

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 439**

21 Número de solicitud: 201631419

51 Int. Cl.:

C07D 317/36 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

07.11.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.05.2018

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA
(100.0%)**

**Pza. De La Universidad, 2
02071 ALBACETE ES**

72 Inventor/es:

**OTERO MONTERO, Antonio Leandro;
FERNÁNDEZ BAEZA, Juan;
TEJEDA SOJO, Juan;
LARA SANCHEZ, Agustín y
CASTRO OSMA, José Antonio**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **ORGANOCATALIZADORES PARA LA OBTENCIÓN DE CARBONATOS CÍCLICOS**

57 Resumen:

Organocatalizadores para la obtención de carbonatos cíclicos. La invención se refiere a organocatalizadores derivados de imidazol y su utilización para la obtención de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono, que se lleva a cabo a una presión de dióxido de carbono de 10 bares, 90°C de temperatura, tiempos de reacción de entre 1 y 24 horas y una concentración de organocatalizador de 1% en moles, llegando a obtener rendimientos altos.

ES 2 667 439 A1

ORGANOCATALIZADORES PARA LA OBTENCIÓN DE CARBONATOS CÍCLICOS

DESCRIPCIÓN

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

10 La presente invención pertenece al campo técnico de la química. La invención se refiere en particular a un procedimiento eficiente para sintetizar carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono, usando organocatalizadores derivados de imidazol. Además, se reporta la síntesis de estos organocatalizadores.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15

El dióxido de carbono (CO_2) es la fuente de carbono renovable más abundante en la naturaleza. Por lo tanto, la fijación química del CO_2 es uno de los temas más importantes en la síntesis orgánica. Varios métodos para la fijación de CO_2 se han desarrollado a pesar de la baja reactividad.

20 Las reacciones catalíticas se consideran esenciales para la ampliación y profundización de la utilidad sintética del CO_2 . Un gran número de catalizadores metálicos inorgánicos y orgánicos ha sido desarrollado para varias conversiones químicas de CO_2 . La síntesis de carbonatos o policarbonatos a partir de CO_2 y epóxidos, reacciones de carboxilación con CO_2 , la reducción de CO_2 , y otras reacciones se han desarrollado y estudiado extensa e intensamente.

25 La síntesis de carbonatos cíclicos normalmente implica la reacción de epóxidos con dióxido de carbono, y por lo tanto se podría usar para capturar dióxido de carbono, reduciendo así las emisiones de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Además, los carbonatos cíclicos se han usado ampliamente como materias primas para la preparación de policarbonatos, como electrolitos en baterías secundarias de iones de litio, como disolventes polares apróticos
30 y como aditivos de combustibles.

Comúnmente, los carbonatos cíclicos se han sintetizado por el método del fosgeno, presentando éste algunos inconvenientes, tales como el uso de un gas altamente tóxico (fosgeno), la formación de cloruro de hidrógeno (subproducto) y la generación de aguas residuales que contienen diclorometano (disolvente) y sales. Aunque el método del fosgeno

5 puede producir carbonatos cíclicos de forma rentable a gran escala, se requiere el desarrollo de métodos ambientalmente benignos, tales como métodos catalíticos usando CO₂ y epóxidos bajo condiciones suaves de reacción. Estos criterios deben reducir la huella de carbono tanto como sea posible, para satisfacer las condiciones sostenibles de conversión de CO₂, incluyendo un fácil reciclaje del catalizador para su reutilización.

Los catalizadores para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono se conocen ya en el estado del arte, aunque se requieren temperaturas de reacción elevadas y/o presiones altas de dióxido de carbono, llevándose a cabo la reacción con frecuencia en dióxido de carbono supercrítico (Lu, et al., *App. Catal. A*, 234 (2002), 25 – 33).

10 Para optimizar las condiciones de reacción, se ha desarrollado una gran variedad de catalizadores para la síntesis de carbonatos cíclicos. Los sistemas de catalizadores más comúnmente utilizados que operan a temperatura ambiente son combinaciones de ácidos de Lewis y nucleófilos. Por ejemplo, haluros metálicos como el ZnBr₂ (Wu et al., *Synth. Commun*, 42 (2012), 2564 – 2573), NbCl₅ (Wilhelm et al., *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014), 1638 – 1643) o
15 CoCl₂ (Sibaoui et al., *Appl. Catal. A*, 365 (2009), 1638 – 1643), así como óxidos metálicos (Yano et al., *Chem. Commun.*, (1997), 1129 – 1130), sílice modificada (Srivastava et al., *Tetrahedron Lett.* 47 (2006), 4213-4217) y zeolitas (Tu et al., *J. Catal.*, 199 (2001), 85-91), pueden ser utilizados como catalizadores. Lo más común es utilizarlos en combinación con un nucleófilo adecuado.

20 Además, en la literatura se ha descrito una amplia gama de complejos metálicos que actúan como catalizadores para la obtención de carbonatos cíclicos. Complejos de Cr, Co, Al mono- y bimetálicos, complejos de Co-porfirina y complejos Cr-salen (salen = imina derivada de salicilaldehído y etilendiamina) han surgido como sistemas catalíticos altamente activos en
25 combinación con co-catalizadores nucleófilos.

En la patente WO2008132474A1 se describe el uso de catalizadores de aluminio (salen) dímeros y un cocatalizador, llevándose a cabo la reacción de diferentes epóxidos con dióxido de carbono a temperatura ambiente, presión atmosférica y tiempos de reacción entre 3 y 24
30 horas usando de 0.1 a 10% en moles de catalizador y obteniendo rendimientos superiores al 50%.

Por otra parte, los catalizadores libres de metal para la cicloadición de CO₂ con epóxidos podrían representar una alternativa atractiva, ya que son por lo general significativamente más

rentables, fácilmente disponibles, y menos tóxicos. La sostenibilidad de la reacción de acoplamiento de CO₂ con epóxidos a carbonatos cíclicos podría ser optimizada (Cokoja et al, ChemSusChem 8 (2015) 2436 – 2454). Este documento presenta una revisión de una amplia gama de organocatalizadores que se pueden utilizar para la conversión de CO₂ y epóxidos en carbonatos cíclicos. Sin embargo, una comparación y evaluación directa es difícil. En casi todos los casos, se aplican diferentes condiciones de reacción, lo cual tiene, en cierta medida, enormes efectos sobre el rendimiento catalítico.

Idealmente, las condiciones de reacción de referencia deben basarse en un proceso de baja temperatura y baja presión de CO₂, así como un tiempo de reacción corto. Sin embargo, hasta el momento, el tiempo de reacción es todavía demasiado largo para estos catalizadores y tiene que ser reducido aún más.

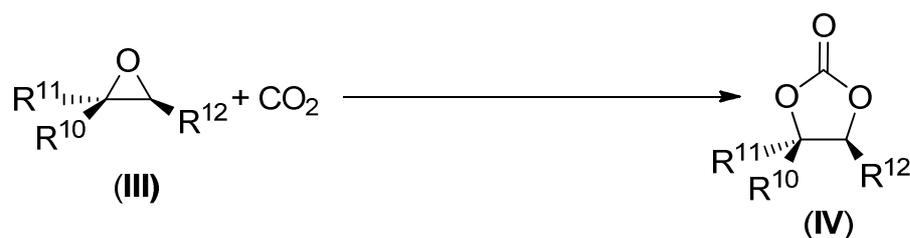
Según una de las conclusiones del documento ChemSusChem 8 (2015) 2436 – 2454, las investigaciones futuras deberían centrarse en organocatalizadores que puedan competir con catalizadores metálicos conocidos. El objetivo es desarrollar un catalizador libre de metal que opere a temperatura ambiente, bajo presión atmosférica de CO₂, y con una carga baja de catalizador. Este debe ser fácilmente reciclable debido a la perspectiva a largo plazo de convertir el dióxido de carbono a una escala mucho más grande de lo que se realiza actualmente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona el uso de organocatalizadores derivados de imidazol, para sintetizar carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono. Estos organocatalizadores presentan una mayor actividad catalítica, con un menor tiempo de reacción, menor carga del catalizador, temperaturas de reacción menores y bajas presiones de CO₂, frente a lo descrito en el estado del arte.

El uso de los organocatalizadores permite sintetizar un gran número de carbonatos cíclicos, gracias a la reacción de estos con epóxidos, así como epóxidos derivados de productos de origen natural.

Es recomendable copiar y pegar aquí todo el texto de las reivindicaciones.



En la que R^{10} , R^{11} y R^{12} se seleccionan independientemente de H, alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, heterociclo C_{3-20} opcionalmente sustituido y arilo C_{5-20} opcionalmente sustituido, o R^{10} y R^{12} o R^{11} y R^{12} forman un grupo conector opcionalmente sustituido, entre los dos átomos de carbono a los que están unidos respectivamente. El grupo conector, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, puede formar un cicloalquilo C_{5-20} o heterociclo C_{5-20} opcionalmente sustituidos. El grupo cicloalquilo C_{5-20} o heterociclo C_{5-20} puede estar sustituido solo en una posición del anillo, por ejemplo, adyacente al epóxido. Los sustituyentes adecuados incluyen alquilo C_{1-10} opcionalmente sustituido, heterociclo 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} . Otro posible grupo de sustituyentes incluyen, pero sin limitar, un grupo arilo C_{5-20} (p. ej., fenilo, 4-metoxifenilo), un grupo hidroxilo, un halógeno (p. ej., Cl), un grupo acetilo, un grupo éster, o un grupo ariloxi C_{5-20} (p. ej. fenoxi).

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

Preferiblemente, el epóxido es terminal, es decir R^{11} y $R^{12} = H$.

En algunas realizaciones se selecciona el alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido y el arilo C_{5-7} opcionalmente sustituido. En algunas de estas realizaciones R^{10} no está sustituido.

Los epóxidos preferidos son óxido de etileno ($R^{10} = R^{11} = R^{12} = H$), óxido de propileno ($R^{10} = \text{metilo}$, $R^{11} = R^{12} = H$), óxido de 1,2-butileno ($R^{10} = \text{etilo}$, $R^{11} = R^{12} = H$), y óxido de estireno ($R^{10} = \text{fenilo}$, $R^{11} = R^{12} = H$). Otros epóxidos de interés incluyen óxido de 3-hidroxi-propileno ($R^{10} = \text{CH}_2\text{OH}$, $R^{11} = R^{12} = H$), óxido de 3-cloropropileno ($R^{10} = \text{CH}_2\text{Cl}$, $R^{11} = R^{12} = H$), óxido de 3-acetiloxipropileno ($R^{10} = \text{CH}_2\text{OAc}$, $R^{11} = R^{12} = H$), óxido de 3-(fenilcarboniloxi)propileno ($R^{10} = \text{CH}_2\text{OCOPh}$, $R^{11} = R^{12} = H$), óxido de 3-fenoxipropileno ($R^{10} = \text{CH}_2\text{OPh}$, $R^{11} = R^{12} = H$) y óxido de 4-metoxiestireno ($R^{10} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $R^{11} = R^{12} = H$).

Un tercer aspecto de la invención proporciona un procedimiento para producir carbonatos cíclicos (IV) que comprende poner en contacto un epóxido (III) con dióxido de carbono en presencia de un organocatalizador de fórmula (II), mediante la siguiente reacción:



5 En la que R¹⁰, R¹¹ y R¹² se han definido anteriormente.

En otro aspecto de la invención, el procedimiento para producir carbonatos cíclicos (IV) que comprende poner en contacto un epóxido (III) con dióxido de carbono a una presión de 1 a 10 bares, en presencia de un organocatalizador de fórmula (I) en combinación con un cocatalizador que suministra Xⁿ⁻, siendo Xⁿ⁻: Cl⁻, Br⁻, I⁻, *p*-CH₃C₆H₄SO₃⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃SO₃⁻, (C₆H₅)₄B⁻, F₄B⁻, Cl₄B⁻, F₆P⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, CH₃(CH₂)_nCO₂⁻ (n=0-20), C₆H₅-CO₂⁻, CF₃CO₂⁻ o un organocatalizador de fórmula (II), a un rango de temperatura de 20°C a 100°C.

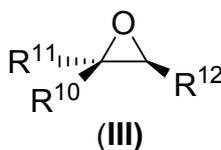
El procedimiento para producir carbonatos cíclicos de fórmula (IV) que comprende poner en contacto un epóxido de fórmula (III) con dióxido de carbono en presencia de un organocatalizador de fórmula (I) en combinación con un cocatalizador que suministra Xⁿ⁻, siendo Xⁿ⁻: Cl⁻, Br⁻, I⁻, *p*-CH₃C₆H₄SO₃⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃SO₃⁻, (C₆H₅)₄B⁻, F₄B⁻, Cl₄B⁻, F₆P⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, CH₃(CH₂)_nCO₂⁻ (n=0-20), C₆H₅-CO₂⁻, CF₃CO₂⁻, se lleva a cabo de 30 min a 26h.

Por otra parte, el procedimiento para producir carbonatos cíclicos de fórmula (IV) que comprende poner en contacto un epóxido de fórmula (III) con dióxido de carbono en presencia de un organocatalizador de fórmula (II), se lleva a cabo de 30 min a 26h.

25 La concentración del organocatalizador de fórmula (I) o (II) es de 0,01 a 1% en moles.

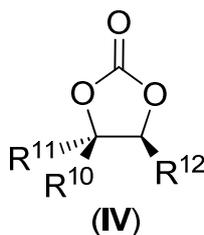
Definiciones

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



en la que R¹⁰, R¹¹ y R¹² se han definido anteriormente.

5 Carbonato cíclico: la expresión “*carbonato cíclico*”, como se usa en el presente documento, puede referirse a un compuesto de fórmula:



en la que R¹⁰, R¹¹ y R¹² se han definido anteriormente.

10 Alquilo: el término “*alquilo*”, como se usa en el presente documento, se refiere a un resto monovalente obtenido eliminando un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono de un hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (salvo que se especifique otra cosa), que puede ser alifático o alicíclico y que puede ser saturado o insaturado (parcial o totalmente insaturado). Por lo tanto, el término “*alquilo*” incluye las subclases alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, etc., como se discute a continuación.

15 En el contexto de los grupos alquilo, los prefijos (p. ej., C₁₋₄, C₁₋₇, C₁₋₂₀, C₂₋₇, C₃₋₇, etc.) indican el número de átomos de carbono o el intervalo del número de átomos de carbono. Por ejemplo, la expresión “*alquilo C₁₋₄*”, como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen alquilo C₁₋₄ (“*alquilo inferior*”), alquilo C₁₋₇ y alquilo C₁₋₂₀. Obsérvese que el primer prefijo puede variar de acuerdo con otras limitaciones; por ejemplo, para grupo alquilo insaturados, el primer prefijo
20 debe ser al menos 2; para grupos cíclicos, el primer prefijo debe ser al menos 3; etc.

Los ejemplos de grupos alquilo saturados (no sustituidos) incluyen, pero sin limitar, metilo (C₁), etilo (C₂), propilo (C₃), butilo (C₄), pentilo (C₅), hexilo (C₆) y heptilo (C₇). Los ejemplos de grupos alquilo ramificados saturados (no sustituidos) incluyen isopropilo (C₃), isobutilo (C₄), *sec*-butilo (C₄), *terc*-butilo (C₄), isopentilo (C₅) y neopentilo (C₅).

25

Alquenilo: el término “*alquenilo*”, como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquilo que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Los ejemplos de grupos alquenilo incluyen alquenilo C₂₋₄, alquenilo C₂₋₇, alquenilo C₂₋₂₀.

Los ejemplos de grupos alquenilo (no sustituidos) incluyen, pero sin limitar, etenilo (vinilo, -CH=CH₂), 1-propenilo (-CH=CH-CH₃), 2-propenilo (alilo, -CH₂-CH=CH₂), isopropenilo (1-metilvinilo, -C(CH₃)=CH₂), butenilo (C₄), pentenilo (C₅) y hexenilo (C₆).

Alquinilo: el término “*alquinilo*”, como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquilo que tiene uno o más triples enlaces. Los ejemplos de grupos alquinilo incluyen alquinilo C₂₋₄, alquinilo C₂₋₇, alquinilo C₂₋₂₀.

Los ejemplos de grupos alquinilo (no sustituidos) incluyen, pero sin limitar, etinilo (-C≡CH), 2-propinilo (propargilo, -CH₂-C≡CH).

Cicloalquilo: el término “*cicloalquilo*”, como se usa en el presente documento, se refiere a un alquilo cíclico; es decir, un resto monovalente obtenido por eliminación de un átomo de hidrógeno de un carbociclo que puede ser saturado o insaturado, cuyo resto tiene de 3-20 átomos de carbono (salvo que se especifique otra cosa), incluyendo de 3 a 20 átomos en el anillo. Por lo tanto, el término “*cicloalquilo*” incluye las subclases cicloalquenilo y cicloalquinilo. Preferiblemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos en el anillo. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₅, cicloalquilo C₃₋₁₀, cicloalquilo C₃₋₇.

Alquileo cíclico: la expresión “*alquileo cíclico*” como se usa en el presente documento se refiere a un resto divalente obtenido por eliminación de dos átomos de hidrógeno de dos átomos diferentes de un anillo carbocíclico saturado o insaturado, cuyo resto tiene de 3 a 20 átomos de carbono (salvo que se especifique otra cosa), incluyendo de 3 a 20 átomos en el anillo. Preferiblemente cada anillo tiene de 5 a 7 átomos. Los ejemplos de grupos alquileo cíclicos incluyen alquileo cíclicos C₃₋₂₀, alquileo cíclicos C₃₋₁₅, alquileo cíclicos C₃₋₁₀, alquileo cíclicos C₃₋₇.

Los ejemplos de alquilo y alquileo cíclico incluyen, pero sin limitar, los derivados de compuestos hidrocarburos monocíclicos saturados derivados de: ciclopropano (C₃), ciclobutano (C₄), ciclopentano (C₅), ciclohexano (C₆), cicloheptano (C₇), metilciclopropano (C₄), dimetilciclopropano (C₅), metilciclobutano (C₅), dimetilciclobutano (C₆), metilciclopentano (C₆), dimetilciclopentano (C₇), metilciclohexano (C₇), dimetilciclohexano (C₈), mentano (C₁₀); compuestos hidrocarburos monocíclicos insaturados: ciclopropeno (C₃), ciclobuteno (C₄),

- ciclopenteno (C₅), ciclohexeno (C₆), metilciclopropeno (C₄), dimetilciclopropeno (C₅), metilciclobuteno (C₅), dimetilciclobuteno (C₆), metilciclopenteno (C₆), dimetilciclopenteno (C₇), metilciclohexeno (C₇), dimetilciclohexeno (C₈); compuestos hidrocarburos policíclicos saturados: tuyano (C₁₀), carano (C₁₀), pinano (C₁₀), bornano (C₁₀), norcarano (C₇), norpinano (C₇), norbornano (C₇), adamantano (C₁₀), decalina (decahidronaftaleno) (C₁₀); compuestos hidrocarburos policíclicos insaturados: canfeno (C₁₀), limoneno (C₁₀), pineno (C₁₀); compuestos hidrocarburos policíclicos que tienen un anillo aromático: indeno (C₉), indano (p. ej., 2,3-dihidro-1H-indeno) (C₉), tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) (C₁₀), acenafteno (C₁₂), fluoreno (C₁₃), fenaleno (C₁₃), acefenantreno (C₁₅), aceantreno (C₁₆), colantreno (C₂₀).
- 5
- 10 Heterociclilo: el término "*heterociclilo*", como se usa en el presente documento, se refiere a un resto monovalente obtenido por eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo del anillo de un compuesto heterocíclico, cuyo resto tiene de 3 a 20 átomos (salvo que se especifique otra cosa), de los cuales de 1 a 10 son heteroátomos. Preferiblemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos, de los cuales de 1 a 4 son heteroátomos.
- 15 Heterociclileno: el término "*heterociclileno*", como se usa en el presente documento, se refiere a un resto divalente obtenido por eliminación de dos átomos de hidrógeno de dos átomos diferentes del anillo de un compuesto heterocíclico, cuyo resto tiene de 3 a 20 átomos en el anillo (salvo que se especifique otra cosa), de los cuales de 1 a 10 son heteroátomos. Preferiblemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos, de los cuales de 1 a 4 son heteroátomos.
- 20 El grupo heterociclilo o heterociclileno puede estar unido por átomos de carbono o heteroátomos del anillo. Preferiblemente el grupo heterociclileno está unido por dos átomos de carbono.
- 25 En relación con los grupos heterociclilo o heterociclileno, los prefijos (p. ej., C₃₋₂₀, C₃₋₇, C₅₋₆, etc.) indican el número de átomos del anillo, o el intervalo del número de átomos del anillo, sean átomos de carbono o heteroátomos. Por ejemplo, la expresión "*heterociclilo C₅₋₆*", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo heterociclilo que tiene 5 o 6 átomos en el anillo. Los ejemplos de grupos heterociclilo incluyen heterociclilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₅₋₂₀, heterociclilo C₃₋₁₅, heterociclilo C₅₋₁₅, heterociclilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₅₋₁₂, heterociclilo C₃₋₁₀, heterociclilo C₅₋₁₀, heterociclilo C₃₋₇, heterociclilo C₅₋₇ y heterociclilo C₅₋₆.
- 30 Igualmente, la expresión "*heterociclileno C₅₋₆*", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo heterociclileno que tiene 5 o 6 átomos en el anillo. Los ejemplos de grupos heterociclileno incluyen heterociclileno C₃₋₂₀, heterociclileno C₅₋₂₀, heterociclileno C₃₋₁₅,

heterociclileno C₅₋₁₅, heterociclileno C₃₋₁₂, heterociclileno C₅₋₁₂, heterociclileno C₃₋₁₀, heterociclileno C₅₋₁₀, heterociclileno C₃₋₇, heterociclileno C₅₋₇, y heterociclileno C₅₋₆.

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

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

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

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

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

O₃: trioxano (C₆);

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

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

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

N₂O₁: oxadiazina (C₆)

20 O₁S₁: oxatiol (C₅) y oxatiano (tioxano) (C₆); y,

N₁O₁S₁: oxatiazina (C₆).

Los ejemplos de grupos heterociclilo y heterociclileno monocíclicos (no aromáticos) sustituidos incluyen los derivados de sacáridos, en forma cíclica, por ejemplo, furanosas (C₆), tales como arabinofuranosa, lixofuranosa, ribofuranosa y xilofuransa, y piranosas (C₆), tales como alopiranosas, altropiranosas, glucopiranosas, manopiranosas, gulopiranosas, idopiranosas, galactopiranosas, y talopiranosas.

Arilo C_{5-20} : la expresión “*arilo C_{5-20}* ”, como se usa en el presente documento, se refiere a un resto monovalente obtenido por eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo del anillo aromático C_{5-20} , teniendo dicho compuesto uno, dos o más anillos y de 5 a 20 átomos con al menos uno de dichos anillos, aromático. Preferiblemente, cada anillo tiene de 5 a 7 átomos de carbono.

Los átomos del anillo pueden ser todos átomos de carbono, como en los “*grupos carboarilo*”, en cuyo caso el grupo se puede denominar de modo conveniente un grupo “*carboarilo C_{5-20}* ”.

Arileno C_{5-20} : la expresión “*arileno C_{5-20}* ”, como se usa en el presente documento, se refiere a un resto divalente, obtenido por eliminación de dos átomos de hidrógeno de un anillo aromático C_{5-20} , teniendo dicho compuesto uno, o dos o más anillos, y de 5 a 20 átomos en el anillo, con al menos uno de dichos anillos, aromático. Preferiblemente, cada anillo tiene de 5 a 7 átomos de carbono.

Los átomos del anillo pueden ser todos átomos de carbono, como en los “*grupos carboarileno*” en cuyo caso el grupo se puede denominar de forma conveniente un grupo “*carboarileno C_{5-20}* ”.

Los ejemplos de grupos arilo C_{5-20} y arileno C_{5-20} que no tienen heteroátomos en el anillo (es decir, grupos carboarilo C_{5-20} y carboarileno C_{5-20}) incluyen, pero sin limitar, los derivados 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 limitar, oxígeno, nitrógeno y azufre, como en los “*grupos heteroarilo*” o “*grupos heteroarileno*”. En este caso, el grupo se puede denominar de forma conveniente como “*heteroarilo C_{5-20}* ” o “*heteroarileno C_{5-20}* ”, en los que “ C_{5-20} ” indica los átomos en el anillo, sean átomos de carbono o heteroátomos. Preferiblemente, cada anillo tiene de 5 a 7 átomos en el anillo, de los cuales de 0 a 4 son heteroátomos.

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

Los ejemplos de grupos heteroarilo C_{5-20} y heteroarileno C_{5-20} incluyen, pero sin limitar, grupos heteroarilo C_5 y heteroarileno C_5 derivados de furano (oxol), tiofeno (tiol), pirrol (azol), imidazol (1,3-diazol), pirazol (1,2-diazol), 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, oxadiazol, tetrazol y oxatriazol; y grupos heteroarilo C_6 derivados de isoxazina, piridina (azina),

piridazina (1,2-diazina), pirimidina (1,3-diazina; p. ej., citosina, timina, uracilo), pirazina (1,4-diazina) y 1,3,5-triazina.

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

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

Halógeno: -F, -Cl, -Br, y -I.

Hidroxi: -OH.

Éter: -OR, en el que R es un sustituyente del 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 heterociclioxi C_{3-20}), o un grupo arilo C_{5-20} (también denominado un grupo ariloxi C_{5-20}), preferiblemente un grupo alquilo C_{1-7} .

Nitro: -NO₂.

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} (también denominado alquil (C_{1-7}) -acilo o alcanilo C_{1-7}), un grupo heterociclilo C_{3-20} (también denominado heterocicliil (C_{3-20}) acilo), o un grupo arilo C_{5-20} (también denominado aril (C_{5-20}) acilo), preferiblemente un grupo alquilo C_{1-7} . Los ejemplos de grupos acilo incluyen, pero sin limitar, -C(O)CH₃ (acetilo), -C(O)CH₂CH₃ (propionilo), -C(O)C(CH₃)₃ (pivaloilo), y -C(O)Ph (benzoilo, fenona).

Carboxi (ácido carboxílico): -COOH.

Éster (carboxilato, éster de ácido carboxílico, oxicarbonilo): -C(O)OR, en el que R es un sustituyente del éster, por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-7} , un grupo heterociclilo C_{3-20} , o un

grupo arilo C₅₋₂₀, preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₇. Los ejemplos de grupos éster incluyen, pero sin limitar, -C(O)OCH₃, -C(O)OCH₂CH₃, -C(O)OC(CH₃)₃, y -C(O)OPh. Amido (carbamoilo, carbamilo, aminocarbonilo, carboxamida): -C(O)NR¹R², en el que R¹ y R² son independientemente sustituyentes del grupo amino. Los ejemplos de grupos amido incluyen, pero sin limitar, -C(O)NH₂, -C(O)NHCH₃, -C(O)N(CH₃)₂, -C(O)NHCH₂CH₃ y -C(O)N(CH₂CH₃)₂, así como grupos amido en los que R¹ y R², junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman una estructura heterocíclica como en, por ejemplo, piperidinocarbonilo, morfolinocarbonilo, tiomorfolinocarbonilo, y piperazinilcarbonilo.

Amino: -NR¹R², en el que R¹ y R² son independientemente sustituyente de amino, por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₇ (denominado también alquilamino C₁₋₇ o dialquil (C₁₋₇) amino), un grupo heterociclilo C₃₋₂₀, o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferiblemente H o un grupo alquilo C₁₋₇, o en el caso de un grupo amino "cíclico", R¹ y R², considerados junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico que tiene de 4 a 8 átomos en el anillo. Los ejemplos de grupos amino incluyen, pero sin limitar, -NH₂, -NHCH₃, -NHCH(CH₃)₂, -N(CH₃)₃, -N(CH₃CH₂)₂, y -NHPh. Los ejemplos de grupos amino cíclicos incluyen, pero sin limitar, aziridinilo, azetidino, pirrolidinilo, piperidino, piperazinilo, perhidrodiazepinilo, morfolino, y tiomorfolino. En particular, los grupos amino cíclicos pueden estar sustituidos en su anillo con cualquiera de los sustituyentes definidos en el presente documento por ejemplo carboxi, carboxilato y amido.

Amonio: -NH₃⁺, Z⁻, en el que Z⁻ es un contraión adecuado, tal como haluro (p. ej. Cl⁻, Br⁻), nitrato, perclorato.

Amido (acilamino): -N(R¹)C(O)R², en el que R¹ es un sustituyente del amino, por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₇, un grupo heterociclilo C₃₋₂₀, o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferiblemente H o un grupo alquilo C₁₋₇, lo más preferiblemente H, y R² es un sustituyente acilo, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₇, un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₇. Los ejemplos de grupos acilamido incluyen, pero sin limitar, -NHC(O)CH₃, C(O)NHC(O)CH₂CH₃ y -NHC(O)Ph. R¹ y R² juntos pueden formar una estructura cíclica, como por ejemplo en succinimidilo, maleimidilo y ftalimidilo:

Ureido: -N(R¹)CONR²R³ en el que R¹, R² y R³ son independientemente sustituyentes de los grupos amino, por ejemplo, hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₇, un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₇. Los ejemplos de grupos ureido incluyen, pero sin limitar, -NHCONH₂, -NHCONHMe, -NHCONHEt, -NHCONMe₂,

-NHCONEt₂, -NMeCONH₂, -NMeCONHMe, -NMeCONHEt, -NMeCONMe₂, -NMeCONEt₂ y -NHCONHPh.

5 Aciloxi: -OC(O)R en el que R puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₇, un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₇. Los ejemplos de grupos aciloxi incluyen, pero sin limitar, -OC(O)CH₃ (acetoxi), -OC(O)CH₂CH₃, -OC(O)C(CH₃)₃, -OC(O)Ph, -OC(O)C₆H₄F y -OC(O)CH₂Ph.

Tiol: -SH.

10 Tioéter (sulfuro): -SR, en el que R es un sustituyente de tioéter, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₇ (denominado también un grupo alquiltio C₁₋₇), un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₇. Los ejemplos de grupos alquiltio C₁₋₇ incluyen, pero sin limitar, -SCH₃ y -SCH₂CH₃.

15 Sulfóxido (sulfinilo): -S(O)R, en el que R es un sustituyente de sulfoxido, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₇, un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₇. Los ejemplos de grupos sulfóxido incluyen, pero sin limitar -S(O)CH₃ y -S(O)CH₂CH₃.

Sulfonilo (sulfona): -S(O)₂R en el que R es un sustituyente de sulfona, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₇, un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₇. Los ejemplos de grupos sulfonilo incluyen, pero sin limitar -S(O)₂CH₃ (metanosulfonilo, mesilo), -S(O)₂CF₃, -S(O)₂CH₂CH₃ y -S(O)₂C₆H₄CH₃ (4-metilfenilsulfonilo, tosilo).

20 Tioamido (tiocarbamilo): -C(S)NR¹R², en el que R¹ y R² son independientemente sustituyentes de amino, como se ha definido para los grupos amino. Los ejemplos de grupos tioamido, incluyen, pero sin limitar, -C(S)NH₂, -C(S)NHCH₃, -C(S)N(CH₃)₂, y -C(S)NHCH₂CH₃.

25 Sulfonamido: -NR¹S(O)₂R, en el que R¹ es un sustituyente de amino, como se ha definido para los grupos amino, y R es un sustituyente del sulfonilo, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₇, un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ o un grupo arilo C₅₋₂₀, preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₇. Los ejemplos de grupos sulfonamido incluyen, pero sin limitar, -NHS(O)₂CH₃, -NHS(O)₂Ph y -N(CH₃)S(O)₂C₆H₅.

30 Como se ha mencionado antes, los grupos que forman los grupos sustituyente listados antes, p. ej., alquilo C₁₋₇, heterociclilo C₃₋₂₀ y arilo C₅₋₂₀, pueden estar ellos mismos sustituidos. Por lo tanto, las definiciones anteriores se aplican a grupos sustituyentes que están sustituidos.

DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Procedimiento experimental general

5 Análisis elemental

El análisis elemental se llevó a cabo utilizando el analizador de carbono, hidrógeno y nitrógeno (CHN) Perkin-Elmer 2400.

Puntos de fusión

10 Los puntos de fusión se registraron utilizando el Stuart Scientific Melting Point Apparatus (SMP10).

Espectroscopia de IR

Los espectros de IR de sólidos puros se registraron en un espectrómetro FTIR Shimadzu IRPrestige-21 equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (*“attenuated total reflectance”* (ATR)).

15 RMN

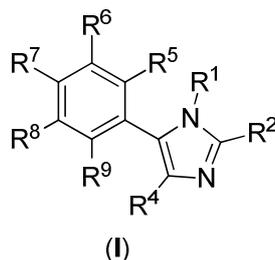
20 Todos los espectros de RMN se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian. Los espectros de ^1H RMN se registraron a 500MHz y los de ^{13}C RMN a 100-125MHz. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hertzios. Las abreviaturas empleadas son: s=singlete, d=doblete, t=tripleto, dt= dobleto de tripletes, m=multiplete y bs=singlete ancho. Los desplazamientos químicos se dan en ppm con respecto a TMS usando las señales de los protones residuales o núcleos de carbono del disolvente deuterado.

Espectroscopia de masas

25 Los espectros por MALDI-TOF se registraron en un espectrómetro de masas Bruker Autoflex II TOF/TOF utilizando antralina (1,8,9-Trihidroxiantraceno) como matriz y acetato sódico como aditivo. Las muestras fueron co-cristalizadas con la matriz y el aditivo en una proporción 5:250:1 en la sonda y fueron ionizadas con un reflector con modo positivo. La calibración externa se llevó a cabo utilizando Bruker Peptide Calibration Standard II (rango de masa: 700-3.200 Da) y Protein Calibration Standard I (rango de masa: 5000–17.500 Da).

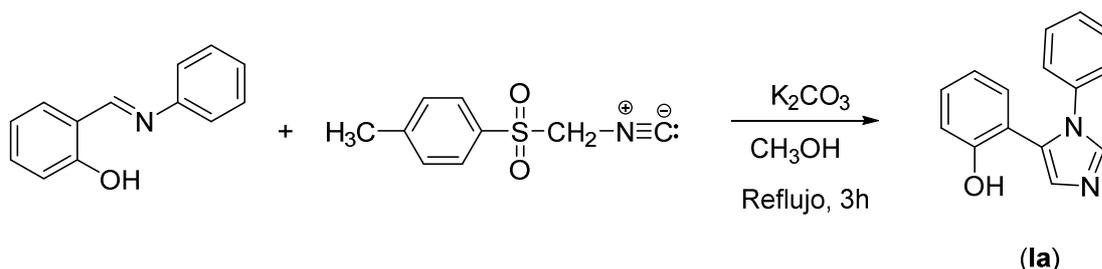
30 Ejemplo 1: Procedimiento para la síntesis del catalizador (Ia)

Según la fórmula general (I)



5

Donde $R^1=C_6H_5$, $R^5=OH$, $R^2=R^4=R^6=R^7=R^8=R^9=H$. El catalizador (Ia) se sintetizó según la siguiente reacción



, siguiendo las condiciones descritas en Douthwaite et al., *Organometallics*, 22 (2003), 4187-4189; Tejeda, et al., *Chem. Commun.*, 50 (2014), 15313-15315). Una mezcla de salicidenanilina (3,02 g, 15,3 mmol), *p*-tosilmetilisonitrilo (3,87 g, 19,82 mmol), K_2CO_3 (6,32 g, 45,73 mmol) y metanol (60 mL) fue refluida bajo agitación vigorosa durante 3 horas. Terminada la reacción, se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se concentró a presión reducida hasta la cuarta parte de su volumen inicial, obteniendo así una pasta de color marrón. Esta pasta se lavó con agua (3X60 mL) formándose un sólido marrón. El producto se purificó por medio de lavados con CH_2Cl_2 (3x20 mL). Rendimiento 85%. Los datos analíticos se presentan a continuación.

10
15

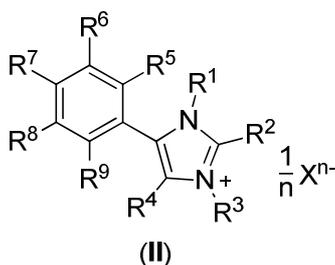
Datos para el catalizador (Ia): Sólido anaranjado. Punto de fusión 223-224 °C. IR 3059 cm^{-1} .

1H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz) δ (ppm) = 6,20-6,60 (OH), 6,79 (t, $J=7,7$ Hz, 1H, Ar), 6,91 (dd, $J=7,2$ Hz, $J=1,8$ Hz, 1H, Ar), 6,94 (d, $J=8$ Hz, 1H, Ar), 7,15-7,17 (m, 2H, Ar), 7,22 (dt, $J=7,7$ Hz, 1,3 Hz, 1H, Ar), 7,28 (s, 1H, $H5^{lm}$), 7,33-7,37 (m, 3H, Ar), 7,79 (s, 1H, $H2^{lm}$). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ (ppm) = 115,6, 116,0, 120,2, 124,9, 127,6, 128,1, 129,4, 129,8, 130,3, 131,3, 136,2, 138,9, 154,2.

20

Ejemplo 2: Procedimiento para la síntesis del catalizador (IIa)

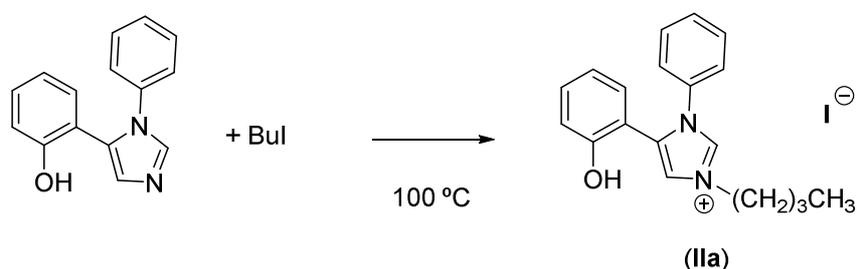
Según la fórmula general (II)



5

Donde $X^n = I^-$, $R^1 = C_6H_5$, $R^3 = CH_3(CH_2)_3$, $R^5 = OH$, $R^2 = R^4 = R^6 = R^7 = R^8 = R^9 = H$

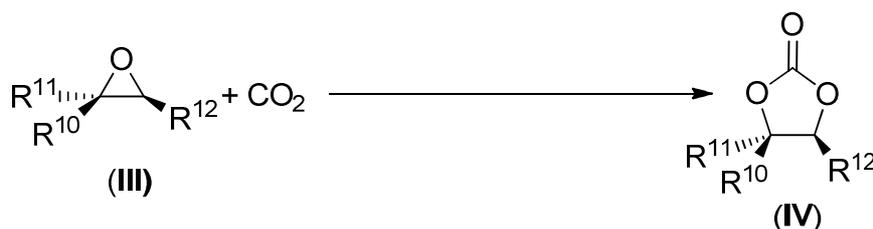
El catalizador (IIa) se sintetizó según la siguiente reacción:



10 Una mezcla de 5-hidroxifeni-1-fenilimidazol, **IIa**, (544 mg, 2,30 mmol) y 1-Yodobutano (10 ml) se calentó a 100°C bajo agitación vigorosa durante 7 h. Después de enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se filtró la mezcla obteniendo un residuo. El producto se purificó por lavado con acetato de etilo y secado a vacío. Rendimiento: 94%. Los datos de los análisis se presentan a continuación.

15 Datos para el catalizador (IIa): Sólido de color marrón claro. Punto de fusión: 179-181°C. IR 3100 cm^{-1} . 1H RMN (500 MHz, $CDCl_3$) (ppm) = 1,02 (t, $J=7,5$ Hz, 3H, CH_3), 1,50 (sext, $J=7,6$, 2H, CH_2), 2,02 (qint, $J=7,6$ Hz, 2H, CH_2), 4,44 (t, $J=7,5$ Hz, 2H, CH_2), 6,82 (dt, $J=7,5$ Hz, $J=1,2$ Hz, 1H, Ar), 6,98 (dd, $J=7,7$ Hz, $J=1,8$ Hz, 1H, Ar), 7,16 (d, $J=7,5$ Hz, 1H, Ar), 7,26-7,29 (m, 1H, Ar), 7,34-7,38 (m, 2H, Ar), 7,42-7,45 (m, 3H, Ar), 7,47 (d, $J=1,5$ Hz, 1H, Ar), 7,49 (d, $J=1$ Hz, 1H, Ar), 9,38 (d, $J=1,5$ Hz, 1H, H_2^{lm}). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) (ppm) 13,8, 19,4, 31,6, 49,5, 112,7, 116,9, 117,4, 121,6, 125,6, 129,9, 130,2, 131,8, 132,1, 132,9, 135,1, 136,8, 158,8.

Ejemplo 3. Procedimiento para la síntesis de carbonatos cíclicos **IV 1-16** a partir de epóxidos **III 1-16**.



- III,IV 1:** $R^{10} = C_6H_5$, $R^{11} = R^{12} = H$;
III,IV 2: $R^{10} = CH_3$, $R^{11} = R^{12} = H$;
III,IV 3: $R^{10} = C_8H_{17}$, $R^{11} = R^{12} = H$;
III,IV 4: $R^{10} = CH_2CH_3$, $R^{11} = R^{12} = H$;
 5 **III,IV 5:** $R^{10} = (CH_2)_3CH_3$, $R^{11} = R^{12} = H$;
III,IV 6: $R^{10} = C_6H_4Cl$, $R^{11} = R^{12} = H$;
III,IV 7: $R^{10} = C_6H_4Br$, $R^{11} = R^{12} = H$;
III,IV 8: $R^{10} = CH_2OH$, $R^{11} = R^{12} = H$;
III,IV 9: $R^{10} = CH_2Cl$, $R^{11} = R^{12} = H$;
 10 **III,IV 10:** $R^{10} = CH_2OC_6H_4$, $R^{11} = R^{12} = H$;
III,IV 11: $R^{10} - R^{12} = (CH_2)_4$, $R^{11} = H$;
III,IV 12: $R^{10} - R^{12} = (CH_2)_3$, $R^{11} = H$;
III,IV 13: $R^{10} = R^{12} = CH_3$, $R^{11} = H$;
III,IV 14: $R^{10} = H$, $R^{11} = R^{12} = CH_3$;
 15 **III,IV 15:** $R^{10} = H$, $R^{11} = R^{12} = C_6H_5$;
III,IV 16: $R^{10} = H$, $R^{11} = C_6H_5$, $R^{12} = CH_3$;

Un epóxido (**III**) (10,0 mmol), y una combinación de un catalizador (**Ia**) y yoduro de tetrabutilamonio (0,01–0,1 mmol) o un catalizador (**Ila**) (0,01–0,1 mmol) se introdujeron en un reactor de acero inoxidable con una barra de agitador magnético. Se selló la autoclave, se presurizó a 5 bar con CO_2 , se calentó a la temperatura deseada y luego se presurizó a 10 bar con CO_2 . La mezcla de reacción se agitó a 90 °C durante 24h.

La conversión del epóxido (**III**) a carbonato cíclico (**IV**) se determinó a continuación mediante análisis de una muestra utilizando espectroscopia de 1H RMN. La muestra restante se filtró sobre gel de sílice, eluyendo con CH_2Cl_2 para eliminar el catalizador. El eluyente se evaporó a presión reducida para dar el carbonato cíclico, tanto puro como una mezcla de carbonato cíclico y epóxido sin reaccionar. En este último caso, la mezcla se purificó mediante cromatografía flash utilizando un gradiente de disolvente de primero hexano, y posteriormente una mezcla Hexano:Acetato de etilo (9:1), reajustando la proporción después con Hexano:Acetato de etilo (3:1), y finalmente con Acetato de etilo para dar el carbonato cíclico puro. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 1

Reacción n	Epóxido	R^{10}	R^{12}	R^{11}	Catalizador (% en moles)	T^a (°C)	P_{CO_2} (bar)	Tiempo (h)	Rend. (%)
---------------	---------	----------	----------	----------	-----------------------------	---------------	---------------------	---------------	--------------

ES 2 667 439 A1

1	III 1	C ₆ H ₅	H	H	Ila (1)	90	10	1	87
2	III 2	CH ₃	H	H	Ila (1)	90	10	1	82
3	III 3	C ₈ H ₁₇	H	H	Ila (1)	90	10	1	88
4	III 4	CH ₂ CH ₃	H	H	Ila (1)	90	10	1	84
5	III 5	(CH ₂) ₃ CH ₃	H	H	Ila (1)	90	10	1	83
6	III 6	C ₆ H ₄ Cl	H	H	Ila (1)	90	10	1	92
7	III 7	C ₆ H ₄ Br	H	H	Ila (1)	90	10	1	95
8	III 8	CH ₂ OH	H	H	Ila (1)	90	10	1	99
9	III 9	CH ₂ Cl	H	H	Ila (1)	90	10	1	88
10	III 10	CH ₂ OC ₆ H ₄	H	H	Ila (1)	90	10	1	94
11	III 11	(CH ₂) ₄		H	Ila (1)	90	10	24	84
12	III 12	(CH ₂) ₃		H	Ila (1)	90	10	24	92
13	III 13	CH ₃	CH ₃	H	Ila (1)	90	10	24	52
14	III 14	H	CH ₃	CH ₃	Ila (1)	90	10	24	63
15	III 15	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Ila (1)	90	10	24	78
16	III 16	H	CH ₃	C ₆ H ₅	Ila (1)	90	10	24	75

Resultados detallados para el ejemplo 3

A continuación, se dan los datos de los análisis para los carbonatos cíclicos **IV 1-16**, sintetizados en las siguientes condiciones:

Temperatura 90°C.

Presión: 10 bar. Tiempo de reacción: 1-24 h.

Catalizador: 1 % en moles.

- Datos para el carbonato de estireno (IV 1): Rendimiento 87%. Sólido blanco purificado por lavado con Acetato de etilo. P.f: 49-51°C; ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7,3-7,5 (5H, m, ArH), 5,70 (1H, t J 8,0 Hz, CHO), 4,82 (1H, t J 8,4 Hz, OCH₂), 4,36 (1H, t J 8,6 Hz, OCH₂); ¹³C{¹H}RMN (125 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 154,8, 135,8, 129,7, 129,2, 125,8, 76,7, 71,2; IR (neat, cm⁻¹): ν 3060, 3029, 2961, 2903, 1791, 1599; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 187,0366 [M+Na]⁺; encontrado: 187,0369.
- 5
- Datos para el carbonato de propileno (IV 2): Rendimiento 82%. Líquido incoloro. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 4,8-4,9 (1H, m, OCH), 4,57 (1H, t J 8,3 Hz, OCH₂), 4,04 (1H, dd J 8,3, 7,4 Hz, OCH₂), 1,50 (3H, d J 6,3 Hz, CH₃); ¹³C{¹H}RMN (125 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 154,7, 73,2, 70,5, 19,2; IR (neat, cm⁻¹): ν 2961, 2902, 1781; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 125,0209 [M+Na]⁺ encontrado: 125,0215.
- 10
- Datos para el carbonato de 1-deceno (IV 3): Rendimiento 88%. Líquido incoloro. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 4,8-4,6 (1H, m, OCH), 4,50 (1H, dd J 8,4, 7,8 Hz, OCH₂), 4,04 (1H, dd J 8,4, 7,2 Hz, OCH₂), 1,6-1,9 (2H, m, CH₂), 1,1-1,6 (12H, m, 6 x CH₂), 0,86 (3H, t J 6,8 Hz, CH₃); ¹³C{¹H}RMN (125 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 155,2, 77,1, 69,5, 34,0, 31,9, 29,4, 29,2, 29,1, 24,5, 22,7, 14,2; IR (neat, cm⁻¹): ν 2916, 2851, 1800; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 201,1485 [M+H]⁺; encontrado: 201,1493.
- 15
- 20
- Datos para el carbonato de 1,2-butileno (IV 4): Rendimiento 84%. Líquido incoloro. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 4,5-4,7 (1H, m, OCH), 4,49 (1H, t J 8,1 Hz, OCH₂), 4,05 (1H, dd J 6,3, 5,3 Hz, OCH₂), 1,6-1,9 (2H, m, CH₂) 1,00 (3H, t J 7,1 Hz, CH₃). ¹³C{¹H}RMN (125 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 155,2, 78,1, 69,1, 27,0, 8,6. IR (neat, cm⁻¹): ν 2938, 2917, 1801; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 139,0366 [M+Na]⁺; encontrado: 139,0364.
- 25
- Datos para el carbonato de 1,2-hexileno (IV 5): Rendimiento 83%. Líquido incoloro. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 4,68 (1H, qd J 7,5, 5,4 Hz, OCH), 4,52 (1H, t J 8,1 Hz, OCH₂), 4,06 (1H, dd J 8,4, 7,2 Hz, OCH₂), 1,6-1,9 (2H, m, CH₂), 1,2-1,6 (4H, m, 2 x CH₂), 0,91 (3H, t J 7,1 Hz, CH₃); ¹³C{¹H}RMN (125 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 154,8, 77,0, 69,2, 33,4, 26,3, 22,1, 13,5; IR (neat, cm⁻¹): ν 2941, 2922, 2899, 1796; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 167,0679 [M+Na]⁺; encontrado: 167,0682.
- 30

Datos para el carbonato de 4-cloroestireno (IV 6): Rendimiento 92%. Sólido blanco. P.f: 66-69°C; ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ7,42 (2H, d J 8,5 Hz, ArH), 7,32 (2H, d J 8,5 Hz, ArH), 5,68 (1H, t J 7,9 Hz, OCH), 4,82 (1H, t J 8,4 Hz, OCH), 4,31 (1H, t J 7,8 Hz, OCH₂); ¹³C{¹H}RMN (125 MHz, CDCl₃, 298 K) δ154,6, 135,9, 134,4, 129,6, 127,3, 76,8, 71,1; IR (neat, cm⁻¹): ν 2973, 2698, 2121, 2017, 1971, 1793; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 220,9976 [M+Na]⁺; encontrado: 220,9977.

Datos para el carbonato de 4-bromoestireno (IV 7): Rendimiento 95%. Sólido blanco. P.f: 72-75°C; ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ7,58 (2H, dd J 8,1, 2,0 Hz, ArH), 7,25 (2H, dd J 8,4, 1,8 Hz, ArH), 5,68 (1H, t J 7,9 Hz, OCH), 4,82 (1H, t J 8,4 Hz, OCH₂), 4,31 (1H, t J 7,8 Hz, OCH₂); ¹³C{¹H}RMN (125 MHz, CDCl₃, 298 K) δ154,5, 134,8, 132,5, 127,5, 123,9, 76,8, 70,9; IR (neat, cm⁻¹): ν 2951, 2522, 2161, 2017, 1981, 1801, 1771; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 264,9471 [M+Na]⁺; encontrado: 264,9460.

Datos para el carbonato de glicerol (IV 8): Rendimiento 99%. Líquido incoloro. ¹H RMN (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ5,22 (1H, t J 5,5, OH), 4,7-4,8 (1H, m, OCH), 4,45 (1H, t J 8,3 Hz, CH₂O), 4,24 (1H, dd J 8,1, 5,8 Hz, CH₂O), 3,62 (1H, ddd J 12,5, 5,5, 2,6 Hz, CH₂OH), 3,46 (1H, ddd J 12,6, 5,6, 3,3 Hz, CH₂OH); ¹³C{¹H}RMN (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) δ155,7, 77,5, 66,4, 61,1; IR (neat, cm⁻¹): ν 3382, 2901, 1799; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 141,0158 [M+Na]⁺; encontrado: 141,0156.

Datos para el carbonato de 3-cloropropileno (IV 9): Rendimiento 88%. Líquido incoloro. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ4,98 (1H, m, OCH), 4,59 (1H, t J 8,5 Hz, CH₂Cl), 4,41 (1H, dd J 9,0, 8,7 Hz, CH₂Cl), 3,79 (1H, dd J 12,0, 6,5 Hz, CH₂O), 3,73 (1H, dd J 12,5, 4,0 Hz, CH₂O); ¹³C{¹H}RMN (125 MHz, CDCl₃, 298 K) δ154,2, 74,3, 67,0, 43,7; IR (neat, cm⁻¹): 3451, 1971, 1803; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 158,9819 [M+Na]⁺; encontrado: 158,9815.

Datos para el carbonato de 3-fenoxipropileno (IV 10): Rendimiento 94%. Sólido blanco. P.f: 94-97°C; ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ7,2-7,5 (2H, m, 2 x ArH), 7,04 (1H, t J 7,5 Hz, ArH), 6,9-7,0 (2H, m, 2 x ArH), 5,0-5,1 (1H, m, OCH), 4,5-4,7 (2H, m, O CH₂), 4,26 (1H, dd J 10,6, 4,2 Hz, CH₂OPh), 4,16 (1H, dd J 10,6, 3,6 Hz, CH₂OPh); ¹³C{¹H}RMN (125 MHz, CDCl₃, 298 K) δ158,1, 154,5, 129,7, 122,0, 114,6, 74,1, 66,9, 66,2; IR (neat, cm⁻¹): 3429, 3061, 2989, 2924, 2328, 1791; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 217,0471 [M+Na]⁺; encontrado: 217,0482.

Datos para el carbonato de cis-1,2-ciclohexeno (IV 11): Rendimiento 84%. Sólido blanco. P.f: 35-37°C; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ4,6-4,7 (m, 2H, CHO), 1,8-2,0 (4H, m, 2xCH₂CHO), 1,5-1,7 (2H, m, CH₂), 1,3-1,4 (2H, m, CH₂); ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, CDCl₃, 298

K) δ 155,2, 75,7, 26,7, 19,2; IR (neat, cm^{-1}): 2933, 2861, 1784; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 165,0522 [M+Na]⁺; encontrado: 165,0522.

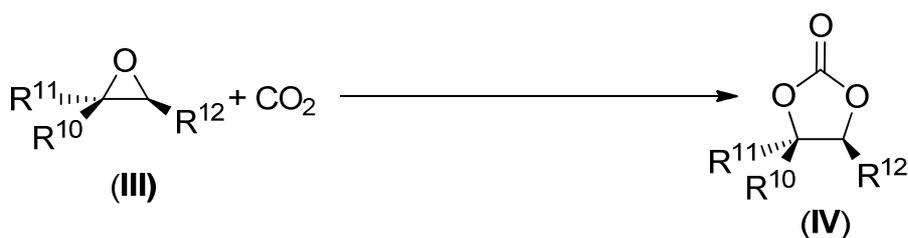
Datos para el carbonato de cis-1,2-ciclopenteno (IV 12): Rendimiento 92%. Sólido blanco. P.f: 30-33°C; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 5,00–5,20 (m, 2H, CHO), 2,00–2,20 (2H, m, CH₂), 1,50–1,90 (4H, m, CH₂); ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 155,6, 81,9, 32,3, 21,6; IR (neat, cm^{-1}): 2967, 2871, 1789; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 151,0366 [M+Na]⁺; encontrado: 151,0360.

Datos para el carbonato de cis-2,3-buteno (IV 13): Rendimiento 52%. Líquido incoloro de una mezcla 94:6 de los isómeros cis y trans. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 4,82 (m, 2H, CH), 1,35 (6, d *J* 6,2 Hz, CH₃); ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 154,7, 76,1, 14,5; IR (neat, cm^{-1}): 2960, 2899, 1787; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 139,0366 [M+Na]⁺; encontrado: 139,0365.

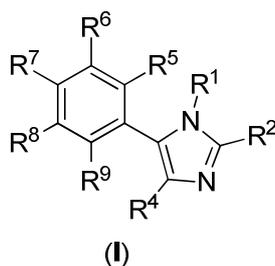
Datos para el carbonato de trans-2,3-buteno (IV 14): Rendimiento 63%. Sólido blanco. P.f: 30-32°C; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 4,32 (m, 2H, CH), 1,44 (6, d *J* 5,9 Hz, CH₃); ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 154,6, 80,0, 18,5; IR (neat, cm^{-1}): 2955, 2871, 1776; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 139,0366 [M+Na]⁺; encontrado: 139,0369.

Datos para el carbonato de trans-1,2-difeniletileno (IV 15): Rendimiento 78%. Sólido blanco. P.f: 109-110°C; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7,35–7,45 (m, 6H, ArH), 7,25–7,35 (m, 4H, ArH), 5,42 (s, 2H, CH); ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 154,4, 135,1, 129,8, 129,3, 126,1, 85,0, 80,8, 18,4; IR (neat, cm^{-1}): 3051, 2977, 1812, 1458; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 263,0679 [M+Na]⁺; encontrado: 263,0676.

Datos para el carbonato de trans-1-fenil-2-metiletileno (IV 16): Rendimiento 75%. Sólido blanco. P.f: 112-115°C; ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7,30–7,50 (5H, m, ArH) 5,12 (1H, d, *J* 8,0 Hz, CH), 4,59 (1H, m, CH), 1,55 (3H, d, *J* 8,0 Hz, CH₃); ¹³C{¹H} RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 154,4, 135,1, 129,8, 129,3, 126,1, 85,0, 80,8, 18,4; IR (neat, cm^{-1}): 3010, 2950, 1800, 1459; HRMS (ESI⁺): calcd. m/z 201,0522 [M+Na]⁺; encontrado: 201,0529.



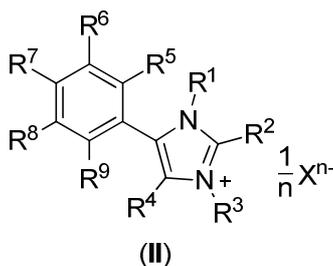
donde cada uno de los sustituyentes R¹⁰, R¹¹ y R¹² se seleccionan de H, alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido por alquilo C₁₋₁₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo C₅₋₂₀, halógeno, hidroxilo, éter, ciano, nitro, carboxi, éster, amido, amino, acilamido, ureido, aciloxi, tiol, tioéter, sulfóxido, sulfonilo, tioamido y sulfonamido, heterociclo C₃₋₂₀ opcionalmente sustituido por alquilo C₁₋₁₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo C₅₋₂₀, halógeno, hidroxilo, éter, ciano, nitro, carboxi, éster, amido, amino, acilamido, ureido, aciloxi, tiol, tioéter, sulfóxido, sulfonilo, tioamido y sulfonamino y arilo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituido por alquilo C₁₋₁₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo C₅₋₂₀, halógeno, hidroxilo, éter, ciano, nitro, carboxi, éster, amido, amino, acilamido, ureido, aciloxi, tiol, tioéter, sulfóxido, sulfonilo, tioamido y sulfonamido, o R¹⁰ y R¹² o R¹¹ y R¹² forman un grupo conector opcionalmente sustituido, entre los dos átomos de carbono a los que están unidos respectivamente, donde el grupo conector, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, puede formar un cicloalquilo C₅₋₂₀ o heterociclo C₅₋₂₀ opcionalmente sustituidos por alquilo C₁₋₁₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo C₅₋₂₀, halógeno, hidroxilo, éter, ciano, nitro, carboxi, éster, amido, amino, acilamido, ureido, aciloxi, tiol, tioéter, sulfóxido, sulfonilo, tioamido y sulfonamido, caracterizado por poner en contacto un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un catalizador que tiene la fórmula I:



donde R², R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ pueden ser iguales o distintos entre sí y están seleccionados del grupo compuesto por H, CH₃(CH₂)_n (n=0-18), (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C, *sec*-Bu, C₆H₅, C₆H₅CH₂, OH, CH₃(CH₂)_nO (n=0-18), (CH₃)₂N, CH₂=CHCH₂, CH₃CH=CHCH₂, F, Cl, Br, I, CHO, CN, NO₂, CO₂H, CH₃(CH₂)_nCO (n=0-18), CH₃(CH₂)_nO₂C (n=0-18), *o*-, *m*-, *p*-[CH₃(CH₂)_n]-C₆H₄ (n=0-18), *o*-, *m*-, *p*-[(CH₃)₂CH]-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-[(CH₃)₃C]-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-[*sec*-Bu]-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-[CH₃(CH₂)_nO]-C₆H₄ (n=0-18), *o*-, *m*-, *p*-OH-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-[(CH₃)₂N]-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-CF₃-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-F-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-Cl-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-Br-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-I-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-CHO-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-CH₃(CH₂)_nCO-C₆H₄ (n=0-18), *o*-, *m*-, *p*-CN-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-NO₂-C₆H₄,

o -, m -, p -HO₃S-C₆H₄, o -, m -, p -HO₂C-C₆H₄, o -, m -, p -CH₃(CH₂)_nO₂C-C₆H₄ (n=0-18), R¹ está
 seleccionado del grupo compuesto por H, CH₃(CH₂)_n (n=0-18), (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C, *sec*-Bu,
 C₆H₅, C₆H₅CH₂, CH₃(CH₂)_nO (n=0-18), CH₂=CHCH₂, CH₃CH=CHCH₂, o -, m -,
 5 p -[CH₃(CH₂)_n]-C₆H₄ (n=0-18), o -, m -, p -[(CH₃)₂CH]-C₆H₄, o -, m -, p -[(CH₃)₃C]-C₆H₄, o -, m -,
 p -[*sec*-Bu]-C₆H₄, o -, m -, p -[CH₃(CH₂)_nO]-C₆H₄ (n=0-18), o -, m -, p -OH-C₆H₄, o -, m -,
 p -[(CH₃)₂N]-C₆H₄, o -, m -, p -CF₃-C₆H₄, o -, m -, p -F-C₆H₄, o -, m -, p -Cl-C₆H₄, o -, m -, p -Br-C₆H₄,
 o -, m -, p -I-C₆H₄, o -, m -, p -CHO-C₆H₄, o -, m -, p -[CH₃(CH₂)_nCO]-C₆H₄ (n=0-18), o -, m -,
 p -CN-C₆H₄, o -, m -, p -NO₂-C₆H₄, o -, m -, p -CH₃(CH₂)_nO₂C-C₆H₄ (n=0-18), en combinación con
 un cocatalizador que suministra Xⁿ⁻, siendo Xⁿ⁻: Cl⁻, Br⁻, I⁻, p -CH₃C₆H₄SO₃⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃SO₃⁻,
 10 (C₆H₅)₄B⁻, F₄B⁻, Cl₄B⁻, F₆P⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, CH₃(CH₂)_nCO₂⁻ (n=0-20), C₆H₅-CO₂⁻ y
 CF₃CO₂⁻,

o de un organocatalizador de fórmula II:



donde Xⁿ⁻ está seleccionado del grupo compuesto por Cl⁻, Br⁻, I⁻, p -CH₃C₆H₄SO₃⁻, CH₃SO₃⁻,
 15 CF₃SO₃⁻, (C₆H₅)₄B⁻, F₄B⁻, Cl₄B⁻, F₆P⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, CH₃(CH₂)_nCO₂⁻ (n=0-20),
 C₆H₅-CO₂⁻ y CF₃CO₂⁻, R², R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ pueden ser iguales o distintos entre sí y están
 seleccionados del grupo compuesto por H, CH₃(CH₂)_n (n=0-18), (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C, *sec*-Bu,
 C₆H₅, C₆H₅CH₂, OH, CH₃(CH₂)_nO (n=0-18), (CH₃)₂N, CH₂=CHCH₂, CH₃CH=CHCH₂, F, Cl, Br,
 I, CHO, CN, NO₂, CO₂H, CH₃(CH₂)_nCO (n=0-18), CH₃(CH₂)_nO₂C (n=0-18), o -, m -,
 20 p -[CH₃(CH₂)_n]-C₆H₄ (n=0-18), o -, m -, p -[(CH₃)₂CH]-C₆H₄, o -, m -, p -[(CH₃)₃C]-C₆H₄, o -, m -,
 p -[*sec*-Bu]-C₆H₄, o -, m -, p -[CH₃(CH₂)_nO]-C₆H₄ (n=0-18), o -, m -, p -OH-C₆H₄, o -, m -,
 p -[(CH₃)₂N]-C₆H₄, o -, m -, p -CF₃-C₆H₄, o -, m -, p -F-C₆H₄, o -, m -, p -Cl-C₆H₄, o -, m -, p -Br-C₆H₄,
 o -, m -, p -I-C₆H₄, o -, m -, p -CHO-C₆H₄, o -, m -, p -CH₃(CH₂)_nCO-C₆H₄ (n=0-18), o -, m -,
 p -CN-C₆H₄, o -, m -, p -NO₂-C₆H₄, o -, m -, p -HO₃S-C₆H₄, o -, m -, p -HO₂C-C₆H₄, o -, m - y
 25 p -CH₃(CH₂)_nO₂C-C₆H₄ (n=0-18), R¹ y R³ pueden ser iguales o distintos entre sí y están
 seleccionados del grupo compuesto por H, CH₃(CH₂)_n (n=0-18), (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C, *sec*-Bu,
 C₆H₅, C₆H₅CH₂, CH₃(CH₂)_nO (n=0-18), CH₂=CHCH₂, CH₃CH=CHCH₂, o -, m -,
 p -[CH₃(CH₂)_n]-C₆H₄ (n=0-18), o -, m -, p -[(CH₃)₂CH]-C₆H₄, o -, m -, p -[(CH₃)₃C]-C₆H₄, o -, m -,
 p -[*sec*-Bu]-C₆H₄, o -, m -, p -[CH₃(CH₂)_nO]-C₆H₄ (n=0-18), o -, m -, p -OH-C₆H₄, o -, m -,
 30 p -[(CH₃)₂N]-C₆H₄, o -, m -, p -CF₃-C₆H₄, o -, m -, p -F-C₆H₄, o -, m -, p -Cl-C₆H₄, o -, m -, p -Br-C₆H₄,

o-, *m*-, *p*-I-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-CHO-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-[CH₃(CH₂)_nCO]-C₆H₄ (n=0-18), *o*-, *m*-, *p*-CN-C₆H₄, *o*-, *m*-, *p*-NO₂-C₆H₄, *o*-, *m*- y *p*-CH₃(CH₂)_nO₂C-C₆H₄ (n=0-18).

- 5 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la temperatura de reacción está en el rango entre 20 y 100°C.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 a 3, caracterizado por que la presión de reacción está en el rango entre 1 y 10 bar.
- 10 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que el tiempo de reacción en la reacción **III** → **IV** está en el rango entre 30 min y 26 horas.
- 15 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que la concentración de catalizador está en el rango entre 0,01 y 1% en moles.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201631419
②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.11.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C07D317/36** (2006.01)
B01J31/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Lin Wang et al. AN EFFICIENT METAL- AND SOLVENT-FREE ORGANOCATALYTIC SYSTEM FOR CHEMICAL FIXATION OF CO ₂ INTO CYCLIC CARBONATES UNDER MILD CONDITIONS. Green Chemistry 07/03/2016, Vol. 18, Páginas 1229-1233 abstract	1-6
A	M Cokoja et al. SYNTHESIS OF CYCLIC CARBONATES FROM EPOXIDES AND CO ₂ BY USING ORGANOCATALYSTS. ChemSusChem 2015, Vol. 8, Páginas 2436-2454	1-6
A	WO 2008/132474 A1 (UNIVERSITY OF NEWCASTLE UPON TYNE) 06/11/2008, resumen	2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.05.2017

Examinador
M. Fernández Fernández

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, ESPACENET, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.05.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-6	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-6	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Lin Wang et al. AN EFFICIENT METAL- AND SOLVENT-FREE ORGANOCATALYTIC SYSTEM FOR CHEMICAL FIXATION OF CO ₂ INTO CYCLIC CARBONATES UNDER MILD CONDITIONS. Green Chemistry Vol. 18, Páginas 1229-1233	07.03.2016
D02	M Cokoja et al. SYNTHESIS OF CYCLIC CARBONATES FROM EPOXIDES AND CO ₂ BY USING ORGANOCATALYSTS. ChemSusChem Vol. 8, Páginas 2436-2454	2015

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere, reivindicaciones 2-6, a un procedimiento para producir carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y CO₂ en presencia del organocatalizador de la reivindicación 1.

El documento D1 divulga un organocatalizador no metálico para la conversión de epóxidos en carbonatos cíclicos.

El documento D2, ver apartado 5, divulga varios organocatalizadores derivados de imidazol que se pueden utilizar para esta reacción en sustitución de los catalizadores metálicos tradicionales.

Ninguno de estos documentos divulga el catalizador imidazólico reivindicado en la solicitud, por lo que la invención es nueva, además se considera inventiva pues un técnico en la materia no tendría base en el estado de la técnica para concluir de forma obvia que el organocatalizador de la reivindicación 1 sea una elección favorable para el proceso ya que no presenta similitud con los anteriores.

En consecuencia se considera que las reivindicaciones 1-6 de la solicitud cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva según lo establecido en los Art. 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986.