



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

(11) PI 1009384-2 B1

(22) Data do Depósito: 17/03/2010

(45) Data de Concessão: 27/02/2018



(54) Título: SÍNTESE DE CARBONATOS CÍCLICOS

(51) Int.Cl.: C07F 5/06; C07D 317/12; B01J 31/00

(30) Prioridade Unionista: 18/03/2009 GB 0904654.1

(73) Titular(es): UNIVERSITY OF NEWCASTLE UPON TYNE

(72) Inventor(es): MICHAEL NORTH

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: "**SÍNTESE DE CARBONATOS CÍCLICOS**".

A presente invenção se refere a complexos de alumínio(acen) e de alumínio(salacen) e ao seu uso como catalisadores para a síntese de carbonatos cíclicos de epóxidos e dióxido de carbono.

Carbonatos cíclicos são produtos comercialmente importantes e são atualmente fabricados em uma escala multi-tonelada para uso como solventes polares apróticos, aditivos, agentes anti-espuma para anti-congelantes, plastificantes e como monômeros para a síntese de polímeros (ver Darensbourg, et al., *Coord. Chem. Rev.*, 153 (1996), 155-174; Coates, et al, *Angew Chem Int Ed*, 43 (2004), 6618-6639; Zevenhoven et al *Cat Today* 2006, 775, 73-79).

A síntese de carbonatos cíclicos geralmente envolve a reação de epóxidos com dióxido de carbono e, portanto, poderia ser usado para sequestrar dióxido de carbono, reduzindo assim o nível de gases de efeito estufa na atmosfera.

Catalisadores para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e dióxido de carbono são conhecidos no estado da técnica (ver Darensbourg, et al., *Coord. Chem. Rev.*, 153 (1996), 155-174; Yoshida, et al., *Chem. Eur. J.*, 10 (2004), 2886-2893; Sun, et al., *J. Organomet. Chem.*, 690

(2005), 3490-3497), embora estes requeiram temperaturas de reação elevadas e / ou pressões elevadas de dióxido de carbono, muitas vezes a reação sendo conduzida em dióxido de carbono supercrítico (ver Lu, et al. *App. Cat. A*, 234
5 (2002), 25-33).

Ratzenhofer, et al., (*Angew. Chemie Int. Ed. Engl.*, 19 (1980), 317-318), conseguiram realizar a reação entre 2-metiloxirano e dióxido de carbono à temperatura ambiente e pressão atmosférica utilizando catalisadores constituídos
10 de um mistura de iodetos metálicos e uma base de Lewis. No entanto, um longo tempo de reação, de 7 dias, foi necessário. Kisch, et al., (*Chem. Ber.*, 119 (1986), 1090-1094), realizando a mesma reação nas mesmas condições e também usando catalisadores deste tipo, relataram um tempo
15 de reação de 3,5 a 93 horas usando-se a 4% mol de um catalisador $ZnCl_2$ e até 16% mol de um catalisador $(n\text{Butil})_4NI$.

Lu et al. (*J. Mol. Catal. A*, 210 (2004), 31-34; *J. Cat.*, 227 (2004), 537-541) descrevem o uso de complexos
20 tetradentados de base Schiff de alumínio em conjunto com um sal de amônio quaternário ou complexos KY de poliéter como sistemas de catalisador para a reação de epóxidos com dióxido de carbono diferentes, à temperatura ambiente e cerca de 6 atmosferas.

Complexos de metal(salen), incluindo complexos de alumínio(salen), são bem conhecidas no estado da técnica para a sua utilização como catalisadores. Lu et al. *App. Gato. A*, 234 (2002), 25-33, descrevem o uso de um catalisador de alumínio(salen) monomérico.

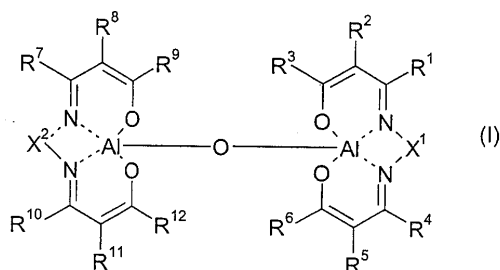
Também é conhecido no estado da técnica o método de síntese de catalisadores de alumínio(salen) por tratamento de um ligante salen com Me_3Al , Et_3Al , Me_2AlCl , Me_2AlOTf , Et_2AlBr ou Et_2AlCl em um processo de dois estágios (revisto em Atwood e Harvey, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 37-52).

O inventor da presente invenção determinou previamente que, na presença de um co-catalisador de haleto de tetraalquilamônio, complexos diméricos de alumínio(salen) são catalisadores altamente ativos para a reação de epóxidos com dióxido de carbono para produzir carbonatos cíclicos e permitem que a reação seja realizada em temperatura ambiente e pressão atmosférica, utilizando tempos de reação curtos e quantidades comercialmente viáveis de catalisador, como descrito por Melendez, J. et al., *Eur J. Inorg Chem*, 2007, 3323-3326 e no documento de patente WO 2008/132474. No pedido de patente co-pendente PCT/GB2009/000624, os inventores também determinaram que o co-catalisador pode ser combinado com a molécula de catalisador e que o catalisador e co-catalisador combinados

podem ser imobilizados sobre um suporte sólido.

O inventor da presente invenção agora determinou que é possível simplificar a estrutura do catalisador. Os catalisadores divulgados abaixo são obtidos de matérias-primas mais baratas (acetilacetona, por exemplo), e as referidas matérias-primas se encontram mais facilmente disponíveis.

Conseqüentemente, um primeiro aspecto da invenção fornece um catalisador de alumínio dimérico de fórmula I:



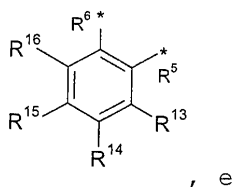
10

em que:

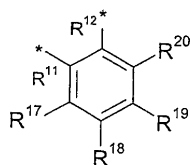
a) cada um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} e R^{12} é, independentemente, selecionado dentre H, halo, alquila C_{1-20} alquila opcionalmente substituído (incluindo CAr_3 , onde Ar é um grupo arila C_{5-20}), arila C_{5-20} opcionalmente substituído, heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituído, éter e nitro, em que R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} podem ainda ser independentemente selecionados a partir de ésteres opcionalmente substituídos ou de acila

opcionalmente substituída ou em que os pares de R^2 e R^3 , R^5 e R^6 , R^8 e R^9 e R^{11} e R^{12} podem, independentemente, juntos, formar uma cadeia alquilênica C_{2-4} , opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados dentre alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} , ou

b) R^5 e R^6 , juntamente com os átomos de carbono ao qual estão ligados, formam um anel de benzeno opcionalmente substituído de fórmula:



10 R^{11} e R^{12} , juntamente com os átomos de carbono ao qual estão ligados, formam um anel de benzeno opcionalmente substituído de fórmula:



em que cada um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} e R^{20} é, independentemente, selecionado dentre H, halo, alquila C_{1-20} opcionalmente substituída (incluindo CAr_3 , onde Ar é um grupo arila C_{5-20}), arila C_{5-20} opcionalmente substituída, heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituída, éter e nitro;

X^1 e X^2 são, independentemente:

(i) uma cadeia alquileno C_{2-5} que é opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados a partir de alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} , ou uma cadeia C_{1-3} bisóxialquilênica, que é opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados a partir de alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} ou

(ii) representam um grupo divalente selecionado de arileno C_{5-7} , arileno C_{9-10} , bi-arila C_{5-7} , bi-arila C_{9-10} , alquileno cíclico C_{5-7} e heterociclono C_{3-7} , que podem ser opcionalmente substituídos.

Em um segundo aspecto, a presente invenção fornece um catalisador definido no primeiro aspecto da invenção, exceto pelo fato de que:

(i) (a) pelo menos um dos $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ e R^{20} (quando presente) é selecionado a partir de L-A, onde L é uma ligação simples ou um grupo alquileno C_{1-10} e A é um grupo "ônio" emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl, Br e I; e / ou

(b) pelo menos um de X^1 e X^2 é um grupo heterociclono bivalente C_{3-7} , contendo um átomo de anel que é um nitrogênio quaternário que faz parte de um grupo amônio emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl, Br e

I; e / ou

(c) pelo menos um de X^1 e X^2 é uma cadeia de alquilenos C_{2-5} ou uma cadeia de bisóxialquilenos C_{1-3} , substituída por um grupo $-Q-L-A$, onde Q é tanto $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NH$, ou
 5 uma ligação simples, e / ou

(d) pelo menos um dos R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} é $-Q'-LA$, onde Q' ou é $-C(=O)-O-$ ou $-C(=O)-$, e / ou

(ii) (a) um de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} e R^{20} (se existir) é
 10 $L-A'$, onde L é como definido acima e A' é um grupo "ônio" ligante vinculado a um suporte sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl , Br e I ; ou

(b) um de X^1 e X^2 é grupo heterociclênico bivalente C_{3-7} , contendo um átomo de anel que é um nitrogênio quaternário
 15 que faz parte de um grupo ligante de amônio vinculado a um suporte sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl , Br e I , ou

(c) um de X^1 e X^2 é uma cadeia alquilênica C_{2-5} ou uma cadeia bisóxialquilenos C_{1-3} substituída por um grupo $-Q-L-$
 20 A' , ou

(d) um dos R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} é $-Q'-L-A'$.

Assim, em catalisadores do segundo aspecto, quando o catalisador é covalentemente ligado a um suporte sólido, apenas um grupo que se liga ao suporte sólido está

presente. No entanto, um ou mais grupos amônio / átomos de nitrogênio quaternário podem estar presentes.

Os catalisadores do primeiro aspecto ou do segundo aspecto em que:

5 (a) pelo menos um dos $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ e R^{20} (se existir) é selecionado a partir de L-A, e / ou

(b) pelo menos um de X^1 e X^2 é um grupo heterociclano C_{3-7} divalente, contendo um átomo de anel que é um átomo de
10 nitrogênio quaternário formando parte de um grupo amônio e / ou

(c) pelo menos um de X^1 e X^2 é uma cadeia alquileno C_{2-5} ou uma cadeia bisóxialquileno C_{1-3} , substituído por um grupo -QLA, onde Q é tanto -C(=O)-O-, -C(=O)-, NH quanto
15 uma ligação simples e / ou

(d) pelo menos um dos R^2, R^5, R^8 e R^{11} é -Q'-LA, onde Q' ou é -C(=)-O- ou -C(=O)-, podem ser immobilizados em um suporte sólido, ou por força de efeitos estéricos ou por ligação eletrostática.

20 Se o catalisador dos primeiro ou segundo aspectos incluir um ou mais centros quirais, então este pode se encontrar na forma de uma mistura racêmica (total ou parcialmente) ou outra mistura deste, por exemplo, uma mistura enriquecida em um enantiômero ou diastereoisômero,

um único enantiômero ou diastereoisômero ou uma mistura dos estereoisômeros. Métodos de preparação (por exemplo, de síntese assimétrica) e separação (por exemplo, cristalização fracionada e por meios cromatográficos) de tais formas isoméricas ou são conhecidos no estado da técnica ou são facilmente obtidos pela adaptação dos métodos aqui revelados, ou de métodos conhecidos, de uma forma conhecida. De preferência, o catalisador dos primeiro e segundo aspectos se encontra na forma de um único enantiômero, se um centro quiral está presente.

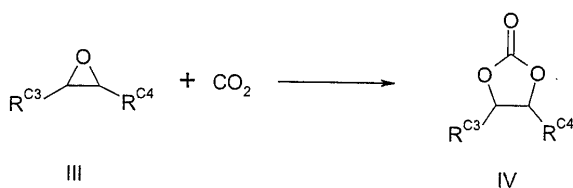
Em algumas modalidades, é preferível que os catalisadores sejam simétricos, ou seja, que os dois ligantes de alumínio sejam os mesmos. Portanto, pode ser preferível que $X^1 = X^2$, $R^1 = R^7$, $R^2 = R^8$, $R^3 = R^9$, $R^4 = R^{10}$, $R^5 = R^{11}$, $R^{12} = R^6$ e (se houver) $R^{13} = R^{17}$, $R^{14} = R^{18}$, $R^{15} = R^{19}$ e $R^{16} = R^{20}$.

Um terceiro aspecto da presente invenção fornece um processo para a produção de carbonatos cíclicos compreendendo contatar um epóxido com dióxido de carbono na presença de um catalisador de alumínio(acen) dimérico ou de alumínio(salacen) de acordo com o primeiro aspecto da invenção em combinação com um co-catalisador capaz de fornecer Y^- , onde Y é selecionado a partir de Cl, Br e I; ou na presença de um catalisador de alumínio(acen) dimérico

ou alumínio(salacen) de acordo com o segundo aspecto da invenção.

O co-catalisador é, preferencialmente, solúvel na mistura de reação. Fontes adequadas de Y^- são MY, onde M é um cátion adequado, assim como halogenetos "ônio", que incluem, mas não estão limitados a: R_4NY , R_3SY , R_4PY e R_4SbY , onde cada R é independentemente selecionado dentre: alquila C_{1-10} opcionalmente substituída, heterociclila C_{3-20} e grupos arila C_{5-20} e um R pode ser um grupo acila, e halogenetos simples como, por exemplo, NaCl e KI.

A reação do terceiro aspecto pode ser definida da seguinte forma:



onde $R^{\text{C}3}$ e $R^{\text{C}4}$ são independentemente selecionados de H, alquila C_{1-10} opcionalmente substituída, heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituída e arila C_{5-20} opcionalmente substituída, ou $R^{\text{C}3}$ e $R^{\text{C}4}$ formam um grupo de ligação opcionalmente substituído entre os dois átomos de carbono ao qual estão ligados, respectivamente. O grupo de ligação, juntamente com os átomos de carbono aos quais está conectado, podem formar um grupo cicloalquila C_{5-20}

opcionalmente substituído ou um grupo heterociclila C₅₋₂₀. O grupo cicloalquila C₅₋₂₀ ou o grupo heterociclila C₅₋₂₀ pode ser substituído apenas em uma única posição sobre o anel, por exemplo, no epóxido adjacente. Substituintes adequados
5 incluem alquila C₁₋₁₀ opcionalmente substituída, heterociclila C₃₋₂₀ opcionalmente substituída e arila C₅₋₂₀ opcionalmente substituída.

Um substituinte possível para o grupo alquila C₁₋₁₀ é um grupo arila C₅₋₂₀.

10 O terceiro aspecto da invenção também fornece o uso de um catalisador de alumínio(acen) dimérico ou de alumínio(salacen) do primeiro aspecto da invenção em combinação com um co-catalisador capaz de fornecer Y⁻ ou um catalisador de alumínio(acen) dimérico ou de
15 alumínio(salacen) do segundo aspecto da invenção, para a produção de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos.

Um quarto aspecto da invenção fornece um processo para a síntese de um catalisador de alumínio(acen) dimérico ou de alumínio(salacen) de fórmula I de acordo com os primeiro
20 ou segundo aspectos da invenção.

Descrição Detalhada da Invenção

Definições

Epóxido: O termo "epóxido", como usado neste documento, se refere a um composto que pode ter a fórmula:



onde R^{C3} e R^{C4} são independentemente selecionados de H, alquila C_{1-10} opcionalmente substituída, heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituída e arila C_{5-20} opcionalmente substituída ou R^{C3} e R^{C4} formam um grupo de ligação opcionalmente substituído entre os dois átomos de carbono aos quais ele é, respectivamente, ligado. O grupo de ligação, juntamente com os átomos de carbono aos quais está conectado, pode formar um grupo cicloalquila C_{5-20} opcionalmente substituído ou grupo heterociclila C_{5-20} . O grupo cicloalquila C_{5-20} ou heterociclila C_{5-20} pode ser substituído somente em uma única posição sobre o anel, por exemplo, adjacente ao epóxido. Substituintes adequados incluem alquila C_{1-10} opcionalmente substituída, heterociclila C_{3-20} e arila C_{5-20} opcionalmente substituída.

Os substituintes opcionais podem ser selecionados dentre: alquila C_{1-10} , heterociclila C_{3-20} , arila C_{5-20} , éter halo, hidróxi, ciano, nitro, carbóxi, éster, amido, aminoácidos, acilamido, ureído, acilóxi, tiol, tioéter, sulfóxido, sulfonila, tioamido e sulfonamino.

Em algumas modalidades, o grupo alquila C_{1-10} é substituído por um grupo arila C_{5-20} .

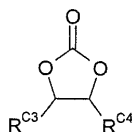
De preferência, o epóxido é um epóxido terminal, ou

seja, $R^{C4} = H$.

Em algumas modalidades, R^{C3} é selecionado a partir de um grupo alquila C_{1-4} opcionalmente substituído e arila C_{5-7} opcionalmente substituído. Em algumas destas modalidades
5 R^{C3} não é substituído.

Epóxidos preferidos são o óxido de etileno ($R^{C3} = R^{C4} = H$), óxido de propileno ($R^{C3} = \text{metila}, R^{C4} = H$) óxido de butileno ($R^{C3} = \text{etila}, R^{C4} = H$) e óxido de estireno ($R^{C3} = \text{fenila}, R^{C4} = H$).

10 Carbonato cíclico: o termo "carbonato cíclico", como usado neste documento, se refere a um composto que pode ter a fórmula:



onde R^{C3} e R^{C4} são como definidos acima.

15 Suporte sólido: Os catalisadores da presente invenção podem ser imobilizados em um suporte sólido por:

(a) ligação covalente (aquelas em que um dentre $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ e R^{20} (se houver) é selecionado a partir de L-

20 A' ou de um dentre X^1 e X^2 contém um nitrogênio quaternário que fazem parte de um grupo ligante de amônio);

(b) armadilhas estéricas, ou

(c) ligação eletrostática.

Esses vários métodos são revisados por Carlos Baleizão e Hermenegildo Garcia em "Chiral Salen Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts" (Chem. Rev. 2006, 106, 3987-4043).

Para a ligação covalente, o suporte sólido precisa conter, ou ser derivatizado para conter, funcionalidades reativas que podem servir para se ligar covalentemente um composto à superfície do mesmo. Tais materiais são bem conhecidos no estado da técnica e incluem, a título de exemplo, dióxido de silício contendo suporte reativo de grupos Si-OH, suporte de poliacrilamida, suporte de poliestireno, suporte de polietilenoglicol e semelhantes. Um outro exemplo inclui materiais sol-gel. A sílica pode ser modificada para incluir um grupo 3-cloropropilóxi por tratamento com (3-cloropropil) trietóxissilano. Outro exemplo é argila pilarizada de alumínio, que também pode ser modificada para incluir um grupo 3-cloropropilóxi por tratamento com (3-cloropropil) trietóxissilano. Tais suportes assumem, preferencialmente, a forma de pequenos grânulos, alfinetes / coroas, superfícies laminares, pastilhas ou discos. Eles também podem assumir a forma de pó. Suportes sólidos para a ligação covalente de interesse particular na presente invenção incluem: MCM-41 e MCM-48 de

silício (modificadas com grupos 3-cloropropil), ITQ-2 e sílica amorfa, SBA-15 e sílica mesoporosa hexagonal. Também de interesse particular são materiais sol-gel. Outras formas convencionais também podem ser usadas.

5 Para as armadilhas estéricas, a classe mais adequada de suporte sólido é a de zeólitas, que podem ser naturais ou modificadas. O tamanho dos poros deve ser suficientemente pequeno para prender o catalisador, mas suficientemente grande para permitir a passagem de reagentes e produtos a partir de dentro do catalisador e para dentro do catalisador. Zeólitas adequadas incluem zeólitos X, Y e EMT, bem como aquelas que foram parcialmente degradadas para fornecer mesoporos, que permitem fácil transporte de reagentes e produtos.

10 Para a ligação eletrostática do catalisador a um suporte sólido, suportes sólidos típicos podem incluir sílica, argila indiana, argila pilarizada de alumínio, AI-MCM-41, K10, laponita, bentonita e hidróxido de zinco e de alumínio em camadas duplas. Destes, argila montmorilonita e sílica são de interesse particular.

15 Alquila: O termo "alquila", como aqui utilizado, pertence a uma fração monovalente obtida através da remoção de um átomo de hidrogênio a partir de um átomo de carbono de um hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono

(salvo indicação em contrário), que pode ser alifática ou alicíclica e que pode ser saturada ou insaturada (por exemplo, parcialmente saturada, totalmente insaturada). Assim, o termo "alquila" inclui as sub-classes alquenila, alquinila, cicloalquila, cicloalquenila, cicloalquinila e etc, como discutido abaixo.

Alquilenos: O termo "alquilenos", como aqui utilizado, refere-se a uma porção divalente obtida através da remoção de dois átomos de hidrogênio a partir de um ou dois átomos de carbono de um hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono (salvo indicação em contrário), que pode ser alifática ou alicíclica e que pode ser saturada ou insaturada (por exemplo, parcialmente saturada, totalmente insaturada). Assim, o termo "alquilenos" inclui as sub-classes alquenileno, alquinileno, cicloalquilenos, cicloalquenileno, cicloalquinileno e etc, como discutido abaixo.

No contexto dos grupos alquila e dos grupos alquilenos, os sufixos (por exemplo, C₁₋₄, C₁₋₇, C₁₋₂₀, C₂₋₇, C₃₋₇ e etc) denotam o número de átomos de carbono, ou o intervalo de número de átomos de carbono. Por exemplo, o termo "alquila C₁₋₄", como aqui utilizado, pertence a um grupo alquila tendo de 1 a 4 átomos de carbono. Exemplos de grupos de grupos alquila C₁₋₄ incluem alquila ("alquila inferior"),

alquila C₁₋₇ e alquila C₁₋₂₀. Note-se que o primeiro sufixo pode variar de acordo com outras limitações, por exemplo, por grupos alquila insaturados, o primeiro sufixo deve ser de pelo menos 2; para grupos alquila cíclicos, o primeiro
5 sufixo deve ser pelo menos 3 e etc. Por exemplo, o termo "alquileno C₁₋₇", como utilizado aqui, pertence a um grupo alquileno tendo de 1 a 7 átomos de carbono.

Exemplos de grupos alquila saturados (não substituídos) incluem, mas não estão limitados a, metil
10 (C₁), etil (C₂), propil (C₃), butil (C₄), pentil (C₅), hexil (C₆) e heptil (C₇).

Exemplos de grupos alquila lineares saturados (não substituídos) incluem, mas não estão limitados a, metil (C₁), etil (C₂), n-propil (C₃), n-butílico (C₄), n-pentil
15 (amila) (C₅), n-hexil (C₆), e n-heptil (C₇).

Exemplos de grupos alquila ramificados saturados (não substituídos) incluem iso-propil (C₃), iso-butil (C₄), sec-butil (C₄), terc-butil (C₄), iso-pentil (C₅) e neo-pentil (C₅).

20 Exemplos de grupos alquileno saturados (não substituídos) incluem, mas não estão limitados a, metileno (C₁), etileno (C₂), propileno (C₃), butileno (C₄), pentileno (C₅), hexileno (C₆), e heptyleno (C₇).

Exemplos de grupos alquileno lineares saturados (não

substituídos) incluem, mas não estão limitados a, metileno (C_1), etileno (C_2), n-propileno (C_3), n-butileno (C_4), n-pentileno (amileno) (C_5), n-hexileno (C_6) e n-heptileno (C_7).

5 Exemplos de grupos alquilenos ramificados saturados (não substituídos) incluem iso-propileno (C_3), iso-butileno (C_4), sec-butileno (C_4), terc-butileno (C_4), iso-pentileno (C_5) e neo-pentileno (C_5).

Alquenila: O termo "alquenila", como aqui utilizado,
10 pertence a um grupo alquila tendo uma ou mais ligações duplas carbono-carbono. Exemplos de grupos alquenila incluem alquenila C_{2-4} , alquenila C_{2-7} , alquenila C_{2-20} .

Exemplos de grupos alquenila insaturados (não substituídos) incluem, mas não estão limitados a, etenil
15 (vinil, $-CH=CH_2$), 1-propenil ($-CH=CH-CH_3$), 2-propenil (alil, $-CH_2-CH=CH_2$), isopropenil (1-metilvinil, $-C(CH_3)=CH_2$), butenil (C_4), pentenil (C_5), e hexenil (C_6).

Alquenileno: O termo "alquenileno", como utilizado neste documento, diz respeito a um grupo alquilenos tendo
20 uma ou mais ligações duplas carbono-carbono. Exemplos de grupos alquenileno incluem alquenileno C_{2-4} , alquenileno C_{2-7} , alquenileno C_{2-20} .

Alquinila: O termo "alquinila", como aqui utilizado, se refere a um grupo alquila tendo uma ou mais ligações

triplas carbono-carbono. Exemplos de grupos alquinila incluem alquinila C₂₋₄, alquinila C₂₋₇, alquinila C₂₋₂₀.

Exemplos de grupos alquinila insaturados (não substituídos) incluem, mas não estão limitados a, etinil
5 (etinil, $-C\equiv CH$) e 2-propinil (propargil, $-CH_2-C\equiv CH$).

Alquinileno: O termo "alquinileno", como aqui utilizado, se refere a um grupo alquileno tendo uma ou mais ligações triplas carbono-carbono. Exemplos de grupos de grupos alquinileno incluem alquinileno C₂₋₄, alquinileno C₂₋₇,
10 alquinileno C₂₋₂₀.

Cicloalquila: o termo "cicloalquila", como aqui utilizado, se refere a um grupo alquila que também é um grupo ciclila, isto é, uma porção monovalente obtida através da remoção de um átomo de hidrogênio a partir de um
15 átomo de anel alicíclico de um anel carbocíclico de um composto carbocíclico, em que o anel carbocíclico pode ser saturado ou insaturado (por exemplo, parcialmente insaturado, totalmente insaturado), que tem uma porção de 3 a 20 átomos de carbono (salvo indicação em contrário),
20 incluindo anéis de 3 a 20 átomos. Assim, o termo "cicloalquila" inclui as sub-classes cicloalquenila e cicloalquinila. De preferência, cada anel tem de 3 a 7 átomos. Exemplos de grupos cicloalquila incluem cicloalquila C₃₋₂₀, cicloalquila C₃₋₁₅, cicloalquila C₃₋₁₀ e

cicloalquila C₃₋₇.

Cicloalquilenos: o termo "cicloalquilenos", como utilizado neste documento, diz respeito a um grupo alquilenos, que também é um grupo ciclila, isto é, uma porção bivalente obtida através da remoção de dois átomos de hidrogênio a partir de um ou dois átomos de anel alicíclico de um anel carbocíclico de um composto carbocíclico, em que o anel carbocíclico pode ser saturado ou insaturado (por exemplo, parcialmente insaturado, totalmente insaturado), que tem uma porção de 3 a 20 átomos de carbono (salvo indicação em contrário), incluindo anéis de 3 a 20 átomos. Assim, o termo "cicloalquilenos" inclui as sub-classes cicloalquilenos e cicloalquilenos. De preferência, cada anel tem de 3 a 7 átomos. Exemplos de grupos cicloalquilenos incluem cicloalquilenos C₃₋₂₀, cicloalquilenos C₃₋₁₅, cicloalquilenos C₃₋₁₀, cicloalquilenos C₃₋₇.

Alquilenos cíclicos: O termo "alquilenos cíclicos" como aqui utilizado, se refere a uma porção bivalente obtida através da remoção de um átomo de hidrogênio de cada um dos dois átomos adjacentes do anel alicíclico de um anel carbocíclico de um composto carbocíclico, em que o anel carbocíclico pode ser saturado ou insaturado (e.g. parcialmente saturado, totalmente insaturado), que tem uma

porção de 3 a 20 átomos de carbono (salvo indicação em contrário), incluindo anéis de 3 a 20 átomos. Preferivelmente cada anel tem 5 a 7 átomos de anel. Exemplos de grupos de grupos de alquilenos cíclicos incluem

5 alquilenos cíclicos C₃₋₂₀, alquilenos cíclicos C₃₋₁₅, alquilenos cíclicos C₃₋₁₀, alquilenos cíclicos C₃₋₇.

Exemplos de grupos cicloalquila e de grupos alquilenos cíclicos incluem, mas não estão limitados a, aqueles derivados de:

10 compostos de hidrocarbonetos monocíclicos saturados:
 ciclopropano (C₃), ciclobutano (C₄), ciclopentano (C₅),
 ciclohexano (C₆), cicloheptano (C₇), metilciclopropano (C₄),
 dimetilciclopropano (C₅), metilciclobutano (C₅),
 dimetilciclobutano (C₆), metilciclopentano (C₆),
 15 dimetilciclopentano (C₇), metilciclohexano (C₇),
 dimetilciclohexano (C₈), mentano (C₁₀);

compostos insaturados monocíclicos de hidrocarbonetos:
 ciclopropeno (C₃), ciclobuteno (C₄), ciclopenteno (C₅),
 ciclohexeno (C₆), metilciclopropeno (C₄),
 20 dimetilciclopropeno, (C₅), metilciclobuteno (C₅),
 dimetilciclobuteno (C₆), metilciclopenteno (C₆),
 dimetilciclopenteno (C₇), metilciclohexeno (C₇),
 dimetilciclohexeno (C₈);

compostos saturados de hidrocarbonetos policíclicos:

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

compostos insaturados de hidrocarbonetos policíclicos:

5 canfeno (C₁₀), limoneno (C₁₀), pineno (C₁₀);

compostos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com um anel: indeno (C₉), indano (por exemplo, 2,3-dihidro-1H-indeno) (C₉), tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) (C₁₀), acenafteno (C₁₂), fluoreno (C₁₃), fenaleno (C₁₃),
10 acefenantreno (C₁₅), aceantreno (C₁₆), colantreno (C₂₀).

Heterociclila: O termo "heterociclila", como aqui utilizado, se refere a uma fração monovalente obtida através da remoção de um átomo de hidrogênio a partir de um átomo de anel de um composto heterocíclico, em que uma
15 porção de anel tem de 3 a 20 átomos (salvo indicação em contrário), dos quais a partir de 1 a 10 são heteroátomos do anel. De preferência, cada anel tem de 3 a 7 átomos, dos quais de 1 a 4 são heteroátomos do anel.

Heterociclileno: O termo "heterociclileno", como aqui
20 utilizado, refere-se a uma porção bivalente obtida através da remoção de um átomo de hidrogênio de cada um dos dois átomos de anel adjacentes de um composto heterocíclico, em que a porção de anel tem de 3 a 20 átomos (salvo indicação em contrário), dos quais de 1 a 10 são heteroátomos do

anel. De preferência, cada anel tem de 3 a 7 átomos, dos quais de 1 a 4 são heteroátomos do anel.

Os grupos heterociclila ou heterociclileno poderão ser ligados através de átomos de carbono ou de anéis heterocíclicos. De preferência, o grupo heterociclileno é
5 ligado através de dois átomos de carbono.

Ao se referir a um grupo heterociclila ou a grupos heterociclileno, os sufixos (por exemplo, C₃₋₂₀, C₃₋₇, C₅₋₆, etc) denotam o número de átomos de anel, ou o intervalo de
10 número de átomos do anel, se átomos de carbono ou heteroátomos. Por exemplo, o termo "heterociclila C₅₋₆", como aqui utilizado, se refere a um grupo heterociclila tendo 5 ou 6 átomos no anel. Exemplos de grupos heterociclila incluem heterociclila C₃₋₂₀, heterociclila C<sub>5-
15 20</sub>, heterociclila C₃₋₁₅, heterociclila C₅₋₁₅, heterociclila C₃₋₁₂, heterociclila C₅₋₁₂, heterociclila C₃₋₁₀, heterociclila C₅₋₁₀, heterociclila C₃₋₇, heterociclila C₅₋₇, e heterociclila C₅₋₆.

Da mesma forma, o termo "heterociclileno C₅₋₆", como
20 aqui utilizado, se refere a um grupo heterociclileno tendo 5 ou 6 átomos no anel. Exemplos de grupos heterociclileno incluem 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 e heterociclileno C₅₋₆.

Exemplos de grupos heterociclila monocíclicos e de grupos heterociclileno incluem, mas não estão limitados a, 5 aqueles provenientes de:

N₁: aziridina (C₃), azetidina (C₄), pirrolidina (tetrahidropirrol) (C₅), pirrolina (por exemplo, 3-pirrolina, 2,5-dihidropirrol) (C₆), 2H-pirrol ou 3H-pirrol (isopirrol, isoazol) (C₅), piperidina (C₆), grupos 10 diidropiridínicos (C₆), tetrahidropiridina (C₆), azepina (C₇);

O₁: oxirano (C₃), oxetano (C₄), oxolano (tetrahidrofurano) (C₅), oxol (dihidrofurano) (C₆), oxano (tetrahidropirano) (C₆), diidropirano (C₆), pirano (C₆), 15 oxepina (C₇);

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

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

20 O₃: trioxano (C₆);

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);

5 N₁S₁: tiazolina (C₅), tiazolidina (C₅), thiomorpholina (C₆);

N₂O₁: oxadiazina (C₆);

O₁S₁: oxatiol (C₅) e oxatiane (thioxano) (C₆) e,

N₁O₁S₁: oxatiazina (C₆).

Exemplos de (não aromáticos) de grupos heterociclila
10 monocíclicos substituídos e grupos heterociclileno substituídos incluem aqueles derivados de sacarídeos, em forma cíclica, por exemplo, furanoses (C₅), tal como arabinofuranose, lixofuranose, ribofuranose e xilofuranose e piranoses (C₆), tal como alopiranose, altropiranose,
15 glucopiranose, manopiranose, gulopiranose, idopiranose, galactopiranose e talopiranose.

Aril C₅₋₂₀: O termo "aril C₅₋₂₀", como aqui utilizado, se refere a uma fração monovalente obtida através da remoção de um átomo de hidrogênio a partir de um átomo de
20 anel aromático de um composto aromático C₅₋₂₀, o referido composto tendo um anel, ou dois ou mais anéis (por exemplo, fundidos), e tendo de 5 a 20 átomos no anel, e no qual pelo menos um dos referidos anéis é um anel aromático. De preferência, cada anel tem de 5 a 7 átomos de carbono.

Os átomos de anel podem ser todos átomos de carbono, como nos "grupos carboarila", caso em que o grupo pode ser convenientemente referido como um "carboarila C₅₋₂₀".

Arileno C₅₋₂₀: O termo "arileno C₅₋₂₀", como aqui
5 utilizado, se refere a uma fração bivalente obtida através da remoção de um átomo de hidrogênio de cada um dos dois átomos de anel adjacentes de um composto aromático C₅₋₂₀, o referido composto tendo um anel, ou dois ou mais anéis (por exemplo, fundidos), e tendo de 5 a 20 átomos no anel, e no
10 qual pelo menos um dos referidos anéis é um anel aromático. De preferência, cada anel tem de 5 a 7 átomos de carbono.

Os átomos de anel podem ser todos átomos de carbono, como em "grupos carboarileno", caso em que o grupo pode ser convenientemente referido como um grupo "carboarileno C<sub>5-
15 20</sub>".

Exemplos de grupos arila C₅₋₂₀ e grupos arileno C₅₋₂₀ que não têm heteroátomos no anel (isto é, grupos carboarila C<sub>5-
20 e grupos carboarileno C₅₋₂₀) incluem, mas não estão limitados a, aqueles derivados de benzeno (i.e. fenila)
20 (C₆), naftaleno (C₁₀), antraceno (C₁₄), fenantreno (C₁₄), e pireno (C₁₆).</sub>

Alternativamente, os átomos no anel podem incluir um ou mais heteroátomos, incluindo mas não limitados a: oxigênio, nitrogênio e enxofre, como em "grupos

heteroarila" ou "grupos heteroarileno". Neste caso, o grupo pode ser convenientemente referido como um grupo "heteroarila C₅₋₂₀" ou "heteroarileno C₅₋₂₀" no qual "C₅₋₂₀" denota os átomos do anel, não importando se átomos de carbono ou heteroátomos. Preferivelmente, cada anel tem de 5 a 7 átomos no anel, dos quais de 0 a 4 são heteroátomos.

Os grupos heteroarila ou heteroarileno poderão ser ligados através de átomos de carbono ou heteroátomos do anel. De preferência, o grupo heteroarileno é ligado através de dois átomos de carbono.

Exemplos de grupos heteroarila C₅₋₂₀ e heteroarileno C₅₋₂₀ incluem, mas não estão limitados a, grupos heteroarila C₅ e heteroarileno C₅ derivados de furano (oxol), tiofeno (tiol), pirrol (azóis), imidazol (1,3-diazol), pirazol (1,2-diazol), triazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, oxadiazol, tetrazol e oxatriazol e grupos heteroarila C₆ derivados de isoxazina, piridina (azina), piridazina (1,2-diazina), pirimidina (1,3-diazina, por exemplo, uracila, citosina, timina), pirazina (1,4-diazina) e triazinas.

Exemplos de grupos heteroarila C₅₋₂₀ e heteroarileno C₅₋₂₀ que compõem os anéis fundidos incluem, mas não estão limitados a, grupos e heteroarila C₉ e heteroarileno C₉ derivados de benzofurano, isobenzofurano, benzotiofeno, indol, isoindol; grupos heteroarila C₁₀ e heteroarileno C₁₀

derivados de quinolina, isoquinolina, benzodiazina, piridopiridina; grupos heteroarila C_{14} e heteroarileno C_{14} derivados de acridina e xanteno.

Bi-arila C_{5-20} : O termo "bi-arila C_{5-20} ", como aqui
5 utilizado, se refere a uma fração divalente obtida através da remoção de um átomo de hidrogênio a partir de dois átomos de anel aromático de um composto bi-aromático C_{5-20} , o referido composto compreendendo duas metades aromáticas C_{5-20} ligadas por uma única ligação, cada porção tendo um
10 anel, ou dois ou mais anéis (por exemplo, fundidos), e tendo de 5 a 20 átomos no anel, e no qual pelo menos um dos referidos anéis é um anel aromático. De preferência, cada anel tem de 5 a 7 átomos de carbono. Os átomos do anel podem ser todos átomos de carbono, como em "grupos
15 carboarila", caso em que o grupo pode ser convenientemente referido como um grupo "carboarila C_{5-20} ". Exemplos de grupos bi-arila C_{5-20} que não têm heteroátomos no anel (isto é bi-carboarila C_{5-20}) incluem, mas não estão limitados a, aqueles em que ambas as metades são derivadas de benzeno
20 (ou seja, bi-fenila) (C_6), naftaleno (ou seja, bi-naftila) (C_{10}), antraceno (C_{14}), fenantreno (C_{14}), e pireno (C_{16}).

Alternativamente, os átomos de anel de uma ou ambas metades podem incluir um ou mais heteroátomos, incluindo mas não limitados a, oxigênio, nitrogênio e enxofre, como

em "grupos heteroarila" ou "grupos heteroarileno". Neste caso, o grupo pode ser convenientemente referido como um grupo "bi-heteroarila C₅₋₂₀" se ambas metades contém heteroátomos no anel ou um grupo "bi-carboarila-C₅₋₂₀ - heteroarila-C₅₋₂₀" se apenas uma fração compreende um heteroátomo no anel. "C₅₋₂₀" denota os átomos do anel, tanto faz se átomos de carbono ou heteroátomos. De preferência, cada anel tem de 5 a 7 átomos, dos quais de 0 a 4 são heteroátomos.

10 Um grupo "bi-arila C₅₋₇" é aquele em que ambas as metades são grupos arila C₅₋₇. Da mesma forma, um grupo "bi-arila C₉₋₁₀" é aquele em que ambas as metades são grupos arila C₉₋₁₀.

Bisóxi- alquileno C₁₋₃: -O-(CH₂)_mO-, onde m é um numero
15 de 1 a 3.

Os grupos alquila, alquileno, bisóxi-alquileno, alquileno cíclico, heterociclila, heterociclileno, arila, bi-arila e arileno, acima, sozinhos ou como parte de outro substituinte, podem ser opcionalmente substituídos com um
20 ou mais grupos selecionados a partir de si mesmos e dos substituintes adicionais listados abaixo.

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

Hidróxi: -OH.

Éter: -OR, onde R é um substituinte éter, por exemplo,

um grupo alquila C_{1-7} (também referida como um grupo alcóxi C_{1-7}), um grupo heterociclila C_{3-20} (também referida como um grupo heterociclíloxi C_{3-20}), ou um grupo arila C_{5-20} (também referido como um grupo arilóxi C_{5-20}), de preferência um

5 grupo alquila C_{1-7} .

Nitro: $-\text{NO}_2$.

Ciano (nitrila, carbonitrila): $-\text{CN}$.

Acila (ceto): $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$, onde R é um substituinte acila, por exemplo, H, um grupo alquila C_{1-7} (também conhecido como

10 alquilacila C_{1-7} ou alcanóila C_{1-7}), um grupo heterociclila C_{3-20} (também referido como heterociclílacila C_{3-20}), ou um grupo arila (também chamado de arilacila C_{5-20}), de preferência um grupo alquila C_{1-7} . Exemplos de grupos acila incluem, mas não estão limitados a, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ (acetila), -

15 $\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (propionila), $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (pivalóila) e $-\text{C}(=\text{O})\text{Ph}$ (benzóila, fenona).

Carbóxi (ácido carboxílico): $-\text{COOH}$.

Ester (carboxilato, éster carboxílico, oxicarbonila): $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$, onde R é um substituinte de éster, por exemplo,

20 um grupo alquila C_{1-7} , um grupo heterociclila C_{3-20} , ou um grupo arila C_{5-20} , de preferência um grupo alquila C_{1-7} . Exemplos de grupos éster incluem, mas não estão limitados a, $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ (acetil), $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (propionil), -

$\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ (pivaloil) e $-\text{C}(=\text{O})\text{OPh}$ (benzoil, fenona).

Amida (carbamoíla, carbamila, aminocarbonila, carboxamida): $-C(=O)NR^1R^2$, onde R^1 e R^2 são independentemente substituintes amino, conforme definido para os grupos amino. Exemplos de grupos de amida incluem, 5 mas não estão limitados a, $-C(=O)NH_2$, $-C(=O)NHCH_3$, $-C(=O)N(CH_3)_2$, $-C(=O)NHCH_2CH_3$, e $-C(=O)N(CH_2CH_3)_2$, bem como grupos de amida em que R^1 e R^2 , juntos com o átomo de nitrogênio ao qual estão ligados, formam uma estrutura heterocíclica como, por exemplo, piperidinocarbonila, 10 morfolinocarbonila tiomorfolinocarbonila e piperazinilcarbonila.

Amino: $-NR^1R^2$, onde R^1 e R^2 são substituintes amino independentes, por exemplo, hidrogênio, um grupo alquila C_{1-7} (também conhecido como alquilamino C_{1-7} ou di- 15 alquilamino C_{1-7}), um grupo heterociclila C_{3-20} , ou um grupo arila C_{5-20} , de preferência H ou um grupo alquila C_{1-7} ou, no caso de um grupo amino "cíclico", R^1 e R^2 juntamente com o átomo de nitrogênio ao qual estão ligados, formam um anel heterocíclico tendo de 4 a 8 átomos. Exemplos de grupos 20 amino incluem, mas não estão limitados a, $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-NHCH(CH_3)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(CH_2CH_3)_2$ e $-NHPh$. Exemplos de grupos amino cíclico incluem, mas não são limitados a, aziridinila, azetidinila, pirrolidinila, piperidino, piperazinila, perhidrodiazepinila, morfolino, e

tiomorfolino. Em particular, os grupos amino cíclicos podem ser substituídos em seu anel por qualquer um dos substituintes definidos aqui, por exemplo carbóxi, carboxilato e amida.

5 Grupo "ônio": $-NR_3$ (grupo de amônio), $-SR_2$, $-PR_3$ e $-SbR_3$, onde cada R é independentemente selecionado dentre alquila C_{1-10} opcionalmente substituída, heterociclila C_{3-20} e grupos arila C_{5-20} e um R pode ser um grupo acila e um ou dois R podem ser hidrogênio. Dois ou três dos substituintes
10 "ônio" podem se juntar para formar estruturas cíclicas ou do tipo gaiola.

Grupo de amônio: $-NR^{N1}R^{N2}R^{N3}$, onde os substituintes R^{N1} , R^{N2} e R^{N3} são independentemente selecionados dentre substituintes amônio, por exemplo, um grupo alquila C_{1-7} , um
15 grupo heterociclila C_{3-20} , ou um grupo arila C_{5-20} e onde um ou dois dos R^{N1} , R^{N2} e R^{N3} também podem ser H. Um dos R^{N1} , R^{N2} e R^{N3} pode ser um grupo alcóxi C_{1-3} ($-(CH_2)_{1-3}-OH$). Dois ou três dos substituintes de amônio podem se juntar para formar estruturas cíclicas ou do tipo gaiola. Exemplos de
20 grupos de amônio incluem, mas não estão limitados a, $-NH(CH_3)_2$, $-NH(CH(CH_3)_2)_2$, $-N(CH_3)_3$, $-N(CH_2CH_3)_3$, e $-NH_2Ph$.

Grupo ligante "ônio": $-NR_2R'$ - (grupo amônio ligante), $-SRR'$ -, $-PR_2R'$ - e $-SbR_2R'$ -, onde cada R é independentemente selecionado de grupos alquila C_{1-10} opcionalmente

substituída, heterociclilila C₃₋₂₀ e arila C₅₋₂₀ e um R pode ser um grupo acila e um ou dois R podem ser hidrogênio. Dois dos substituintes "ônio" podem se juntar para formar estruturas cíclicas ou do tipo gaiola. R' é um substituinte

5 "ônio" divalente, por exemplo, um grupo alquilenos C₁₋₇, um grupo heterociclileno C₃₋₂₀ ou um grupo arileno C₅₋₂₀ ou um grupo bivalente alquioxileno $-(\text{CH}_2)_{1-3}\text{-O-}$ C₁₋₃.

Grupos ligantes de amônio: $-\text{NR}^{\text{N}1}\text{R}^{\text{N}2}\text{R}^{\text{N}4}-$, onde os substituintes amônio R^{N1} e R^{N2} são independentemente

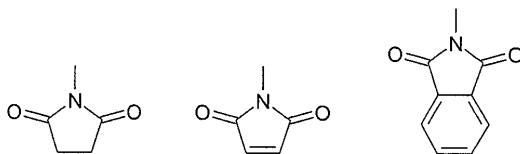
10 selecionados dentre, por exemplo, um grupo alquila C₁₋₇, um grupo heterociclilila C₃₋₂₀ ou um grupo arila C₅₋₂₀ e onde um ou ambos R^{N1} e R^{N2} também pode ser H. Os dois substituintes de amônio podem se juntar para formar uma estrutura cíclica. R^{N4} é um substituinte de amônio divalente, por exemplo, um

15 grupo alquilenos C₁₋₇, um grupo heterociclileno C₃₋₂₀, ou um grupo arileno C₅₋₂₀ ou um grupo divalente alquioxileno $-(\text{CH}_2)_{1-3}\text{-O-}$ C₁₋₃. Exemplos de grupos ligantes de amônio incluem, mas não estão limitados a, $-\text{NH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)-$, $-\text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{C}(\text{CH}_3)_2)-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)-$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ e

20 $-\text{NPh}(\text{CH}_2)-$.

Acilamida (acilamino): $-\text{NR}^1\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$, em que R¹ é um substituinte amida, por exemplo, hidrogênio, um grupo alquila C₁₋₇, um grupo heterociclilila C₃₋₂₀ ou um grupo arila C₅₋₂₀, de preferência H ou um grupo alquila C₁₋₇, mais

preferivelmente H, e R^2 é um substituinte acila, por exemplo, um grupo alquila C_{1-7} , um grupo heterociclila C_{3-20} ou um grupo arila C_{5-20} , de preferência um grupo alquila C_{1-7} . Exemplos de grupos acilamida incluem, mas não estão limitados a, $-NHC(=O)CH_3$, $-NHC(=O)CH_2CH_3$ e $-NHC(=O)Ph$. R^1 e R^2 podem, juntos, formar uma estrutura cíclica, como, por exemplo, succinimidila, maleimidila e ftalimidila:



succinimidila maleimidila ftalimidila

10 Ureido: $-N(R^1)CONR^2R^3$ onde R^2 e R^3 são independentemente substituintes amino, conforme definido para os grupos amino, e R^1 é um substituinte ureido, por exemplo, hidrogênio, um grupo alquila C_{1-7} , um grupo heterociclila C_{3-20} , ou um grupo arila C_{5-20} , de preferência hidrogênio ou um grupo alquila C_{1-7} . Exemplos de grupos ureido incluem, mas não estão limitados a, $-NHCONH_2$, $NHCONHMe-$, $-NHCONHET$, $NHCONMe_2-$, $-NHCONEt_2$, $NMeCONH_2-$, $-NMeCONHMe$, $NMeCONHET-$, $-NMeCONMe_2$, $NMeCONEt_2-$ e $-NHCONHPh$.

20 Acilóxi (éster reverso): $-OC(=O)R$, onde R é um substituinte acilóxi, por exemplo, um grupo alquila C_{1-7} , um grupo heterociclila C_{3-20} ou um grupo arila C_{5-20} , de

preferência um grupo alquila C₁₋₇. Exemplos de grupos acilóxi incluem, mas não estão limitados a, -OC(=O)CH₃ (acetóxi), -OC(=O)CH₂CH₃, -OC(=O)PhC(CH₃)₃, -OC(=O), -OC(=O)C₆H₄F e -OC(=O)CH₂Ph.

5 Tioi:-SH.

Tioéter (sulfeto): -SR, onde R é um substituinte tioéter, por exemplo, um grupo alquila C₁₋₇ (também referido como um grupo alquiltio C₁₋₇), um grupo heterociclila C₃₋₂₀ ou um grupo arila C₅₋₂₀, de preferência um grupo alquila C₁₋₇. Exemplos de grupos alquiltio C₁₋₇ incluem, mas não estão limitados a, -SCH₃ e -SCH₂CH₃.

Sulfóxido (sulfinil): -S(=O)R, onde R é um substituinte sulfóxido, por exemplo, um grupo alquila C₁₋₇, um grupo heterociclila C₃₋₂₀ ou grupo arila C₅₋₂₀, de preferência um grupo alquila C₁₋₇. Exemplos de grupos sulfóxido incluem, mas não estão limitados a, -S(=O) e CH₃-S(=O)CH₂CH₃.

Sulfonil (sulfona): -S(=O)₂R, onde R é um substituinte sulfona, por exemplo, um grupo alquila C₁₋₇, um grupo heterociclila C₃₋₂₀ ou grupo arila C₅₋₂₀, de preferência um grupo alquila C₁₋₇. Exemplos de grupos sulfona incluem, mas não estão limitados a, -S(=O)₂CH₃ (metanossulfonila, mesila), -S(=O)₂CF₃, -S(=O)₂CH₂CH₃, e 4-metilfenilssulfonila (tosila).

Tioamido (tiocarbamila): $-C(=S)NR^1R^2$, onde R^1 e R^2 são independentemente substituintes amino, conforme definido para os grupos amino. Exemplos de grupos amido incluem, mas não estão limitados a, $-C(=S)NH_2$, $-C(=S)NHCH_3$, $-C(=S)N(CH_3)_2$ e $-C(=S)NHCH_2CH_3$.

Sulfonamino: $-NR^1S(=O)_2R$, onde R^1 é um substituinte amino, conforme definido para os grupos amino, e R é um substituinte sulfonamino, por exemplo, um grupo alquila C_{1-7} , um grupo heterociclila C_{3-20} ou grupo arila C_{5-20} , de preferência um grupo alquila C_{1-7} . Exemplos de grupos sulfonamino incluem, mas não estão limitados a, $-NHS(=O)_2CH_3$, $-NHS(=O)_2Ph$ e $-N(CH_3)S(=O)_2C_6H_5$.

Como mencionado acima, os grupos que formam os grupos substituintes listados acima, por exemplo, um grupo alquila C_{1-7} , um grupo heterociclila C_{3-20} ou grupo arila C_{5-20} , podem ser substituídos. Assim, as definições acima cobrem grupos de substituintes que são substituídos.

Formas Quimicamente Protegidas

Pode ser conveniente ou desejável se preparar, purificar, manipular e / ou usar o composto ativo em uma forma quimicamente protegida. O termo "forma quimicamente protegida" é usado aqui no sentido químico convencional e se refere a um composto no qual um ou mais grupos funcionais reativos são protegidos contra reações químicas

indesejáveis sob condições específicas (por exemplo, pH, temperatura, radiação, solvente e semelhantes). Na prática, métodos químicos conhecidos são empregados para tornar não-reativo, reversivelmente e sob condições específicas, um grupo funcional que de outra forma seria reativo. De uma forma quimicamente protegida, um ou mais grupos funcionais reativos se encontram na forma de um grupo protegido ou de proteção (também conhecido como um grupo mascarador ou mascarado ou um grupo bloqueado ou de bloqueio). Ao proteger um grupo reativo funcional, reações envolvendo outros grupos funcionais reativos desprotegidos podem ser executadas sem afetar o grupo protegido, o grupo de proteção pode ser removido, geralmente em uma etapa subsequente, sem afetar substancialmente o restante da molécula. Ver, por exemplo, *Protective Groups in Organic Synthesis* (T. Green e P. Wuts; 3ª Edição; John Wiley and Sons, 1999).

Salvo disposição em contrário, uma referência a um composto especial também inclui formas quimicamente protegidas do mesmo.

Uma grande variedade de tais métodos de "proteção", "bloqueio" ou "máscara" são amplamente utilizados e bem conhecidos em síntese orgânica. Por exemplo, um composto que tem dois grupos funcionais não-equivalentes reativos,

sendo que ambos vão ser reativos sob condições específicas, podem ser derivatizados para tornar um dos grupos funcionais "protegidos" e, portanto, reativo nas condições especificadas; de modo protegido, o composto pode ser usado
5 como um reagente que efetivamente possui apenas um grupo reativo funcional. Após a reação desejada (envolvendo o outro grupo funcional) ser concluída, o grupo protegido pode ser "desprotegido", para devolvê-lo à sua funcionalidade original.

10 Por exemplo, um grupo hidróxi pode ser protegido como um éter (-OR) ou um éster (-OC(=O)R), por exemplo, como: um éter t-butílico, um éter benzílico, benzidrílico (difenilmetil) ou tritílico (trifenilmetil); um éter trimetilssilil ou t-butildimetilssilil; ou um éster
15 acetílico (-OC(=O)CH₃, -OAc).

Por exemplo, um grupo aldeído ou cetona pode ser protegido como um acetal (R-CH(OR)₂) ou cetal (R₂C(OR)₂), respectivamente, em que o grupo carbonila (>C=O) é convertido a um diéter (>C(OR)₂), pela reação com, por
20 exemplo, um álcool primário. O grupo aldeído ou cetona é prontamente regenerado por hidrólise utilizando-se um grande excesso de água na presença de ácido.

Por exemplo, um grupo amina pode ser protegido, por exemplo, como uma amida (-NRCO-R) ou um uretano (-NRCO-OR),

por exemplo, como: metil-amida ($\text{CH}_3\text{-NHCO-}$), benzilóxi-amida ($\text{-NHCO-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, -NH-CBZ), como t-butóxi-amida ($\text{-NHCO-OC(CH}_3)_3$, -NH-Boc), uma 2-bifenil-2-propóxi-amida ($\text{-NHCO-OC(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$, -NH-Bpoc), como 9 fluorenilmetóxi-amida (-NH-Fmoc), como 6-nitroveratriloxi-amida (-NH-Nvoc), como trimetilssililetilóxi-2-amida (-NH-Teoc), como 2,2,2-tricloroetilóxi-amida (-NH-Troc), como alilóxi-amida (-NH-Alloc), como (-fenilssulfonil)etilóxi-2-amida (-NH-PSEC), ou , em casos adequados (por exemplo, aminas cíclicas),
 5
 10 como um radical nitróxido ($\text{>N-O}\bullet$).

Por exemplo, um grupo de ácido carboxílico pode ser protegido como um éster, por exemplo, como: um éster alquila C_{1-7} (por exemplo, um éster metílico, um éster de t-butila); um éster de haloalquila C_{1-7} (por exemplo, um éster de trihaloalquila C_{1-7}); um éster trialquilssilil- C_{1-7} - alquil C_{1-7} , ou um éster de aril C_{5-20} - alquil C_{1-7} (por exemplo, um éster benzílico; um éster nitrobenzílico), ou
 15 como uma amida, por exemplo, como uma metilamida.

Por exemplo, um grupo tiol pode ser protegido como um tioéter (-SR), por exemplo, como: um tioéter benzílico; um éter acetamidometílico ($\text{-S-CH}_2\text{NHC(=O)CH}_3$).

Em particular, a presente invenção faz uso da proteção dos grupos hidróxi e amino.

Reações Catalisadas

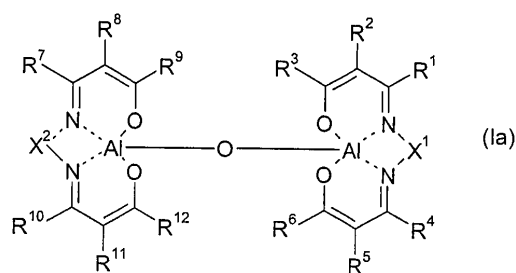
Em um aspecto da presente invenção, é apresentado um processo para a produção de carbonatos cíclicos compreendendo contatar um epóxido com dióxido de carbono na presença de um catalisador de alumínio(acen) dimérico ou de
5 alumínio(salacen) de fórmula I.

Esta reação tem a vantagem de que pode ser realizada a temperaturas facilmente acessível de entre 0 e 40°C e pressões entre 0,5 e 2 atm. A reação pode até ser realizada a temperaturas entre 0 e 140°C e pressões entre 0,5 e 5
10 atm. De preferência, a temperatura de reação está entre 20 e 30°C. Rendimentos de mais de 50% podem ser conseguidos com tempos de reação curtos, de 3 a 24 horas, usando quantidades comercialmente viáveis de catalisador, isto é, 0,1 a 10% em mol, de preferência de 0,1 a 2,5% mol. Em
15 alguns casos, rendimentos de mais de 70% ou de mais de 90% podem ser alcançados sob essas condições.

A reação também pode ser realizada em um reator de fluxo, onde a reação é contínua.

Em algumas modalidades, o dióxido de carbono pode ser
20 fornecido aquecido e, em outras modalidades, a reação pode ser aquecida por um sistema convencional ou de microondas.

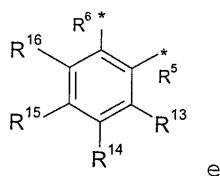
Em modalidades particulares da invenção, é apresentado um catalisador de alumínio dimérico de fórmula Ia:



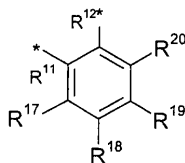
em que:

a) cada um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} e R^{12} , é independentemente selecionado
 5 dentre H, halo, alquila C_{1-20} opcionalmente substituída (incluindo CAr_3 , onde Ar é um grupo arila C_{5-20}), arila C_{5-20} opcionalmente substituída, éter de heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituído e nitro, ou

b) R^5 e R^6 , juntamente com os átomos de carbono ao
 10 qual estão ligados, formam um anel de benzeno opcionalmente substituído de fórmula:



R^{11} e R^{12} , juntamente com os átomos de carbono ao qual estão
 ligados, formam um anel de benzeno opcionalmente
 15 substituído de fórmula:



em que cada um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} e R^{20} , é independentemente selecionado dentre H, halo, alquila C_{1-20} opcionalmente substituído (incluindo CAr_3 , onde Ar é um grupo arila C_{5-20}), arila C_{5-20} opcionalmente substituída, éter heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituído e nitro; X^1 e X^2 são, independentemente:

(i) uma cadeia de alquilenos C_{2-5} , que é opcionalmente substituído por um ou mais grupos selecionados a partir de alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} , ou uma cadeia bisóxialquilenos C_{1-3} , que é opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados a partir de alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} , ou

(ii) representam um grupo divalente selecionado dentre arileno C_{5-7} , arileno C_{9-10} , bi-arila C_{5-7} , bi-arila C_{9-10} , alquilenos cíclicos C_{5-7} e heterociclileno C_{3-7} , que podem ser opcionalmente substituídos.

Em modalidades particulares da invenção, é apresentado um catalisador de fórmula (Ia), tal como definido acima, exceto pelo fato de que:

(i) (a) pelo menos um dos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 ,

$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ e R^{20} (se existir) é selecionado a partir de L-A, onde L é uma ligação simples ou um grupo alquilenos C_{1-10} e A é um grupo "ônio" emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl, Br e I; e / ou

(b) pelo menos um de X^1 e X^2 é um grupo heterociclénico divalente C_{3-7} , contendo um átomo no anel que é um nitrogênio quaternário que faz parte de um grupo de amônio emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl, Br e I; e / ou

(c) pelo menos um de X^1 e X^2 é uma cadeia alquilenos C_{2-5} ou uma cadeia bisóxiálquilenos C_{1-3} , substituída por um grupo -QLA, onde Q é ou $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NH$, ou uma ligação simples, e / ou

(ii) (a) um de $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ e R^{20} (se existir) é L-A', onde L é como definido acima e A' é um grupo ligante "ônio" ligado a um suporte sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl, Br e I; ou

(b) um de X^1 e X^2 é um grupo heterociclénico divalente C_{3-7} , contendo um átomo no anel que é um nitrogênio quaternário que faz parte de um grupo ligante de amônio ligado a um suporte sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl, Br e I, ou

(c) um de X^1 e X^2 é uma cadeia alquileno C_{2-5} ou uma cadeia bisóxialquileno C_{1-3} , substituída por um grupo -QL-A'.

Em alguns aspectos da invenção, L é selecionado dentre
5 uma ligação simples e alquileno C_{1-7} .

Em algumas modalidades da invenção, o catalisador de alumínio(acen) ou de alumínio(salacen) de fórmula I ou Ia é simétrico, tal que $X^1 = X^2$, $R^1 = R^7$, $R^2 = R^8$, $R^9 = R^3$, $R^4 = R^{10}$, $R^5 = R^{11}$, $R^{12} = R^6$ e (se houver) $R^{13} = R^{17}$, $R^{14} = R^{18}$, $R^{15} = R^{19}$ e $R^{16} = R^{20}$. Em algumas modalidades, é preferível que R^1 , R^4 , R^7 e R^{10} sejam idênticos, R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} sejam idênticos, e R^3 , R^6 , R^9 , R^{12} e sejam idênticos.

Nas modalidades da invenção onde o catalisador de alumínio(acen) ou de alumínio(salacen) de fórmula I é
15 simétrico, então o grupo alquileno formado por R^2 e R^3 irá ser idêntico ao formado por R^8 e R^9 , e o grupo alquileno formado por R^5 e R^6 será idêntico ao que se forma por R^{11} e R^{12} , se estes grupos estão presentes.

Se o catalisador é covalentemente ligado a um suporte
20 sólido, então este não vai ser totalmente simétrico.

Em algumas modalidades, X^1 e X^2 são os mesmos.

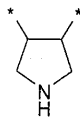
Em algumas modalidades, X^1 e X^2 são independentemente selecionados a partir de uma cadeia de alquileno C_{2-5} , que é de preferência não-substituída, e uma cadeia de

bisóxilaquileno C_{1-3} , que é de preferência não-substituída. Estes grupos podem ser representados como $-(CH_2)_n-$ ou $-O-(CH_2)_p-O-$, onde n é 2, 3, 4 ou 5 e p é 1, 2 ou 3. Nessas modalidades, n é, de preferência 2 ou 3 e p é, 5 preferencialmente, 1 ou 2. Ainda mais preferencialmente, n é 2. Nessas modalidades, X^1 e X^2 são preferencialmente selecionados dentre $-(CH_2)_n-$, (por exemplo, $-C_2H_4-$).

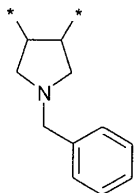
Em outras modalidades, X^1 e X^2 , independentemente, representam um grupo divalente selecionado dentre arileno 10 C_{5-7} , arileno C_{9-10} , bi-arila C_{5-7} , bi-arila C_{9-10} , alquileno cíclico C_{5-7} e heterociclileno C_{3-7} , que podem ser opcionalmente substituídos. De preferência, X^1 e X^2 representam, independentemente, alquileno cíclico C_{5-7} , e mais preferivelmente alquileno cíclico C_6 . Este grupo é 15 preferencialmente saturado e, portanto, é o grupo:



Em outras modalidades preferidas, X^1 e X^2 representam, independentemente, um heterociclono C_{5-7} e, mais preferivelmente, um heterociclono C_5 . Um desses grupos 20 preferido é:



Neste grupo, o átomo de nitrogênio pode ser substituído, por exemplo, por um grupo alquila C₁₋₄ (metila, por exemplo) que pode ser substituído, por exemplo, por um grupo arila C₅₋₇ (por exemplo fenila). Portanto, um grupo
5 preferido para X¹ e X² é:



Em outras modalidades preferidas, X¹ e X² representam, independentemente, arileno C₅₋₇, que é mais preferencialmente um arileno C₆ e, em particular,
10 benzileno:



Quando X¹ e X², independentemente representam um grupo divalente selecionado dentre arileno C₅₋₇, arileno C₉₋₁₀, bi-arila C₅₋₇, bi-arila C₉₋₁₀, alquileno C₅₋₇ cíclico e
15 heterociclileno C₃₋₇, estes podem ser preferencialmente não-substituídos. Se forem substituídos, então os substituintes podem ser selecionados a partir de nitro, halo, alquila C₁₋₄, incluindo alquila C₁₋₄ substituída, (por exemplo, metila, benzila), alcóxi C₁₋₄ (por exemplo, metóxi) e hidróxi.

Em algumas modalidades, R^5 e R^6 , R^{11} e R^{12} não formam anéis de benzeno fundidos.

Em algumas modalidades, $R^1 = R^4 = R^7 = R^{10} = H$.

Em algumas modalidades, $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = H$.

5 Em algumas modalidades, $R^1 = R^4 = R^7 = R^{10} = Me$.

Em algumas modalidades, $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = Me$.

Em algumas modalidades, $R^2 = R^5 = R^8 = R^{11} = H$.

Em modalidades particularmente preferidas da presente invenção, $R^1 = R^4 = R^7 = R^{10} = Me$; $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = Me$, e

10 $R^2 = R^5 = R^8 = R^{11} = H$.

Em algumas modalidades, $R^1 = R^7 = H$.

Em algumas modalidades, $R^2 = R^8 = H$.

Em algumas modalidades, $R^3 = R^9 = H$.

Em algumas modalidades, $R^4 = R^{10} = H$.

15 Em algumas modalidades, R^5 e R^6 , juntamente com os átomos aos quais eles estão ligados, formam um anel de benzeno, que é de preferência não-substituído.

Em algumas modalidades, R^{11} e R^{12} , juntamente com os átomos aos quais eles estão ligados, formam um anel de

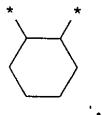
20 benzeno, que é de preferência não-substituído.

Em modalidades particularmente preferidas da presente invenção, $R^1 = R^7 = H$; $R^2 = R^8 = H$; $R^3 = R^9 = H$; $R^4 = R^{10} = H$; R^5 e R^6 , juntamente com os átomos aos quais eles estão ligados, formam um anel de benzeno não-substituído e R^{11} e

R^{12} , juntamente com os átomos aos quais eles estão ligados, formam um anel de benzeno não-substituído.

Se R^2 , R^5 , R^8 e R^9 são selecionados a partir de um éster opcionalmente substituído ou de uma acila
 5 opcionalmente substituída, o grupo éster podendo ser um éster de alquila C_{1-7} não-substituído, de preferência um éster alquila C_{1-4} não-substituído (por exemplo, éster etílico), e os grupos acila podendo ser um alquilacil C_{1-7} não-substituído, mais preferivelmente um alquilacil C_{1-4}
 10 não-substituído (por exemplo, metil-acil).

Em modalidades adicionais da invenção, $R^2 = R^5 = R^8 = R^{11} = -CO_2Me$. Nessas modalidades, pode ser preferível que $R^1 = R^4 = R^7 = R^{10} = H$, e $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = Me$. Também pode ser preferido ou, apresentado de forma alternativa, que X^1
 15 e X^2 sejam $-C_2H_4$ ou:



Se um par de R^2 e R^3 , R^5 e R^6 , R^8 e R^9 e R^{11} e R^{12} , juntos, formam uma cadeia alquileno C_{2-4} , a cadeia pode ser não-substituída.

20 Em algumas modalidades, um ou mais dos R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} é $-LA$ ou $L-A'$. Em algumas dessas modalidades, se um desses grupos é $-L-A'$, os outros grupos são $-LA$. Alternativamente,

os outros grupos podem ser $-L-A^M$, onde A^M é um grupo amina terciário, ou seja, um grupo amino onde os substituintes amino são ambos outros que não hidrogênio, por exemplo, alquila C_{1-7} (etila). O grupo L, em todos estes grupos, pode ser o mesmo. Em ainda algumas modalidades, um dos R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} é $-Q'-L-A$ ou $-Q'-L-A'$. Em algumas destas modalidades, se um desses grupos é $-Q'-L-A'$, os outros grupos são $-Q'-L-A$. Alternativamente, os outros grupos podem ser $-Q'-L-A^M$, onde A^M é um grupo amina terciário, ou seja, um grupo amino onde os substituintes amino são outros que não hidrogênio, por exemplo, alquila C_{1-7} (etila). O grupo L, em todos estes grupos, pode ser o mesmo. Em algumas modalidades, os grupos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} e R^{20} (se existirem), que não compreendem $-L-A$ ou $-L-A'$ são independentemente selecionados (se for o caso) de H, alquila C_{1-7} , éter e nitro. Se nenhum dos grupos é $-L-A$ ou $-L-A'$ então todos eles podem ser selecionados, de forma independente, (se for o caso) de H, alquila C_{1-7} , éter e nitro.

Se um grupo selecionado a partir de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} e R^{20} (se existir) for éter, então o grupo de éter é de preferência um grupo alcóxi C_{1-7} e, mais preferivelmente, um grupo alcóxi C_{1-4} , por exemplo, metóxi.

Se um grupo selecionado a partir de $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ e R^{20} (se existir) for alquila C_{1-7} , que pode ser alquila C_{1-4} , por exemplo, metil, etil, propil e butil (de preferência 5 terc-butil).

L é de preferência não-substituído.

L pode ser preferencialmente um grupo alquilenos C_{1-3} , por exemplo, etileno, metileno, propileno e, em algumas modalidades, é metileno.

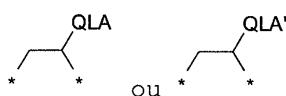
10 O grupo A, de preferência, pode ser selecionado de grupos de amônio e, em particular, aqueles grupos onde R^{N1}, R^{N2} e R^{N3} são independentemente selecionados de grupos alquila C_{1-7} e grupos arila C_{5-20} , e onde um ou dois dos R^{N1}, R^{N2} e R^{N3} também podem ser H. Grupos de amônio de particular 15 interesse na presente invenção incluem, mas não estão limitados a, $-NH(CH_3)_2-$, $-NH(CH(CH_3)_2)_2$, $-N(CH_3)_3-$, $-N(CH_2CH_3)_3-$ e $-NH_2Ph$.

O grupo A' pode ser preferencialmente selecionado do grupo de ligante amônio e, em particular, dos grupos onde 20 R^{N1} e R^{N2} são independentemente selecionados de grupos alquila C_{1-7} e grupos arila C_{5-20} , onde um ou ambos R^{N1} e R^{N2} também podem ser H e onde R^{N4} é um grupo alquilenos C_{1-7} . Grupos ligantes de amônio de interesse particular na presente invenção incluem, mas não estão limitados a, -

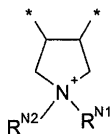
NH(CH₃)(CH₂)-, -NH(CH(CH₃)₂)(C(CH₃)₂)-, -N(CH₃)₂(CH₂)-, -N(CH₂CH₃)₂(CH₂CH₂)- e -NHPh(CH₂)-.

Em algumas modalidades, Q pode ser -C(=O)-O- ou -C(=O)-NH.

- 5 Quando X¹ e / ou X² é substituído por -Q-L-A- ou -Q-L-A', que é de preferência um grupo alquilenos C₂ ou C₃, mais preferencialmente um grupo alquilenos C₂, e pode ser da fórmula:



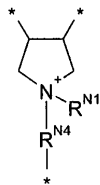
- 10 em que se X¹ ou X² é um grupo heterociclénico divalente C₃₋₇ contendo um átomo no anel que é um átomo de nitrogénio quaternário, então é de preferência da fórmula:



- em que R^{N1} e R^{N2} no grupo acima são, independentemente, 15 selecionados de grupos alquila C₁₋₇ (incluindo, por exemplo, aqueles substituído por um grupo aril C₆) e grupos arila C₅₋₂₀, e onde um dos R^{N1} e R^{N2} também pode ser H. Grupos R^{N1} e R^{N2} de interesse particular, na estrutura acima, incluem, mas não estão limitados a, -CH₃, -CH(CH₃)₂ e -CH₂Ph.

- 20 Se X¹ ou X² é um grupo divalente heterociclénico C₃₋₇ contendo um átomo no anel que é um nitrogénio quaternário

que faz parte de um grupo ligante de amônio, então é, de preferência, da fórmula:



Compostos de interesse particular são os compostos 6, 7, 10 e 11.

A reação pode ser realizada sob condições livres de solvente, dependendo do epóxidos usados. Em alguns casos, epóxidos ou os carbonatos cíclicos podem agir como um solvente para o catalisador. Em particular, os inventores determinaram que o carbonato de propileno atua, nesta reação, como solvente apropriado.

Reações utilizando o catalisador do primeiro aspecto, e algumas reações utilizando o catalisador do segundo aspecto, exigem a adição de um co-catalisador, Y^- e, em particular MY, onde M é um cátion adequado, assim como halogenetos "ônio", que incluem, mas não estão limitados a, R_4NY , R_3SY , R_4PY e R_4SbY , onde cada R é independentemente selecionado de alquila C_{1-10} opcionalmente substituída, heterociclila C_{3-20} e grupos arila C_{5-20} e um R pode ser um grupo acila, e halogenetos simples, por exemplo, NaCl e KI.

É preferível que o co-catalisador para essa reação

seja de forma R_4NY , onde cada R é, independentemente, alquila C_{1-10} e Y é selecionado a partir de I, Br e Cl. R é selecionado dentre, de preferência, alquila C_{3-5} e, mais preferivelmente, é butila. Y é, de preferência, Br.

5 Portanto, um co-catalisador particularmente preferido é Bu_4NBr . A quantidade de co-catalisador é, de preferência, de menos de 2,5%, mais preferivelmente menos do que 1,0% em mol e mais preferencialmente de menos de 0,5% em mol. Em algumas modalidades usando um catalisador do segundo

10 aspecto da invenção, um co-catalisador não separado está presente.

As preferências acima podem ser combinadas entre si de uma forma que é apropriada.

Produção de Complexos de Alumínio(Acen) e de

15 Alumínio(Salacen) Diméricos

Em um quarto aspecto da invenção, é provido um processo para a produção de catalisadores de alumínio(acen) e de alumínio(salacen) diméricos de fórmula I.

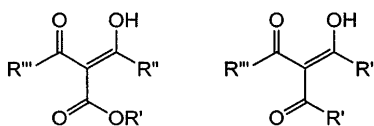
Quando o catalisador de fórmula I é composto por um ou

20 mais grupos "ônio" emparelhados com um contra-íon, este pode ser sintetizado a partir de um precursor compreendendo os grupos neutros correspondentes (por exemplo, amina, sulfeto, fosfina) pela reação com um haleto orgânico (ou seja, um alquila C_{1-7} , heterociclila C_{3-20} ou haleto de arila

C₅₋₂₀), ou um grupo orgânico com outro grupo de saída (tosilato, por exemplo).

Quando o catalisador de fórmula I compreende um ligante de grupo "ônio" ligado a um suporte sólido, este
 5 pode ser sintetizado a partir de um catalisador compreendendo um precursor do grupo neutro correspondente (por exemplo, amina, sulfeto, fosfina) por reação com um suporte sólido ou derivados halogenados de um suporte sólido derivados com outro grupo de saída (tosilato, por
 10 exemplo).

Em catalisadores onde pelo menos um dos R², R⁵, R⁸ e R⁹ são ésteres opcionalmente substituídos ou grupos acila opcionalmente substituídos, os ligantes podem ser sintetizados a partir de precursores de fórmulas:

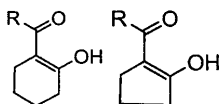


15

A síntese de tais ligantes encontra-se descrita, por exemplo, em Yamada et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80(7) (2007), 1391-1401.

Em catalisadores onde pelo menos um dos pares de R² e
 20 R³, R⁵ e R⁶, R⁸ e R⁹ e R¹¹ e R¹² são independentemente juntos para formar uma cadeia de alquilenos C₂₋₄, opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados a partir de

alquila C₁₋₄ e arila C₅₋₇ ou uma cadeia de bisóxiálquileno C₁₋₃, que é opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados a partir de alquila C₁₋₄ e arila C₅₋₇, os ligantes podendo ser sintetizados a partir de precursores de fórmulas:



Tais compostos estão descritos, por exemplo, em Barna e Robinson, *Tet Lett* 16 (1979), 1455-1458; Jones e Stokes, *Tet* 40(6) (1984), 1051-1060; Kuhakarn, *et al.*, *Tet* 61 (2005), 8995-9000; Martins, *et al.*, *J Het Chem*, 33 (1996), 1223-1231.

Exemplos

Métodos Experimentais Gerais

Espectroscopia de Infravermelho

Espectros IR de líquidos ou de sólidos dissolvidos em um solvente foram registrados entre placas NaCl em um espectrômetro PE Spectrum I. Espectros IR de sólidos puros (ATR) foram registrados em um espectrômetro FTIR Nicolet380 equipado com um suplemento "Smart orbit".

RMN

Todos os espectros de RMN foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker Avance 300.

A amostra foi dissolvida em CDCl_3 , salvo indicação em contrário.

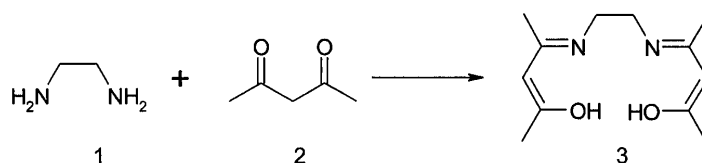
Espectroscopia de Massas

GCMS foram gravadas num espectrômetro de massas CP-5 800-SATURN 2200 Varian GC / MS com "ion trap" usando-se uma coluna FactorFour (VF-5 ms) capilar (30 m x 0,25 mm) com hélio como gás de arraste. As condições utilizadas foram: 60°C temperatura inicial, temperatura inicial mantida por 3 minutos, em seguida, taxa de rampa de 15 °C / min a 270° C; 10 temperatura final mantida por 5 minutos. Para os primeiros 3,50 minutos, o eluente foi direcionado para longe do detector de massas. Posteriormente, o detector foi operado no modo de varredura completa tipo EI. A calibração foi realizada utilizando uma mistura de carbonato de 50:50 15 isolado puro e óxido de estireno em grau reagente. A integração de picos se mostrou sendo de quase 50% para cada componente.

Espectros electrospray de baixa e alta resolução foram registrados em um espectrômetro de massa Waters LCT 20 Premier.

Síntese de Intermediários-Chave

Ligante acen (3)

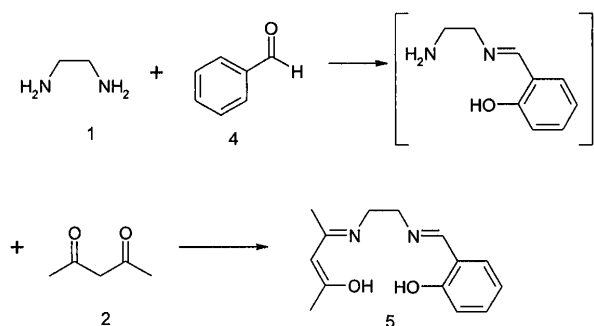


Preparação baseada no método de McCarthy, PJ, et al, *J. Am.Chem. Soc.*, 1955, 77, 5820. 1,2-Etilenodiamina (1) (3,0 g, 3,3 mL, 49,9 mmol) foi dissolvida em etanol (70 mL) e acetilacetona (2) (10,3 mL, 99,8 mmol) foi adicionada em um fluxo constante durante um período de cerca de 10 minutos, sob agitação da mistura de reação. A reação foi refluxada por 3 horas. Após o resfriamento e evaporação do solvente sob vácuo, um sólido amarelo foi obtido e purificado pela adição de éter etílico (cerca de 100 mL). O ligante desejado (3) (7,3 g, 32,4 mmol, 65%) foi obtido como um sólido cristalino branco por filtração de sucção.

PF = 116 a 118 °C

RMN¹H (CDCl₃) 4,97 (2H, s), 3,4-3,3 (4H, m), 1,97 (6H, s), 1,88 (6H, s).

Ligante Salacen (5)

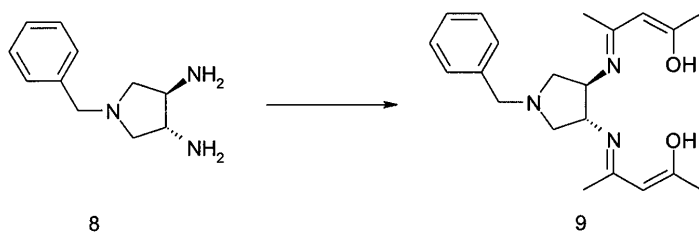


Preparação com base no método relatado por Phan, NTS, et al., Dalton Trans., 2004, 1348. Etileno diamina (1) (2,7 g, 45,0 mmol) foi dissolvida em diclorometano (50 mL) e salicil-aldeído (4) (5,0 g, 41,0 mmol) foi adicionado de forma lenta, com agitação da reação. A mistura resultante, amarela, foi agitada à temperatura ambiente por mais 30 minutos. Acetil acetona (2) (4,5 g, 45,0 mmol) foi então adicionada e a mistura de reação aquecida a refluxo com agitação por uma hora. A reação foi então deixada para voltar à temperatura ambiente e foi agitada durante a noite. A evaporação do solvente forneceu um sólido amarelo que foi retomado no volume mínimo de metanol quente necessário para dissolver todos os sólidos (cerca de 10 mL) e depois resfriado. Um precipitado amarelo cristalino foi formado, que foi filtrado e identificado como salen. O licor mãe foi evaporado sob vácuo para dar o ligante desejado (5) como um pó amarelo / âmbar (2,7 g, 11,0 mmol, 27%).

PF = 122 a 126 °C

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

5 Ligante Diamina Acen (9) Baseado Em Pirrolidina



A diamina 8 foi preparada pelo método descrito na literatura (Hato, Y.; Kano, T.; Maruoka, K., *Tetrahedron Letters*, 2006, 8467) das espécies precursoras diazida por

10 hidrogenação (10atm H₂, 3,5 dias) sobre 10% de paládio sobre carbono em etanol (50mL). O produto resultante 8 (obtido como uma solução em etanol) foi usado diretamente

com 2,4 pentanodiona (0,3 mmol, 1,6 ml) e aquecido em refluxo por 18 horas. O solvente foi evaporado e o resíduo

15 resultante retomado em diclorometano (50mL). A solução orgânica foi lavada com água (3 x 20mL) e salmoura (20mL) e seca com sulfato de sódio. A evaporação do diclorometano

rendeu um sólido bege / amarelo (9) (0,30g, 0,84mmol, 62%).

RMN¹H (CDCl₃) δ_H : 1,79-1,84 (2H, m), 1,91 (6H, s), 2,10

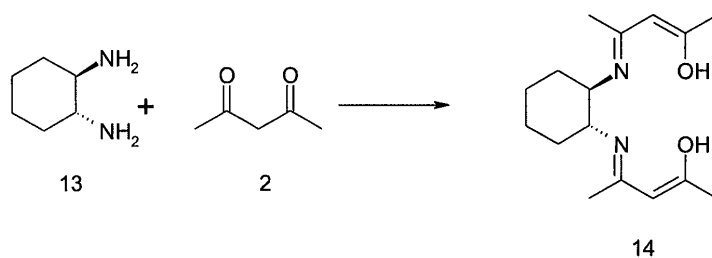
20 (6H, s), 2,74-2,79 (2H, m), 3.56 (2H, s), 3.76 (2H, m),

4,82 (2H, m), 7,15-7,27 (5H, m).

RMN¹³C δ_c: 18,6, 30,2, 53,6, 62,1, 65,8, 68,0, 127,1, 128,5, 129,0, 142,0, 157,3, 204,2.

PF = 154-159°C.

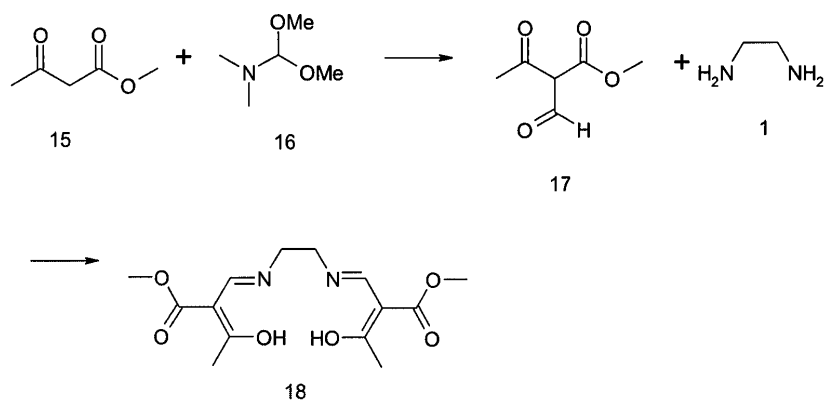
5 Ligante Diamina Acen (14) Baseado em Ciclohexano



O composto 14 foi revelado por Pang, X., et al. *Journal of Organometallic Chemistry* 692 (2007) 5605-5613.

Cloridrato de (R,R)-1,2-diaminociclohexano (13) (3,0 g, 16,0 mmol) e metóxido de sódio (1,7 g, 32,0 mmol) foram adicionados a uma mistura de metanol e etanol 1:1 (50 mL) e aquecidos em refluxo com agitação por 20 minutos. Acetilacetona (2) (3,3 mL, 32,0 mmol) foi então adicionada e a reação refluxada por 18 horas. O solvente foi então evaporado sob vácuo e o resíduo lavado com éter etílico (3 x 50 mL) para dar o ligante como um pó amarelo pálido (3,6 g, 13,0 mmol, 81%).

Ligante Acen de Éster Metílico (18)



O composto 14 foi revelado por Mukaiyama, T. et al, *Chemistry Letters* 1993, 327-330. Acetoacetato de metila (15) (4,6 mL, 43,0 mmol) e dimetilformamida dimetilacetal (5,7 mL, 43,0 mmol) foram agitados à temperatura ambiente por duas horas, tempo durante o qual a reação virou de incolor para cor de laranja. Então, uma solução 2M aquosa de hidróxido de sódio (50 mL) foi adicionada e a reação mantida por mais duas horas, tempo durante o qual a solução se tornou amarela. A reação foi colocada em um funil de separação e água (50 mL) e diclorometano (50 mL) foram adicionados e a fase aquosa neutralizada com ácido clorídrico 1M aquoso. O produto foi extraído com lavagens adicionais de diclorometano (5 x 50mL), seco com sulfato de sódio, filtrado e evaporado sob vácuo. O resultado foi um óleo amarelo (17) (6,0 g) que tornou-se vermelho / laranja e que foi usado diretamente na próxima etapa sem

purificação adicional.

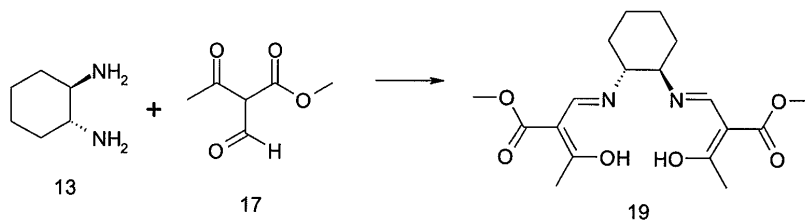
O metil 2-3-formil-oxobutanoato (17) (6,0 g) foi dissolvido em etanol (50 mL) e 1,2-etilenodiamina (1) (1,4 mL, 21,5 mmol) foi adicionada. Um precipitado amarelo foi formado imediatamente e a reação foi deixada agitando durante uma hora em temperatura ambiente. O solvente foi então evaporado sob vácuo e o material resultante lavado com éter etílico (2 x 30 mL) para dar o ligante acen (18) como um pó amarelo (6,1 g, 20,0 mmol, 91%).

10 PF > 160 °C (decomp.)

ν_{max} (ATR) 3400-2600 sl, 3244 a, 2955 a, 1702 s e 1622 s cm^{-1}

RMN^1H (CDCl_3): 11,06 (2H, sl), 7,89 (1 H, s), 7,85 (1H, s), 3,70 (6H, s), 3,5-3,6 (4H, m), 2,46 (6H, s).

15 Ligante de éster metílico acen (18) baseado em ciclohexano



Cloridrato de (R,R)-1,2-diaminociclohexano (13) (3,0 g, 16,0 mmol) e metóxido de sódio (1,7 g, 32,0 mmol) foram adicionados a uma mistura de metanol e etanol 1:1 (50 mL) e aquecida sob refluxo com agitação por 20 minutos. Metil 2-

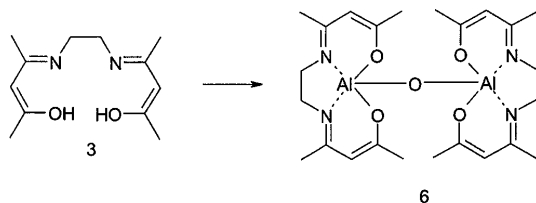
3-formil oxobutanoato (17) (4,6 g, 32,0 mmol) foi dissolvido em etanol (40 mL) e adicionado à solução de refluxo de diamina. A reação foi deixada agitando, sob refluxo, por 20 horas, tempo durante o qual a solução se tornou amarela. O solvente foi então evaporado no vácuo dando um gel laranja que foi lavado com hexano (2 x 30 mL) para dar o ligante como um óleo amarelo (5,1 g, 14,0 mmol, 87%).

$$[\square]_D^{23} -524 \text{ (c = 0,1, MeCN)}$$

10 ν_{max} (ATR) 3400-2400 s1, 2943 m, 2864 m, 1696 m e 1632 s cm^{-1}

RMN ^1H (CDCl_3): 10,93 (2H, s1), 8,31 (2H, s1, s), 3,61 (6H, s), 3,1 -3,3 (2H, m), 2,42 (6H, s), 1,9-1,7 (4H, m), 1,4-1,2 (4H, m).

15 Exemplo 1



O ligante acen (3) (1,0 g, 4,5 mmol) foi dissolvido em tolueno (25 mL) e aquecido a refluxo sob atmosfera de nitrogênio. Trietóxido de alumínio (1,5 g, 8,9 mmol) foi então adicionado e a reação refluxada por 4 horas com agitação. O tolueno foi então removido por evaporação sob

vácuo e o material resultante retomado em diclorometano (50 mL) e lavado com água (3 x 20 mL). A evaporação da camada orgânica resultou num pó amarelo ao qual foi adicionado éter etílico (30 mL). O complexo desejado (6) (1,0 g, 2,0 mmol, 86%) foi obtido como um sólido branco/amarelo pálido cristalino por filtração de sucção.

PF = (decomp) > 270 °C

ν_{max} (ATR) 1605 (m), 1522 (s) e 1419 (m) cm^{-1} .

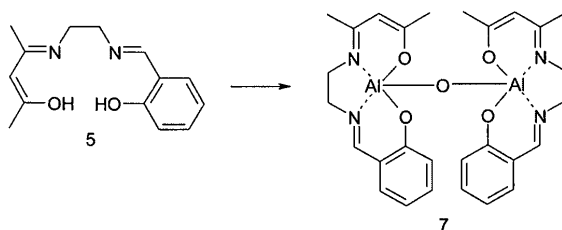
δ_{H} (CDCl_3): 5,11 (4H, s), 3,7-3,4 (8H, m), 2,03 (12H, s), 1,99 (12H, s).

δ_{C} (CDCl_3) 199,4, 177,4, 99,8, 46,2, 25,6, 21,7

m/z (ES) 515,2 (MH^+), 281,1.

Encontrado: 515,2358, $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_5\text{Al}_2$ (MH^+) requer 515,2395.

15 Exemplo 2



Ligante salacen (5) (1,0 g, 4,1 mmol) foi dissolvido em tolueno (40 mL) e aquecido até refluxo. Trietóxido de alumínio (1,3 g, 8,3 mmol) foi adicionado e a reação refluxada por quatro horas sob atmosfera de nitrogênio. A

solução foi deixada agitando e resfriada à temperatura ambiente durante a noite. O solvente foi evaporado sob vácuo e o material resultante retomado em diclorometano (50 mL) e lavado com água (3 x 20 mL). Éter etílico (cerca de 25 mL) foi adicionado ao resíduo resultante após a evaporação do solvente. O frasco foi resfriado em gelo e o precipitado amarelo formado foi coletado por filtração para dar o complexo desejado (7) como um sólido amarelo (0,95 g, 1,7 mmol, 84%).

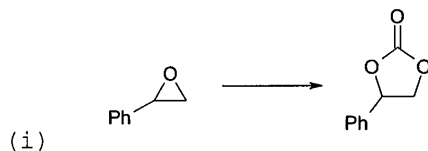
10 PF: (decomp) > 230 ° C.

ν_{max} (ATR) 1637 (m), 1603 (m), 1526 (m), 1478 (m), 1455 (m) e 1408 cm⁻¹ (a).

m/z (ES) 559,2 (MH⁺), 537,2, 581,2.

Encontrado: 559,2083, C₂₈H₃₃N₄O₅Al₂ (MH⁺) requer 15 559,2082.

Exemplo 3



O complexo bimetálico de alumínio (acen) (6) (22 mg, 0,043 mmol) foi pesado em um frasco de amostra de vidro ao qual tetra-n-butil brometo de amônio (TBAB) (13,5 mg, 0,042 mmol) foi adicionado. O referido frasco de amostra foi colocado em um frasco selado contendo um segundo frasco

cheio de pastilhas sólidas de CO₂. A pressão do sistema foi regulada com um balão.

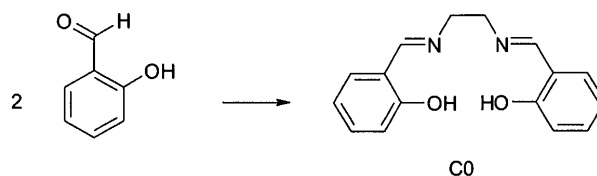
Após a saturação do frasco de reação com gás CO₂, óxido de estireno (0,2 g, 1,7 mmol) foi adicionado por meio de uma seringa na mistura de catalisador TBAB. A reação foi agitada em 30°C por 24 horas. As amostras foram retiradas com uma seringa e analisadas por cromatografia gasosa (ou espectroscopia de RMN¹H) após 3 horas (conversão de 33% de óxido de estireno em carbonato de estireno), 6 horas (conversão de 52% de óxido de estireno em carbonato de estireno) e 24 horas (85 conversão% de óxido de estireno em carbonato de estireno). Após este tempo, a reação foi encerrada e um rendimento isolado de 81% foi obtido.

Carbonato de estireno: PF 54 a 56°C

$\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3)$ 7,4-7,3 (5H, m), 5,67 (1 H, t, J 8,0 Hz), 4,79 (1 H, t, J 8,3 Hz), 4,33 (1 H, t, J 8,0 Hz).

(ii) Usando-se o mesmo procedimento com vários epóxidos, os seguintes resultados foram obtidos com os complexos de alumínio(acen) (6) e de alumínio(salacen) (7) e para a comparação de complexos de alumínio(salen) (C1), que foram sintetizados da seguinte forma:

(a)

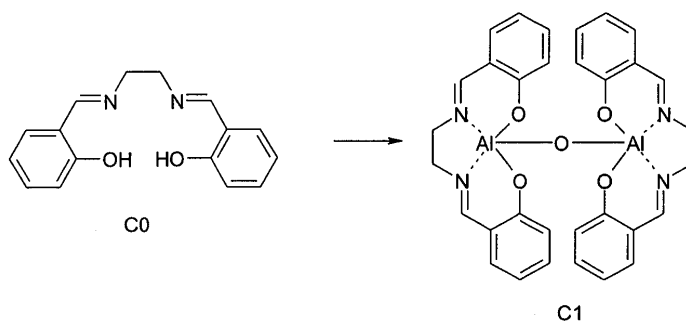


Etilenodiamina (50 mmol, 3,3 mL) foi adicionada por meio de uma seringa a uma solução agitada de salicilaldeído (100 mmol, 10,5 mL) em etanol (100 mL). Um precipitado amarelo foi formado imediatamente. A mistura foi refluxada durante 3 horas e o solvente foi então removido sob vácuo para deixar um sólido cristalino que foi lavado com éter etílico (cerca de 100 mL) para dar o ligante salen (C0) (12,0 g, 90%).

10 PF 126 a 130 °C

RMN¹H (CDCl₃) 3,96 (4H, s, CH₂CH₂), 6,87 (2H, t, J = 8,4 Hz, 2 x H_{Ar}), 6,97 (2H, t, J = 8,7 Hz, 2 x H_{Ar}), 7,2-7,3 (4H, m, 4 x H_{Ar}), 8,38 (2H, s, 2 x CH = N), 13,23 (2H, s, 2 x OH).

15 (b)

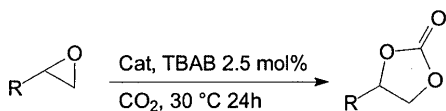


Ligante salen (CO) (1,0 g, 3,9 mmol) e trietóxido de alumínio (1,2 g, 7,4 mmol) foram dissolvidos em tolueno seco (25 mL). A mistura foi refluxada por 4 horas, tempo após o qual o tolueno foi evaporado e o resíduo resultante amarelo retomado em diclorometano e lavado com água (3 x 100 mL) e salmoura saturada (100 mL). Após a evaporação da fase orgânica, um pó amarelo claro foi obtido e foi lavado com éter etílico (cerca de 50 mL) e seco para dar o complexo salen (C1) (1,2 g, 49%).

10 RMN ¹H 3,87 (8H, s, 2 x CH₂CH₂), 6,7-6,9 (8H, m, 8 x H_{Ar}), 7,1 -7,3 (8H, m, 8 x H_{Ar}), 8,29 (4H, s, 4 x CHN).

RMN ¹³C 60,14, 65,09, 117,36, 119,00, 131,81, 132,74, 161,46, 166,85.

m/z (ESI) Encontrado: 603,1775 C₃₂H₂₈N₄O₅Al₂ (MH⁺),
15 Requer 603,1769.



Catalisador	Substrato (R-)	% conversão		
		3h	6h	24h
6	Ph -	33	52	85 (81) ^b
7		60	72	93
C1		8	93	100

6	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	97	97	100 (94) ^b
7		95	99	100
6	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	31	48	92 (89) ^b
7		43	59	99
6	HOCH ₂ -	33	67	98 (90) ^b
7		48	63	100
6	ClCH ₂ -	89	100	100 (91) ^b
7		76	98	100
6 ^a	CH ₃ -	42	52	73 (70) ^b
7 ^a		39	42	70
6 ^c	H-			(58) ^b
7 ^c				(100) ^b

a) Reação realizada a 0 °C.

b) O rendimento isolado entre parênteses.

c) As reações foram realizadas em um reator de aço inoxidável com CO₂ sob pressão (< 3 bar).

5 Tempos de retenção de CG:

Óxido de estireno (7,35 minutos), carbonato de estireno (12,08 minutos)

Óxido de hexeno (3,56 minutos), carbonato de hexeno (9,80 minutos)

10 Óxido de deceno (8,98 minutos), carbonato de deceno (13,40 minutos)

Carbonato de propileno (5,26 minutos)

Carbonato de etileno (5,98 minutos)

Dados de RMN de carbonatos: $\delta_H(\text{CDCl}_3)$:

Carbonato de 1,2-hexeno: $\delta_H(\text{CDCl}_3)$ 4,65 (1H, m) 4,49
 5 (1H, t, J 7,6 Hz), 4,01 (1H, t, J 7,1 Hz), 1,7-1,6 (2H, m),
 1,4-1,3 (4H, m), 0,89 (3H, t, J 6,6 Hz).

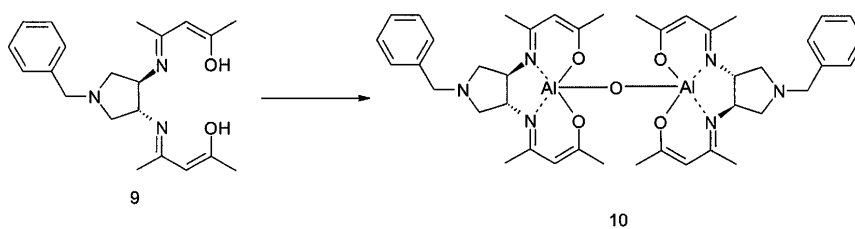
Carbonato de 1,2-deceno: $\delta_H(\text{CDCl}_3)$ 4,7-4,6 (1H, m),
 4,49 (1H, t, J 8,1 Hz), 4,03 (1 H, t, J 7,5 Hz), 1,24 (14H,
 m), 0,85 (3H, t, J 6,6Hz).

10 Carbonato de propileno: $\delta_H(\text{CDCl}_3)$ 4,8-4,7 (1H, m),
 4,55 (1H, t, J 8,4 Hz), 4,02 (1H, dd, J 8,4, 7,3 Hz), 1,46
 (3H, d, J 6,3 Hz).

Carbonato de glicidol: 4,8-4,7 (1H, m), 4,5-4,4 (2H,
 m), 4,00 (1 H, dd, J 3,2, 12,9 Hz),
 15 3.75 (1H, dd, J 3,5, 12,7 Hz).

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

Exemplo 4



O ligante (9) (0,84mmol, 0,30g) foi dissolvido em tolueno seco (60mL) e aquecido até refluxo. Trietóxido de alumínio (1,68mmol, 0,27g) foi adicionado e aquecido por 24 horas. A solução resultante foi lavada com água (3 x 15mL) e salmoura (15mL) e seca com sulfato de sódio. A evaporação rendeu o complexo (10) como um pó amarelo (0,32mmol, 0,24 g, 75%).

RMN¹H (CDCl₃) δ_H: 1,78-1,85 (4H, m), 2,08 (12H, s), 2,11 (12H, s) 1 2,73-2,79 (4H, m), 3,58 (4H, s), 3,78 (2H, m), 4,51 (2H, m), 7,15-7,26 (10H, m).

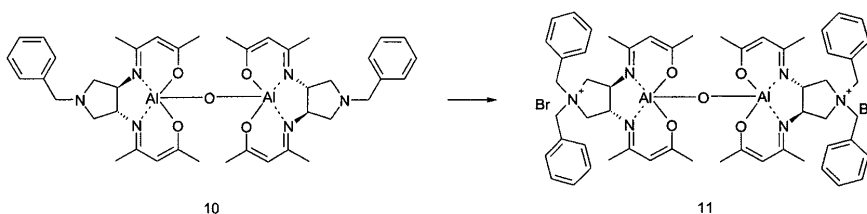
RMN¹³C δ_C: 19,6, 25,7, 62,1, 65,7, 67,6, 109,0, 127,1, 128,5, 129,0, 142,0, 155,8, 164,6.

PF (decomp) > 210°C

m/z (ES) 381,2 (MH⁺), 412,2 (OCH₃H⁺)

HRMS (ESI): MH⁺ (C₂₁H₂₈N₃O₂Al⁺) 381,1997, encontrado 381,2011.

Exemplo 5



O complexo (10) (0,13mmol, 0,1g) foi dissolvido em acetonitrila (5ml) e brometo de benzila foi adicionado (6 eq., 0,8mmol, 0,1 mL). A mistura resultante foi aquecida

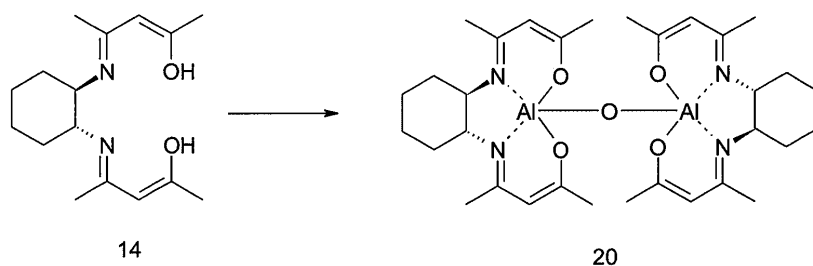
até refluxo e agitada por 24 horas, tempo durante o qual um precipitado laranja escuro foi formado. Após o resfriamento, o solvente foi evaporado e o material resultante retomado em éter (cerca de 20mL) e filtrado, 5 rendendo o complexo (11) como um sólido amarelo / laranja.

Exemplo 6

(i) O complexo (10) foi usado como um catalisador no método do Exemplo 3(i), em que se teve um rendimento de 6% em 24 horas.

10 (ii) O complexo (11) foi usado como um catalisador no método do Exemplo 3(i), exceto pela ausência do co-catalisador TBAB. O rendimento foi de 5% após 24 horas.

Exemplo 7



15 O ligante acen (R,R)-ciclohexanodiamina (14) (3,0 g, 11,0 mmol) foi adicionado a uma solução de tolueno seco/ acetonitrila 5:1 (60 mL). Trietóxido de alumínio (2,1 g, 13,0 mmol) foi então adicionado e a reação refluxada por 20 horas. O solvente foi evaporado sob vácuo e o resíduo

retomado em diclorometano (80 mL). A pasta resultante foi lavada com água (3 x 50 mL) e salmoura saturada (50 mL). A fase orgânica foi então seca com sulfato de sódio, filtrada e evaporada sob vácuo. O resíduo foi lavado com éter etílico (cerca de 30 mL) e seco sob vácuo por uma hora para dar o complexo de alumínio (20) como um pó amarelo claro (0,54 g, 0,86 mmol, 16%).

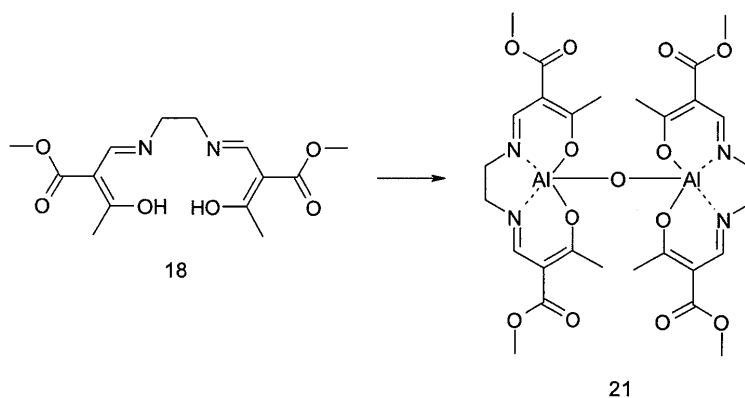
PF > 170 °C (decomp.)

$[\alpha]_D^{23} -688$ (c = 0,1, MeCN)

10 ν_{\max} (ATR) 2931 a, 2859 a, 1606 e 1577 s cm^{-1}

RMN¹H (CDCl₃): 4,89 (2H, s), 3,1-3,2 (2H, m), 1,98 (6H, s), 1,83 (6H, S) 1 2,0-1,7 (4H, m), 1,5-1,2 (4H, m).

Exemplo 8



15 O ligante acen de éster metílico (18) (3,0 g, 10,0 mmol) foi adicionado a tolueno seco e a mistura foi aquecida até refluxo para dissolver o ligante. Trietóxido

de alumínio (1,9g, 12,0 mmol) foi adicionado e a reação refluxada por 20 horas. O solvente foi removido sob vácuo, retomado em diclorometano (50 mL) e lavado com água (3 x 20mL) e salmoura (20 mL). A fase orgânica foi seca com

5 sulfato de sódio e evaporada sob vácuo. O resíduo foi seco sob vácuo para dar o complexo de alumínio (21) como um pó amarelo pálido (3,2 g, 4,6 mmol, 92%).

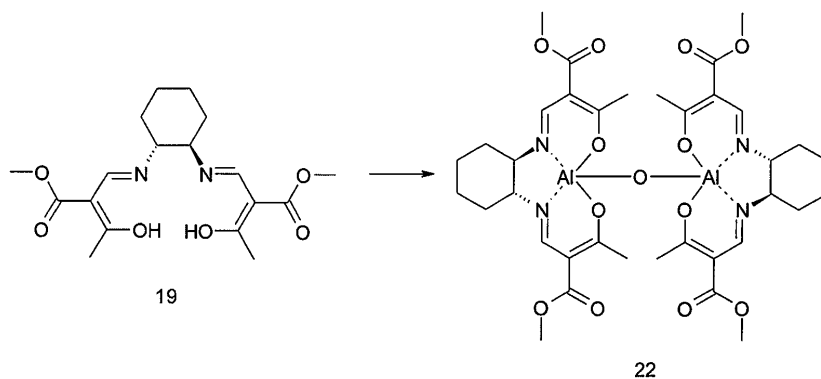
PF 188 a 190°C

ν_{\max} (ATR) 2949 a, 1695 m e 1616 s cm^{-1}

10 RMN^1H (CDCl_3): 8,31 (1H, s), 8,09 (1H, s), 3,73 (4H, s), 3,69 (6H, s), 2,40 (6H, s)

m/z (ESI, MeOH) 705 ($\text{M}^+ \text{Me}$) +, 691 MH^+ .

Exemplo 9



15 O ligante acen de éster metílico (R,R)-ciclohexanodiamina (19) (3,0 g, 8,2 mmol) foi adicionado a tolueno seco e a mistura foi aquecida até refluxo para dissolver o ligante. Trietóxido de alumínio (2,7 g, 16,0

mmol) foi adicionado e a reação refluxada por 22 horas. O solvente foi removido sob vácuo e o resíduo retomado em diclorometano (50 mL) e lavado com água (3 x 20mL) e salmoura (20 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de 5 sódio e evaporada sob vácuo. O resíduo foi seco sob vácuo para dar o complexo de alumínio (22) como um pó amarelo pálido (2,9 g, 3,6 mmol, 89%).

$$[\alpha]_D^{23} -488 \text{ (c = 0,1, MeCN)}$$

RMN¹H (CDCl₃): 8,4-7,8 (4H, m), 3,5-3,4 (16H, m), 2,24
10 (12H, s), 1,9-1,4 (8H, m), 1,2-0,8 (8H, m).

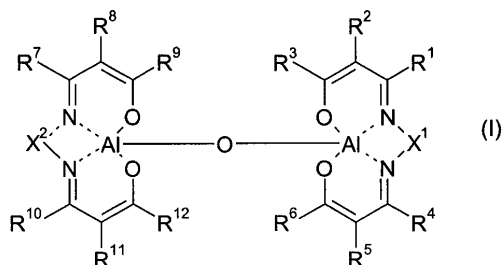
Exemplo 10

Os complexos (20), (21) e (22) foram usados como um catalisador no método do Exemplo 3(i), e forneceram os rendimentos como mostrados na tabela abaixo:

Catalisador	% conversão		
	3h	6h	24h
20	2	6	16
21	7	15	36
22	3	6	15

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador dimérico de alumínio **caracterizado pelo** fato de ser de fórmula I:



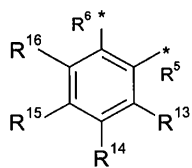
5 em que:

a) cada um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} e R^{12} é, independentemente, selecionado dentre H, halo, alquila C_{1-20} opcionalmente substituído, arila C_{5-20} opcionalmente substituído, heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituído, éter e nitro, em que R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} podem ainda ser independentemente selecionados a partir de ésteres opcionalmente substituídos ou grupos acila opcionalmente substituídos ou os pares de R^2 e R^3 , R^5 e R^6 , R^8 e R^9 e R^{11} e R^{12} podem, independentemente, juntos formar

15 uma cadeia de alquileno C_{2-4} , opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados a partir de alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} , ou

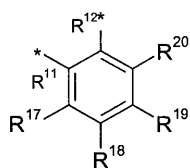
b) R^5 e R^6 , juntamente com os átomos de carbono aos quais estão ligados, formam um anel de benzeno

opcionalmente substituído de fórmula:



, e

R¹¹ e R¹², juntamente com os átomos de carbono aos
 quais estão ligados, formam um anel de benzeno
 5 opcionalmente substituído da fórmula:



em que cada um dos substituintes R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸,
 R⁹, R¹⁰, R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ e R²⁰, é
 independentemente selecionado dentre H, halo, alquila C₁₋₂₀
 10 opcionalmente substituído, arila C₅₋₂₀ opcionalmente
 substituído, heterociclila C₃₋₂₀ opcionalmente substituído,
 éter e nitro;

X¹ e X² são, independentemente,

(i) uma cadeia de alquileno C₂₋₅, que é opcionalmente
 15 substituída por um ou mais grupos selecionados a partir de
 alquila C₁₋₄ e arila C₅₋₇, ou uma cadeia bisóxialquileno C₁₋₃,
 que é opcionalmente substituída por um ou mais grupos
 selecionados a partir de alquila C₁₋₄ e arila C₅₋₇ ou

(ii) representam um grupo divalente selecionado de arileno C₅₋₇, arileno C₉₋₁₀, bi-arila C₅₋₇, bi-arila C₉₋₁₀, alquileno cíclico C₅₋₇ e heterociclileno C₃₋₇, que podem ser opcionalmente substituídos.

5 2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de X¹ e X² serem independentemente selecionados a partir de uma cadeia de alquileno não-substituído C₂₋₅ e uma cadeia de bisóxialquileno não-substituído C₁₋₃.

10 3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que X¹ e X² representarem, independentemente um alquileno C₅₋₇ cíclico.

 4. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, **caracterizado pelo** fato de que X¹ e X² serem os mesmos.

15 5. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado pelo** fato de que R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ e R²⁰, quando presentes, serem independentemente selecionados a partir de H, alquila C₁₋₇, éter e nitro.

 6. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que R¹ = R⁴ = R⁷ = R¹⁰ = H.

 7. Catalisador, de acordo com qualquer uma das

reivindicações de 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que $R^1 = R^4 = R^7 = R^{10} = \text{Me}$.

8. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de que $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = \text{H}$.

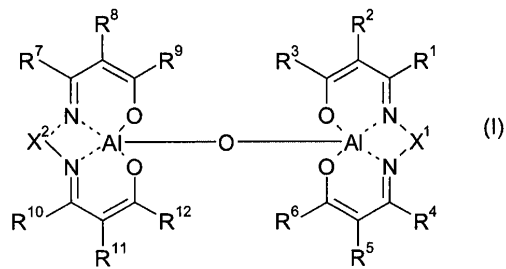
9. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de que $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = \text{Me}$.

10. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de que $R^2 = R^5 = R^8 = R^{11} = \text{H}$.

11. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado pelo** fato de que R^5 e R^6 , R^{11} e R^{12} não formam anéis de benzeno fundidos.

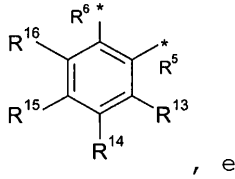
12. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, **caracterizado pelo** fato do catalisador ser imobilizado sobre um suporte sólido, tanto pelo uso de efeitos estéricos ou por ligação eletrostática.

13. Catalisador de alumínio dimérico **caracterizado pelo** fato de ser de fórmula I:

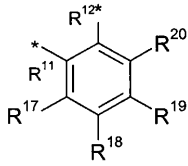


em que:

- a) cada um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} e R^{12} , é independentemente selecionado
 5 dentre H, halo, alquila C_{1-20} opcionalmente substituído, arila C_{5-20} opcionalmente substituído, heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituído, éter e nitro, em que R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} podem ainda ser independentemente selecionados a partir de éster opcionalmente substituído ou de acila
 10 opcionalmente substituído ou os pares de R^2 e R^3 , R^5 e R^6 , R^8 e R^9 e R^{11} e R^{12} podem, independentemente, juntos formar uma cadeia alquilenos C_{2-4} opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados a partir de alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} , ou
- b) R^5 e R^6 , juntamente com os átomos de carbono aos
 15 quais estão ligados, formar um anel de benzeno opcionalmente substituído de fórmula:



R^{11} e R^{12} , juntamente com os átomos de carbono aos quais estão ligados, formam um anel de benzeno opcionalmente substituído de fórmula:



5

em que cada um dos substituintes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} e R^{20} , é independentemente selecionado dentre H, halo, alquila C_{1-20} opcionalmente substituído (incluindo CAr_3 , onde Ar é um grupo arila C_{5-20}), heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituído, éter e nitro;

X^1 e X^2 são, independentemente

(i) uma cadeia de alquileno C_{2-5} , que é opcionalmente substituído por um ou mais grupos selecionados a partir de alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} , ou uma cadeia bisóxialquileno C_{1-3} que é opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados a partir de alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} , ou

(ii) representam um grupo divalente selecionado dentre

arileno C₅₋₇, arileno C₉₋₁₀, bi-arila C₅₋₇, bi-alquileno C₉₋₁₀, arila C₅₋₇ cíclica e heterociclileno C₃₋₇, que pode ser opcionalmente substituído,

em que:

5 (i) (a) pelo menos um dos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ e R²⁰ (quando presente) é selecionado a partir de L-A, onde L é uma ligação simples ou um grupo alquileno C₁₋₁₀ e A é um grupo "ônio" emparelhado com um contra-íon selecionado
10 dentre Cl, Br e I; e / ou

(b) pelo menos um de X¹ e X² é um grupo heterociclino bivalente C₃₋₇, contendo um átomo de anel que é um nitrogênio quaternário que faz parte de um grupo amônio emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl, Br e
15 I; e / ou

(c) pelo menos um de X¹ e X² é uma cadeia de alquileno C₂₋₅ ou uma cadeia de bisóxialquileno C₁₋₃, substituída por um grupo -Q-L-A, onde Q é tanto -C(=O)-O-, -C(=O)-NH, ou uma ligação simples, e / ou

20 (d) pelo menos um dos R², R⁵, R⁸ e R¹¹ é -Q'-LA, onde Q' ou é -C(=O)-O- ou -C(=O)-,

e / ou

(ii) (a) um de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ e R²⁰ (se existir) é

L-A', onde L é como definido acima e A' é um grupo "ônio" ligante vinculado a um suporte sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl, Br e I; ou

(b) um de X¹ e X² é grupo heterociclono bivalente C₃₋₇,
 5 contendo um átomo de anel que é um nitrogênio quaternário que faz parte de um grupo ligante de amônio vinculado a um suporte sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado dentre Cl, Br e I, ou

(c) um de X¹ e X² é uma cadeia alquilênica C₂₋₅ ou uma
 10 cadeia bisóxialquileno C₁₋₃ substituída por um grupo -Q-L-A', ou

(d) um dos R², R⁵, R⁸ e R¹¹ é -Q'-L-A'.

14. Catalisador, de acordo com a reivindicação 13,
caracterizado pelo fato de X¹ e X² serem independentemente
 15 selecionados a partir de uma cadeia de alquileno não-substituído C₂₋₅ e uma cadeia de bisóxialquileno não-substituído C₁₋₃.

15. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 ou 14, **caracterizado pelo** fato de X¹ e X²
 20 serem os mesmos.

16. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 15, **caracterizado pelo** fato de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ e R²⁰ (se existir), dos quais sem compreender -

L-A- ou -L-A'-, serem independentemente selecionados (se for o caso) dentre H, alquila C₁₋₇, éter e nitro.

17. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 16, **caracterizado pelo** fato de que
 5 $R^1 = R^4 = R^7 = R^{10} = H$.

18. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 17, **caracterizado pelo** fato de que
 $R^3 = R^6 = R^9 = R^{12} = H$.

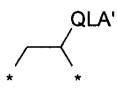
19. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 18, **caracterizado pelo** fato de R⁵ e R⁶, R¹¹ e R¹² não formarem anéis de benzeno fundidos.

20. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 19, **caracterizado pelo** fato de L ser um grupo alquileno C₁₋₃ não-substituído.

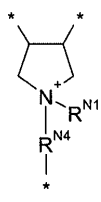
21. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 20, **caracterizado pelo** fato de um dos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ e R²⁰ (se existir) ser selecionado a partir de L-A' e A' ser selecionado a partir de -
 20 NH(CH₃)(CH₂)-, -NH(CH(CH₃)₂)(C(CH₃)₂)-, -N(CH₃)₂(CH₂)-, -N(CH₂CH₃)₂(CH₂CH₂)- e -NPh(CH₂)-.

22. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 20, **caracterizado pelo** fato de X¹ ou X² serem substituídos por -Q-L-A' que possui a seguinte

fórmula:



23. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 20, **caracterizado pelo** fato de X^1 ou X^2 serem um grupo divalente heterociclento C_{3-7} contendo um átomo no anel que é um nitrogênio quaternário que faz parte de um grupo ligante de amônio que é de fórmula:



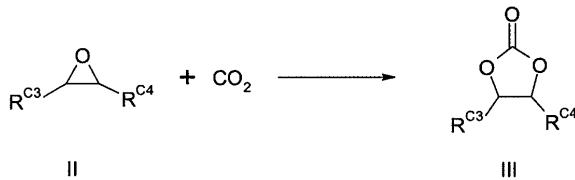
em que R^{N1} é selecionado a partir de H, alquila C_{1-7} e arila C_{5-20} e onde R^{N4} é um grupo alquilenos C_{1-7} .

24. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 22, **caracterizado pelo** fato do contra-íon de grupo amônio ser Br^- .

25. Processo para a produção de carbonatos cíclicos **caracterizado pelo** fato de compreender contatar um epóxido com dióxido de carbono na presença de um catalisador conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, em combinação com um co-catalisador capaz de fornecer íons Y^- , onde Y é selecionado a partir de Cl, Br e I, ou na presença de um catalisador conforme definido em qualquer

uma das reivindicações de 13 a 24.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado pelo** fato da reação catalisada ser:



5 onde $\text{R}^{\text{C}3}$ e $\text{R}^{\text{C}4}$ são independentemente selecionados dentre H, alquila C_{1-10} opcionalmente substituído, heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituído e arila C_{5-20} opcionalmente substituída, ou $\text{R}^{\text{C}3}$ e $\text{R}^{\text{C}4}$ formam um grupo ligante
 10 opcionalmente substituído entre os dois átomos de carbono aos quais estão respectivamente ligados.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado pelo** fato de $\text{R}^{\text{C}4}$ ser H.

28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 26 ou 27, **caracterizado pelo** fato de $\text{R}^{\text{C}3}$ ser
 15 selecionado a partir de alquila C_{1-4} opcionalmente substituída e arila C_{5-7} opcionalmente substituída.

29. Uso de um catalisador, de acordo com em qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, **caracterizado pelo** fato de que é utilizado em combinação com um co-catalisador
 20 capaz de fornecer íons Y^- , onde Y é selecionado a partir Cl, Br e I, ou um catalisador de conforme definido em

qualquer uma das reivindicações de 14 a 24 para a produção de carbonatos cíclicos de epóxidos.