 4,50 (8H, s, 4×CCH_2N), 7,10-7,50 (28H, m, 28×H_{Ar}), 8,00 (2H, s, 2xHC=N), 8,13 (2H, s, 2×HC=N). RMN-^{13}C δ_C 11,5, 30,0, 35,7, 46,91, 55,4, 57,3, 65,7, 119,2, 119,6, 126,3, 131,1, 132,5, 132,6, 134,4, 141,9, 164,9, 170,1.



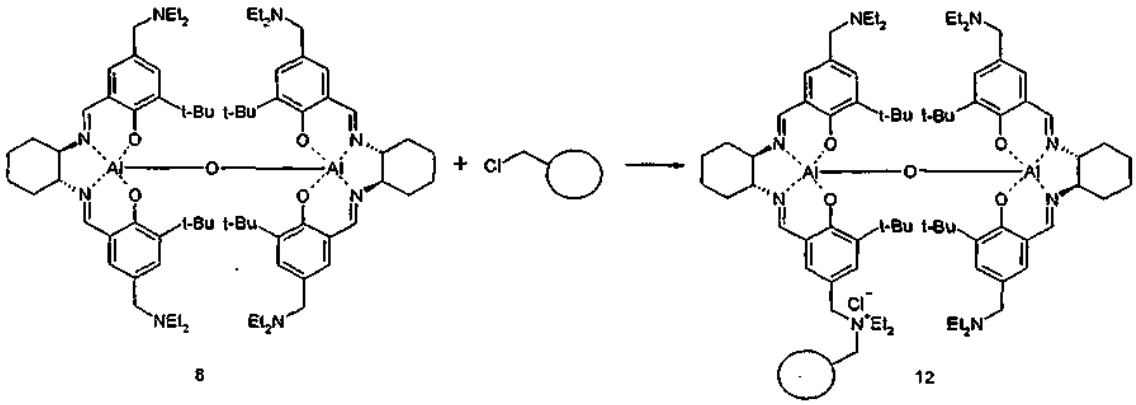
(e) Óxido de bis[bromuro de (1*R*,2*R*)-*N,N'*-bis(5-(*N*-bencil-*N,N*-dietilaminometil)saliciliden]ciclohexano-1,2-diaminoaluminio(III) (25) y óxido de bis[bromuro de *N,N'*-bis(5-(*N*-bencil-*N,N*-dietilaminometil)saliciliden]etano-1,2-diaminoaluminio(III) (26)

Se añadió bromuro de bencilo (0,07 ml, 0,6 mmol) a una solución del complejo bimetálico (23) o (24) (0,1 mmol) en carbonato de propileno (10 ml) y la reacción se agitó a 85 ºC durante 16 horas. El disolvente se evaporó al vacío para dar el compuesto (25) o (26) como un polvo de color naranja pálido.

25: Se obtuvo un sólido de color naranja pálido con un rendimiento del 52 %. $[\alpha]^{20}_{D}$ -240 (c 0,01, DMSO). ν_{max} 2923, 1625 y 1088 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H (DMSO-d_6): 1,04-1,99 (24H, m, 8×CH_2CH_3), 1,50-2,15 (16H, m, 2×$(CH_2)4$), 2,5-2,6 (16H, m, 8×CH_2CH_3), 3,1-3,9 (12H, m, 4×CHN + 4×CCH_2N), 4,50 (8H, s, 4×CCH_2N), 6,74 (4H, d, *J* = 7,3 Hz, 4×H_{Ar}), 6,82 (4H, d, *J* = 7,3 Hz, 4×H_{Ar}), 7,13-7,46 (24H, m, 24×H_{Ar}), 8,43 (4H, s, 4×HC=N).

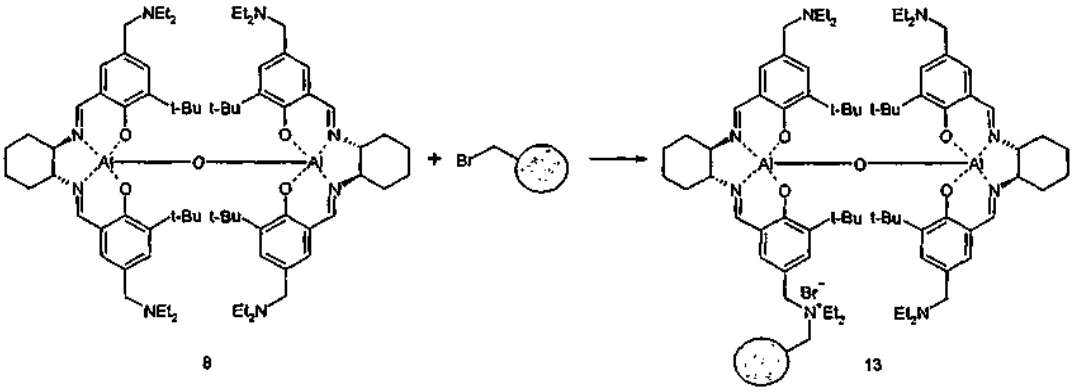
26: Se obtuvo un sólido color naranja pálido con un rendimiento del 40 %. ν_{max} 2960, 1644 y 1032 cm^{-1}. RMN-^{1}H δ_H (DMSO-d_6): 0,99 (12H, m, 4×CH_3CH_2), 1,52 (12H, m, 4×CH_3CH_2), 3,21 (16H, c *J* = 7,1 Hz, 8×CH_2CH_3), 4,1-4,3 (16H, m, 4×CCH_2N + 4×CH_2N), 4,57 (8H, s, 4×CCH_2N), 6,97 (4H, d, *J* = 8,3 Hz, 4xH_{Ar}), 7,1-7,4 (24H, m, 24×H_{Ar}), 7,5-7,6 (4H, m, 4×H_{Ar}), 7,60 (4H, s, 4xHC=N).

Ejemplo 2



Se hinchó resina Merrifield (120 mg, 0,2 mmol) en una cantidad mínima de DMF/diclorometano. Se añadió el complejo (8) (240 mg, 0,4 mmol) y la mezcla se agitó durante 24 horas a 30 ºC. La resina se filtró y se lavó usando DMF (10 ml), DMF/diclorometano (1:1) (10 ml), diclorometano (10 ml), después se secó al vacío para dar el compuesto (12) como una resina de color amarillo.

Ejemplo 3

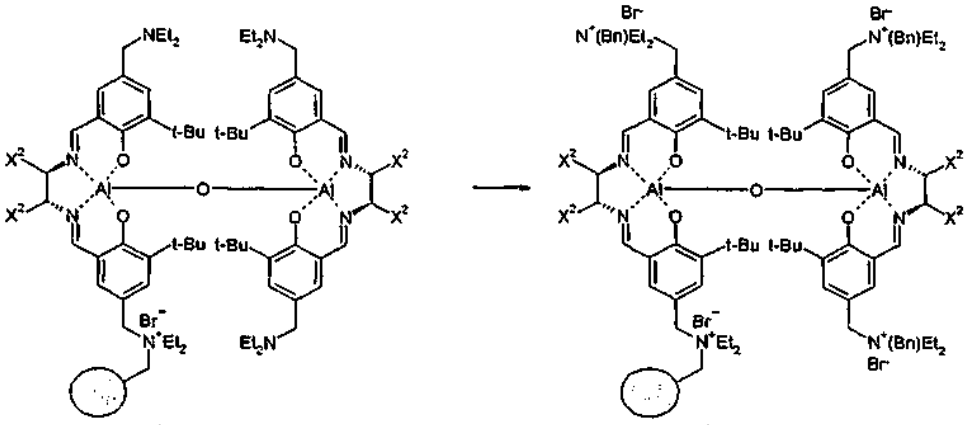


8 13

(a) Se convirtió resina Merrifield (120 mg, 0,2 mmol) en la correspondiente resina de bromoetilo mediante tratamiento por un gran exceso de bromuro de tetrabutilamonio durante varios días en diclorometano / DMF. Se añadió el complejo (8) (240 mg, 0,4 mmol) a esta resina y la mezcla se agitó durante 24 horas a 30 ºC. La resina se filtró y se lavó usando DMF (10 ml), DMF/diclorometano (1:1) (10 ml), diclorometano (10 ml), después se lavó al vacío para dar una resina de color amarillo (13). v_{max} 2920, 2160, 1634, 1450 y 1066 cm^{-1}.

(b) Se sintetizó el catalizador 27 inmovilizado a partir del complejo (22) de una manera análoga a la etapa (a) anterior. Rendimiento del 75 %. v_{max} 2963, 2159, 1634, 1451 y 1091 cm^{-1}.

Ejemplo 4



13: $X^2 = (CH_2)_4$
27: $X^2 = H$

28: $X^2 = (CH_2)_4$
29: $X^2 = H$

Se hinchó una muestra de resina (13) o (27) (0,04 mmol) en DMF/CH_2Cl_2 y se añadió un gran exceso de bromuro de bencilo (40 mg, 0,24 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas, después la reacción se filtró y la resina se lavó con DMF (10 ml), DMF/ diclorometano (1:1) (10 ml), diclorometano (10 ml), después se secó al vacío para dar una resina de color amarillo.
(28): v_{max} 2922, 2158, 1634, 1635, 1450 y 1028 cm^{-1}
(29): Rendimiento del 83 %. v_{max} 2961, 2153, 1636, 1544 y 1023 cm^{-1}

Ejemplo 5

a) Complejos (10), (21), (25) y (26)

Los complejos (10), (21), (25) y (26) se ensayaron en la reacción de algunos epóxidos terminales con dióxido de carbono a temperatura ambiente y presión atmosférica.

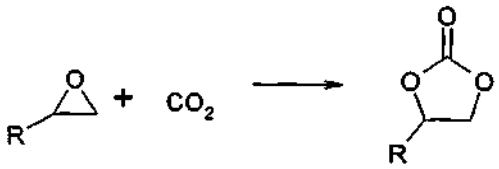


Tabla 1. Formación de carbonato cíclico a partir de epóxido.

Entrada	Complejo	R	TBAB (% en mol)	Tiempo (h)	Conversión (%)[a]
1	10	Ph	0	3	71
2	10	Ph	0	6	97
3	10	Ph	2,5	3	74
4	10	*n*-Bu	0	3	30[b]
5	10	*n*-Bu	0	6	63[b]
6	10	*n*-Octilo	0	3	44
7	10	*n*-Octilo	0	6	81
8	10	CH_2OH	0	3	55
9	10	CH_2OH	0	6	79
10	10	CH_2Cl	0	3	59[b]
11	10	CH_2Cl	0	6	81[b]
12[c]	10	Me	0	3	50[b]
13[c]	10	Me	0	6	62[b]
14	21	Ph	0	3	69
15	21	Ph	0	6	88
16	21	Ph	0	24	99
17	25	Ph	0	3	48
18	25	Ph	0	6	60
19	25	Ph	0	24	73
20	26	Ph	0	3	54
21	26	Ph	0	6	69
22	26	Ph	0	24	89

Las reacciones se llevaron a cabo de manera ordenada con complejos de Al(salen) dimérico (2,5 % en moles) y el correspondiente epóxido (1 mmol) en dióxido de carbono a 26 ºC y 1 atm a menos que se indique lo contrario. [a] Se determinó mediante espectroscopia RMN-^{1}H.[b] Se retiraron los materiales de partida volátiles y el rendimiento se determinó mediante la diferencia de peso. [c] La reacción se realizó a 0 ºC.

*b) Complejos **12** y **13***

Estos complejos se usaron a 2,5 % en moles en carbonato de propileno (5 eq.) y óxido de estireno (1 mmol) en dióxido de carbono a 26 ºC y 1 atmósfera de presión a menos que se indique lo contrario posteriormente. La reacción se llevó a cabo mediante la disolución de los complejos (0,0415 mmol) en carbonato de propileno (0,85g) en un vial de muestra equipado con una barra agitadora magnética. Después se añadió óxido de estireno (200 mg, 1,66 mmol) y el vial de muestra se colocó en un matraz cónico de gran tamaño. Se colocó el matraz cónico en un baño termostático de aceite a 26 ºC. Se añadieron gránulos de hielo seco al matraz cónico que se equipó con un tapón de goma perforado por un globo desinflado. La reacción se agitó durante el periodo de tiempo requerido, después se filtró para retirar el catalizador soportado que se lavó minuciosamente con CH_2Cl_2 (20 ml). El filtrado y los lavados se combinaron y evaporaron al vacío y se analizó el residuo mediante espectroscopia RMN ^{1}H para determinar la conversión de óxido de estireno a carbonato de estireno. El catalizador inmovilizado podría devolverse al vial de muestra y volverse a usar, como se muestra con los ensayos repetidos a continuación.

Entrada	Catalizador	Ensayo	Tiempo (h)	Conversión (%)[a]
1b,c	12	1º	3	0
2b,c,d	12	1º	3	17
3b,c,d	12	2º	3	9

4[c]	12	1º	3	37
5[c]	12	1º	6	67
6[c]	12	1º	20	100
7[c]	12	2º	3	5
8[c]	12	2º	6	37
9[c]	12	2º	20	86
10[c]	12	3	3	0
11[c]	12	3º	6	20
12[c]	12	3º	20	63
13	13	1º	3	11
14	13	1º	6	69
15	13	1º	20	100
16	13	2º	3	0
17	13	2º	6	37
18	13	2º	20	94
19	13	3º	3	5
20	13	3º	6	25
21	13	3º	20	70

[a] Determinado mediante GC. [b] Reacción realizada sin disolvente [c] Reacción realizada en la presencia de 2,5 % en moles de TBAB. [d] Se usó solo el 0,5 % en moles del complejo(12)

El uso de carbonato de propileno como un disolvente es compatible con el sistema catalítico .

c) Complejos (28) y (29)

Los complejos (28) y (29) se ensayaron al 2,5 % en moles en la reacción de óxido de estireno (1 mmol) con dióxido de carbono a 26 ºC y 1 atmósfera de presión en presencia de carbonato de propileno (5 eq.) como un disolvente, durante 20 horas con cada reacción. Se encontró que los complejos eran reciclables. El método es como en la etapa (b) anterior.

El complejo (28) dio carbonato de estireno con rendimientos de 79, 73, 66 y 60 % durante cuatro reacciones consecutivas.

El complejo (29) dio carbonato de estireno con rendimientos de 79, 71, 67 y 64 % durante cuatro reacciones consecutivas.

Ejemplo 6

(a) Síntesis de [Al(salen)]$_2$O electrostáticamente soportado en arcillas.

Se activaron arcillas (0,5 g) a 120 ºC durante tres días antes de su uso. Después de la activación, se añadió la arcilla (0,5 g) a la solución del complejo de aluminio (21) (0,140 g, 0,08 mmol) en DMF (30 ml) y se calentó a reflujo durante 30 horas. Posteriormente, la mezcla se filtró y se lavó con DMF (4x20 ml), EtOAc (4x20 ml) y diclorometano (3x20 ml) para producir un polvo que se secó al vacío durante 24 horas.

[Al(salen)]$_2$O soportado en Bentonita (30): Sólido de color marrón pálido, 99 % de rendimiento. v_{max} 3540, 2150, 1987 y 1659 cm^{-1}.

[Al(salen)]$_2$O soportado en Montmorillonita K10 (31): Sólido de color púrpura, 99 % de rendimiento. v_{max} 3500, 1659 y 922 cm^{-1}.

[Al(salen)]$_2$O soportado en arcilla de Al apilada (32): Sólido de color marrón pálido, 99 % de rendimiento. v_{max} 3500, 1654 y 1034 cm^{-1}.

(b) Síntesis de carbonato de estireno usando [Al(salen)]$_2$O electrostáticamente soportado en arcillas

Se colocaron óxido de estireno (0,2 g, 1,66 mmol) y catalizadores (30-32) (0,5 g, 0,1 mmol/g soportado) en carbonato de propileno (0,84 g) en un vial de muestra equipado con una barra agitadora magnética en un matraz cónico de gran tamaño. Se colocó el matraz cónico en un baño termostático de aceite a 26 ºC. Se añadieron gránulos de hielo seco al matraz cónico que se equipó con un tapón de goma perforado mediante un globo

desinflado. Los contenidos del vial de reacción se agitaron durante 24 horas durante las cuales, el globo se infló a medida que se evaporaban los gránulos de hielo seco. La reacción se filtró para retirar el catalizador soportado y la solución se analizó mediante GC para determinar la conversión de óxido de estireno en carbonato de estireno.

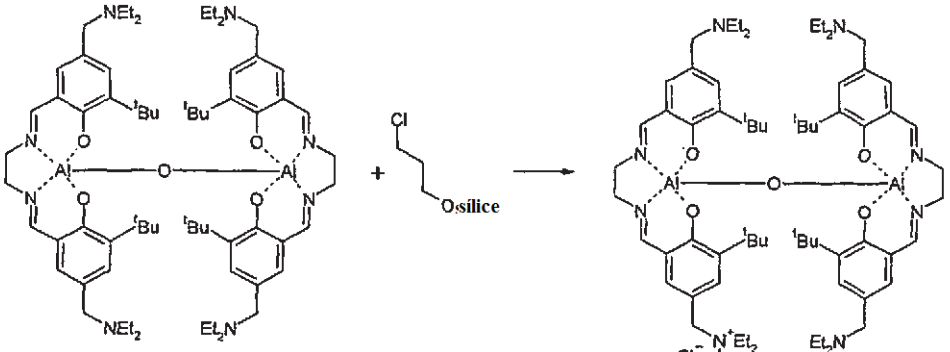
Catalizador	Conversión (%)
30	5 %
31	3 %
32	7 %

Ejemplo 7

(a) Síntesis de SiO_2 modificado

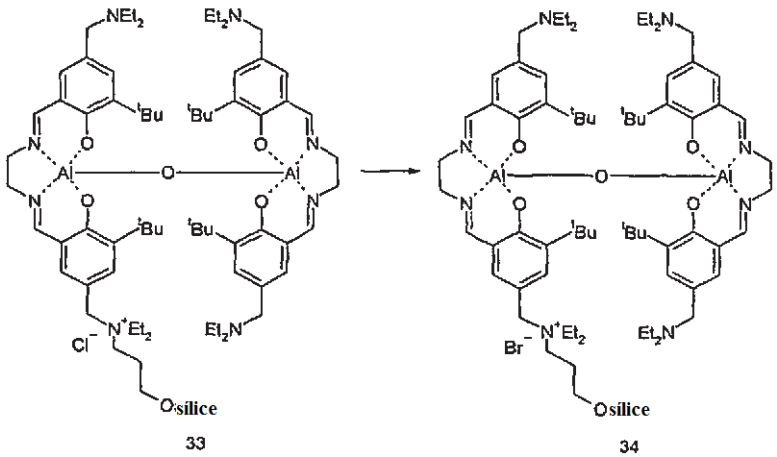
Se añadió (3-cloropropil)-trietoxisilano (0,16 ml, 2 mmol) a una mezcla de SiO_2 (2 g) activado en tolueno seco (25 ml) y se calentó a reflujo en N_2 durante 24 horas. Posteriormente, la mezcla se filtró y se lavó con EtOAc (4x50 ml) para producir un polvo de color amarillo (95 %). v_{max} 2505, 2160 y 1975 cm^{-1}.

(b) Síntesis de $[Al(salen)]_2O^+Cl^-$ soportado en SiO_2 modificado (33)



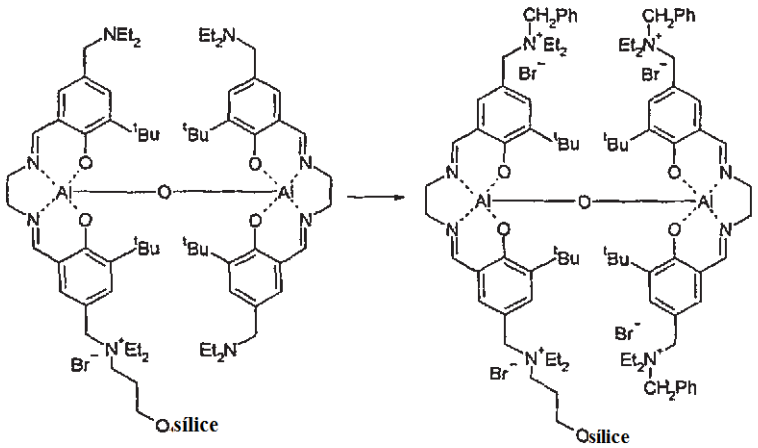
Se añadió SiO_2 modificado (0,1 g) a una solución del complejo de aluminio (22) (0,175 g, 0,15 mmol) en CH_3CN (40 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante toda la noche. Después, la mezcla se filtró y se lavó con EtOAc (4x50 ml) para dar el complejo de sílice soportado (33) como un polvo de color amarillo. v_{max} 3500, 1649 y 1070 cm^{-1}.

(c) Síntesis de $[Al(salen)]_2O^+Br^-$ soportado en SiO_2 modificado(34)



Se añadió bromuro de tetrabutilamonio (193 mg, 6 mmol) a un suspension de un complejo soportado (33) (0,220 g, 1 mmol) en CH_3CN (40 ml) y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante toda la noche. Después, la mezcla se filtró y se lavó con EtOAc (4x50 ml) para dar un complejo de sílice soportado (34) como un polvo de color amarillo. v_{max} 3427, 1628 y 1070 cm^{-1}.

(d) Síntesis de $[Al(salen)]_2O^+Br^-$ bencilado soportado en SiO_2 modificado (35)



34 35

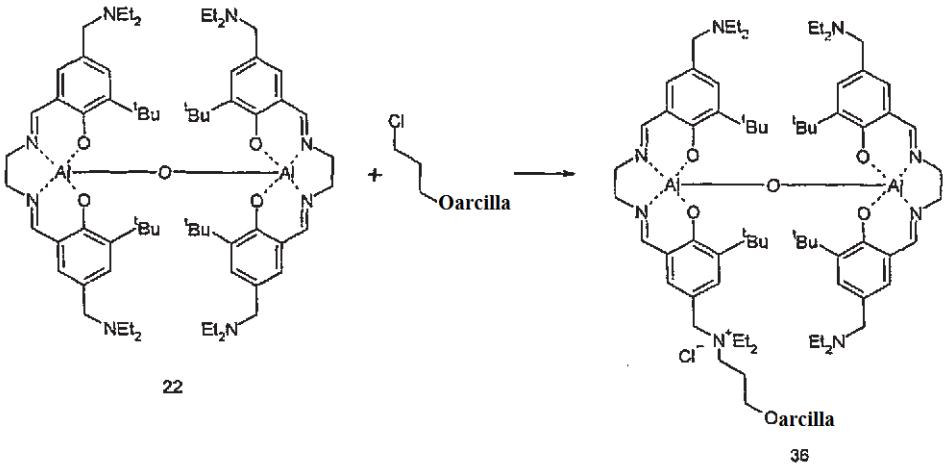
Se añadió bromuro de bencilo (0,09 ml, 0,72 mmol) a una suspension del catalizador soportado (34) (0,240 g, 1 mmol) en CH_3CN (40 ml) y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante toda la noche. Posteriormente, la mezcla se filtró y se calentó con EtOAc (4 x 50 ml) para dar el complejo de sílice soportado (35) como un polvo de color amarillo. v_{max} 3410, 1633 y 1078 cm^{-1}.

Ejemplo 8

(a) Síntesis de arcilla apilada de Al modificado

Se añadió (3-cloropropil)-trietoxisilano (0,16 ml, 2 mmol) a una mezcla de arcilla apilada de Al activada (2 g) en tolueno seco (25 ml) y la mezcla se calentó a reflujo en N_2 durante 24 horas. Después, la mezcla se filtró y se lavó con EtOAc (4x50 ml) para dar un polvo de color amarillo (95 %). v_{max} 3512 y 1028 cm^{-1}.

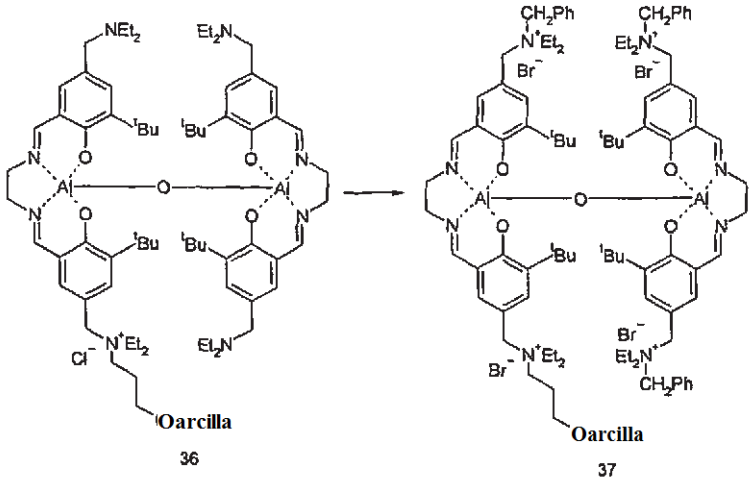
(b) Síntesis de $[Al(salen)]_2O^+Cl^-$ soportado en arcilla apilada de Al modificado (36)



22 36

Se añadió arcilla apilada de Al modificado (0,1 g) a una solución del complejo de aluminio (22) (0,175 g, 0,15 mmol) en CH_3CN (40 ml) y después la mezcla se calentó a reflujo durante toda la noche. Posteriormente, la mezcla se filtró y se lavó con EtOAc (4x50 ml) y diclorometano (3x 50 ml) para dar el complejo soportado de arcilla (36) como un polvo de color amarillo. v_{max} 3410, 1627 y 1031 cm^{-1}.

(c) Síntesis de $[Al(salen)]_2O^+Br^-$ bencilado soportado en arcilla apilada de Al modificado (37)



Se añadieron bromuro de bencilo (0,09 ml, 0,72 mmol) y bromuro de tetrabutilamonio (193 mg, 6 mmol) a una solución del complejo soportado (36) (0,220 g, 1 mmol) en CH_3CN (40 ml) y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante toda la noche. Posteriormente, la mezcla se filtró y se lavó con EtOAc (4x50 ml) para dar el complejo soportado de arcilla (37) como un polvo de color amarillo. v_{max} 3415, 1627 y 1028 cm^{-1}.

Ejemplo 9: Síntesis de carbonato de estireno usando los catalizadores soportados (35) y (37)

Se colocaron óxido de estireno (0,2 g, 1,66 mmol) y el catalizador (35) o (37) (0,083 g, 0,5 mmol/g soportado) en un vial de muestra equipado con una barra agitadora magnética y se colocó en un matraz cónico de gran tamaño. El matraz cónico se colocó en un baño termostático de aceite a 26 ºC. Se añadieron gránulos de hielo seco al matraz cónico que se equipó con un tapón de goma perforado mediante un globo desinflado. El contenido del vial de reacción se agitó durante 24 horas durante las cuales, el globo se infló a medida que se evaporaban los gránulos de hielo seco. La reacción se filtró para retirar el catalizador soportado y la solución se analizó mediante GC para determiner la conversión de óxido de estireno en carbonato de estireno.

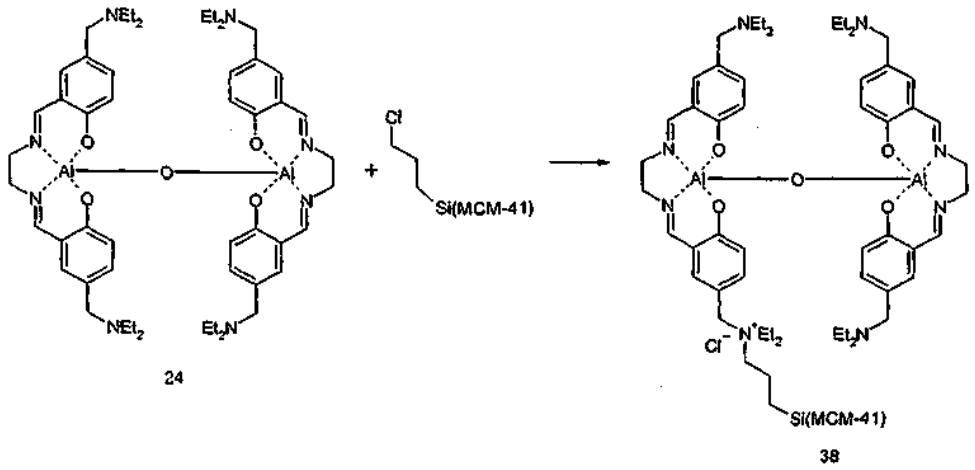
Catalizador	Conversión (%)
35	86
37	21

Ejemplo 10

(a) Síntesis de MCM-41 modificado

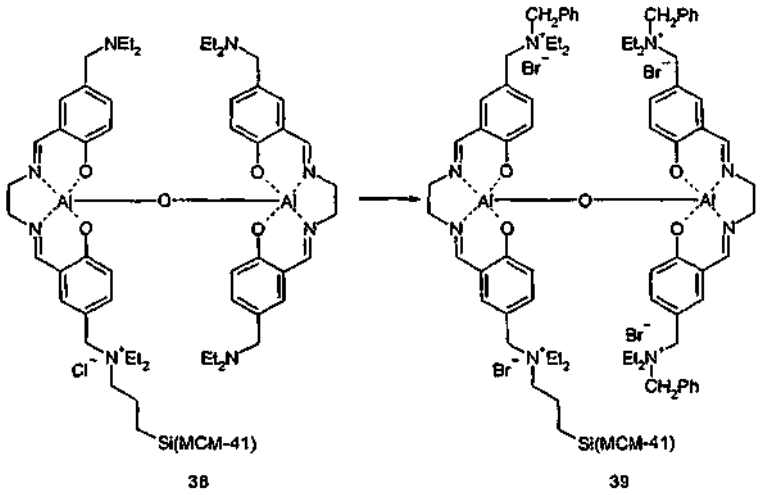
Se añadió (3-cloropropil)-trietoxisilano (0,16 ml, 2 mmol), a una suspension de MCM-41 activado (2 g) en tolueno seco (25 ml) y la mezcla se calentó a reflujo en N_2 durante 24 horas. Después la mezcla se filtró y se lavó con EtOAc (4 x 50 ml) para dar un polvo de color blanco (94 %). v_{max} 2681, 1711, 1057 y 807 cm^{-1}.

(b) Síntesis de $[Al(salen)]_2O^+Cl^-$ soportado en MCM-41 modificado (38)



Se añadió MCM-41 modificado 3-cloropropilo (0,52 g) a una solución del complejo de aluminio (22) (1,50 g, 0,45 mmol) en CH_3CN (40 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante toda la noche. Después, la reacción se filtró y se lavó con EtOAc (6 x 50 ml) para dejar el complejo MCM-41 soportado (38) como un polvo de color blanco (0,86 g, 86 %). v_{max} 3122, 1628, 1057 y 789 cm^{-1}.

(c) Síntesis de $[Al(salen)]_2O^+Br^-$ bencilado soportado en MCM-41 modificado (39)



Se añadieron bromuro de tetrabutilamonio (0,20 g, 0,6 mmol) y bromuro de bencilo (0,13 g, 1 mmol) a una solución del complejo de aluminio soportado (38) (200 mg, 0,15 mmol) en CH_3CN (30 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante toda la noche. Después, la mezcla se lavó con EtOAc (4 x 50 ml) para dejar el complejo MCM-41 soportado (39) como un polvo de color amarillo (0,22 g, 98 %). v_{max} 3452, 1634, 1052 y 947 cm^{-1}. ICPMS (se digirió 5 mg de catalizador soportado con 5 ml de HCl 1 M) dieron una concentración de aluminio de 22,55 ppm, correspondiente a una carga de catalizador de 0,47 mmol por gramo de soporte.

Ejemplo 11: Síntesis de carbonato de estireno usando el catalizador soportado (39)

Se colocaron óxido de estireno (1,66 mmol), el catalizador (39) (0,0415 mmol) y carbonato de propileno (0,845 g) en un vial de muestra equipado con una agitadora magnética y se colocó en un matraz cónico de gran tamaño. El matraz cónico se colocó en un baño termostático de aceite a 26 ºC. Se añadieron gránulos de hielo seco al matraz cónico que se equipó con un tapón de goma perforado mediante un globo desinflado. La reacción se agitó durante 24 horas con muestras retirándose después de 3, 6 y 24 horas para análisis mediante GC/MS para determinar la conversión de epóxido a carbonato cíclico. Los resultados fueron:

Tiempo (horas)	Conversión (%)
3	12

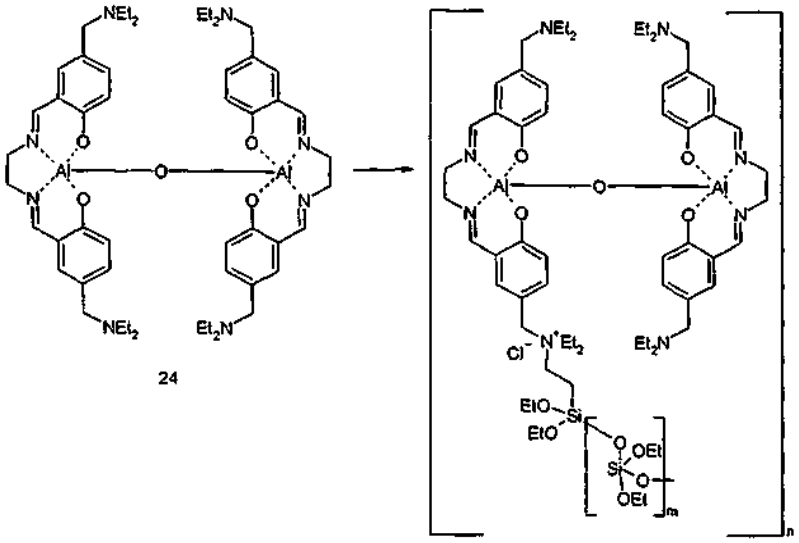
6	23
24	57

Ejemplo 12: Síntesis de carbonato de etileno usando el catalizador soportado (39)

Se añadieron el catalizador (39) (0,0503 mmol) y carbonato de propileno (1,0g) a un vial de reacción al que se añadió óxido de etileno preenfriado (2,01 mmol). El vial de reacción se equipó con una agitadora magnética y se colocó dentro de un recipiente de reacción de acero inoxidable junto con las suficientes gránulos de hielo seco para presurizar el sistema a aproximadamente 6 atmósferas. El reactor de acero inoxidable se selló y la reacción se dejó agitar durante 24 horas después del cual la mezcla de reacción se recogió en acetato de etilo y se filtró para retirar el catalizador. Se evaporó el acetato de etilo en presión reducida y se determinó el peso del residuo. Se determinó la composición relativa de carbonatos de propileno y etileno mediante GC/MS y se usó para calcular que se había logrado una conversión del 93 % de óxido de etileno a carbonato de etileno.

Ejemplo 13

(a) Síntesis de [Al(salen)]$_2$O$^+$Cl$^-$ soportado en solgel (40)



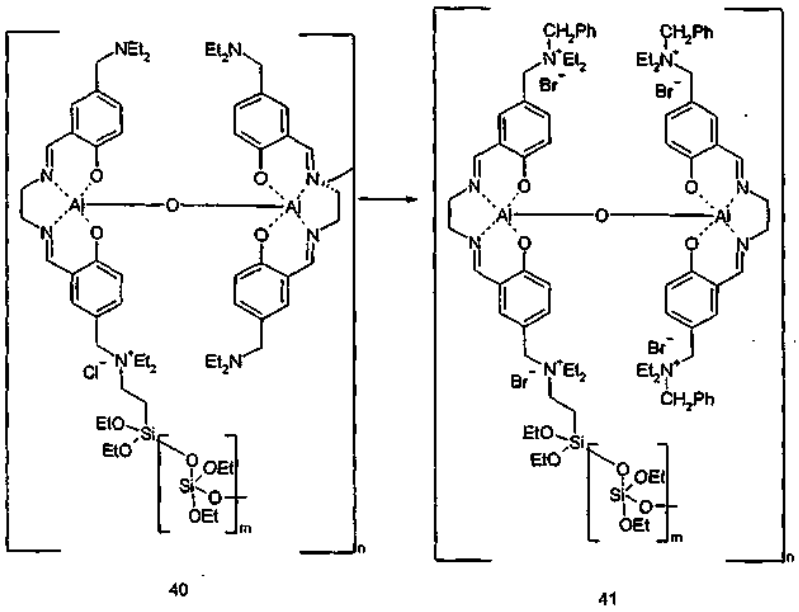
24

40

m es aproximadamente 10

Se añadió (3-cloropropil)-trietoxisilano (0,12 g, 0,5 mmol) a una solución del complejo de aluminio (22) (0,55 g, 0,5 mmol) en CH_3CN (40 ml) y la reacción se calentó a reflujo durante toda la noche. Después, el disolvente se retiró para dejar un producto que se disolvió en EtOH (2 ml). Se añadió $Si(OEt)_4$ (1,12 ml, 5 mmol) a esta solución y la mezcla se agitó durante 2 minutos a temperatura ambiente. Después, se añadieron H_2O (3 ml) y NH_4OH (3 gotas) y la mezcla se agitó vigorosamente durante 5 min. La mezcla se dejó en reposo durante 5 días y después se colocó en un horno a 110 ºC durante 2 días adicionales. El sólido resultante se lavó con isopropanol (2 x 25 ml) y CH_3CN (2 x 25 ml) y se secó durante toda la noche a 110 ºC para dejar el catalizador soportado solgel (40) (0,42 g, 41 %). ν_{max} 2914, 1633 y 1067 cm^{-1}.

(b) Síntesis de $[Al(salen)]_2O^+Br^-$ bencilado soportado en solgel (41)



40 41

m es aproximadamente 10

Se añadieron bromuro de tetrabutilamonio (0,20 g, 0,6 mmol) y bromuro de bencilo (0,13 g, 1 mmol) a una suspensión del complejo de aluminio soportado (40) en CH_3CN (30 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante toda la noche. Después, la mezcla se lavó con EtOAc (4 x 50 ml) para dejar el catalizador soportado (41) como un polvo de color amarillo (0,52 g, 96 %). v_{max} 3562, 1629 y 1052 cm^{-1}. ICPMS (se digirieron 5 mg de catalizador soportado con 10 ml de HCl 1 M) dio una concentración de aluminio de 13,65 ppm, correspondiente a una carga de catalizador de 0,51 mmol por gramo de soporte.

Ejemplo 14: Síntesis de carbonato de estireno usando el catalizador soportado (41)

Se colocaron óxido de estireno (1,66 mmol), el catalizador (41) (0,0415 mmol) y carbonato de propileno (0,845 g) en un vial de muestra equipado con una barra agitadora magnética en un gran matraz cónico. El matraz cónico se colocó en un baño termostático de aceite a 26 ºC. Se añadieron gránulos de hielo seco al matraz cónico que se equipó con un tapón de goma perforado mediante un globo desinflado. La reacción se agitó durante 24 horas siendo retiradas después de 3, 6 y 24 horas para análisis mediante espectroscopia GC/MS para determinar la conversión a carbonato cíclico. Los resultados fueron:

Tiempo (horas)	**Conversión (%)**
3	10
6	20
24	52

Ejemplo 15: Síntesis de carbonato de etileno usando los catalizadores soportado (29), (35) y (41)

(a) Se añadieron el catalizador (41) (0,0503 mmol) y carbonato de propileno (1,0 g) a un vial de reacción al que se añadió óxido de etileno preenfriado (2,01 mmol). El vial de reacción se equipó con una agitadora magnética y se colocó dentro de un recipiente de reacción de acero inoxidable junto con los suficientes gránulos de hielo seco para presurizar el sistema a aproximadamente 6 atmósferas. El reactor de acero inoxidable se selló y la reacción se dejó agitar durante 24 horas después de las cuales la mezcla se recogió en acetato de etilo y se filtró para retirar el catalizador. El acetato de etilo se evaporó al vacío y se determinó el peso del residuo. Se determinó la composición relativa de los carbonatos de propileno y etileno mediante GC/MS y se usó para calcular que se había logrado una conversión del 97 % de óxido de etileno a carbonato de etileno.

(b) Se usó el procedimiento anterior pero con el catalizador (29) y dio un resultado de conversión del 95 % de óxido de etileno a carbonato de etileno después de un tiempo de reacción de 24 horas.

(c) Se usó el procedimiento anterior pero con el catalizador (35) y dio un resultado de conversión del 81 % de óxido de etileno a carbonato de etileno después de un tiempo de reacción de 24 horas.

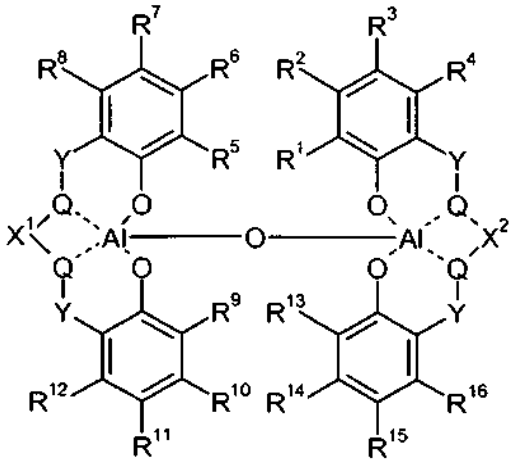
Ejemplo 16: Uso de catalizadores inmovilizados para convertir óxido de etileno en carbonato de etileno en condiciones de flujo continuo

Se ilustra en la Figura 1 el reactor de flujo. Se recogió óxido de etileno a partir de una bombona suministrada comercialmente, como un líquido en un vaso enfriado a -78 ºC y se colocó, con una barra agitadora magnética, dentro de un recipiente de presión de acero inoxidable de 360 ml preenfriado (-10 a -40 ºC) (3). Después se selló el recipiente. Se suministraron gases de nitrógeno y dióxido de carbono a partir de bombonas a través de unidades controladoras de flujo (1) y sus líneas respectivas se fusionaron a la entrada del recipiente de presión (véase diagrama). Todas las tuberías usadas en el sistema estaban compuestas de acero inoxidable con un diámetro interno de aproximadamente 1,6 mm. Se controló la temperatura del recipiente a presión (3) mediante un baño enfriado criostáticamente (2) para proporcionar la velocidad de evaporación requerida de óxido de etileno a un caudal particular de N_2 y CO_2. Esto se determinó haciendo pasar la línea de salida del recipiente directamente a un sistema GC (6) equipado con una columna capaz de separar los tres gases. Después, se conectó la línea de salida del recipiente a un reactor tubular de acero inoxidable (4) (15 cm x 10 mm) cargado con un catalizador soportado sólido y con un tapón de algodón de pequeño volumen en ambos extremos. El reactor tubular (4) se mantuvo o bien a temperatura ambiente o inmerso en un baño termostático de agua. La mezcla de CO_2, óxido de etileno y N_2 se hizo pasar a través de la columna del reactor a un caudal constante. Se conectó la salida del reactor (4) a un vial de vidrio sellado (5) a través de una aguja para recoger cualquier producto no gaseoso. La salida desde el receptáculo de producto pasó a un sistema GC (6) que se usó para determinar las concentraciones de CO_2, N_2 y óxido de etileno en la corriente de gas efluente. El resultado obtenido con ambos catalizadores soportados de sílice y poliestireno se dan en la siguiente tabla.

Ensayo	Catalizador (cantidad g)	Flujo de N_2 (ml/min)	Flujo de CO_2 (ml/min)	Temperatura (ºC) del recipiente a presión	Consumo óxido de etileno (ml/h)	Tiempo (h)	Temperatura del reactor (ºC)	Rendimiento carbonato de etileno
1	29 (2,51)	25	25	-40	1,0	19	ambiente	0,14 g, 0,15 %
2	35 (1,95)	25	25	-40	1,0	19	ambiente	0,08 g, 0,1 %
3	35 (1,17)	2,5	2,5	-10	0,21	120	ambiente	1,1 g, 1,5 %
4	35 (1,17)	2,5	1,0	-10	0,15	96	ambiente	1,5 g, 4 %
5	35 (3,52)	2,5	1,0	-10	0,15	46	ambiente	2,4 g, 21 %
6	35 (3,52)	2,5	1,0	-10	0,15	25	50	3,4 g, 53 %
7	35 (3,52)	2,5	1,0	-10	0,15	7	60	1,49 g, 80 %

REIVINDICACIONES

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



(I)

en el que:

Y-Q es CR^{C1}=N o $CR^{C1}R^{C2}$-NR^{N1}, donde R^{C1}, R^{C2} y R^{N1} se seleccionan independientemente entre H, halo, C_{1-20} alquilo opcionalmente sustituido, C_{5-20} arilo opcionalmente sustituido, éter y nitro;
cada uno de los sustituyentes R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16}, se selecciona independientemente entre H, halo, alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, arilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, heterociclilo C_{3-20} opcionalmente sustituido, éter y nitro;
X^1 y X^2 son independientemente o bien (i) una cadena de alquileno C_{2-5}, que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7}, o una cadena de bisoxialquileno C_{1-3}, que está opcionalmente sustituida con uno o más grupos seleccionados entre alquilo C_{1-4} y arilo C_{5-7} o (ii) representa un grupo divalente seleccionado entre arileno C_{5-7}, alquileno cíclico C_{5-7} y heterociclileno C_{3-7}, que pueden estar opcionalmente sustituidos;

(i)

(a) al menos uno de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16} se selecciona entre L-A, donde L es un enlace sencillo o un grupo alquileno C_{1-10} y A es un grupo amonio emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o
(b) al menos uno de X^1 y X^2 es un grupo heterocicleno C_{3-7} divalente, que contiene un átomo del anillo que es un átomo de nitrógeno cuaternario emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o
(c) al menos uno de X^1 y X^2 es una cadena de alquileno C_{2-5} o una cadena de bisoxialquileno C_{1-3}, sustituido con un grupo -Q-L-A, donde Q es o bien -C(=O)-O-, -C(=O)-NH- o un enlace sencillo;

y/o
(ii)

(a) uno de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16} es L-A', donde L es como se ha definido anteriormente y A' es un grupo enlazador de amonio unido a un soporte sólido y emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o
(b) uno de X^1 y X^2 es un grupo heterocicleno C_{3-7} divalente, que contiene un átomo del anillo que es un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo enlazador de amonio unido a un soporte sólido y emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; o
(c) uno de X^1 y X^2 es una cadena de alquileno C_{2-5} o una cadena de bisoxialquileno C_{1-3}, sustituidas con un grupo -Q-L-A'.

2. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que Y-Q es CR^{C1}=N, en donde R^{C1} se selecciona preferentemente entre H y alquilo C_{1-4}.

3. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que Y-Q es $CR^{C1}R^{C2}$-NR^{N1}, y R^{C1}, R^{C2} y R^{N1} son H.

4. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R^4 = R^8 = R^{12} = R^{16} = H.

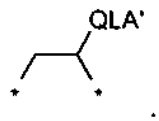
5. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que aquellos de R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16} que no comprenden –L-A o L-A' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-7}, éter y nitrógeno.

6. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L es un grupo alquileno C_{1-3} sin sustituir.

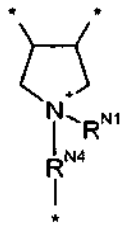
7. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde (a) al menos uno de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16} se selecciona entre L-A; y/o (b) al menos uno de X^1 y X^2 es un grupo heterocicleno C_{3-7} divalente, que contiene un átomo del anillo que es un átomo de nitrógeno cuaternario emparejado con un contraión seleccionado entre Cl, Br y I; y/o (c) al menos uno de X^1 y X^2 es una cadena de alquileno C_{2-5} o una cadena de bisoxialquileno C_{1-3}, sustituidas con un grupo -Q-L-A, donde Q es o bien -C(=O)- o un enlace sencillo, se inmoviliza sobre un soporte sólido, o bien mediante el uso de efectos estéricos o mediante unión electrostática.

8. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que uno de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} y R^{16} se selecciona entre L-A' y A' se selecciona entre -$NH(CH_3)$ (CH_2)-, -$NH(CH(CH_3)_2)$ $(C(CH_3)_2)$-, -$N(CH_3)_2(CH_2)$-, -$N(CH_2CH_3)_2(CH_2CH_2)$-, y -$NHPh(CH_2)$-.

9. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que X^1 o X^2 estáb sustituidos con -Q-L-A' y es de fórmula:



10. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que X^1 o X^2 son un grupo heterocicleno C_{3-7} divalente que contiene un átomo de anillo que es un nitrógeno cuaternario que forma parte de un grupo enlazador de amonio, y es de la fórmula:



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

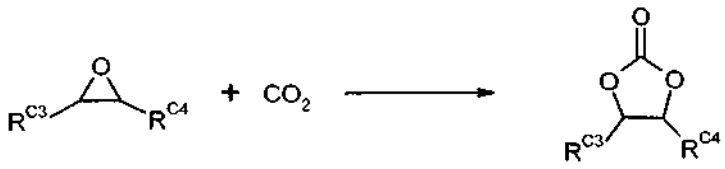
11. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que X^1 y X^2 se seleccionan independientemente entre -$(CH_2)_n$- o -O-$(CH_2)_p$-O-, y n es 2 o 3 y p es 1 o 2, y preferentemente ambos son -C_2H_4-.

12. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que X^1 y X^2 representan independientemente: (a) alquileno cíclico C_6 o bencileno; o
(b) un grupo divalente seleccionado entre arileno C_{5-7}, alquileno cíclico C_{5-7} y heterociclileno C_{3-7} y está sin sustituir.

13. Un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el contra-grupo del amonio es Br^-.

14. Un proceso para la producción de carbonatos cíclicos que comprende poner en contacto un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de aluminio(salen) dimérico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

15. El proceso de reivindicación 14, en el que la reacción catalizada es:



II III

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

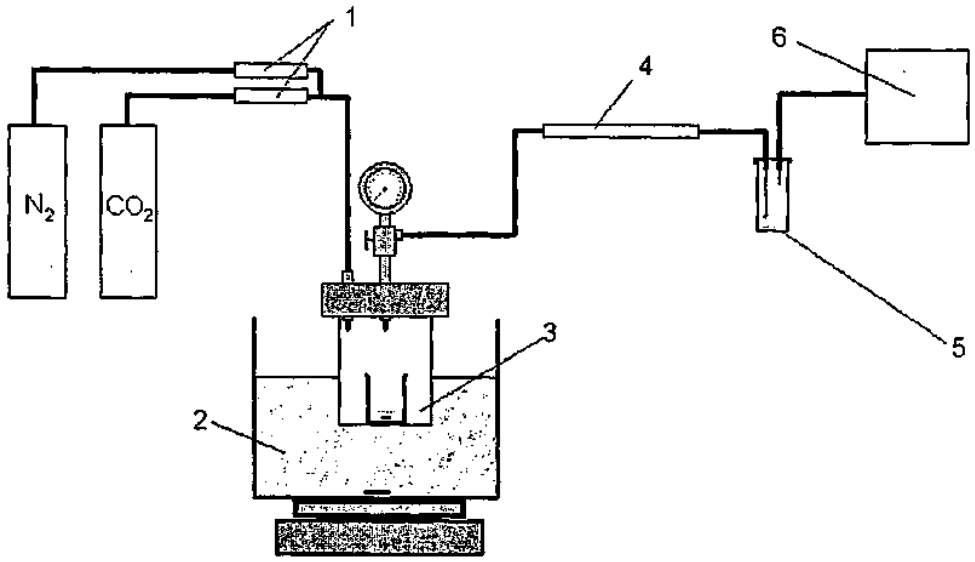


Fig. 1