



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1005294-1 B1

(22) Data do Depósito: 25/02/2010

(45) Data de Concessão: 26/06/2018



(54) Título: PROCESSO PARA CONTATAR UM ÓXIDO DE ALQUILENO"

(51) Int.Cl.: B01J 31/22; B01J 31/16; C07C 41/03

(30) Prioridade Unionista: 26/02/2009 US 61/155,786

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

(72) Inventor(es): TINA ARROWOOD; PETER NICKIAS; MARTY DEGROOT; PAUL ELOWE; JASON MACDONALD; DANIEL VERRAL; DERRICK W. FLICK

“PROCESSO PARA CONTATAR UM ÓXIDO DE ALQUILENO”

Campo da invenção

[001] A presente invenção refere-se a composições novas de base de Schiff. A presente invenção refere-se ainda a contatar um óxido de alquilenos com um álcool na presença de um catalisador de base de Schiff. A presente invenção também refere-se à propoxilação de 2-metoxi-1-propanol e 1-metoxi-2-propanol.

Histórico da invenção

[002] A conversão de óxido de propileno utilizando condições catalisadas por base para produzir uma mistura de monopropileno glicol metil éteres (PM), dipropileno glicol metil éter (DPM), tripropileno glicol metil éteres (TPM) e polipropileno glicol metil éteres com peso molecular mais alto é a tecnologia padrão industrial atual para PM glicol éteres comerciais. A mistura das categorias de produtos mono, di, tri e mais pesados pode ser controlada ajustando-se a razão molar de alimentação de metanol-para-óxido de propileno, reciclando-se produtos de volta para o reator para posterior adição de óxido de propileno e ajustando-se a temperatura do reator entre outros meios.

[003] A família de monopropileno glicol metil éter inclui dois isômeros, 1-metoxi-2-propanol (PM2) e 2-metoxi-1-propanol (PM1). Com o uso de tecnologia padrão industrial catalisada por base, a razão de PM2/PM1 é de ~20/1. A tecnologia de reação dando uma seletividade > 20/1 é preferível, já que PM1 é classificado como teratogênico e pode estar presente como componente no produto comercial PM2 a < 0,5% em peso. Para se obter essa especificação, utiliza-se destilação de alto custo para separar esses materiais com

ponto de ebulição similar (PM2 bp = 118-119°C; PM1 bp = 130°C).

[004] Propoxilar catalicamente PM1 a adutos propoxilados com muito baixa reação de PM2 pode prover uma mistura facilmente separável por simples destilação, e ainda assim reter o produto PM2 altamente desejado. Além disso, um sistema catalítico que possa propoxilar seletivamente metanol em monopropileno glicol metil éter e ao mesmo tempo catalisar também a propoxilação seletiva do produto PM1 indesejado em DPM, pode resultar num processo altamente seletivo para produzir PM2.

[005] Embora o grupo hidroxila primário de PM1 seja mais ácido do que o grupo hidroxila secundário de PM2, a propoxilação significativa tanto de PM1 como de PM2 ocorre sob condições catalisadas com base (ex: NaOH ou KOH).

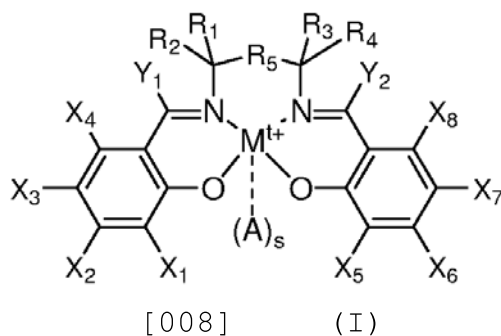
[006] Portanto, seria desejável um processo no qual um complexo metálico em base de Schiff é utilizado para catalisar seletivamente a propoxilação de PM1 em DPM na presença de PM2 com muito baixa reação de PM2. Além disso, seria também desejável um processo que produzisse muito pouco PM1 através da reação seletiva de metanol com óxido de propileno sobre catalisador de complexo metálico em base de Schiff, seguido de reação seletiva adicional de produto PM1 indesejável em DPM sobre o mesmo catalisador de base de Schiff. Adicionalmente, composições novas que pudessem ser usadas como catalisadores para metanólise régio-seletiva de óxido de propileno seriam também desejáveis.

Sumário da invenção

[007] De acordo com uma concretização da invenção, é provida uma composição compreendendo, consistindo de ou

consistindo essencialmente de:

um complexo metálico de base de Schiff aquiral tetradentado, onde um monômero de dito complexo metálico de base de Schiff é definido pela fórmula:



onde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 e X_8 compreendem, independentemente entre si, substituintes selecionados do grupo consistindo de hidrogênio, halogênio, alquila, alquenila, alquinila, hidrocarbila, hidroxila, amino, nitro, alcoxila, amida, fosforila, fosfonato, fosfina, carbonila, carboxila, silila, éter, tioéter, sulfonila, selenoéter, cetona, aldeído e éster;

ou dois ou mais de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 e X_8 juntos formam um anel selecionado do grupo consistindo de um anel carbocíclico e um anel heterocíclico, dito anel tendo de 4 a 10 átomos no anel;

onde o grupo R_5 é selecionado do grupo compreendendo uma ligação carbono-carbono, um grupo metileno, um grupo etileno, um grupo amina, um átomo de oxigênio e um átomo de enxofre;

onde um ou mais de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 e X_8 são capazes de prover uma interação complementar para formar um componente selecionado do grupo consistindo de um oligômero, um polímero e um copolímero;

onde M^{t+} é um metal do Grupo 2-15 capaz de complexação com um ligante para influir sobre a catálise, onde t é um número

inteiro entre 2 e 4;

onde o grupo A é selecionado do grupo consistindo de grupos neutros, grupos aniônicos ligados, grupos aniônicos não ligados, e suas combinações, onde s é o número de grupos A associados ao metal e é um número inteiro entre 0 e 2; e onde dita composição é selecionada do grupo consistindo de oligômero, polímero, e copolímero.

[009] De acordo com outra concretização da presente invenção, é provida uma composição compreendendo, consistindo de ou consistindo essencialmente de uma mistura racêmica ou não-racêmica de monômeros quirais de base de Schiff, onde um monômero é definido pela fórmula (I), onde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 e X_8 compreendem, independentemente entre si, substituintes selecionados do grupo consistindo de hidrogênio, halogênio, alquila, alquenila, alquinila, hidrocarbila, hidroxila, alcoxila, amino, nitro, amida, fosforila, fosfonato, fosfina, carbonila, carboxila, silila, éter, tioéter, sulfonila, selenoéter, cetona, aldeído, e éster;

ou onde dois ou mais de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 e X_8 formam juntos um anel selecionado do grupo consistindo de um anel carbocíclico e um anel heterocíclico, dito anel tendo de 4 a 10 átomos no anel;

onde o grupo R_5 é selecionado do grupo compreendendo uma ligação carbono-carbono, um grupo metileno, um grupo etileno, uma amina, um átomo de oxigênio, e um átomo de enxofre;

onde um ou mais de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 e X_8 são capazes de prover uma interação complementar para formar um componente selecionado do grupo consistindo de oligômero, polímero e copolímero;

onde M^{t+} é um metal do Grupo 2-15 capaz de complexação com um ligante para influir sobre a catálise, onde t é um número inteiro entre 2 e 4;

onde A é selecionado do grupo consistindo de grupos neutros, grupos aniônicos ligados, grupos aniônicos não ligados, e suas combinações, onde s é o número de grupos A associados com o metal e é um número inteiro entre 0 e 2; e

onde dita composição é uma mistura diastereomérica de componentes selecionados do grupo consistindo de oligômeros, polímeros e copolímeros, e suas combinações.

[0010] De acordo com uma concretização da invenção, é provido um processo que compreende, consiste de ou consiste essencialmente de contatar um óxido de alquilenos com 2-metoxi-1-propanol (PM1) na presença de um catalisador compreendendo um complexo metálico de base de Schiff tetradentado numa zona de reação sob condições de reação tais que produzam um produto de reação, dito produto de reação compreendendo PM1 alcoxilado, com menos de 10 equivalentes de óxido de alquilenos.

[0011] De acordo com outra concretização da invenção, é provido um processo que compreende, consiste de ou consiste essencialmente de contatar um óxido de alquilenos com um álcool na presença de um catalisador compreendendo um complexo metálico de base de Schiff tetradentado numa zona de reação sob condições de reação tais que produzam um produto de reação compreendendo uma mistura de pelo menos dois componentes selecionados do grupo consistindo de álcool monoalcoxilado, álcool dialcoxilado, álcool trialcoxilado, e alcoóis alcoxilados com peso molecular alto contendo não mais que 10 equivalentes de óxido de alquilenos.

Descrição detalhada da invenção

[0012] "Quiral" descreve um objeto não sobreponível à sua imagem especular.

[0013] "Aquiral" descreve um objeto sobreponível à sua imagem especular.

[0014] "Estereoisômeros" são moléculas isoméricas que possuem a mesma fórmula molecular e sequência de átomos ligados (constituição), mas que diferem quando às orientações tridimensionais de seus átomos no espaço.

[0015] "Diastereômeros" são estereoisômeros não relacionados numa operação de reflexão, não sendo, portanto, imagens especulares um do outro.

[0016] "Tetradentado" é um agente quelante que possui quatro grupos capazes de ligação a um íon metálico.

[0017] Uma "Base de Schiff" é um grupo funcional resultante da condensação de aldeídos ou de cetonas com aminas primárias.

[0018] Um "ácido de Lewis" é uma molécula que é um aceptor de par de elétrons.

[0019] De acordo com uma concretização da invenção, é provida uma composição compreendendo, consistindo de ou consistindo essencialmente de um complexo metálico de base de Schiff aquiral tetradentado oligomerizado, polimerizado ou copolimerizado. O monômero do complexo metálico é definido pela fórmula (I).

[0020] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 e X_8 compreendem, independentemente entre si, substituintes selecionados do grupo consistindo de hidrogênio, halogênio, alquila, alquenila, alquinila, hidrocarbila, hidroxila, alcoxila, nitro, amida, fosforila, fosfonato, fosfina,

carbonila, carboxila, silila, éter, tioéter, sulfonila, selenoéter, cetona, aldeído e éster.

[0021] Em uma concretização, dois ou mais de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 e X_8 podem, juntos, formar um anel selecionado do grupo consistindo de um anel carbocíclico e de um anel heterocíclico, o anel tendo de 4 a 10 átomos no anel.

[0022] Em uma concretização, R_5 é selecionado do grupo compreendendo uma ligação carbono-carbono, um grupo metileno, um grupo etileno, uma amina, um átomo de oxigênio, e um átomo de enxofre.

[0023] Em uma concretização, um ou mais de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 e X_8 são capazes de prover uma interação complementar para formar um componente selecionado do grupo consistindo de oligômero, polímero e copolímero.

[0024] Uma interação complementar pode incluir: acoplamento carbono-carbono, condensação, eterificação, formação de amida, esterificação, polimerizações por abertura de anel, metátese de olefina, polimerização de olefina tal como polimerização catiônica, polimerização aniônica, polimerização via radical, polimerização por transferência de grupo, polimerização Ziegler-Natta heterogênea, e polimerização Ziegler-Natta homogênea.

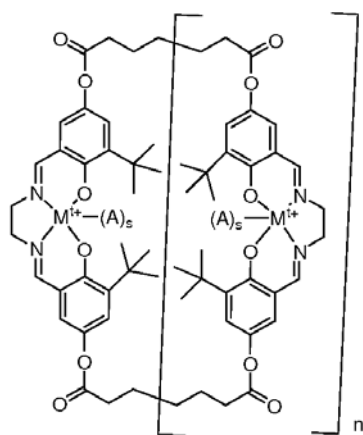
[0025] M^{t+} é um metal do grupo 2-15 capaz de complexação com um ligante para influir sobre a catálise, onde t é um número inteiro de 2 e 4.

[0026] A é selecionado do grupo consistindo de grupos neutros, grupos aniônicos ligados, grupos aniônicos não ligados, e suas combinações, onde s é o número de grupos A

associados com o metal e é um número inteiro entre 0 e 2.

[0027] A composição pode estar presente como um oligômero, um polímero, ou um copolímero.

[0028] Em uma concretização da invenção, o catalisador é conforme descrito na fórmula II abaixo:



(II)

[0029] Em uma concretização da invenção, M é cobalto e A é selecionado do grupo consistindo de carboxilato, sulfonato, haleto, alcóxido, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, hexafluoroantimonato e bis(trialquilsilil)amida. Em uma concretização da invenção, A é 3-nitrobenzenossulfonato e $s=1$.

[0030] Em uma concretização da invenção, a composição está presente na forma de um oligômero ligado a um suporte onde o oligômero são de 1-20 unidades de repetição do monômero acima definido. Exemplos de suporte que podem ser usados incluem, porém não se restringem a um polímero orgânico, uma resina de troca iônica, um suporte inorgânico, uma estrutura orgânica metálica, e carbono. O catalisador pode ser incorporado em ou sobre o suporte através de qualquer método conhecido no estado da técnica incluindo, porém não se restringindo à

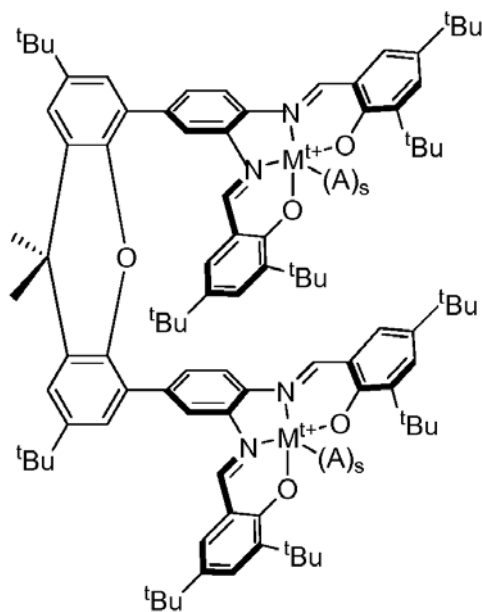
ligação covalente, ligação iônica, ligação de hidrogênio, complexação de metal, encapsulação e intercalação. Os documentos a seguir provêm exemplos de tais técnicas de suporte e seus conteúdos completos estão aqui descritos por referência: Baleizo, et.al. Chemical Reviews 2006, 106(9), 3987-4043; Orejón, et al., Industrial and Engineering Chemical Research 2008, 47(21), 8032-8036; Yang, et al., Journal of Catalysis 2007, 248, 204-212; Kim et al., Catalysis Today 2000, 63, 537-547.

[0031] Em uma concretização da invenção, o catalisador pode ser incorporado às estruturas poliméricas utilizando-se qualquer um dos vários métodos diferentes. Os documentos a seguir oferecem exemplos de tais técnicas e seus conteúdos completos são aqui incorporados por referência. Hu, et al., Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101, 2431-2436 Song et al., Tetrahedron Letters 2003, 44, 7081-7085, Kwon et al., Catalysis Today 2003, 87, 145-151, Gill et al. Chemistry - A European Journal 2008, 14, 7306-7313, Zheng et al., Chemistry - A European Journal 2006, 12, 576-583, Zheng et al., Advanced Synthesis and Catalysis, 2008, 350, 255-261.

[0032] Em uma concretização da invenção, mais de uma composição está presente, sendo unida por um A polifuncional, onde A é selecionado do grupo consistindo de um policarboxilato, polissulfonato, e uma mistura dos mesmos.

[0033] Em uma concretização da invenção, mais de uma composição monomérica aquiral pode ser ligada com um ou mais monômeros aquirais para produzir uma atividade catalítica maior do que o monômero simples. Uma concretização da composição é mostrada na Fórmula III abaixo onde o grupo(s) M^{t+} independentemente entre si é(são) um metal do Grupo 2-15

capaz de complexação com o ligante para influir sobre a catálise, onde $t = 2, 3$ ou 4 ; e onde o(s) grupo(s) A independentemente entre si é (são) selecionado(s) do grupo consistindo de grupos neutros, grupos aniônicos ligados e não ligados, e suas combinações, onde s é o número de grupos A associados com o metal e é $0, 1$ ou 2 .



(III)

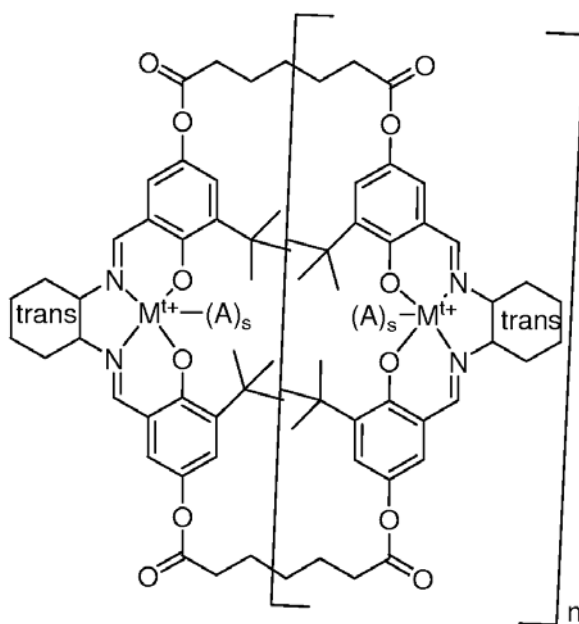
[0034] De acordo com uma concretização da invenção, é provida uma composição compreendendo, consistindo de ou consistindo essencialmente de:

uma mistura diastereomérica de oligômeros, polímeros ou copolímeros de monômeros de base de Schiff quirais, onde um monômero é definido pela fórmula (I).

[0035] Os substituintes na fórmula (I) são iguais aos descritos acima e a composição é uma mistura diastereomérica de componentes selecionados do grupo consistindo de oligômeros, polímeros ou copolímeros, e suas combinações.

[0036] Uma concretização é descrita pela Fórmula IV abaixo, onde o(s) grupo(s) M^{t+} independentemente entre si é

(são) um metal do Grupo 2-15 capaz de complexação com o ligante para influir sobre a catálise, onde $t = 2, 3$ ou 4 ; onde o grupo(s) A independentemente entre si é(são) selecionados do grupo consistindo de grupos neutros, grupos aniônicos ligados ou não ligados, e suas combinações, onde s é o número de grupos A associados com o metal e é $0, 1$ ou 2 ; e onde $n = 1-10$ e suas misturas.



(IV)

[0037] Em uma composição da invenção, a composição está presente na forma de um oligômero ligado a um suporte. "Ligado" é definido como covalentemente ligado, ionicamente ligado, ligado a hidrogênio, complexado com metal, encapsulado num suporte e intercalado num suporte, conforme acima descrito. O suporte é selecionado do grupo consistindo de um polímero orgânico, resina de troca iônica, suporte inorgânico, carbono e suas misturas.

[0038] Em uma concretização da invenção, a composição monomérica quiral racêmica ou não-racêmica está presente, onde pelo menos dois complexos de ligante metálico monomérico

são unidos por um A polifuncional para formar uma mistura diaestereomérica de moléculas compreendendo mais de um ligante monomérico quiral, onde A é de um grupo contendo um policarboxilato (ex: ácido adípico), polissulfonato, e suas misturas.

[0039] Em uma concretização da invenção, é provido um processo compreendendo, consistindo de ou consistindo essencialmente de contatar um óxido de alquilenos com 2-metoxi-1-propanol (PM1) na presença de um catalisador compreendendo um complexo metálico de base de Schiff tetradentado numa zona de reação sob condições de reação tais que produzam um produto de reação compreendendo PM1 alcóxilado com menos de 10 equivalentes de óxido de alquilenos.

[0040] O catalisador é definido como um complexo metálico de base de Schiff, onde um monômero do complexo metálico é definido pela Fórmula (I). O catalisador pode ser qualquer catalisador descrito nas concretizações anteriores, ou qualquer outro catalisador monomérico definido pela Fórmula (I).

[0041] O catalisador pode ser homogêneo ou heterogêneo. O catalisador pode estar presente na forma de um monômero, oligômero, polímero ou copolímero conforme acima descrito. O catalisador pode também ser ligado a um suporte, conforme acima descrito.

[0042] Em uma concretização, um cocatalisador pode ser opcionalmente utilizado. Geralmente, o cocatalisador é um ácido de Lewis. Exemplos de ácidos de Lewis que podem ser usados incluem, embora não se restrinjam a triflato metálico, tosilato metálico, aril borato tris-perfluorado, haletos

metálicos, e suas combinações. Um exemplo de um triflato metálico que pode ser usado é o triflato de alumínio. Quando um cocatalisador é utilizado, a razão molar da unidade monomérica de catalisador para o cocatalisador situa-se geralmente na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 20:1.

[0043] O óxido de alquilenos é geralmente selecionado do grupo consistindo de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno, óxido de hexileno, epialoidrina, e suas combinações. Em uma concretização, o óxido de alquilenos é óxido de propileno.

[0044] O óxido de alquilenos e o PM1 estão geralmente presentes numa razão molar de cerca de 0,01/1 a cerca de 100/1. Em uma concretização, as condições de reação incluem uma razão molar de 0,25/1 a cerca de 10/1.

[0045] As condições de reação na zona de reação geralmente incluem uma temperatura na faixa de cerca de -10°C a cerca de 200°C. Em uma concretização, as condições de reação incluem uma temperatura na faixa de 0°C a 60°C.

[0046] A zona de reação pode ser do tipo que compreende um reator de leito fixo, de leito fluidificado, um reator de tanque agitado contínuo (CSTR), do tipo batelada, semi-batelada, contínuo ou suas combinações. Dita zona de reação pode ser operada, por exemplo, isotermicamente, adiabaticamente ou uma combinação dos mesmos.

[0047] Um produto de reação é produzido e compreende PM1 alcoxilado com menos de 10 equivalentes de óxido de alquilenos. O produto de reação geralmente compreende 2-metoxi-1-propanol (PM1) não reagido, óxido de alquilenos não reagido, monoalcoxilatos de PM1, dialcoxilatos de PM1, e alcoxilatos de PM1 de peso molecular alto, que são

alcoxilatos com 3 a 10 equivalentes de óxido de alquilenos. Os monoalcoxilatos de PM1 estão tipicamente presentes no produto de reação numa quantidade na faixa de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso, com base no peso total do produto de reação. Os dialcoxilatos de PM1 estão tipicamente presentes no produto de reação numa quantidade na faixa de cerca de 0 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso, com base no peso total do produto de reação.

[0048] Numa concretização da invenção, é descrito um processo compreendendo, consistindo de ou consistindo essencialmente de contatar um óxido de alquilenos com um álcool na presença de um catalisador compreendendo um complexo metálico de base de Schiff tetradentado numa zona de reação sob condições de reação que produzam um produto de reação compreendendo uma mistura de pelo menos dois componentes selecionados do grupo consistindo de um álcool monoalcoxilado, um álcool dialcoxilado, um álcool trialcoxilado, e alcoóis alcoxilados de peso molecular alto contendo não mais que 10 equivalentes de óxido de alquilenos.

[0049] Em uma concretização, os produtos de álcool alcoxilado acima citados podem ser opcionalmente contatados com óxido de alquilenos adicional na presença do catalisador numa zona de reação sob condições de reação que produzam um segundo produto de reação com uma relação de produto de álcool monoalcoxilado/álcool dialcoxilado menor que a do primeiro produto de reação.

[0050] O catalisador é definido como um complexo metálico de base de Schiff aquiral ou quiral tetradentado, onde um monômero de dito complexo metálico é definido pela Fórmula (I). O catalisador pode ser qualquer composição descrita nas

concretizações acima, ou qualquer outra composição apropriada definida pela Fórmula (I) incluindo as formas monoméricas.

[0051] O catalisador pode ser homogêneo ou heterogêneo. O catalisador pode estar presente na forma de um monômero, oligômero, polímero ou uma mistura dos mesmos. O catalisador pode também ser ligado a um suporte, conforme acima descrito.

[0052] Em uma concretização, um cocatalisador pode também ser usado. O catalisador é um ácido de Lewis. Exemplos de ácidos de Lewis que podem ser usados incluem, porém não se restringem a triflato metálico, tosilato metálico, aril borato tris-perfluorado, haletos metálicos, metais de alquila e suas combinações. Quando um cocatalisador é utilizado, a relação da unidade de monômero catalítico para o cocatalisador situa-se geralmente na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 20:1. Em uma concretização, o ácido de Lewis é triflato de alumínio.

[0053] Geralmente, o óxido de alquilenos é selecionado do grupo consistindo de óxido de alquilenos, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno, óxido de hexileno, epialoidrina e suas combinações. Em uma concretização, o óxido de alquilenos é óxido de propileno.

[0054] Geralmente, o álcool é selecionado do grupo consistindo de metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, 2-etilhexanol, propileno glicol, etileno glicol, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolpropano, sorbitol, 2-metoxi-1-propanol, 1-metoxi-2-propanol, glicol éter, fenol e suas combinações. Em uma concretização, o álcool é metanol.

[0055] Nesta concretização, o óxido de alquilenos e o álcool estão tipicamente presentes numa relação de cerca de

0,1/1 a cerca de 10/1.

[0056] As condições de reação na zona de reação geralmente incluem uma temperatura na faixa de cerca de -10°C a cerca de 200°C . Em uma concretização, as condições de reação podem incluir uma temperatura na faixa de 0°C a 60°C .

[0057] A zona de reação pode ser do tipo que compreende um reator de leito fixo, leito fluidificado, reator de tanque agitado contínuo (CSTR), reator de batelada, reator de semibatelada, reator contínuo ou suas combinações, dita zona de reação podendo ser operada, por exemplo, isotermicamente, adiabaticamente, ou uma combinação.

[0058] A zona de reação da etapa de reação secundária opcional nesta concretização pode situar-se em recipientes iguais ou diferentes da zona de reação da primeira etapa de reação.

[0059] Um produto de reação é produzido e compreende alcoóis alcoxilados com menos de 10 equivalentes de óxido de alquileno. O produto de reação da primeira e segunda zonas de reação compreende pelo menos dois dos alcoóis monoalcoxilados (MA), alcoóis dialcoxilados (DA), alcoóis trialcoxilados (TA) e alcoóis alcoxilados de peso molecular alto contendo menos de 10 equivalentes de óxido de alquileno por molécula. O MA está presente em dito produto de reação numa quantidade na faixa de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 99,99 por cento em peso, com base no peso total de dito produto de reação. O DA está presente em dito produto de reação numa quantidade na faixa de cerca de 0,01 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso, com base no peso total de dito produto de reação. O TP está presente em dito produto de reação numa quantidade na faixa de cerca de 0 por cento em

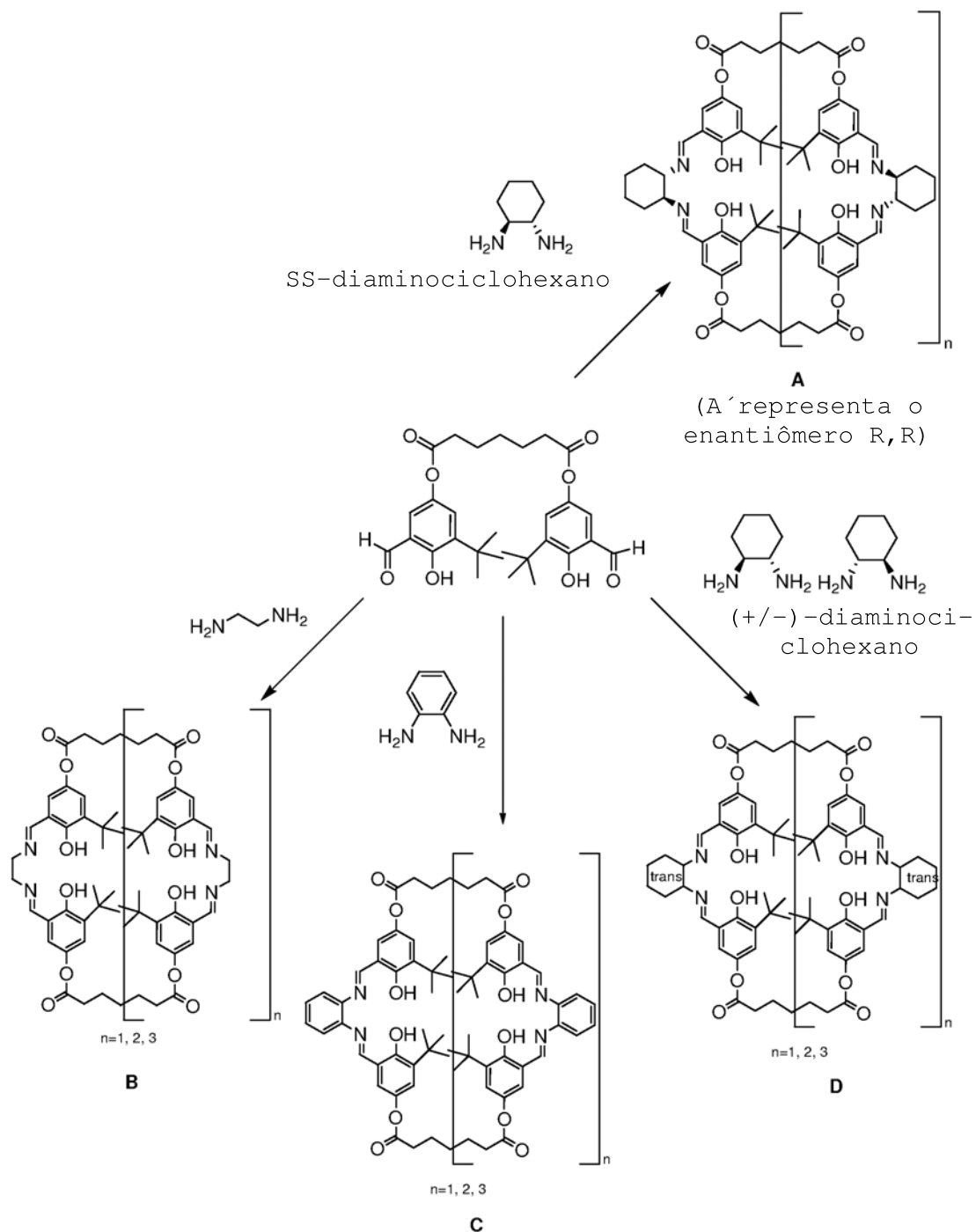
peso a cerca de 1 por cento em peso, com base no peso total de dito produto de reação.

[0060] O catalisador utilizado pode ser isolado ou concentrado numa corrente do processo e reciclado de volta para o reator. Antes da reciclagem, o catalisador pode ser opcionalmente reativado, por exemplo, mediante tratamento com um ácido, uma fonte de oxigênio, um metal capaz de realizar transferência de elétrons, ou uma combinação destes.

Exemplos

[0061] Os exemplos a seguir pretendem ilustrar a presente invenção e ensinar os habilitados na técnica a preparar e utilizar a invenção. Tais exemplos não pretendem limitar a invenção em nenhum aspecto.

[0062] Preparação de ligantes salen-oligoméricos:



Exemplo 1

Preparação de ligante salen-oligomérico de *S,S*-ciclohexanodiamina (A) e salen-oligomérico de *R,R*-ciclohexanodiamina (A')

[0063] Preparado conforme o procedimento descrito em White, D.E., Harvard University Thesis: "Development and mechanistic studies of a highly active and selective oligomeric (salen) Co(III) catalyst for asymmetric epoxide ring opening reactions" 2005, PP.169-174.

Exemplo 2

Preparação de ligante salen-oligomérico de etilenodiamina (B)

[0064] Um frasco de fundo redondo (100 ml) com um haste de agitação revestida com teflon foi carregado com bis(3-t-butil-5-formil-4-hidroxifenil)heptanodioato (0,40g, 0,78 mmol, sintetizado conforme procedimento fornecido por White, D.E., Harvard University Thesis: "Development and mechanistic studies of a highly active and selective oligomeric (salen)Co(III) catalyst for asymetric epoxide ring opening reactions" 2005, p.172), etano-1,2-diamina (0,047g, 0,78 mmol) e benzeno (50 ml). O frasco de fundo redondo foi equipado com um coletor Dean-Stark e um condensador de água fria. A reação foi colocada sob atmosfera de N₂ e refluxada por 18 horas. A mistura de reação foi diluída com dietil éter (50 ml) e lavada com água deionizada (50 ml). A camada orgânica foi secada sobre MgSO₄, filtrada e mediante evaporação rotativa e secagem adicional em vácuo (50°C), produziu 330 mg (39% rendimento) de sólidos amarelos/alaranjados.

Exemplo 3

Preparação de ligante salen-oligomérico de fenilenodiamina (C)

[0065] Um frasco de fundo redondo (100 ml) com uma haste de agitação revestida com Teflon foi carregado com bis(3-t-butil-5-formil-4-hidroxifenil)heptanodioato (0,40g, 0,78

mmol, sintetizado conforme procedimento fornecido por White, D.E., Harvard University Thesis: "Development and mechanistic studies of a highly active and selective oligomeric (salen)Co(III) catalyst for asymmetric epoxide ring opening reactions" 2005, p.172), benzeno-1,2-diamina (0,048g, 0,44 mmol) e benzeno (50 ml). Ácido p-tolueno sulfônico (PTSA, 0,035g, 0,19 mmol) foi adicionado à mistura de reação e o frasco de fundo redondo equipado com um coletor Dean-Stark e um condensador de água fria. A reação foi colocada sob atmosfera de N₂, agitada magneticamente e refluxada da noite para o dia. Na manhã seguinte uma alíquota da mistura de reação foi concentrada até secagem e dissolvida em CDCl₃ para análise ¹H NMR que mostrou consumo quase completo do dialdeído de partida. O PTSA não dissolvido foi filtrado e a solução de benzeno lavada com água d.i. e secada sobre MgSO₄. A filtração, remoção de solvente através de evaporação rotativa e a secagem em vácuo produziu 0,43 g (94%) de sólidos de cor laranja.

Exemplo 4

Preparação de salen oligomérico de trans-diaminociclohexano diasteromérico (D)

[0066] Um frasco de fundo redondo (250 ml) foi equipado com uma haste de agitação de Teflon e carregado com bis(3-*t*-butil-5-formil-4-hidroxifenil)heptanodioato (0,512g, 0,999mmol), sintetizado conforme procedimento fornecido por White, D.E., Harvard University Thesis: "Development and mechanistic studies of a highly active and selective oligomeric (salen)Co(III) catalyst for asymmetric epoxide ring opening reactions" 2005, p.172), trans-diaminociclohexano (0,114g, 0,999 mmol) e benzeno (75 ml). A reação foi aquecida

até 50°C por 1,5 horas e verificada quanto à evolução através de HPLC, quando então nenhum dialdeído livre residual foi detectado. O frasco de fundo redondo foi equipado com um coletor Dean-Stark e a reação refluxada por 8 horas da noite para o dia. Uma alíquota da mistura de reação foi diluída em benzeno fresco e analisada através de HPLC o que mostrou dois picos não resolvidos a 21,715 e 21.751 minutos através de detector de dispersão de luz evaporativa. A mistura de reação foi diluída com acetato de etila (30 ml) e carregada num funil de separação. A mistura orgânica foi lavada sucessivamente com água d.i. e salmoura. Quando da separação de fases, a camada orgânica foi secada sobre MgSO_4 , filtrada e concentrada até secagem através de evaporação rotativa seguida de secagem em vácuo. Através de ^1H NMR, determinou-se a presença de benzeno no produto; sendo assim, os sólidos foram dissolvidos em cloreto de metileno e concentrados através de evaporação rotativa duas vezes e finalmente secados em vácuo, produzindo assim um sólido cristalino amarelo/marrom 0,580g (98%).

Exemplo 5

Preparação geral de complexos salen-cobalto

[0067] Tetraidrato acetato de Co(II) (0,036g, 0,14 mmol) foi preparado em uma solução com 2 ml de metanol em caixa de atmosfera inerte. Essa solução foi adicionada a uma solução de tolueno (3ml) do ligante salen (0,083 mmol) e deixada agitar sob condições anaeróbicas por 1,5 h. A mistura foi concentrada sob vácuo deixando um resíduo sólido vermelho-tijolo. A essa mistura adicionou-se 0,083 mmol de ácido orgânico (ácido 3-nitrobenzenossulfônico* $1\text{H}_2\text{O}$, ácido toluenossulfônico, ou ácido acético) e a mistura foi

recolhida em 10 ml de cloreto de metileno e 2ml de tolueno. A mistura foi removida da caixa de luvas e deixada agitar em aberto da noite para o dia. Após remoção do solvente o sólido verde/acastanhado foi usado sem purificação adicional (cada complexo identificado como "ligante"-Co(III)-X", onde X refere-se ao respectivo contraíon para o ácido orgânico utilizado na oxidação, 3-nitrobenzenossulfonato (3NOBS), p-toluenossulfonato (OTs) ou acetato (OAc)).

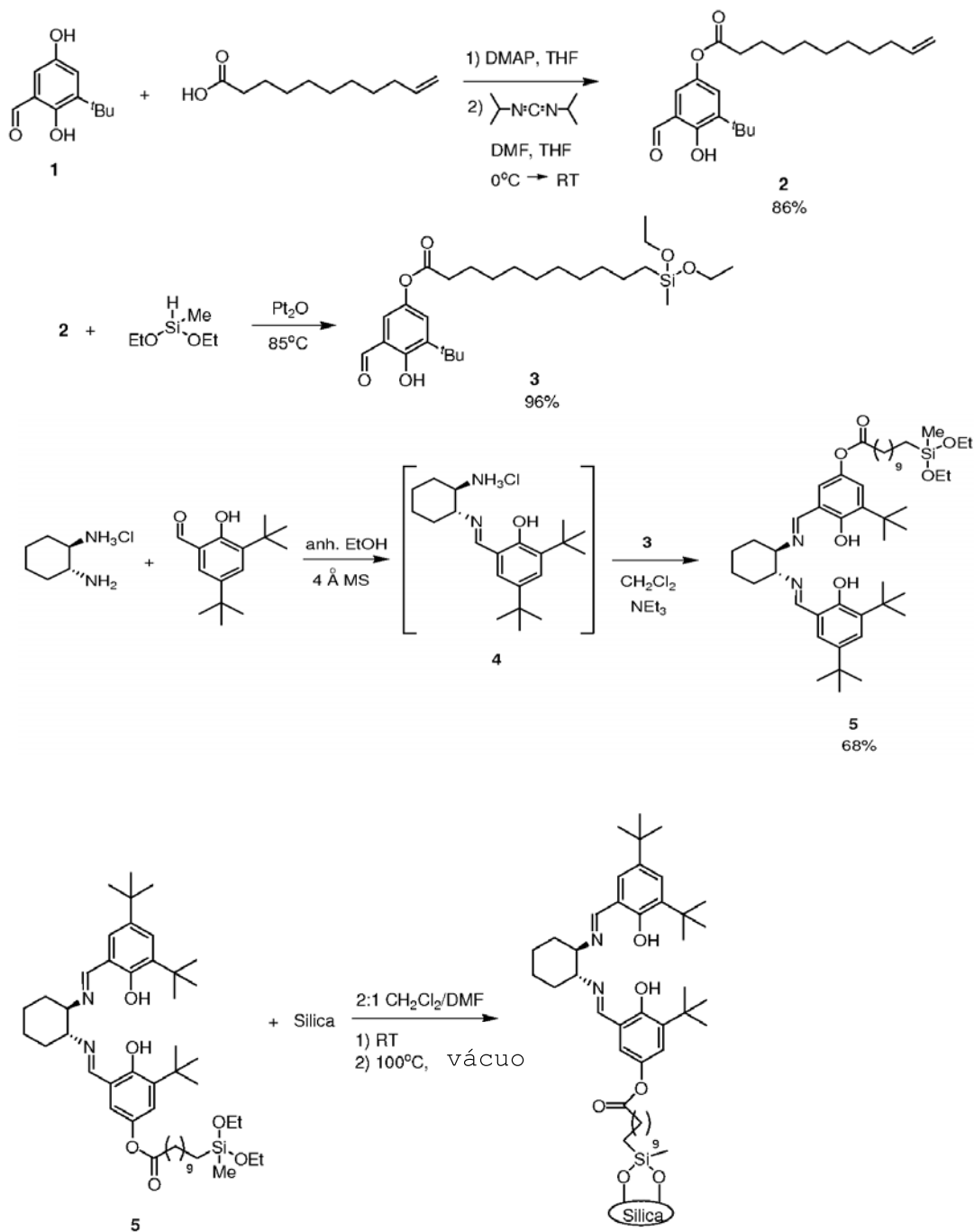
Exemplo 6

Procedimento geral de abertura de anel

[0068] O complexo Co(III) salen foi pesado num frasco de paredes grossas equipado com uma haste de agitação magnética. Ao complexo adicionou-se uma mistura pré-misturada de óxido de propileno e metanol. O frasco foi tampado e colocado num bloco de alumínio sobre uma chapa de agitação e deixado agitar sem aquecimento adicional. A composição da mistura de reação foi examinada através de GC. Os resultados para cada um dos complexos estão resumidos na tabela a seguir:

	rac- PO (g)	MeOH (g)	Catali- sador (g)	tempo rxn(h)	% PO conv.	PM2/ PM1	PM/DPM+ altos
50:50 A-Co(III)- 3NOBS/A'- Co(III)-3NOBS	0,23	0,22	0,003	0,75	100%	370	593
B-Co(III)-3NOBS	0,44	0,87	0,011	4	61%	81	219
C-Co(III)-3NOBS	0,86	0,65	0,012	4	83%	294	184
D-Co(III)-3NOBS	1,36	0,89	0,014	1,5	89%	324	466

[0069] Preparação de salen monomérico suportado com Si (E)



Exemplo 6

Síntese de ácido 10-undecenóico, 3-ter-butil-5-formil-4-hidroxifeniléster (2)

[0070] Um frasco Schlenk equipado com uma haste de

agitação foi carregado com 3-ter-butil-2,5-diidroxibenzaldeído (2,730g, 14,06 mmol), ácido 10-undecenóico (2,590g, 14,06 mmol), e N,N-dimetilaminopiridina (0,172g, 1,406 mmol).

[0071] O frasco foi purgado com N₂ e THF (12 ml) e N,N-dimetilformamida (0,6 ml) foram adicionados. A mistura foi resfriada a 0°C em banho de gelo e N,N'-diisopropilcarnodiimida (1,86 ml, 14,76 mmol) foi adicionado. A mistura foi agitada por 5 minutos a 0°C e então deixada aquecer até atingir temperatura ambiente e agitada da noite para o dia. A uréia precipitada foi filtrada e a mistura lavada com 6ml de THF que foi então removido sob vácuo. O líquido laranja bruto foi purificado através de cromatografia de flasheamento utilizando hexano:acetato de etila (4:1) para dar 4,354g (86%) de um líquido amarelo-alaranjado. ¹H NMR (RT, 500 MHz, C₆D₆): δ = 12,09 (s, 1H), 9,08 (s, 1H), 7,30 (d, J_{HH} = 5Hz, 1H), 6,77 (d, J_{HH} = 5Hz, 1H), 5,79 (m, 1H), 5,02 (m, 2H), 2,33 (t, J_{HH} = 13 Hz, 2H), 1,99 (m, 2H), 1,65 (m, 2H), 1,37 (s, 9H), 1,35-1,17 (m, 10H). ¹³C NMR (RT, 126 MHz, C₆D₆): δ 196,3, 171,6, 158,9, 143,1, 139,9, 139,1, 123,6, 120,5, 114,6, 35,25, 34,52, 34,30, 29,82, 29,72, 29,57, 29,55, 29,42, 29,27, 29,25, 25,37.

Exemplo 7

Síntese de 3-ter-butil-5-formil-4-hidroxifenil-11-(dietoxi(metil)silil)-undecanoate (3)

[0072] Num frasco de fundo redondo de 50ml carregou-se o hidroxibenzaldeído ligado a olefina 2 (1,939g, 5,379 mmol) e dietoximetilsilano (0,939g, 6,9924 mmol). Pt₂O (0,009g, 0,040 mmol) foi então adicionado. O frasco foi equipado com um condensador de refluxo e a mistura agitada a 85°C por 20

horas. Após reação, a mistura foi recolhida em etanol anidro (20ml) e filtrada em carbono ativado. Voláteis foram então removidos em vácuo para dar 2,541g (96%) de um líquido oleoso amarelo-alaranjado na forma de um regioisômero simples. Nota: tentativas prévias para sintetizar 3 utilizando quantidades estequiométricas de dietoximetilsilano resultaram em pequenas quantidades de material olefínico de partida não reagido. ^1H NMR (RT, 500 MHz, C_6D_6): δ = 12,12 (s, 1H), 9,06 (s, 1H), 7,31 (s, 1H), 6,76 (s, 1H), 3,71 (q, J_{HH} = 7Hz, 4H), 2,33 (t, J_{HH} = 7,5 Hz, 2H), 1,67 (m, 2H), 1,53 (m, 2H), 1,37 (s, 9H), 1,35-1,20 (m, 10H), 1,17 (t, J_{HH} =7 Hz, 6H), 0,73 (m, 2H), 0,17 (s, 3H). ^{13}C NMR (RT, 126 MHz, C_6D_6): δ = 196,3, 171,6, 158,9, 143,1, 139,9, 123,6, 120,5, 58,24, 35,25, 34,53, 33,90, 30,10, 30,07, 29,95, 29,81, 29,62, 29,27, 25,40, 23,64, 18,92, 14,75, -4,28. ^{29}Si NMR (RT, 99 MHz, C_6D_6): δ = 5,97 (s).

Exemplo 8

Síntese de 3-ter-butil-5-((E)-((1R,2R)-2-((E)-3,5-di-ter-butil-2-hidroxibenzilidenoamino)-ciclohexilimino)metil)-4-hidroxifenil-11-(dietoxi(metil)-silil)undecanoato (5)

[0073] Num frasco de duas bocas (250 ml) colocou-se monoclórato de 1R,2R-diaminociclohexano (0,255g, 1,693 mmol), 3,5-di-ter-butil-2-hidroxibenzaldeído (0,397g, 1,693 mmol) e crivos moleculares 4Å (0,166g). O frasco foi colocado sob atmosfera de nitrogênio e etanol anidro (10ml) foi aplicado com seringa para dar uma mistura amarela. A mistura foi deixada agitar da noite para o dia. ^1H NMR de uma alíquota confirmou que a reação prosseguiu (com apenas ca.3% do aldeído de partida restante). Benzaldeído ligado 3 (0,397 g, 1,693 mmol) foi dissolvido em 6ml de CH_2Cl_2 e aplicado com

seringa no frasco de reação. NEt_3 (0,47 ml, 3,385 mmol) foi então injetado com seringa gota a gota durante 5 minutos. A mistura foi deixada agitar da noite para o dia sob nitrogênio. A reação foi então filtrada em uma placa de sílica gel numa frita de vidro e lavada com CH_2Cl_2 . O filtrado foi rotoevaporado para dar um resíduo oleoso amarelo, que foi purificado através de cromatografia de flasheamento (95% hexano: 5% acetato etila; $R_t = 0,15$) para dar um óleo amarelo claro (0,931 g, 68%). ^1H NMR (RT, 300 MHz, C_6D_6); δ 14,15 (s, 1H), 13,96 (s, 1H), 7,90 (s, 1H), 7,72 (s, 1H), 7,48 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1H), 7,19 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1H), 6,95 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1H), 6,81 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1H), 3,71 (q, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H), 2,84 (m, 2H), 2,32 (t, $J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, 2H), 1,70–1,21 (m, 24H), 1,60 (s, 9H), 1,48 (s, 9H), 1,26 (s, 9H), 1,17 (t, $J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$, 6H), 0,72 (m, 2H), 0,17 (s, 3H). ^{13}C NMR (RT, 76 MHz, C_6D_6): δ 171,7, 166,5, 165,4, 158,6, 158,3, 142,6, 140,2, 138,7, 136,8, 127,1, 126,4, 123,3, 122,1, 118,6, 118,4, 72,17, 71,88, 58,21, 35,46, 35,26, 34,61, 34,32, 33,90, 33,09, 33,04, 31,76, 30,09, 30,06, 29,93, 29,88, 29,82, 29,62, 29,49, 25,44, 24,46, 23,61, 18,89, 14,69, -4,33.

Exemplo 9

Suporte do ligante salen monomérico sobre sílica (E)

[0074] Num frasco de 50ml foi colocada sílica gel amorfa (0,320g; 200 m^2/g , totalmente hidroxilada, previamente ativada num forno de vácuo a 100°C por 20 horas). Ligante salen monomérico 5 (2,31 mL, como solução 0,0411M em 2:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$, 0,095 mmol) foi injetado com seringa no topo da sílica. As laterais do frasco foram lavadas com 1ml de CH_2Cl_2 e a pasta foi agitada sob nitrogênio à temperatura ambiente

por 30 minutos. Aplicou-se vácuo sobre a mistura para evaporar CH_2Cl_2 e a maior parte do DMF, após o que o frasco foi colocado em banho de óleo a 100°C sob vácuo para agitação da noite para o dia sob vácuo total. Após 20 horas, o conteúdo do frasco foi lavado com CH_2Cl_2 e filtrado em frita de vidro, com lavagens sequenciais de CH_2Cl_2 , MeOH, e CH_2Cl_2 . O sólido foi coletado num frasco e secado em forno de vácuo a 50°C por 48 horas para dar um pó amarelo claro (0,345g). O filtrado amarelo foi concentrado em vácuo para dar 0,034g de um óleo amarelo, E; a concentração de ligante baseada na diferença de peso é calculada como $157\text{ }\mu\text{mol/g}_{\text{sólido}}$. A análise termogravimétrica de uma amostra revelou uma concentração de ligante de $149\text{ }\mu\text{mol/g}_{\text{sólido}}$. Análise elem.encontrada (%): C, 7.1; N, 0,38. Relação % peso C/N calc.para $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}$: 18,86. Encontrado: 18,68.

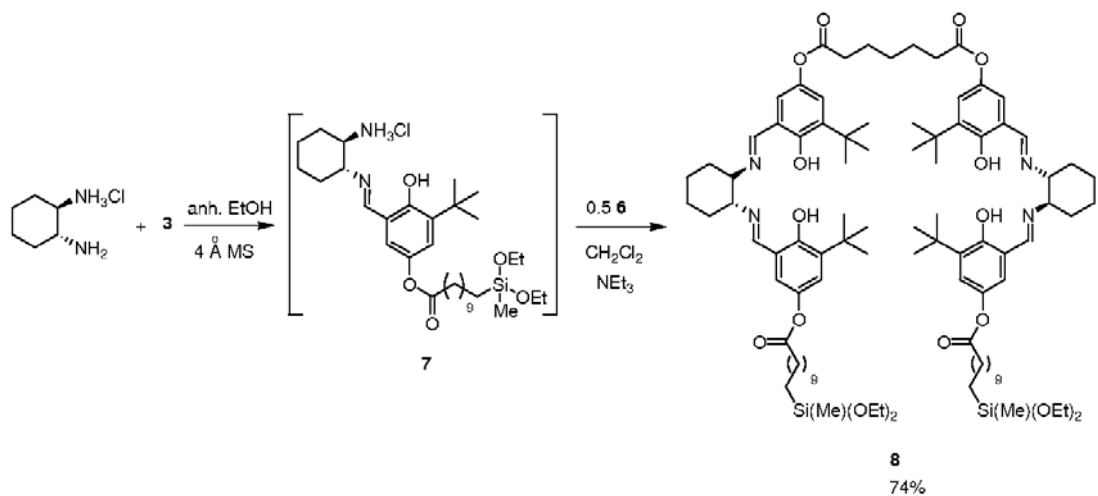
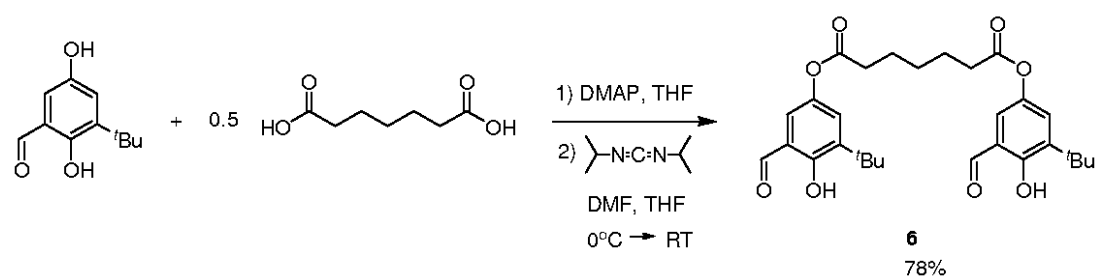
Exemplo 10

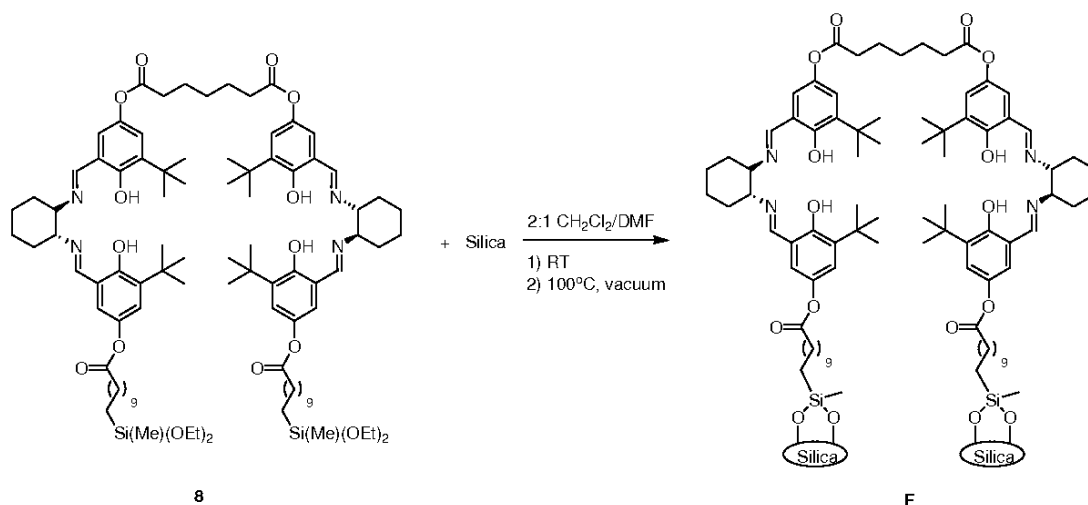
Preparação de complexo de salen-cobalto (III) monomérico suportado sobre sílica (E-Co(III)-3NOBS)

[0075] Numa caixa de luvas purgada com nitrogênio, um frasco foi carregado com ligante E suportado sobre sílica (ligante 0,055g, 0,008 mmol) e uma haste de agitação. Num frasco separado, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,003g, 0,011 mmol) foi dissolvido em 3ml de MeOH/Tolueno (1:1) para dar uma solução de cor rosa que foi então adicionada ao ligante suportado e deixada agitar por 30 minutos. A mistura tornou-se imediatamente vermelho-alaranjada. A mistura vermelha foi filtrada em frita de vidro e lavada com MeOH e CH_2Cl_2 . O sólido foi então colocado num frasco e $3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde x é aproximadamente 1 (0,002g, 0,009 mmol) foi adicionado como suspensão em CH_2Cl_2 . A mistura resultante,

que tornou-se verde escura, foi deixada agitar da noite para o dia. Após evaporação dos voláteis, o sólido verde restante foi enxaguado e lavado copiosamente com MeOH e CH₂Cl₂, antes de ser secado em forno de vácuo.

[0076] Preparação de salen dimérico suportado sobre sílica(F)





Exemplo 11

Síntese de bis-(3-ter-butil-5-formil-4-hidroxifenil)heptanodioato (6)

[0077] Um frasco Schlenk equipado com haste de agitação foi carregado com 3-ter-butil-2,5-diidroxibenzaldeído (1,075g, 5,535 mmol), ácido pimélico (0,443g, 2,767 mmol) e N,N-dimetilaminopiridina (0,068g, 0,5535 mmol). O frasco foi purgado com nitrogênio e THF (4,7 ml) e N,N-dimetilformamida (0,2 ml) foram adicionados. A mistura foi resfriada a 0°C num banho de gelo e N,N'-diisopropilcarbodiimida (0,9 ml, 5,811 mmol) foi adicionada. A mistura foi agitada por 5 minutos a 0°C e então deixada aquecer até temperatura ambiente e agitada da noite para o dia. A uréia precipitada foi filtrada e a mistura lavada com 6ml de THF. Os voláteis foram então removidos sob vácuo. O óleo cru vermelho foi purificado através de cromatografia de flasheamento utilizando hexano/acetato de etila (5:1) para dar 1,108g (78%) de um óleo vermelho. ^1H NMR (RT, 500 MHz, C_6D_6): δ = 12,10 (s, 2H), 9,08 (s, 2H), 7,31 (d, J_{HH} = 2,5 Hz, 2H), 6,78 (d, J_{HH} = 2,5 Hz, 2H), 2,29 (t, J_{HH} = 7Hz, 4H), 1,60 (s, J_{HH} = 7Hz, 4H),

1,37 (s, 18H), 1,30 (m, 2H).

Exemplo 12

Síntese de 1-(3-ter-butil-5-((E)-((1R,2R)-2-((E)-3-ter-butil-5-(11-dietoxi(metil)silil)undecanoiloxi)-2-hidroxibenzilidenoamino)ciclohexilimino)metil)-4-hidroxifenil)-7-(3-ter-butil-5-((E)-((1R,2R)-2-((E)-3-ter-butil-5-(11-(dietoxi(metil)silil)-undecanoiloxi)-2-hidroxibenzilidenoamino)ciclohexilimino)metil)-4-hidroxifenil)heptanodioato (8)

[0078] Num frasco de duas bocas de 250 ml colocou-se monoclórato de 1R,2R-diaminociclohexano (0,112g, 0,7435 mmol), hidroxibenzaldeído ligado 3 (0,368g, 0,7435 mmol) e crivos molecular 4Å (0,089 g). O frasco foi colocado sob atmosfera de nitrogênio e etanol anidro (13 ml) foi injetado com seringa para dar uma mistura amarela. A mistura foi deixada agitar da noite para o dia. A análise ^1H NMR de uma alíquota mostrou o intermediário desejado como produto principal com aldeído de partida ca.7% remanescente e algum produto de dupla condensação também formado. Uma solução de bis-benzaldeído 6 (0,191g, 0,3717 mmol) em CH_2Cl_2 (6 ml) foi aplicado com seringa no frasco de reação, após o que NFT_3 (0,2 ml, 1,487 mmol) foi lentamente aplicado com seringa por mais de 5 minutos. A mistura de reação foi deixada agitar por mais 18 horas. Após a reação, a solução de cor laranja escura foi passada por uma placa fina de sílica no topo de uma placa de celite num filtro de fritada de vidro (Nota: mesmo após muitas lavagens com CH_2Cl_2 , constatou-se a presença de algum material sobre a sílica). O filtrado foi secado sob vácuo para dar 0,455g (74%) de um óleo laranja-escuro acastanhado. Tendo em vista que os dados NMR mostraram que o produto tinha

> 90% de pureza, não foi necessária purificação adicional. Foi demonstrado em tentativas anteriores que a cromatografia de flasheamento degrada o produto ainda mais, e por isso o procedimento foi evitado. É também importante observar a presença de espécies vinílicas (deidrosililação) de impurezas olefínicas em benzaldeído ligado 3 (10-15% através de NMR). ^1H NMR (RT, 500 MHz, C_6D_6): δ = 14,04 (s, 4H), 7,76 (s, 2H), 7,75 (s, 2H), 7,19 (d, J_{HH} = 2,5 Hz, 4H), 6,86 (d, J_{HH} = 2,5 Hz, 4H), 5,78 (m, impureza vinílica), 5,01 (m, impureza vinílica), 3,70 (q, J_{HH} = 7Hz, 8H), 2,81 (m, 4H), 2,33 (t, J_{HH} = 7 Hz, 4H), 2,28 (t, J_{HH} = 7Hz, 4H), 1,71 - 1,06 (m, 54H), 1,48 (s, 18H), 1,47 (s, 18H), 1,16 (t, J_{HH} = 7Hz, 12H), 0,70 (m, 4H), 0,15 (s, 6H). ^{13}C NMR (RT, 126 MHz, C_6D_6): δ = 171,5, 171,3, 165,1, 165,1, 158,1, 158,0, 142,4, 142,4, 138,6, 138,5, 123,1, 121,8, 121,8, 118,3, 71,62, 71,55, 57,83, 34,88, 34,86, 34,21, 33,88, 33,45, 32,47, 29,66, 29,63, 29,49, 29,38, 29,19, 29,18, 29,10, 28,44, 25,01, 24,51, 23,94, 23,16, 18,45, 14,25, -4,80.

Exemplo 13

Suporte de ligante dimérico 8 sobre sílica (F)

[0079] Num frasco de 250 ml colocou-se sílica gel amorfa (0,494g; 200 m^2/g , totalmente hidroxilada; previamente ativada num forno a vácuo a 100°C por 20 horas). O ligante salen dimérico 8 (13,3 ml; como uma solução 0,01098M em CH_2Cl_2) foi aplicado com seringa no topo da sílica. DMF foi então adicionado (6,5 ml). A pasta foi agitada sob N_2 à temperatura ambiente por 1 hora. Voláteis foram então evaporados após o que o frasco foi colocado num banho de óleo a 100°C sob vácuo total para secagem da noite para o dia. O conteúdo do frasco foi enxaguado com CH_2Cl_2 e filtrado em

frita de vidro, com lavagens sequenciais de CH_2Cl_2 , MeOH e CH_2Cl_2 . O sólido amarelo resultante foi secado num forno a vácuo a 55°C por 24 horas. Rendimento: 0,586g. O filtrado amarelo foi concentrado em vácuo para produzir 0,061g de um óleo amarelo; a concentração de ligante baseada em diferença de peso é calculada como $111\mu\text{mol/g}_{\text{sólidos}}$, correspondendo a $222\mu\text{mol/g}$ para locais potenciais de cobalto. A análise termogravimétrica de uma amostra revelou uma concentração de ligante de $149\mu\text{mol/g}_{\text{sólido}}$, correspondendo a $298\mu\text{mol/g}$ para locais potenciais de cobalto.

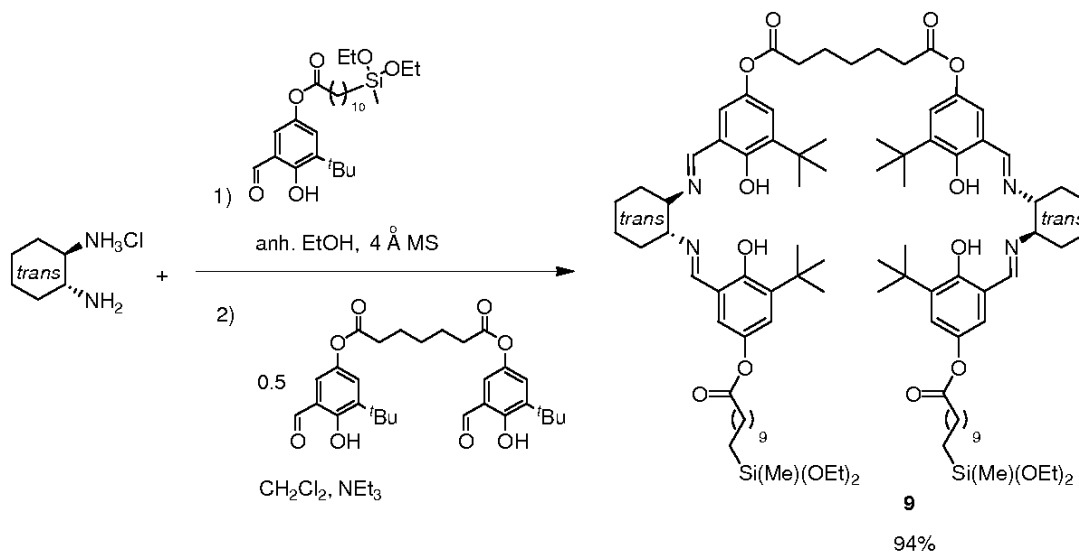
Exemplo 14

Preparação de complexo salen-cobalto(III) dimérico suportado sobre sílica (F-Co(III)-3NOBS)

[0080] Numa caixa de luvas purgada com nitrogênio, um frasco foi carregado com (F) (ligante 0,349 g, 0,009 mmol) e uma haste de agitação. Num frasco separado, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,009g, 0,035 mmol) foi dissolvido em 3ml de MeOH/tolueno (1:1) para dar uma solução rosa, que foi então adicionada ao ligante suportado e deixada agitar por 30 minutos. A mistura tornou-se imediatamente vermelho-alaranjada. A mistura vermelha foi filtrada em frita de vidro e lavada com MeOH e CH_2Cl_2 . O sólido foi então colocado num frasco e 3- NO_2 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde x é aproximadamente 1 (0,004g, 0,019 mmol) foi adicionado como suspensão em CH_2Cl_2 . A mistura resultante, que tornou-se verde escura, foi deixada agitar da noite para o dia. Após evaporação dos voláteis, o sólido verde restante foi enxaguado e lavado copiosamente com MeOH e CH_2Cl_2 antes de ser secado num forno a vácuo.

Exemplo 15

Síntese de ligante trans-dimérico (9)



[0081] Num frasco de duas bocas de 250 ml colocou-se monoclórídato de trans-1,2-diaminociclohexano (0,500g, 3,3190 mmol), hidroxibenzaldeído hidrosililado ligado, 3, (1,642g, 3,3190 mmol) e crivos moleculares 4Å (0,365g). O frasco foi colocado sob atmosfera de nitrogênio e etanol anidro (25 ml) foi aplicado com seringa para dar uma mistura amarela. A mistura foi deixada agitar da noite para o dia. A análise ^1H NMR de uma alíquota mostrou o intermediário desejado como produto principal. Uma solução de bis-hidroxibenzaldeído, 6, (0,851g, 1,660 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi aplicada com seringa no frasco de reação, após o que trietilamina (0,925 ml, 6,638 mmol) foi lentamente aplicada com seringa por mais de 5 minutos. A mistura de reação foi deixada agitar adicionalmente por 18 horas. Após a reação, ^{111}In e ^{13}C NMR de uma alíquota sugeriu que o ligante desejado era o principal produto da reação. A solução laranja-escura foi passada por uma fina placa de sílica no topo de uma placa de celite numa frita de vidro. O filtrado foi rotoevaporado

para dar 2,578g (94%) de um óleo castanho-laranja-escuro. Não foi necessária purificação adicional. ^1H NMR (RT, 500 MHz, C_6D_6): δ = 14,08 (s, 4H), 7,77 (s, 2H), 7,75 (s, 2H), 7,21 (d, $J_{\text{HH}}=2,5$ Hz, 4H), 6,87 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 4H), 3,71 (q, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 8H), 2,80 (m, 4H), 2,34 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H), 2,28 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H), 1,73-1,06 (m, 54H), 1,49 (s, 36H), 1,17 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H), 0,71 (m, 4H), 0,17 (s, 6H). ^{13}C NMR (RT, 126 MHz, C_6D_6): δ = 171,8, 171,6, 165,4, 165,4, 158,4, 158,3, 142,7, 142,6, 138,9, 138,8, 123,4, 122,1, 122,0, 118,6, 71,88, 71,87, 71,83, 58,11, 35,15, 35,13, 34,49, 34,15, 33,73, 32,72, 29,94, 29,89, 29,77, 29,66, 29,47, 29,35, 28,71, 25,29, 24,78, 24,19, 23,44, 18,71, 14,53, -4,53.

Exemplo 16

Suporte de ligante trans-dimérico (9) sobre sílica (G)

[0082] Num frasco de 250 ml colocou-se sílica gel amorfa (0,846g: 200 m^2/g , totalmente hidroxilada; previamente ativada num forno de vácuo a 100°C por 20 horas). O ligante salen trans-dimérico, 9, (4,1 ml; como solução 0,06143 M em CH_2Cl_2) foi aplicado com seringa sobre o topo da sílica, DMF foi então adicionado (2ml). A pasta foi agitada sob N_2 à temperatura ambiente por 1 hora. Os voláteis foram então evaporados, após o que o frasco foi colocado num banho de óleo a 100°C sob vácuo total para secagem da noite para o dia. O conteúdo do frasco foi lavado com CH_2Cl_2 e filtrado em frita de vidro, com lavagens sequenciais de CH_2Cl_2 , MeOH, e CH_2Cl_2 . O sólido amarelo resultante foi secado em forno de vácuo a 55°C por 24 horas. Rendimento: 1,075g. O filtrado amarelo foi concentrado em vácuo para dar 0,142g de um óleo amarelo; a concentração de ligante baseada na diferença de peso é calculada como 158 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{sólido}}$, correspondendo a 316

$\mu\text{mol/g}$ para locais potenciais de cobalto. A análise termogravimétrica de uma amostra revelou uma concentração de ligante de $149 \mu\text{mol/g}_{\text{sólido}}$, correspondendo a $298 \mu\text{mol/g}$ para locais potenciais de cobalto.

Exemplo 17

Preparação de complexo cobalto(III) trans-dimérico suportado sobre sílica-salen (G-Co(III)-3NOBS)

[0083] Numa caixa de luvas purgada com nitrogênio, um frasco foi carregado com G (ligante $0,600\text{g}$, $0,089 \text{ mmol}$) e uma haste de agitação. Num frasco separado, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0,084\text{g}$, $0,3362 \text{ mmol}$) foi dissolvido em 3ml de MeOH /tolueno ($1:1$) para dar uma solução rosa, que foi então adicionada ao ligante suportado e deixada agitar por 60 minutos. A mistura tornou-se imediatamente vermelho-alaranjada. A mistura vermelha foi filtrada em frita de vidro e lavada com MeOH e CH_2Cl_2 . O sólido foi então colocado num frasco e $3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (onde x é aproximadamente 1) ($0,041\text{g}$, $0,1849 \text{ mmol}$) foi adicionado como suspensão em CH_2Cl_2 . A mistura resultante, que tornou-se verde escura, foi deixada agitar da noite para o dia. Após evaporação dos voláteis, o sólido verde restante foi enxaguado e lavado copiosamente com MeOH e CH_2Cl_2 antes de ser secado num forno de vácuo.

Exemplo 18

Metanólise de óxido de propileno utilizando complexos de salen suportados sobre sílica

[0084] Num frasco de parede grossa equipado com uma haste de agitação adicionou-se o catalisador de salen cobalto suportado sobre sílica. Metanol anidro foi então adicionado ao frasco através de seringa, seguido de adição de óxido de propileno numa razão molar de $2:1$, respectivamente. O frasco

foi tampado e a mistura de cor marrom foi deixada agitar vigorosamente à temperatura ambiente para a quantidade indicada de tempo. A conversão de óxido de propileno e distribuição de produto foi obtida através de GC. Nota: Óxido de S-propileno foi utilizado com complexos E-Co(III)-3NOBS e F-Co(III)-3NOBSm, embora o óxido de propileno racêmico tenha sido usado com o complexo G-Co(III)-3NOBS. Os resultados estão resumidos na tabela a seguir:

Complexo	Carga catalisador (%mol WRT PO)	Tempo Rxn (h)	Conversão PO (%)	PM2/PM1
E-Co(III)- 3NOBS	0,02	1,5	85%	432
F-Co(III)- 3NOBS	0,05	0,75	97%	1054
G-Co(III)- 3NOBS	0,05	2,8	96%	252

Condições: razão molar MeOH/PO 2:1, temperatura ambiente, S-PO foi utilizado para E & F e rac-PO foi utilizado para G.

Exemplo 19

[0085] Um frasco de parede grossa foi carregado com uma mistura 50:50 de complexo metálico de Co(III) dos Exemplos 9a e 9b (0,0141 gramas, 0,0176 mmol) com base num peso molecular de 801-um de monômero de base de Schiff Cobalto) e 0,001 grama de triflato de alumínio. Uma solução de 0,428 grama (0,0133 mol) de metanol e 1,551 grama (0,0269 mol) de óxido de propileno foi adicionada ao frasco contendo a mistura de catalisador. O frasco foi imediatamente vedado e a mistura de reação agitada à temperatura ambiente por 2 horas. Uma análise GC da solução resultante indicou 100% conversão de metanol e 54% conversão de óxido de propileno. O produto compreendeu 84,7% em peso de PM2, 0,61% em peso de PM1, e 13,55% em peso de mistura de isômero de dipropilenoglicol

monometil éter.

Exemplo 20

[0086] Óxido de R-propileno (0,927g, . 0,016 mol) e metanol (0,402 grama, 0,0126 mol) foram adicionados a um frasco de parede grossa carregado com 0,0107 grama de A-Co(III)-3NOBS. O frasco foi imediatamente vedado. Uma exotermia inicial foi observada; porém, nenhum calor externo foi adicionado e a mistura foi agitada à temperatura ambiente. Amostras da mistura de reação foram coletadas aos 45 minutos e 2 horas e a análise de GC concluída. Após 2 horas de agitação à temperatura ambiente, calor foi aplicado e a mistura agitada por mais 2 horas a 78°C, quando então uma amostra foi coletada e analisada através de GC. Esses resultados são mostrados na Tabela abaixo.

Exemplo 20 - Conversão de metanol e óxido de propileno

	0,75g (ta*)	2h (ta)	2h(ta)2h(78C)
% Conv.MeOH	95%	100%	100%
% Conv.PO	69,40%	75,70%	79,30%
PM2	97,36%	97,20%	95,80%
PM1	0,22%	0,20%	0,22%
DPM	0,66%	0,94%	2,25%
PM2/PM1	443	486	435

*temperatura ambiente

Exemplo 21

[0087] Óxido de R-propileno (1,5874 gramas, 0,0174 mol) e metanol (0,4269 grama, 0,0133 mol) foram adicionados a um frasco de parede grossa com 0,013g de A-Co(III)-3NOBS . O frasco foi imediatamente vedado. Uma exotermia inicial foi observada; porém, nenhum calor externo foi adicionado e a mistura foi agitada à temperatura ambiente. Após duas horas, uma amostra foi analisada através de GC quanto à composição (vide tabela abaixo).

Ex. 21 - Produtos de Alcoxilação

	% em peso
PM2	96,20%
PM1	0,12%
DPM	1,50%
PM2/PM1	802

Exemplo 22

[0088] Óxido de R-propileno (1,33 gramas, 0,0231 mol) e metanol (0,75 grama, 0,0234 mol) foram preparados e adicionados a um frasco de parede grossa carregado com 0,010 grama de A-Co(III)-3NOBS. O frasco foi imediatamente vedado. Uma exotermia inicial foi observada; porém, nenhum calor externo foi adicionado e a mistura foi agitada à temperatura ambiente. Após 1,5 horas, uma amostra foi analisada através de GC quanto à composição (vide abaixo).

	2h(ta)
% conv.MEOH	93%
% conv.PO	95%
PM2	98%
PM1	0,15%
DPM	0,46%

Exemplo 23

[0089] Óxido de R-propileno (1,28 gramas, 0,0221 mol) e metanol (0,717 grama, 0,0224 mol) foram preparados numa solução e adicionados a um frasco de parede grossa carregado com 0,0103 grama de A-Co(III)-3NOBS. O frasco foi imediatamente vedado e colocado num bloco de alumínio pré-aquecido a 78°C. Após 1,5 horas uma amostra foi analisada através de GC quanto à composição (vide tabela abaixo).

Exemplo 23 - Conversão de metanol e de óxido de propileno

	2h(78C)
% conv.MEOH	82%
% conv.PO	85%
PM2	97%
PM1	0,55%
DPM	0,46%
PM2/PM1	177

Exemplo 24

[0090] (±)-óxido de propileno (0,9168 grama, 0,0158 mol) e Dowanol® PM (pelo menos 99,5% isômero PM2) (1,0315 grama, 0,0115 mol) foram adicionados a um frasco de parede grossa carregado com 0,0045 grama de A'-Co(III)-3NOBS e 0,0067 grama de A-Co(III)-3-NOBS. O frasco foi imediatamente vedado. Após 3 horas de reação, uma amostra foi coletada e analisada através de GC quanto à composição (vide tabela abaixo).

Exemplo 24 - Conversão de PM2 e de óxido de propileno

	2h(ta)
% conv.PM2	traço
% conv.PO	traço
PO	50,90%
PM	46,30%
DPM	0,58%

Exemplo 25

[0091] Óxido de R-propileno (0,8273 grama, 0,0143 mol) e uma mistura de PM2/PM1 0,68/1 foram adicionados a um frasco de parede grossa carregado com 0,0147 gramas de A'-Co(III)-3NOBS. O frasco foi imediatamente vedado. Após 30 minutos de reação uma amostra foi coletada e analisada através de GC quanto à composição (Tabela VI). A título de comparação, uma simulação Aspen utilizando as taxas de reação conhecidas de 1-metoxi-2-propanol (PM2) e 2-metoxi-1-propanol (PM1) com óxido de propileno utilizando catalisador de hidróxido de potássio foi empregada para demonstrar a mistura de produto

que se poderia obter com a propoxilação da mesma mistura de PM2/PM1 0,68/1.

Exemplo 25 - Conversão de PM2 e PM1 com PO com Co-Salen vs. com KOH

	Catalisador Co-Salen			Aspen-KOH (1000 ppm KOH, 100C, 1,6h)		
	Alim.(g)	Produto(g)	% Conv.	Alim.(lb)	Produto(lb)	% Conv.
PO	0,83	0,64	22,89	8300	4966	40,17
PM2	0,44	0,43	2,27	4695	3747,7	20,18
PM1	0,65	0,31	52,31	6905	3393,8	50,85
DPM	0,045	0,56			6301	
TPM	0,003	0,008			1246	

[0092] Embora a presente invenção tenha sido descrita em detalhes para fins de ilustração, a mesma não deve ser interpretada como restringindo seu escopo, mas sim como abrangendo todas as alterações e modificações nela contidas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo, caracterizado pelo fato de compreender:

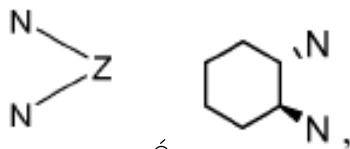
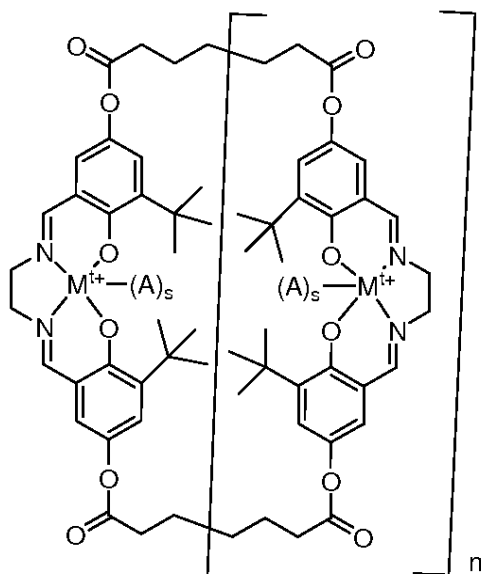
a) contatar um óxido de alquilenos selecionado do grupo consistindo de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno, óxido de hexileno, epialoidrina, e suas combinações;

com um álcool ser selecionado do grupo consistindo de metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, álcool 2-etilhexílico, sorbitol, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolpropano, etileno glicol, propileno glicol, glicol éteres, fenol e suas combinações;

na presença de um catalisador compreendendo um complexo metálico de base de Schiff numa zona de reação sob condições de reação para produzir um produto de reação compreendendo uma mistura de pelo menos dois de alcoóis monoalcoxilados, alcoóis dialcoxilados, alcoóis trialcoxilados, alcoóis alcoxilados de peso molecular alto com não mais que 10 equivalentes de óxido de alquilenos; e

(b) contatar um álcool alcoxilado produzido na etapa a) com óxido de alquilenos na presença de um catalisador compreendendo um complexo metálico de base de Schiff tetradentado numa zona de reação sob condições de reação que produzam um produto de reação;

sendo que dito complexo metálico de base de Schiff tetradentado é definido pela fórmula:



sendo que

é

onde M^{t+} é um cobalto $t=3$; e

onde A é selecionado do grupo consistindo de 3-nitrobenzenossulfonato, p-toluenossulfonato ou acetato, em que s é o número de grupos A associados ao metal e é um número inteiro entre 0 e 2;

sendo que dito catalisador esta ligado a um suporte.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dito óxido de alquilenos e dito álcool terem uma relação de 0,1/1 a 10/1.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o referido óxido de alquilenos ser óxido de propileno e/ou referido álcool ser metanol.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda a presença de um cocatalisador selecionado do grupo consistindo de ácido de Lewis.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado

pelo fato de dito ácido de Lewis ser selecionado do grupo consistindo de triflato metálico, tosilato metálico, um aril borato tris-perfluorado, e suas combinações.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de a relação de dita unidade monomérica de catalisador para dito cocatalisador estar na faixa de 1:1 a 20:1.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dita zona de reação da etapa b) ser o mesmo recipiente da zona de reação da etapa a); ou dita zona de reação da etapa b) ser um recipiente diferente daquele da zona de reação da etapa a).