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

(11) PI 0908982-9 B1

(22) Data do Depósito: 06/03/2009

(45) Data de Concessão: 24/10/2017

(54) Título: SÍNTESE DE CARBONETOS CÍCLICOS

(51) Int.Cl.: C07F 5/06; C07D 317/36

(30) Prioridade Unionista: 07/03/2008 GB 0804345.7, 18/11/2008 GB 0821092.4

(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 refere-se a um processo para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e dióxido de carbono usando complexos de alumínio (salen) como catalisadores. A invenção também proporciona novos complexos de alumínio (salen) e a síntese dos mesmos.

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

A síntese de carbonatos cíclicos envolve, em geral, a reação de epóxidos com dióxido de carbono e, consequentemente, poderia ser usada para sequestrar dióxido de carbono, reduzindo assim o nível de gases estufa na atmosfera.

Catalisadores para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e dióxido de carbono são conhecidos na arte (veja 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 esses venham a requerer temperaturas de reação elevadas e/ou altas pressões de dióxido de carbono, a reação sendo frequentemente conduzida em dióxido de carbono supercrítico (veja Lu *et al.*, *App. Cat. A,* 234 (2002), 25-33).

Ratzenhofer *et al.* (*Angew. Chemie Int. Ed. Engl.,* 19 (1980), 317-318) procederam à realização da reação entre 2-metiloxirano e dióxido de carbono em temperatura ambiente e pressão atmosférica usando catalisadores consistindo de uma mistura de um haleto de metal e uma base de Lewis. Contudo, um longo tempo de reação de 7 dias foi requerido. Kisch *et al* (*Chem. Ber.,* 119 (1986), 1090-1094), realizando a mesma reação sob as mesmas condições e também usando catalisadores desse tipo, reportam um tempo de reação de 3,5 a 93 horas usando até 4% em mol de um catalisador de $ZnCl_2$ e até 16% em mol de um catalisador de $(n\text{Butil})_4NI$.

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

Complexos metálicos (salen), incluindo complexos de alumínio (salen), são bem conhecidos na técnica por seu uso

como catalisadores. Lu *et al.*, *App. Cat. A,* 234 (2002), 25-33, descrevem o uso de um catalisador de alumínio (salen) monomérico.

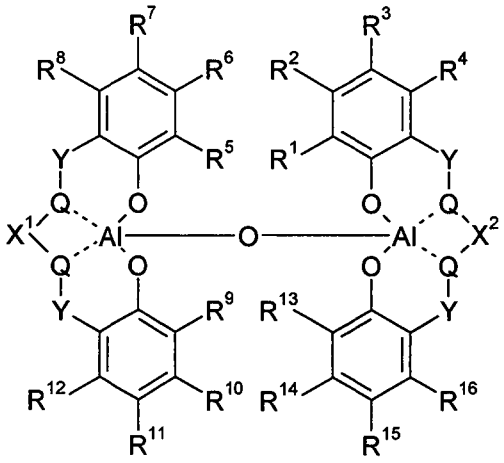
Também conhecido na técnica é o método de síntese de catalisadores de alumínio (salen) mediante tratamento de um ligante salen com Me_3Al, Et_3Al, Me_2AlCl, Me_2AlOTf, Et_2AlBr ou Et_2AlCl em um processo em dois estágios (Atwood e Harvey, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 37-52).

O presente inventor descobriu anteriormente que, na presença de um co-catalisador de haleto de tetralquilamônio, complexos de alumínio (salen) diméricos são catalisadores altamente ativos para a reação de epóxidos com dióxido de carbono a fim de produzir carbonatos cíclicos e permitem que a reação seja realizada em temperatura ambiente e pressão atmosférica, usando tempos de reação pequenos e quantidades comercialmente viáveis de catalisador, conforme descrito em Melendez, J. *et al.*, *Eur J. Inorg Chem*, 2007, 3323-3326 e no documento de patente do Reino Unido No. 0708016.1, depositado em 25 de abril de 2007, agora publicado como WO 2008/132474.

O presente inventor descobriu agora que é possível incorporar o co-catalisador requerido nesse trabalho na molécula de catalisador, de modo a reduzir ou eliminar a quantidade de componentes distintos necessários. Além disso, o presente inventor também descobriu que é possível

imobilizar o catalisador e o co-catalisador combinados sobre um suporte sólido.

Consequentemente, um primeiro aspecto da invenção proporciona um catalisador de alumínio dimérico (salen) de fórmula I:



(I)

em que:

Y-Q é $CR^{C1}=N$ ou $CR^{C1}R^{C2}-NR^{N1}$, onde R^{C1}, R^{C2} e R^{N1} são independentemente selecionados dentre H, halo, alquila C_{1-20} opcionalmente substituída, arila C_{5-20} opcionalmente substituída, éter e nitro;

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}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} e R^{16} é independentemente selecionado de 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 de alquileno C_{2-5},

a qual é opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados dentre alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} ou uma cadeia de bisoxialquileno C_{1-3}, a qual é opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados dentre alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} ou (ii) representam um grupo bivalente selecionado de arileno C_{5-7}, alquileno cíclico C_{5-7} e heterociclileno C_{3-7}, os quais podem ser opcionalmente substituídos;

(i) (a) pelo menos 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} e R^{16} é selecionado de L-A, onde L é uma ligação simples ou um grupo alquileno C_{1-10} e A é um grupo amônio emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; e/ou

(b) pelo menos um de X^1 e X^2 é um grupo heterocicleno bivalente C_{3-7}, contendo um átomo no anel o qual é um átomo de nitrogênio quaternário emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; e/ou

(c) pelo menos um de X^1 e X^2 é uma cadeia de alquileno C_{2-5} ou uma cadeia de bisoxialquileno C_{1-3} substituída por um grupo -Q-L-A, onde Q é -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} e R^{16} é L-A', onde L é conforme definido acima e A' é grupo de ligação amônio ligado a um suporte

sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; ou

(b) um de X^1 e X^2 é um grupo heterocicleno C_{3-7} bivalente contendo um átomo no anel o qual é um nitrogênio quaternário que forma parte de um grupo de ligação amônio ligado a um suporte sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; ou

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

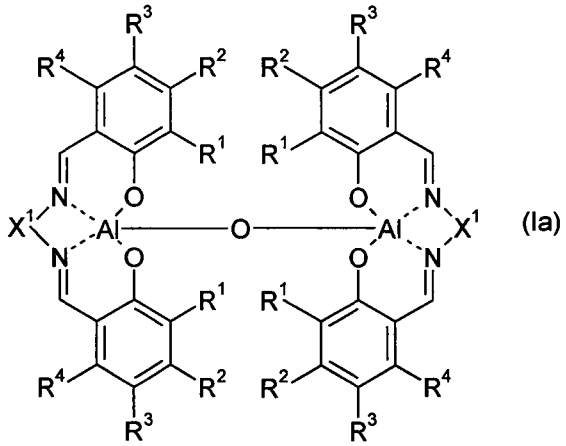
Assim, quando o catalisador é covalentemente ligado a um suporte sólido, apenas um grupo de ligação ao suporte sólido está presente. Contudo, um ou mais átomos de nitrogênio quaternário/grupos amônio podem estar presentes.

Os catalisadores de fórmula I onde: (a) pelo menos 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} e R^{16} é selecionado de L-A; e/ou (b) pelo menos um de X^1 e X^2 é um grupo heterocicleno C_{3-7} bivalente contendo um átomo no anel o qual é um átomo de nitrogênio quaternário emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; e/ou (c) pelo menos um de X^1 e X^2 é uma cadeia de alquileno C_{2-5} ou uma cadeia de bisoxialquileno C_{1-3} substituída por um grupo -Q-L-A, onde Q é -C(=O)- ou uma ligação simples, podem ser imobilizados sobre um suporte sólido mediante o uso de

efeitos estéricos ou ligação eletrostática.

Se o catalisador de fórmula I incluir um ou mais centros quirais, então, ele pode ser uma mistura racêmica (total ou parcialmente) ou outra mistura dos mesmos, por exemplo, uma mistura enriquecida em um enantiômero ou diastereoisômero, um único enantiômero ou diastereoisômero ou uma mistura dos estereoisômeros. Métodos para o preparo (por exemplo, síntese assimétrica) e separação (por exemplo, cristalização fracionada e meios cromatográficos) de tais formas isoméricas são conhecidos na técnica ou são prontamente obtidos mediante adaptação dos métodos ensinados aqui ou dos métodos conhecidos, de uma forma conhecida. De preferência, o catalisador de fórmula I é um enantiômero único, se um centro quiral está presente.

Os catalisadores de alumínio dimérico (salen) do primeiro aspecto podem ser de fórmula Ia:



onde R^1, R^2, R^3, R^4 e X^1 são conforme definido acima; e

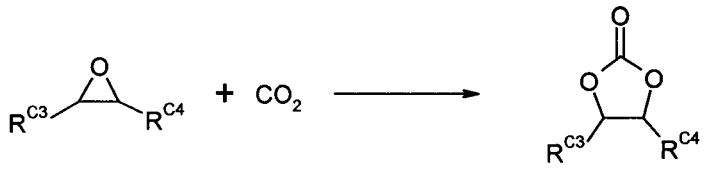
(a) pelo menos um de R^1, R^2, R^3 e R^4 é selecionado de L-A, onde L é uma ligação simples ou um grupo alquileno C_{1-10} e A é um grupo amônio emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; e/ou

(b) X^1 é um grupo C_{3-7} heterocicleno bivalente contendo um átomo no anel o qual é um átomo de nitrogênio quaternário emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; ou

(c) X^1 é uma cadeia de alquileno C_{2-5} ou uma cadeia de bisoxialquileno C_{1-3} substituída por um grupo -Q-L-A, onde Q é -C(=O)- ou uma ligação simples.

Um segundo aspecto da presente invenção proporciona um processo para a produção de carbonatos cíclicos compreendendo contato de um epóxido com dióxido de carbono na presença de um catalisador de alumínio dimérico (salen) de acordo com o primeiro aspecto da invenção.

A reação do segundo aspecto pode ser definida como segue:



II III

em que R^{C3} e R^{C4} são independentemente selecionados dentre 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 eles são, respectivamente, ligados. O grupo de ligação, junto com os átomos de carbono aos quais eles estão ligados, podem formar um grupo cicloalquila C_{5-20} ou heterociclila C_{5-20} opcionalmente substituído. O grupo cicloalquila C_{5-20} ou heterociclila C_{5-20} pode ser substituído apenas em uma única posição no anel, por exemplo, adjacente ao epóxido. Substituintes adequados incluem alquila C_{1-10} opcionalmente substituída, heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituída e arila C_{5-20} opcionalmente substituída.

Um possível substituinte para o grupo alquila C_{1-10} é um grupo arila C_{5-20}.

O segundo aspecto da invenção também proporciona o uso de um catalisador de alumínio dimérico (salen) do primeiro aspecto da invenção para a produção de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos.

Um terceiro aspecto da invenção proporciona um processo para a síntese de um catalisador de alumínio dimérico (salen) de fórmula I.

Breve Descrição da Figura

A Figura 1 mostra um reator de fluxo para uso com os catalisadores da presente invenção.

Descrição Detalhada da Invenção

Definições

Epóxido: O termo "epóxido", conforme usado aqui, pode referir-se a um composto da fórmula:



em que R^{C3} e R^{C4} são independentemente selecionados dentre 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 eles estão respectivamente ligados. O grupo de ligação, junto com os átomos de carbono aos quais eles estão ligados, pode formar um grupo cicloalquila C_{5-20} ou heterociclila C_{5-20} opcionalmente substituído. O grupo cicloalquila C_{5-20} ou heterociclila C_{5-20} pode ser substituído apenas em uma única posição no anel, por exemplo, adjacente ao epóxido. Substituintes adequados incluem alquila C_{1-10} opcionalmente substituída, heterociclila C_{3-20} opcionalmente substituída 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}, halo, hidróxi, éter, ciano, nitro, carbóxi, éster, amido, amino, acilamido, ureido, acilóxi, tiol, tioéter, sulfóxido, sulfonila, tioamido e sulfonamino.

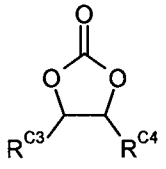
Em algumas modalidades, o grupo alquila C_{1-10} é substituído por um grupo arila C_{5-20}.

De preferência, o epóxido é um epóxido terminal, isto é, R^{C4} = H.

Em algumas modalidades, R^{C3} é selecionado de alquila C_{1-4} opcionalmente substituída e arila C_{5-7} opcionalmente substituída. Em algumas dessas modalidades, R^{C3} é não substituído.

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

Carbonato cíclico: o termo "carbonato cíclico", conforme usado aqui, pode referir-se a um composto da fórmula:



em que R^{C3} e R^{C4} são conforme definido acima.

Suporte sólido: catalisadores da presente invenção podem ser imobilizados sobre um suporte sólido através de:

(a) ligação covalente (onde 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} e R^{16} é selecionado de L-A');

(b) contenção estérica; 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 ligação covalente, o suporte sólido precisa conter ou ser derivatizado para conter funcionalidades reativas as quais podem servir para ligar covalentemente um composto com a superfície do mesmo. Tais materiais são bem conhecidos na técnica e incluem, à guisa de exemplo, suportes de dióxido de silício contendo grupos Si-OH reativos, suportes de poliacrilamida, suportes de poliestireno, suportes de polietileno glicol e semelhantes. Outro exemplo são materiais de sol-gel. Sílica pode ser modificada para incluir um grupo 3-cloropropilóxi através de tratamento com (3-cloropropil)trietóxi-silano. Outro exemplo é argila em camadas pilarizadas de Al, a qual também pode ser modificada para incluir um grupo 3-cloropropilóxi através de tratamento com (3-cloropropil)trietóxi-silano. Tais suportes, de preferência, tomarão a forma de pequenos glóbulos, pinos/coroas, superfícies laminares, *pellets* ou discos. Eles também podem tomar a forma de pós. Suportes sólidos para ligação covalente de interesse particular na presente invenção incluem MCM-41 e MCM-48 silicosos (modificados com grupos 3-aminopropila), ITQ-2 e sílica amorfa, SBA-15 e

sílica mesoporosa hexagonal. Também de interesse particular são sol-géis. Outras formas convencionais podem também ser usadas.

Para contenção estérica, a classe mais adequada de suporte sólido são as zeólitas, as quais podem ser naturais ou modificadas. O tamanho de poro deve ser suficientemente pequeno para conter o catalisador, mas suficientemente grande para permitir a passagem de reagentes e produtos para e do catalisador. Zeólitas adequadas incluem zeólitas X, Y e EMT, bem como aqueles os quais foram parcialmente degradados para proporcionar mesoporos, que permitem transporte mais fácil de reagentes e produtos.

Para a ligação eletrostática do catalisador a um suporte sólido, suportes sólidos típicos podem incluir sílica, argila Indiana, argila com camadas pilarizadas de Al, Al-MCM-41, K10, laponita, bentonita e hidróxido duplo em camadas de zinco-alumínio. Desses, sílica e argila montmorilonita são de interesse particular.

Alquila: O termo "alquila", conforme usado aqui, refere-se a uma porção monovalente obtida pela remoção de um átomo de hidrogênio de um átomo de carbono de um hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono (a menos que de outro modo especificado), o qual pode ser alifático ou alicíclico e o qual pode ser saturado ou insaturado (por exemplo,

parcialmente saturado, totalmente insaturado). Assim, o termo "alquila" inclui as sub-classes alquenila, alquinila, cicloalquila, cicloalquenila, cicloalquinila, etc., conforme discutido abaixo.

Alquileno: O termo "alquileno", conforme usado aqui,refere-se a uma porção bivalente obtida pela remoção de dois átomos de hidrogênio de um ou dois átomos de carbono de um hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono (a menos que de outro modo especificado), o qual pode ser alifático ou alicíclico e o qual pode ser saturado ou insaturado (por exemplo, parcialmente saturado, totalmente insaturado). Assim, o termo "alquileno" inclui as sub-classes alquenileno, alquinileno, cicloalquileno, cicloalquenileno, cicloalquinileno, etc., conforme discutido abaixo.

No contexto de grupos alquila e alquileno, os sufixos (por exemplo, C_{1-4}, C_{1-7}, C_{1-20}, C_{2-7}, C_{3-7}, etc.) denotam o número de átomos de carbono ou a faixa de número de átomos de carbono. Por exemplo, o termo "alquila C_{1-4}", conforme usado aqui, refere-se a um grupo alquila tendo de 1 a 4 átomos de carbono. Exemplos de grupos alquila incluem alquila C_{1-4} ("alquila inferior"), alquila C_{1-7} e alquila C_{1-20}. Note que o primeiro sufixo pode variar de acordo com outras limitações; por exemplo, para grupos alquila insaturados, o primeiro sufixo deve ser pelo menos 2; para grupos alquila cíclicos, o

primeiro sufixo deve ser pelo menos 3; etc. Por exemplo, o termo "alquileno C_{1-7}", conforme usado aqui, refere-se 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 metila (C_1), etila (C_2), propila (C_3), butila (C_4), pentila (C_5), hexila (C_6) e heptila (C_7).

Exemplos de grupos alquila lineares saturados (não substituídos) incluem, mas não estão limitados a metila (C_1), etila (C_2), n-propila (C_3), n-butila (C_4), n-pentila (amila) (C_5), n-hexila (C_6) e n-heptila (C_7).

Exemplos de grupos alquila ramificados saturados (não substituídos) incluem iso-propila (C_3), iso-butila (C_4), sec-butila (C_4), terc-butila (C_4), iso-pentila (C_5) e neo-pentila (C_5).

Exemplos de grupos alquileno saturados (não substituídos) incluem, mas não estão limitados a metileno (C_1), etileno (C_2), propileno (C_3), butileno (C_4), pentileno (C_5), hexileno (C_6) e heptileno (C_7).

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).

Exemplos de grupos alquila 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", conforme usado aqui, refere-se 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 etenila (vinila, $-CH=CH_2$), 1-propenila ($-CH=CH-CH_3$), 2-propenila (alila, $-CH_2-CH=CH_2$), isopropenila (1-metilvinila, $-C(CH_3)=CH_2$), butenila (C_4), pentenila (C_5) e hexenila (C_6).

Alquenileno: O termo "alquenileno", conforme usado aqui, refere-se a um grupo alquileno tendo 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", conforme usado aqui,refere-se a um grupo alquila tendo uma ou mais ligações triplas carbono-carbono. Exemplos de grupos alquinila incluem alquinila C_{2-4}, alquinila C_{2-7}, alquinila C_{2-20}.

Exemplos de grupos alquinila insaturados (não substituído) incluem, mas não estão limitados a etinila (etinila, $-C\equiv CH$) e 2-propinila (propargila, $-CH_2-C\equiv CH$).

Alquinileno: O termo "alquinila", conforme usado

aqui,refere-se a um grupo alquileno tendo uma ou mais ligações triplas carbono-carbono. Exemplos de grupos alquinileno incluem alquinileno C_{2-4}, alquinileno C_{2-7}, alquinileno C_{2-20}.

Cicloalquila: o termo "cicloalquila", conforme usado aqui, refere-se a um grupo alquila, o qual é também um grupo ciclila; isto é, uma porção monovalente obtida pela remoção de um átomo de hidrogênio de um átomo no anel alicíclico de um anel carbocíclico de um composto carbocíclico, anel carbocíclico o qual pode ser saturado ou insaturado (por exemplo, parcialmente insaturado, totalmente insaturado), porção a qual tem de 3-20 átomos de carbono (a menos que de outro modo especificado), incluindo de 3 a 20 átomos no anel. Assim, o termo "cicloalquila" inclui as sub-classes cicloalquenila e cicloalquinila. De preferência, cada anel tem de 3 a 7 átomos no anel. Exemplos de grupos cicloalquila incluem cicloalquila C_{3-20}, cicloalquila C_{3-15}, cicloalquila C_{3-10}, cicloalquila C_{3-7}.

Cicloalquileno: o termo "cicloalquileno", conforme usado aqui, refere-se a um grupo alquileno o qual é também um grupo ciclila; isto é, uma porção bivalente obtida pela remoção de dois átomos de hidrogênio de um ou dois átomos alicíclicos no anel de um anel carbocíclico de um composto carbocíclico, anel carbocíclico o qual pode ser saturado ou insaturado (por

exemplo, parcialmente insaturado, totalmente insaturado), porção a qual tem de 3-20 átomos de carbono (a menos que de outro modo especificado), incluindo de 3 a 20 átomos no anel. Assim, o termo "cicloalquileno" inclui as sub-classes cicloalquenileno e cicloalquinileno. De preferência, cada anel tem de 3 a 7 átomos no anel. Exemplos de grupos cicloalquileno incluem cicloalquileno C_{3-20}, cicloalquileno C_{3-15}, cicloalquileno C_{3-10}, cicloalquileno C_{3-7}.

Alquileno cíclico: O termo "alquileno cíclico", conforme usado aqui, refere-se a uma porção bivalente obtida pela remoção de um átomo de hidrogênio de cada um de dois átomos de anel alicíclico adjacentes de um anel carbocíclico de um composto carbocíclico, anel carbocíclico o qual pode ser saturado ou insaturado (por exemplo, parcialmente saturado, totalmente insaturado), porção a qual tem de 3 a 20 átomos de carbono (a menos que de outro modo especificado), incluindo de 3 a 20 átomos no anel. De preferência, cada anel tem de 5 a 7 átomos no anel. Exemplos de grupos alquileno cíclico incluem alquilenos cíclicos C_{3-20}, alquilenos cíclicos C_{3-15}, alquilenos cíclicos C_{3-10}, alquilenos cíclicos C_{3-7}.

Exemplos de grupos cicloalquila e grupos alquileno cíclico incluem, mas não estão limitados àqueles derivados de:

- compostos de hidrocarboneto monocíclico saturado:

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

- compostos de hidrocarboneto monocíclico insaturado: ciclopropeno (C_3), ciclobuteno (C_4), ciclopenteno (C_5), ciclohexeno (C_6), metilciclopropeno (C_4), dimetilciclopropeno (C_5), metilciclobuteno (C_5), dimetilciclobuteno (C_6), metilciclopenteno (C_6), dimetilciclopenteno (C_7), metilciclohexeno (C_7), dimetilciclohexeno (C_8);

- compostos de hidrocarboneto policíclico saturado: tujano (C_{10}), carano (C_{10}), pinano (C_{10}), bornano (C_{10}), norcarano (C_7), norpinano (C_7), norbornano (C_7), adamantano (C_{10}), decalina (decahidronaftaleno) (C_{10});

- compostos de hidrocarboneto policíclico insaturado: canfeno (C_{10}), limoneno (C_{10}), pineno (C_{10});

- compostos de hidrocarboneto policíclico tendo um anel aromático: indeno (C_9), indano (por exemplo, 2,3-dihidro-1H-indeno) (C_9), tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) (C_{10}), acenafteno (C_{12}), fluoreno (C_{13}), fenaleno (C_{13}), acefenantreno (C_{15}), aceantreno (C_{16}), colantreno (C_{20}).

Heterociclila: O termo "heterociclila", conforme usado

aqui, refere-se a uma porção monovalente obtida pela remoção de um átomo de hidrogênio de um átomo no anel de um composto heterocíclico, porção a qual tem de 3 a 20 átomos no anel (a menos que de outro modo especificado), dos quais de 1 a 10 são heteroátomos no anel. De preferência, cada anel tem de 3 a 7 átomos no anel, dos quais de 1 a 4 são heteroátomos no anel.

Heterociclileno: O termo "heterociclileno", conforme usado aqui, refere-se a uma porção bivalente obtida pela remoção de um átomo de hidrogênio de cada um de dois átomos adjacentes no anel de um composto heterocíclico, porção a qual tem de 3 a 20 átomos no anel (a menos que de outro modo especificado), dos quais de 1 a 10 são heteroátomos no anel. De preferência, cada anel tem de 3 a 7 átomos no anel, dos quais de 1 a 4 são heteroátomos no anel.

O grupo heterociclila ou heterociclileno pode ser ligado via átomos de carbono ou heteroátomos no anel. De preferência, o grupo heterociclileno é ligado via dois átomos de carbono.

Quando de referência a grupos heterociclila ou heterociclileno, os sufixos (por exemplo, C_{3-20}, C_{3-7}, C_{5-6}, etc.) denotam o número de átomos no anel ou faixa de número de átomos no anel, seja átomos de carbono ou heteroátomos. Por exemplo, o termo "C_{5-6} heterociclila", conforme usado

aqui, refere-se a um grupo heterociclila tendo 5 ou 6 átomos no anel. Exemplos de grupos heterociclila incluem C_{3-20} heterociclila, C_{5-20} heterociclila, C_{3-15} heterociclila, C_{5-15} heterociclila, C_{3-12} heterociclila, C_{5-12} heterociclila, C_{3-10} heterociclila, C_{5-10} heterociclila, C_{3-7} heterociclila, C_{5-7} heterociclila e C_{5-6} heterociclila.

Similarmente, o termo "C_{5-6} heterociclileno", conforme usado aqui, refere-se a um grupo heterociclileno tendo 5 ou 6 átomos no anel. Exemplos de grupos heterociclileno incluem heterociclileno C_{3-20}, heterociclileno C_{5-20}, heterociclileno C_{3-15}, heterociclileno C_{5-15}, heterociclileno C_{3-12}, heterociclileno C_{5-12}, heterociclileno C_{3-10}, heterociclileno C_{5-10}, heterociclileno C_{3-7}, heterociclileno C_{5-7} e heterociclileno C_{5-6}.

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

N_1: aziridina (C_3), azetidina (C_4), pirrolidina (tetrahidropirrol) (C_5), pirrolina (por exemplo, 3-pirrolina, 2,5-dihidropirrol) (C_5), 2H-pirrol ou 3H-pirrol (isopirrol, isoazol) (C_5), piperidina (C_6), dihidropiridina (C_6), tetrahidropiridina (C_6), azepina (C_7);

O_1: oxirano (C_3), oxetano (C_4), oxolano (tetrahidrofurano) (C_5), oxol (dihidrofurano) (C_5), oxano

(tetrahidropirano) (C_6), dihidropirano (C_6), pirano (C_6), oxepina (C_7);

S_1: tiirano (C_3), tietano (C_4), tiolano (tetrahidrotiofeno) (C_5), tiano (tetrahidrotiopirano) (C_6), tiepano (C_7);

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

O_3: trioxano (C_6);

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

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

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

N_2O_1: oxadiazina (C_6);

O_1S_1: oxatiol (C_5) e oxatiano (tioxano) (C_6); e

$N_1O_1S_1$: oxatiazina (C_6).

Exemplos de grupos heterociclila e heterociclileno monocíclicos (não-aromáticos) substituídos incluem aqueles derivados de sacarídeos, na forma cíclica, por exemplo, furanoses (C_5), tais como arabinofuranose, lixofuranose, ribofuranose e xilofuranose e piranoses (C_6), tais como alopiranose, altropiranose, glucopiranose, manopiranose, gulopiranose, idopiranose, galactopiranose e talopiranose.

Arila C_{5-20}: O termo "arila C_{5-20} ", conforme usado aqui, refere-se a uma porção monovalente obtida pela remoção de um átomo de hidrogênio de um átomo do anel aromático de um composto aromático C_{5-20}, o referido composto tendo um anel ou dois ou mais anéis (por exemplo, fundidos) e tendo de 5 a 20 átomos no anel e em que pelo menos um do(s) referido(s) anel(éis) é um anel aromático. De preferência, cada anel tem de 5 a 7 átomos de carbono.

Os átomos no anel podem ser todos átomos de carbono, conforme em "grupos carboarila", caso no qual o grupo pode, convenientemente, ser referido como um grupo "carboarila C_{5-20}".

Arileno C_{5-20}: O termo "arileno C_{5-20}", conforme usado aqui, refere-se a uma porção bivalente obtida pela remoção de um átomo de hidrogênio de cada um de dois átomos adjacentes no anel de um composto aromático C_{5-20}, o referido composto tendo um anel ou dois ou mais anéis (por exemplo, fundidos) e tendo de 5 a 20 átomos no anel e em que pelo menos um do(s) referido(s) anel(éis) é um anel aromático. De preferência, cada anel tem de 5 a 7 átomos de carbono.

Os átomos no anel podem ser todos átomos de carbono, conforme em "grupos carboarileno", caso no qual o grupo pode, convenientemente, ser referido como um grupo "C_{5-20} carboarileno".

Exemplos de grupos arila C_{5-20} e arileno C_{5-20} os quais não têm heteroátomos no anel (isto é, grupos carboarila C_{5-20} e carboarileno C_{5-20}) incluem, mas não estão limitados a aqueles derivados de benzeno (isto é, fenila) (C_6), naftaleno (C_{10}), antraceno (C_{14}), fenantreno (C_{14}) e pireno (C_{16}).

Alternativamente, os átomos no anel podem incluir um ou mais heteroátomos incluindo, mas não limitado a oxigênio, nitrogênio e enxofre, conforme em "grupos heteroarila" ou "grupos heteroarileno". Nesse caso, o grupo pode ser convenientemente referido como um grupo "heteroarila C_{5-20}" ou "heteroarileno C_{5-20}", em que "C_{5-20}" denota átomos no anel, sejam átomos de carbono ou heteroátomos. De preferência, cada anel tem de 5 a 7 átomos no anel, dos quais 0 a 4 são heteroátomos no anel.

O grupo heteroarila ou heteroarileno pode ser ligado via átomos de carbono ou heteroátomos no anel. De preferência, o grupo heteroarileno é ligado via dois átomos de carbono.

Exemplos de grupos heteroarila C_{5-20} e heteroarileno C_{5-20} incluem, mas não estão limitados a grupos heteroarila C_5 e heteroarileno C_5 derivados de furano (oxol), tiofeno (tiol), pirrol (azol), imidazol (1,3-diazol), pirazol (1,2-diazol), triazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, oxadiazol, tetrazol e oxatriazol; e grupos heteroarila C_6 derivados de isoxazina, piridina (azina), piridazina (1,2-diazina),

pirimidina (1,3-diazina; por exemplo, citosina uracila), pirazina (1,4-diazina) e triazina.

Exemplos de grupos heteroarila C_{5-20} e heteroar os quais compreendem anéis fundidos incluem, mas limitados a grupos heteroarila C_9 e heteroarileno C_9 de benzofurano, isobenzofurano, benzotiofeno isoindol; grupos heteroarila C_{10} e heteroarileno C_{10} de quinolina, isoquinolina, benzodiazina, pirid grupos heteroarila C_{14} e heteroarileno C_{14} der acridina e xanteno.

Bisóxi-alquileno C_{1-3}: $-O-(CH_2)_m-O-$, onde m é

Os grupos alquila, alquileno, alquileno cíclic alquileno, heterociclila, heterociclileno, arila acima, seja isoladamente ou como parte de outro su podem ser opcionalmente substituídos por um ou m selecionados dentre si mesmos e os substituintes listados abaixo.

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

Hidróxi: -OH.

Éter: -OR, em que R é um substituinte éter, po um grupo alquila C_{1-7} (também referido como um gr C_{1-7}), um grupo heterociclila C_{3-20} (também referic grupo heterociclilóxi C_{3-20}) ou um grupo arila C_5 referido como um grupo arilóxi C_{5-20}), de preferênci

alquila C_{1-7}.

Nitro: $-NO_2$,

Ciano (nitrila, carbonitrila): -CN.

(Ceto) acila: -C(=O)R, em que R é um substituinte acila, por exemplo, H, um grupo alquila C_{1-7} (também referido como alquilacila C_{1-7} ou alcanoíla C_{1-7}), um grupo heterociclila C_{3-20} (também referido como heterociclilacila C_{3-20}) ou um grupo arila C_{5-20} (também referido como arilacila C_{5-20}), de preferência um grupo alquila C_{1-7}. Exemplos de grupos acila incluem, mas não estão limitados a $-C(=O)CH_3$ (acetila), $-C(=O)CH_2CH_3$ (propionila), $-C(=O)C(CH_3)_3$ (pivaloíla) e -C(=O)Ph (benzoíla, fenona).

Carbóxi (ácido carboxílico): -COOH.

Éster (carboxilato, éster de ácido carboxílico, oxicarbonila): -C(=O)OR, em que R é um substituinte éster, 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 éster incluem, mas não estão limitados a $-C(=O)OCH_3$, $-C(=O)OCH_2CH_3$, $-C(=O)OC(CH_3)_3$ e -C(=O)OPh.

Amido (carbamoíla, carbamila, aminocarbonila, carboxamida): $-C(=O)NR^1R^2$, em que R^1 e R^2 são, independentemente, substituintes amino, conforme definido para grupos amino. Exemplos de grupos amido incluem, 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 amido nos quais R^1 e R^2, junto com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, formam uma estrutura heterocíclica como em, por exemplo, piperidinocarbonila, morfolinocarbonila, tiomorfolinocarbonila e piperazinilcarbonila.

Amino: $-NR^1R^2$, em que R^1 e R^2 são, independentemente, substituintes amino, por exemplo, hidrogênio, um grupo alquila C_{1-7} (também referido como alquilamino C_{1-7} ou di-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, tomados junto com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, formam um anel heterocíclico tendo de 4 a 8 átomos no anel. Exemplos de grupos 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 cíclicos incluem, mas não estão limitados a aziridinila, azetidinila, pirrolidinila, piperidino, piperazinila, perhidrodiazepinila, morfolino e tiomorfolino. Em particular, os grupos amino cíclicos podem ser substituídos no próprio anel por qualquer um dos substituintes definidos aqui, por exemplo, carbóxi, carboxilato e amido.

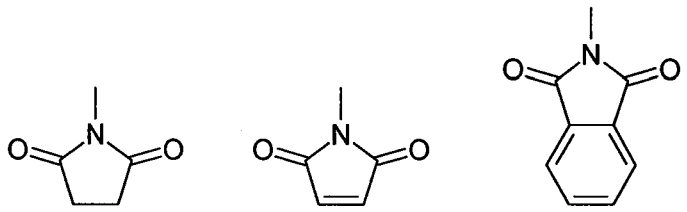
Amônio: $-NR^{N1}R^{N2}R^{N3}$, em que R^{N1}, R^{N2} e R^{N3} são,

independentemente, substituintes amônio, por exemplo, um grupo alquila C_{1-7}, um grupo heterociclila C_{3-20} ou um grupo arila C_{5-20} e onde um ou dois de R^{N1}, R^{N2} e R^{N3} podem também ser H. Um de R^{N1}, R^{N2} e R^{N3} pode ser um grupo alcóxi C_{1-3} ($-(CH_2)_{1-3}-OH$). Dois ou três dentre os substituintes amônio independentes podem juntos formar estruturas cíclicas ou de cadeia. Exemplos de grupos 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 de ligação amônio: $-NR^{N1}R^{N2}R^{N4}-$, em que R^{N1} e R^{N2} são, independentemente, substituintes amônio, por exemplo, um grupo alquila C_{1-7}, um grupo heterociclila C_{3-20} ou um grupo arila C_{5-20} e onde um ou ambos de R^{N1} e R^{N2} também podem ser H. Os dois substituintes amônio podem juntos formar uma estrutura cíclica. R^{N4} é um substituinte amônio bivalente, por exemplo, um grupo alquileno C_{1-7}, um grupo heterociclileno C_{3-20} ou um grupo arileno C_{5-20} ou um grupo alquiloxileno C_{1-3} bivalente ($-(CH_2)_{1-3}-O-$). Exemplos de grupos de ligação amônio incluem, mas não estão limitados a $-NH(CH_3)(CH_2)-$, $-NH(CH(CH_3)_2)(C(CH_3)_2)-$, $-N(CH_3)_2(CH_2)-$, $-N(CH_2CH_3)_2(CH_2CH_2)-$ e $-NHPh(CH_2)-$.

Acilamido (acilamino): $-NR^1C(=O)R^2$, em que R^1 é um substituinte amida, por exemplo, hidrogênio, um grupo alquila 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}, 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, em succinimidila, maleimidila e ftalimidila:



succinimidila maleimidila ftalimidila

Ureido: $-N(R^1)CONR^2R^3$ em que R^2 e R^3 são, independentemente, substituintes amino, conforme definido para 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.

Aciloxi (éster reverso): $-OC(=O)R$, em que R é um substituinte aciloxi, 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 aciloxi incluem, mas não estão limitados a $-OC(=O)CH_3$ (acetóxi), $-OC(=O)CH_2CH_3$, $-OC(=O)C(CH_3)_3$, $-OC(=O)Ph$, $-OC(=O)C_6H_4F$ e $-OC(=O)CH_2Ph$.

Tiol : $-SH$.

Tioéter (sulfeto): $-SR$, em que R é um substituinte tioéter, por exemplo, um grupo alquila C_{1-7} (também referido como um grupo alquiltio 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 alquiltio C_{1-7} incluem, mas não estão limitados a $-SCH_3$ e $-SCH_2CH_3$,

Sulfóxido (sulfinila): $-S(=O)R$, em que R é um substituinte sulfóxido, 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 sulfóxido incluem, mas não estão limitados a $-S(=O)CH_3$ e $-S(=O)CH_2CH_3$.

Sulfonila (sulfona): $-S(=O)_2R$, em que R é um substituinte sulfona, 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 sulfona incluem, mas não estão limitados a $-S(=O)_2CH_3$ (metanosulfonila, mesila), $-S(=O)_2CF_3$, $-S(=O)_2CH_2CH_3$ e 4-metilfenilsulfonila (tosila).

Tioamido (tiocarbamila): $-C(=S)NR^1R^2$, em que R^1 e R^2 são, independentemente, substituintes amino, conforme definido para 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: $-NR^1S(=O)_2R$, em que R^1 é um substituinte amino, conforme definido para grupos amino e R é um substituinte sulfonamino, 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 sulfonamino incluem, mas não estão limitados a $-NHS(=O)_2CH_3$, $-NHS(=O)_2Ph$ e $-N(CH_3)S(=O)_2C_6H_5$.

Conforme mencionado acima, os grupos que formam os grupos substituintes listados acima, por exemplo, alquila C_{1-7}, heterociclila C_{3-20} e arila C_{5-20} podem ser substituídos. Assim, as definições acima abrangem grupos substituintes os quais são substituídos.

C_{1-3} alquileno: $-(CH_2)_m-$, onde m é 1 a 3.

Formas Quimicamente Protegidas

Pode ser conveniente ou desejável 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 refere-se a um composto no qual um ou mais grupos funcionais

reativos são protegidos de reações químicas indesejáveis sob condições especificadas (por exemplo, pH, temperatura, radiação, solvente e semelhantes). Na prática, métodos químicos bem conhecidos são empregados para reversivelmente tornar um grupo funcional não reativo o qual, de outro modo, seria reativo sob as condições especificadas. Em uma forma quimicamente protegida, um ou mais grupos funcionais reativos estão na forma de um grupo protegido ou de proteção (também conhecido como um grupo mascarado ou de mascaramento ou um grupo bloqueado ou de bloqueio). Mediante proteção de um grupo funcional reativo, reações envolvendo outros grupos funcionais reativos não protegidos podem ser realizadas sem afetar o grupo protegido; o grupo de proteção pode ser removido, usualmente em uma etapa subsequente, sem afetar substancialmente o restante da molécula. Veja, por exemplo, *Protective Groups in Organic Synthesis* (T. Green e P. Wuts; 3ª Edição; John Wiley and Sons, 1999).

A menos que de outro modo especificado, uma referência a um composto particular também inclui formas quimicamente protegidas do mesmo.

Uma ampla variedade de tais métodos de "proteção", "bloqueio" ou "mascaramento" são amplamente usados e bem conhecidos em síntese orgânica. Por exemplo, um composto que tenha dois grupos funcionais reativos não equivalentes, os

quais seriam ambos reativos sob condições especificadas, podem ser derivatizados para tornar um dos grupos funcionais "protegido" e, portanto, não reativo, sob as condições especificadas; assim protegido, o composto pode ser usado como um reagente o qual tem efetivamente apenas um grupo funcional reativo. Após a reação desejada (envolvendo o outro grupo funcional) estar completa, o grupo protegido pode ser "desprotegido" para retornar à sua funcionalidade original.

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 (difenilmetílico) ou tritílico (trifenilmetílico); um éter trimetil-silílico ou t-butildimetil-silílico; ou um éster acetílico (-OC(=O)CH_3, -OAc).

Por exemplo, um grupo aldeído ou cetona pode ser protegido como um acetal (R-$CH(OR)_2$) ou cetal ($R_2C(OR)_2$), respectivamente, no qual o grupo carbonila (>C=O) é convertido em um diéter (>$C(OR)_2$) mediante reação, por exemplo, com um álcool primário. O grupo aldeído ou cetona é prontamente regenerado através de hidrólise usando 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: uma metil amida (-NHCO-CH_3); uma benzilóxi

amida ($-NHCO-OCH_2C_6H_5$, -NH-Cbz); como uma t-butóxi amida ($-NHCO-OC(CH_3)_3$, -NH-Boc); uma 2-bifenil-2-propóxi amida ($-NHCO-OC(CH_3)_2C_6H_4C_6H_5$, -NH-Bpoc), como uma 9-fluorenilmetóxi amida (-NH-Fmoc), como uma 6-nitroveratriloxi amida (-NH-Nvoc), como uma 2-trimetil-sililetilóxi amida (-NH-Teoc), como uma 2,2,2-tricloroetilóxi amida (-NH-Troc), como uma alilóxi amida (-NH-Alloc), como uma 2(-fenil-sulfonil)etilóxi amida (-NH-Psec); ou, em casos adequados (por exemplo, aminas cíclicas), como um radical nitróxido (>N-O•).

Por exemplo, um grupo de ácido carboxílico pode ser protegido como um éster, por exemplo, como: um éster alquílico C_{1-7} (por exemplo, um éster metílico; um éster t-butílico); um éster haloalquílico C_{1-7} (por exemplo, um éster trihaloalquílico C_{1-7}); um éster tri-alquilsilil-C_{1-7}-alquílico C_{1-7}; ou um éster aril-C_{5-20}-alquílico C_{1-7} (por exemplo, um éster benzílico; um éster nitrobenzílico); ou como uma amida, por exemplo, como uma metilamida.

Por exemplo, um grupo tiol pode ser protegido como um tioéter (-SR), por exemplo, como: um benzil tioéter; um acetamidometil éter ($-S-CH_2NHC(=O)CH_3$).

Em aplicação particular na presente invenção está a proteção de grupos hidróxi e amino.

Reações catalisadas

Em um aspecto da presente invenção, é proporcionado um

processo para a produção de carbonatos cíclicos compreendendo o contato de um epóxido com dióxido de carbono na presença de um catalisador de alumínio dimérico (salen) de fórmula I.

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

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

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

Catalisadores

As modalidades e preferências expressas abaixo podem ser combinadas umas com as outras, onde apropriado.

Em alguns aspectos da invenção, L é selecionado de uma

ligação simples e alquileno C_{1-7}.

Em alguns aspectos da invenção, o catalisador de alumínio (salen) de fórmula I é simétrico, de modo que $X^1=X^2$, $R^1=R^{13}$, $R^2=R^{14}$, $R^3=R^{15}$, $R^4=R^{16}$, $R^5=R^9$, $R^6=R^{10}$, $R^7=R^{11}$ e $R^8=R^{12}$. Mais preferivelmente R^1, R^5, R^9 e R^{13} são idênticos, R^2, R^6, R^{10} e R^{14} são idênticos, R^3, R^7, R^{11} e R^{15} são idênticos e R^4, R^8, R^{12} e R^{16} são idênticos. Tais catalisadores são de fórmula Ia, o que pode ser preferido.

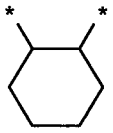
Se o catalisador é ligado a um suporte sólido, então, ele não será totalmente simétrico.

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

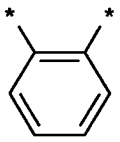
Em algumas modalidades, X^1 e X^2 são independentemente selecionados dentre uma cadeia de alquileno C_{2-5} a qual é, de preferência, não substituída e uma cadeia de bisoxialquileno C_{1-3} a qual é, de preferência, não substituída. Esses grupos podem ser representados como $-(CH_2)_n-$ ou $-O-(CH_2)_p-O-$, 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, de preferência, 1 ou 2, n é mais preferivelmente 2. Nessas modalidades, X^1 e X^2 são, de preferência, selecionados dentre $-(CH_2)_n-$ (por exemplo, $-C_2H_4-$).

Em outras modalidades, X^1 e X^2 representam, independentemente, um grupo bivalente selecionado de arileno C_{5-7}, alquileno cíclico C_{5-7} e heterociclileno C_{3-7}, o qual pode

ser opcionalmente substituído. De preferência X^1 e X^2 representam, independentemente, alquileno cíclico C_{5-7} e, mais preferivelmente, alquileno cíclico C_6. Esse grupo é, de preferência, saturado e, portanto, é o grupo:



Em outras modalidades preferidas, X^1 e X^2 representam, independentemente, arileno C_{5-7} o qual é, mais preferivelmente, arileno C_6 e, em particular, benzileno:



Quando X^1 e X^2 representam independentemente um grupo bivalente selecionado de arileno C_{5-7}, alquileno cíclico C_{5-7} e heterociclileno C_{3-7}, ele pode ser, de preferência, não substituído. Se ele é substituído, então, os substituintes podem ser selecionados dentre nitro, halo, alquila C_{1-4}, incluindo alquila C_{1-4} substituída, (por exemplo, metila, benzila), alcóxi C_{1-4} (por exemplo, metóxi) e hidróxi.

De preferência Y-Q é $CR^{C1}=N$, em que R^{C1} é conforme definido acima. R^{C1} é, de preferência, selecionado de H e alquila C_{1-4}. Mais preferivelmente Y-Q é CH=N.

Se Y-Q é $CR^{C1}R^{C2}-NR^{N1}$, então, em algumas modalidades, R^{C1}, R^{C2} e R^{N1} são H.

De preferência, $R^4 = R^8 = R^{12} = R^{16} = H$.

Em algumas modalidades, $R^1 = R^5 = R^9 = R^{13} = H$.

Em algumas modalidades, ele é um ou mais dentre R^3, R^7, R^{11} e R^{15}, isto é, -L-A ou L-A'. Em algumas dessas modalidades, se um desses grupos é -L-A', os outros grupos são -L-A. Alternativamente, os outros grupos podem ser -L-A^M, onde A^M é um grupo amina terciária, isto é, um grupo amino onde os substituintes amino não são ambos hidrogênio, por exemplo, alquila C_{1-7} (etila). O L em todos esses grupos pode ser o mesmo.

De preferência, aqueles de R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15} e R^{16} os quais não compreendem -L-A ou -L-A' são independentemente selecionados dentre H, alquila C_{1-7}, éter e nitro.

Se um grupo selecionado de R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15} e R^{16} é éter, então, o grupo 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 de R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14} e R^{15} é alquila C_{1-7}, ele é, de preferência, butila, mais preferivelmente terc-butila.

L é, de preferência, não substituído.

L pode ser, de preferência, um grupo alquileno C_{1-3}, por exemplo, metileno, etileno, propileno e, em algumas

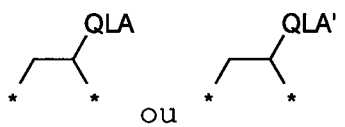
modalidades, é metileno.

A pode ser, de preferência, selecionado de grupos amônio onde R^{N1}, R^{N2} e R^{N3} são independentemente selecionados dentre grupos alquila C_{1-7} e grupos arila C_{5-20} e onde um ou dois de R^{N1}, R^{N2} e R^{N3} podem também ser H. Grupos amônio de interesse particular 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 $-NH_2Ph$.

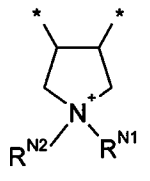
A' pode ser, de preferência, selecionado de grupos de ligação amônio onde R^{N1} e R^{N2} são independentemente selecionados dentre grupos alquila C_{1-7} e grupos arila C_{5-20}, onde um ou ambos de R^{N1} e R^{N2} podem também ser H e onde R^{N4} é um grupo alquileno C_{1-7}. Grupos de ligação amônio de interesse particular na presente invenção incluem, mas não estão limitados a $-NH(CH_3)(CH_2)-$, $-NH(CH(CH_3)_2)(C(CH_3)_2)-$, $-N(CH_3)_2(CH_2)-$, $-N(CH_2CH_3)_2(CH_2CH_2)-$ e $-NHPh(CH_2)-$.

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

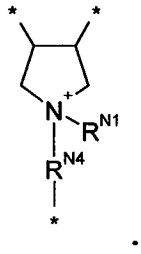
Quando X^1 e/ou X^2 é substituído por -Q-L-A ou -Q-L-A' ele é, de preferência, um grupo alquileno C_2 ou C_3, mais preferivelmente um grupo alquileno C_2 e pode ser da fórmula:



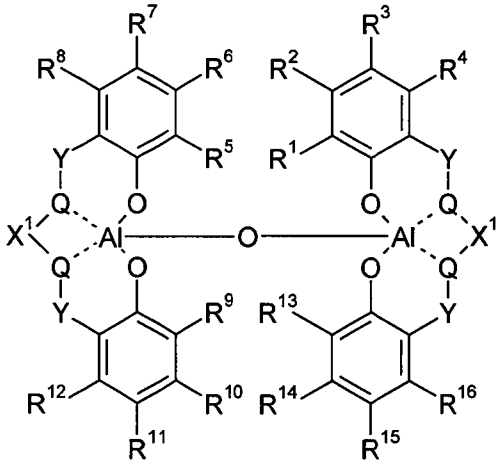
Se X^1 ou X^2 é um grupo heterocicleno C_{3-7} bivalente contendo um átomo no anel o qual é um átomo de nitrogênio quaternário, então ele é, de preferência, da fórmula:



Se X^1 ou X^2 é um grupo heterocicleno C_{3-7} bivalente contendo um átomo no anel o qual é um nitrogênio quaternário formando parte de um grupo de ligação amônio, então ele é, de preferência, da fórmula:



Em alguns aspectos da presente invenção, o catalisador é de fórmula Ib:



(Ib)

em que:

Y-Q é $CR^{C1}=N$ ou $CR^{C1}R^{C2}-NR^{N1}$, onde R^{C1}, R^{C2} e R^{N1} são independentemente selecionados dentre H, halo, alquila C_{1-20} opcionalmente substituída, arila C_{5-20} opcionalmente substituída, éter e nitro;

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}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} e R^{16}, é independentemente selecionado de 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 é da fórmula $-(CH_2)_n-$ ou $-O-(CH_2)_p-O-$, onde n é 2, 3, 4 ou 5 e p é 1, 2 ou 3 ou representa um grupo bivalente selecionado de arileno C_{5-7}, alquileno cíclico C_{5-7} e heterociclileno C_{3-7}, o qual pode ser opcionalmente substituído;

pelo menos 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} e R^{16} é selecionado de L-A, onde L é uma ligação simples ou um grupo alquileno C_{1-7} e A é um grupo amônio emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; e/ou

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} e R^{16} é L-A', onde L é conforme definido acima e A' é grupo de ligação amônio ligado a um suporte sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I.

As preferências expressas acima também se aplicam aos

catalisadores de fórmula Ib, onde apropriado.

A reação pode ser realizada sob condições isentas de solvente, dependendo dos epóxidos usados. Em alguns casos, os epóxidos ou os carbonatos cíclicos podem atuar como um solvente para o catalisador. Em particular, os inventores descobriram que o carbonato de propileno atua como um solvente de reação adequado.

Algumas reações podem requerer a adição de um co-catalisador, Y^- e, em particular MY, onde M é um cátion adequado, tal como haletos de ônio os quais incluem, mas não estão limitados a R_4NY, R_3SY, R_4PY e R_4SbY, onde cada R é independentemente selecionado de grupos alquila C_{1-10} opcionalmente substituídos, heterociclila C_{3-20} e arila C_{5-20} e um R pode ser um grupo acila e haletos simples, por exemplo, NaCl, KI.

É preferível que o co-catalisador para essa reação seja da forma R_4NY, onde cada R é independentemente alquila C_{1-10} e Y é selecionado de I, Br e Cl. R é, de preferência, selecionado de alquila C_{3-5} e, mais preferivelmente, é butila. Y é, de preferência, Br. Portanto, um co-catalisador particularmente preferido é Bu_4NBr (TBAB). A quantidade de co-catalisador é, de preferência, menor que 2,5%, mais preferivelmente menor que 1,0% em mol e, mais preferivelmente, menor que 0,5% em mol. Em algumas

modalidades, nenhum co-catalisador distinto está presente.

Fabricação de complexos de alumínio dimérico (salen)

Em um terceiro aspecto da invenção, é proporcionado um processo para a produção de catalisador de alumínio dimérico (salen) de fórmula I.

Quando o catalisador de fórmula I compreende um ou mais grupos amônio emparelhados com um contra-íon, ele pode ser sintetizado a partir de um precursor compreendendo os grupos amônia correspondentes através de reação com um haleto orgânico (isto é, um haleto de alquila C_{1-7}, heterociclila C_{3-20} ou arila C_{5-20}) ou um grupo orgânico com outro grupo de saída (por exemplo, tosilato).

Quando o catalisador de fórmula I compreende um grupo de ligação amônio ligado a um suporte sólido, ele pode ser sintetizado a partir de um catalisador precursor compreendendo um grupo amônia correspondente através de reação com um suporte sólido derivado de haleto ou um suporte sólido derivatizado com outro grupo de saída (por exemplo, tosilato).

Exemplos

- Métodos Experimentais Gerais

Espectroscopia por IR

Espectros de IR de líquidos ou sólidos dissolvidos em um solvente foram registrados entre lâminas de NaCl sobre um

espectrômetro PE Spectrum 1. Os espectros de IR de sólidos puros foram registrados sobre um espectrômetro Nicolet380 FTIR adaptado com um acessório "Smart Orbit".

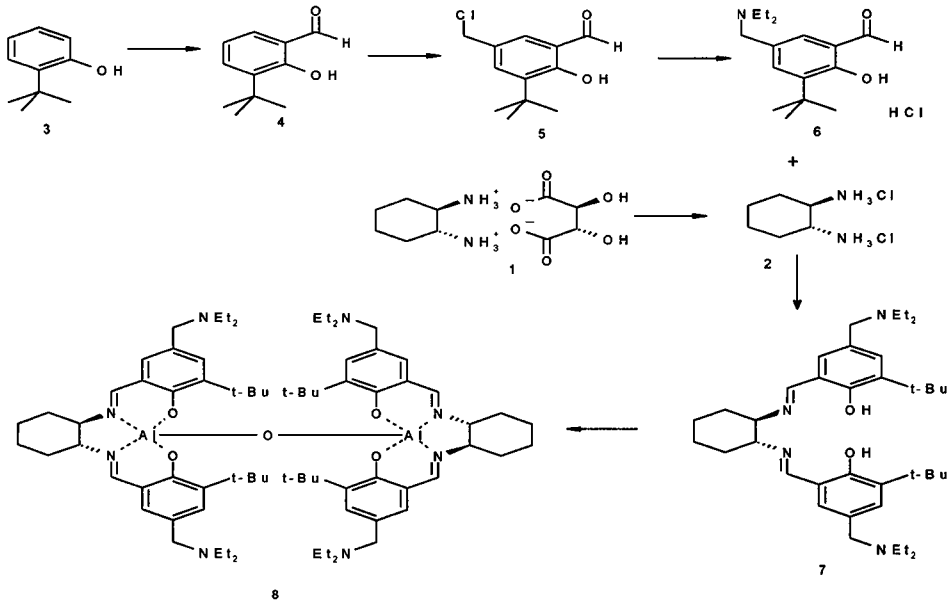
NMR

Todos os espectros de NMR foram registrados em temperatura ambiente sobre um espectrômetro Bruker Avance 300. A amostra foi dissolvida em $CDCl_3$, a menos que de outro modo especificado.

Espectroscopia de Massa

Espectros de EI e CI de baixa resolução foram registrados sobre um espectrômetro de massa por GC Varian Saturn 2200. Espectros por eletropulverização em baixa e alta resolução (ESI) foram registrados sobre um espectrômetro de massa Waters LCT Premier.

Síntese de Intermediários Chave



(a) Dicloreto de (1R,2R)-ciclohexano-1,2-diamônio (2)

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

A uma suspensão de L-tartarato de (1*R*,2*R*)-ciclohexano-1,2-diamônio (1) (13,7 g, 52 mmol) em MeOH (50 mL) foi adicionada uma solução resfriada (0°C) de cloreto de acetila (27,4 mL, 385 mmol) em MeOH (50 mL). A solução foi agitada em temperatura ambiente durante a noite. O precipitado resultante foi filtrado, lavado com Et_2O (10 mL) e seco através de sucção para deixar o produto desejado como um pó branco. Uma segunda leva foi obtida mediante diluição do líquido mãe com Et_2O (200 mL) e resfriamento durante meia hora. O produto foi coletado e seco para proporcionar um pó branco. Rendimento: 80%. Pó branco cristalino. $[\alpha]^{20}_D$ -16 (c 5,0, aq. HCl a 1 M). ^{1}H-NMR δ_H (DMSO-d_6): 1,05-1,25 (2H, m, CH_2CH_2CHN), 1,30-1,55 (2H, m, CH_2CH_2CHN), 1,60-1,75 (2H, m, CH_2CHN), 2,00-2,15 (2H, m, CH_2CHN), 3,13-3,30 (2H, m, CHN), 8,70 (6H, br s, NH_3).

(b) 3-terc-Butil-salicilaldeído (4)

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

A uma suspensão agitada de 2-terc-butilfenol (3) (4,55 g, 30 mmol), cloreto de magnésio (5,71 g, 60 mmol) e paraformaldeído (2,08 g, 66 mmol) em THF (120 mL) em temperatura ambiente, foi adicionada trietilamina (8,35 mL,

60 mmol) gota a gota. A reação foi aquecida até refluxo durante 3 horas para proporcionar uma suspensão laranja. Essa foi extraída usando EtOAc (3×50 mL). Uma pequena quantidade de HCl diluído pode ser adicionada se uma emulsão permanente é formada. As camadas orgânicas foram secas sobre $MgSO_4$ e os voláteis evaporados sob baixa pressão para produzir um óleo amarelo claro o qual não requer qualquer outra purificação. Ele pode se tornar verde escuro quando armazenado. Rendimento: 90%. Óleo amarelo claro. ^{1}H-NMR δ_H: 1,44 (9H, s, 3×CH_3), 6,97 (1H, t, J = 7,5 Hz, H_{Ar}), 7,41 (1H, dd, J = 1,5 Hz, J = 7,5 Hz, H_{Ar}), 7,54 (1H, dd, J = 1,2 Hz, J = 7,5 Hz, H_{Ar}), 9,88 (1H, s, CHO), 11,82 (1H, s, OH).

(c) 3-terc-Butil-5-clorometil-salicilaldeído (5)

Uma mistura de 3-terc-butil-salicilaldeído (4) (3,56 g, 20 mmol) e paraformaldeído (1,20 g, 40 mmol) foi agitada com HCl concentrado (15 mL) durante 14 dias embora, com as primeiras gotas de HCl concentrado, a emulsão tenha se tornado vermelha. A mistura foi, então, neutralizada por meio de tratamento com uma solução saturada de Na_2CO_3. A mistura foi extraída com EtOAc (3×30 mL). As camadas orgânicas foram secas sobre $MgSO_4$ e os voláteis foram evaporados sob baixa pressão para proporcionar um sólido bege o qual não requer outra purificação. Rendimento: 97%. Sólido bege a vermelho. ^{1}H-NMR δ_H: 1,43 (9H, s, 3×CH_3), 4,59 (2H, s, CH_2), 7,43 (1H,

d, J = 2,1 Hz, H_{Ar}), 7,52 (1H, d, J = 2,1 Hz, H_{Ar}), 9,87 (1H, s, CHO), 11,86 (1H, s, OH).

(d) Cloridrato de 3-terc-butil-5-dietilaminometil-salicilaldeído (6)

A uma solução de 3-terc-butil-5-clorometil-salicilaldeído (5) (226,5 mg, 1 mmol) em acetonitrila (60 mL), dietilamina (1 mmol) foi adicionada gota a gota para proporcionar uma solução esverdeada. A reação foi agitada a 30°C durante a noite. Após evaporação dos voláteis, um óleo verde foi obtido, o qual foi usado sem qualquer purificação para a próxima etapa. Rendimento: 77%. Óleo verde. ν_{max} 3300, 2899 e 1720 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H: 1,35 (9H, s, $C(CH_3)_3$), 1,45 (6H, t, J = 7,2 Hz, 2×CH_2CH_3), 3,43 (4H, q, J = 7,2 Hz, 2×CH_2CH_3), 4,90 (2H, s, CCH_2N), 7,57 (1H, d, J = 2,1 Hz, H_{Ar}), 8,03 (1H, d, J = 2,1 Hz, H_{Ar}), 9,98 (1H, s, CHO), 12,00 (1H, br s, OH). ^{13}C-NMR δ_C($CDCl_3$, 75 MHz): 10,8, 28,3, 33,7, 45,8, 56,0, 119,5, 129,8, 130,3, 133,7, 137,0, 159,0, 195,9,

HRMS: Calculado para $C_{16}H_{26}NO_2^+$ 264,1964, encontrado 264,1953.

(e) (1R,2R)-N,N'-Bis(3-terc-butil-5-dietilaminometil-salicilideno)ciclohexano-1,2-diamina (7)

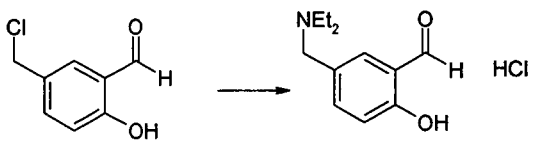
Dicloreto de (1*R*,2*R*)-ciclohexano-1,2-diamônio (2) (93,5 mg, 0,5 mmol) e NaOMe (55 mg, 1 mmol) foram agitados em MeOH (10 mL) durante 30 min. Então, uma solução de cloridrato de 3-terc-butil-5-dietilaminometil-salicilaldeído (6) (299,8 mg,

1 mmol) em MeOH (5 mL) foi adicionada e a solução, a qual se tornou rapidamente amarela, foi agitada durante a noite a 30°C. Evaporação de MeOH foi seguida pela adição de uma solução saturada de Na_2CO_3 (20 mL). Os compostos orgânicos foram extraídos usando diclorometano (3×15 mL). É importante que a fase aquosa permaneça completamente incolor e que a camada orgânica mude de cor laranja para verde. As camadas orgânicas foram secas sobre $MgSO_4$ e os voláteis foram removidos sob vácuo para proporcionar um óleo pastoso esverdeado, o qual foi usado sem qualquer purificação na próxima etapa. Rendimento: 55%. Óleo amarelo esverdeado. $[\alpha]^{20}_D$ -184,5 (*c* 1,0, $CHCl_3$). ν_{max} 3410, 2899, 1610, 1550 e 830 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H: 0,99 (12H, t, *J* = 7,2 Hz, 4×CH_2CH_3), 1,40 (18H, s, 2×$C(CH_3)_3$), 1,50-2,05 (8H, m, $(CH_2)_4$), 2,44 (8H, q, *J* = 7,2 Hz, 4×CH_2CH_3), 3,40-3,50 (6H, m, 2×CHN, 2×CCH_2N), 6,95 (2H, d, *J* = 1,8 Hz, 2×H_{Ar}), 7,17 (2H, d, *J* = 1,8 Hz, 2×H_{Ar}), 8,28 (2H, s, 2×HC=N), 13,77 (2H, br s, 2×OH). ^{13}C-NMR δ_C: 11,9, 24,4, 29,6, 33,2, 34,8, 46,8, 57,3, 72,5, 118,4, 128,8, 129,8, 130,1, 136,9, 159,3, 165,7, HRMS (ESI): Calculado para $C_{38}H_{61}N_4O_2^+$ 605,4795, encontrado 605,4783.

(f) Óxido de bis[(1*R*,2*R*)-*N*,*N*′-bis(3-terc-butil-5-dietil aminometil-salicilideno)ciclohexano-1,2-diaminoalumínio(III)] (8)

Essa reação tem de ser realizada sob uma atmosfera

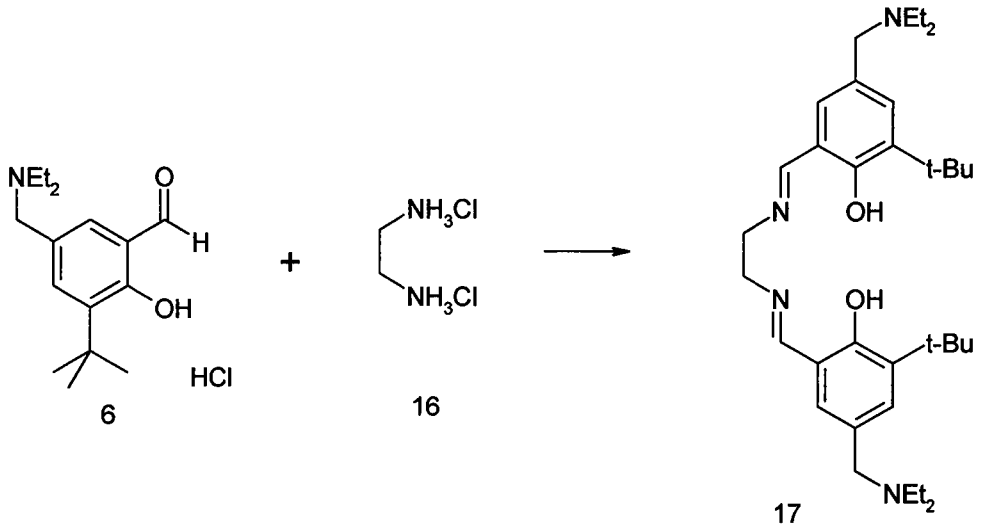
inerte em condições secas. Ligante (7) (1 mmol) e $Al(OEt)_3$ (324,1 mg, 2 mmol) foram dissolvidos em tolueno (10 mL). A mistura reacional foi aquecida até refluxo durante 5 horas. Um resíduo ocasional de alumina pôde ser removido por meio de filtração através de um sinterizador. O líquido mãe foi evaporado e, então, H_2O (30 mL) e diclorometano (30 mL) foram adicionados. O complexo foi extraído usando diclorometano (3×20 mL) e as camadas orgânicas foram secas sobre $MgSO_4$. Os voláteis foram removidos sob baixa pressão para proporcionar um sólido claro, o qual foi recristalizado usando acetonitrila. Rendimento: 40%. Sólido verde claro. $[\alpha]^{20}_D$ -522 (*c* 1,0, $CHCl_3$). ν_{max} 2865, 1626, 1548, 1440, 1027, 836 e 577 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H: 1,02 (24H, t, *J* = 7,2 Hz, 8×CH_2CH_3), 1,46 (36H, s, 4×$C(CH_3)_3$), 1,50-2,15 (16H, m, 2×$(CH_2)_4$), 2,52-2,7 (16H, m, 8×CH_2CH_3), 3,10-3,15 (2H, m, 2×CHN), 3,50-3,60 (8H, m, 4×CCH_2N), 3,80-3,85 (2H, m, 2×CHN), 7,09 (4H, d, *J* = 5,7 Hz, 4×H_{Ar}), 7,35 (4H, d, *J* = 5,7 Hz, 4×H_{Ar}), 8,19 (2H, s, 2×HC=N), 8,37 (2H, s, 2×HC=N). ^{13}C-NMR δ_C: 10,2, 24,7, 29,9, 30,1, 35,0, 47,1, 57,6, 73,2, 118,9, 119,2, 128,9, 135,3, 141,7, 157,2, 165,1, m/z (ESI) 661,5 (100), 1275,9 (80), 1276,9 (72), 1277,9 (32), 1278,9 (16), 1279,9 (4).



14 15

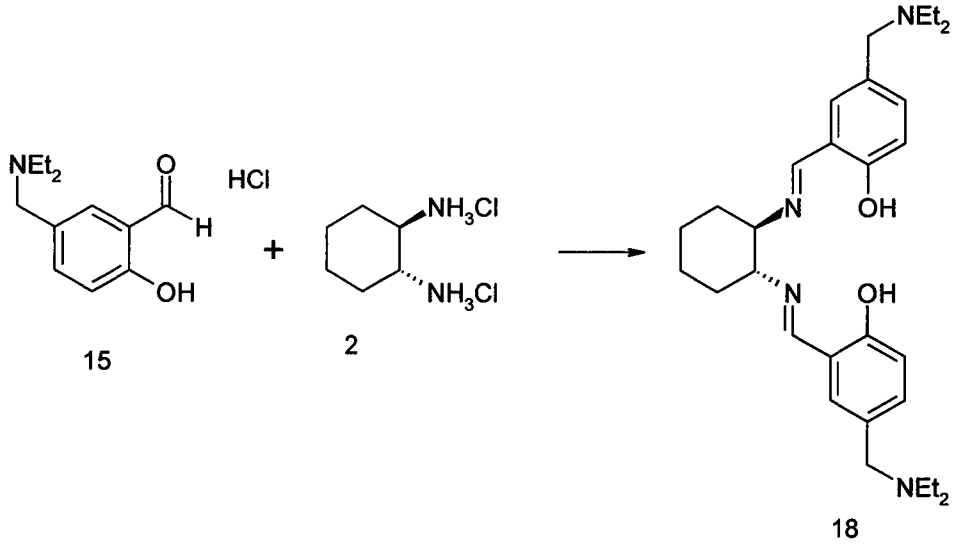
(g) 5-Dietilaminometil-salicilaldeído (15)

A uma solução de 5-(clorometil)salicilaldeído (14) (345 mg, 2 mmol) em acetonitrila (70 mL), dietilamina (0,21 mL, 2 mmol) foi adicionada e a mistura submetida a refluxo durante a noite. Então, o solvente foi evaporado para proporcionar o composto 15 (625 mg, 99%) como um óleo amarelo. ν_{max} 3383, 2648 e 1653 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H 1,37 (6H, t, J = 7,2 Hz, 2×CH_2CH_3), 3,43 (4H, q, J = 7,2 Hz, 2×CH_2CH_3), 4,09 (2H, s, CCH_2N), 7,05 (1H, d, J = 8,6 Hz, H_{Ar}), 8,03 (1H, d, J = 8,6 Hz, H_{Ar}), 8,14 (1H, s, H_{Ar}), 9,98 (1H, s, CHO), 12,32 (1H, br s, OH). ^{13}C-NMR δ_C 11,4, 46,4, 56,0, 118,8, 121,3, 136,7, 139,0, 162,7, 196,5, m/z(ESI) 208 (MH^+, 100), 293 (30), 317 (10). HRMS (ESI): Calculado para M^+ ($C_{12}H_{17}NO_2^+$) 208,1338, encontrado 208,1355.



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

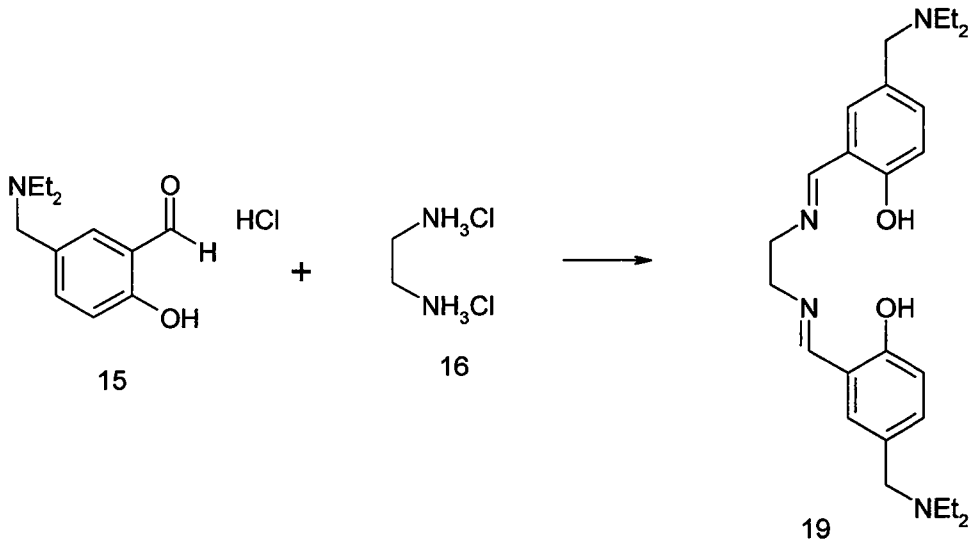
Composto 17 foi sintetizado a partir dos compostos 6 e 16 de uma maneira análoga à etapa (e) acima. Um óleo amarelo foi obtido com um rendimento de 56%. ν_{max} 2965, 2524 e 1629 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H 1,44 (12H, t J = 7,5 Hz, 4×CH_2CH_3), 1,51 (18H, s, 2×$C(CH_3)_3$), 2,70-2,80 (4H, m, CCH_2N), 3,02 (8H, q J = 7,2 Hz, 4×CH_2CH_3), 3,60-3,80 (4H, m, 2×CH_2), 7,07-7,35 (4H, m, 4×H_{Ar}), 8,25 (2H, s, 2×HC=N), 13,99 (2H, br s, 2×OH). ^{13}C-NMR δ_C 10,4, 28,0, 33,3, 45,2, 55,7, 58,1, 116,8, 128,2, 128,8, 135,6, 157,7, 165,3, 165,8, m/z(ESI) 551 (MH^+, 100), 524 (30). HRMS (ESI): Calculado para MH^+ ($C_{34}H_{55}N_4O_2^+$) 551,4325, encontrado 551,4294.



(i) (1*R*,2*R*)-*N*,*N*′-Bis(5-dietilaminometil-salicilideno) ciclohexano-1,2-diamina (18)

Composto 18 foi sintetizado a partir dos compostos 15 e 2 de uma maneira análoga à etapa (e) acima. Um óleo amarelo foi obtido com 65% de rendimento. $[\alpha]^{20}_D$ -302 (*c* 0,1, $CHCl_3$).

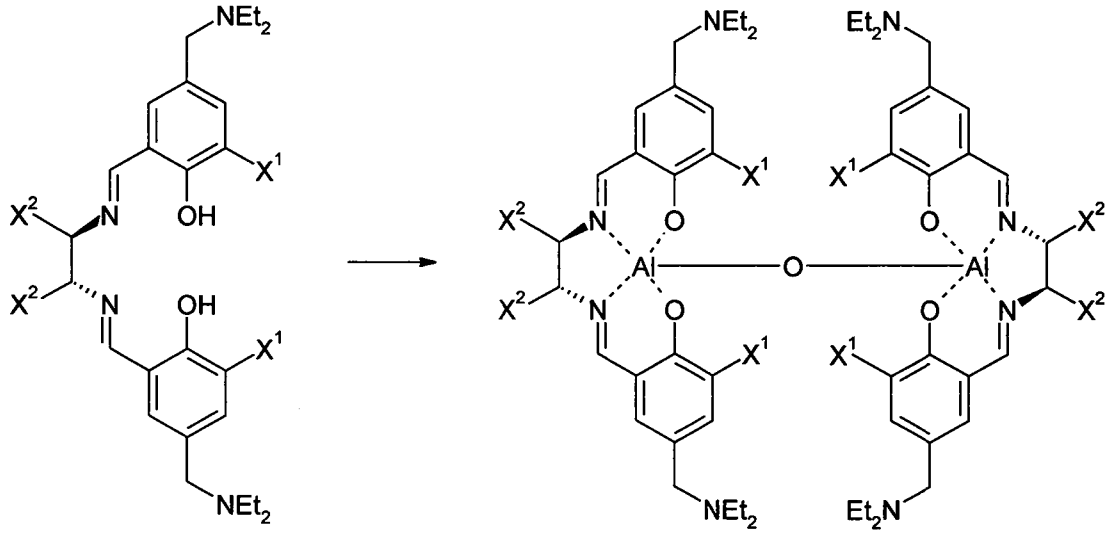
ν_{max} 2939, 1631 e 1089 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H 1,25 (12H, t J = 7,2 Hz, 4×CH_2CH_3), 1,50-2,00 (8H, m, $(CH_2)_4$) 2,89 (8H, q J = 7,6 Hz, 4×CH_2CH_3), 2,90-3,00 (4H, m, 2×CCH_2N), 3,90-4,00 (2H, m, 2×CH), 6,83 (2H, d J = 8,3 Hz, 2×H_{Ar}), 7,36 (2H, d J = 8,4 Hz, 2×H_{Ar}), 7,43 (2H, s, 2×H_{Ar}) 8,25 (2H, s, 2×HC=N), 13,40 (2H, br s, 2×OH). ^{13}C-NMR δ_C 9,5, 24,4, 33,0, 46,9, 56,0, 72,6, 117,7, 118,9, 120,8, 134,3, 134,8, 161,4, 165,3, m/z(ESI) 493 (MH^+, 100), 420 (20). HRMS (ESI): Calculado para MH^+ ($C_{30}H_{45}N_4O_2^+$) 493,3542, encontrado 493,3544.



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

Composto 19 foi sintetizado a partir dos compostos 15 e 16 de uma maneira análoga à etapa (e) acima. Um óleo amarelo foi obtido com um rendimento de 53%. ν_{max} 2801, 1632 e 1083 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H 1,21 (12H, t J = 7,5 Hz, 4×CH_2CH_3), 2,70-2,80 (4H, m, CCH_2N), 2,96 (8H, q J = 7,2 Hz, 4×CH_2CH_3), 3,85-3,95

(4H, m, 2×CH_2), 6,83 (2H, d J = 8,6 Hz, 2×H_{Ar}), 7,26 (2H, d J = 8,6 Hz, 2×H_{Ar}), 7,42 (2H, s, 2×H_{Ar}), 8,34 (2H, s, 2×HC=N), 13,21 (2H, br s, 2×OH). ^{13}C-NMR δ_C 11,9, 43,5, 47,8, 57,2, 117,0, 129,6, 126,5, 130,4, 132,0, 133,4, 166,9, m/z(ESI) 439 (MH^+, 100), 420 (20). HRMS (ESI): Calculado para MH^+ ($C_{34}H_{55}N_4O_2^+$) 439,3073, encontrado 439,3090.



17: X^1 = ^{t}Bu, X^2 = H
18: X^1 = H, X^2 = $(CH_2)_4$
19: X^1 = H, X^2 = H

22: X^1 = ^{t}Bu, X^2 = H
23: X^1 = H, X^2 = $(CH_2)_4$
24: X^1 = H, X^2 = H

(k) Óxido de Bis[*N*,*N*′-bis(3-terc-butil-5-dietilaminometil-salicilideno)etano-1,2-diaminoalumínio(III)] (22), óxido de bis[(1*R*,2*R*)-*N*,*N*′-bis(5-dietilaminometil-salicilideno)ciclo-hexano-1,2-diaminoalumínio(III)] (23) e óxido de bis[*N*,*N*′-bis(5-dietilaminometil-salicilideno)etano-1,2-diaminoalumínio(III)] (24)

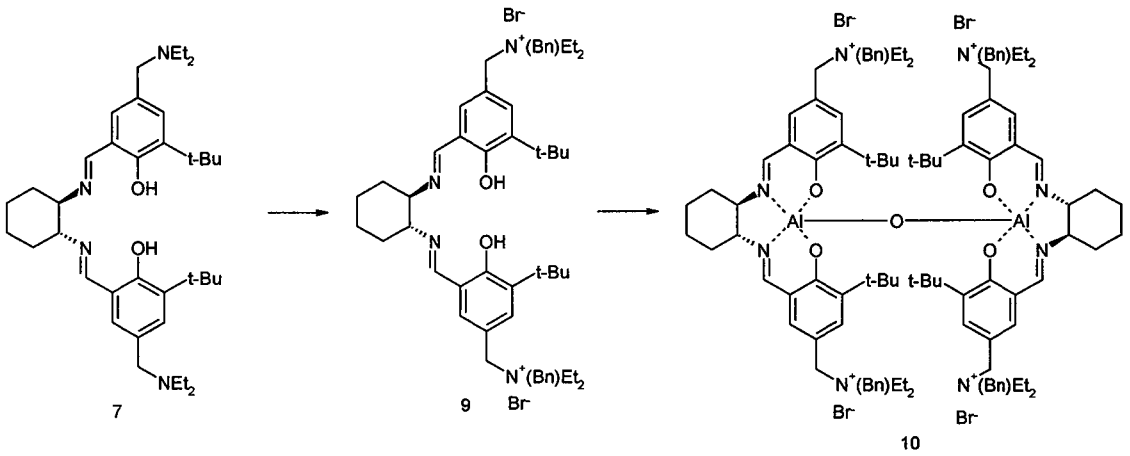
Ligantes 17-19 foram convertidos nos complexos 22-24 de uma maneira análoga à etapa (f) acima.

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

23: sólido amarelo claro obtido com um rendimento de 67%. $[\alpha]^{20}_D$ -170 (*c* 0,01, DMSO). ν_{max} 2859, 1631 e 1084 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H (DMSO-d_6): 1,04-1,99 (24H, m, 8×CH_2CH_3), 1,50-2,15 (16H, m, 2×$(CH_2)_4$), 2,5-2,6 (16H, m, 8×CH_2CH_3), 3,1-4,5 (12H, m, 4×CHN + 4×CCH_2N), 6,91 (4H, d, *J* = 7,6 Hz, 4×H_{Ar}), 7,40 (4H, d *J* = 7,6 Hz, 4×H_{Ar}), 7,55 (4H, s, 4×H_{Ar}), 8,43 (4H, s, 4×HC=N).

24: sólido amarelo claro obtido com um rendimento de 65%. ν_{max} 2971, 2225 e 1634 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H (DMSO-d_6): 1,05 (24H, m, 8×CH_2CH_3), 2,15-3,5 (24H, m, 8×CH_2CH_3 + 4×CCH_2N), 3,90 (8H, m, CH_2N), 6,81 (4H, d *J* = 5,7 Hz, 4×H_{Ar}), 7,32 (8H, m, 8×H_{Ar}), 8,50 (4H, s, HC=N).

Exemplo 1



(a) Dibrometo de (1*R*,2*R*)-*N*,*N*′-bis[3-terc-butil-5-(*N*-benzil-*N*,*N*-dietilaminometil)salicilideno]ciclohexano-1,2-diamina (9)

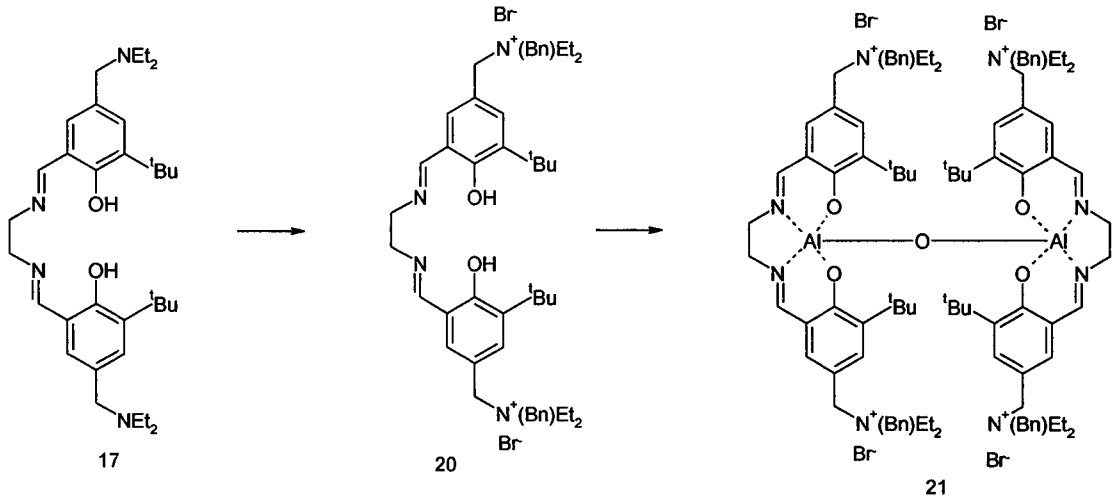
A uma solução de (1*R*,2*R*)-*N*,*N*′-bis(3-terc-butil-5-dietilaminometil-salicilideno)ciclohexano-1,2-diamina (7) (604,9 mg, 1 mmol) em acetonitrila (60 mL), brometo de benzila (342,1 mg, 2 mmol) foi adicionado gota a gota para proporcionar uma solução amarela. A reação foi agitada a 30°C durante a noite. Após evaporação dos voláteis, um óleo amarelo foi obtido, o qual foi recristalizado a partir de *n*-hexano. Rendimento: 55%. Sólido amarelo claro. $[\alpha]^{20}_{D}$ -38,6 (*c* 1,0, $CHCl_3$). ν_{max} 3392, 2960, 1608, 1545 e 1470 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H: 1,00-2,00 (38H, m, 10×CH_3, $(CH_2)_4$), 3,40-3,50 (2H, m, 2×CHN), 3,56 (8H, q, *J* = 7,5 Hz, 4×CH_2CH_3), 4,20 (4H, 2×CCH_2N), 4,99 (4H, 2×CCH_2N), 6,44 (2H, d, *J* = 2,4 Hz, 2×H_{Ar}), 7,65 (2H, d, *J* = 2,4 Hz, 2×H_{Ar}), 8,38 (2H, s, 2×HC=N), 14,30 (2H, br s, 2×OH). ^{13}C-NMR δ_C: 11,3, 23,4, 29,3, 31,2, 35,1, 51,1, 60,3, 60,4, 72,7, 120,2, 128,6, 128,8, 129,2, 129,9, 130,6, 134,9,

157,2, 163,9.

(b) Óxido de bis[brometo de (1*R*,2*R*)-*N*,*N*'-bis(3-terc-butil-5-(*N*-benzil-*N*,*N*-dietilaminometil)salicilideno]ciclohexano-1,2-diaminoalumínio(III) (10)

Essa reação tem de ser realizada sob uma atmosfera inerte em condições secas. Ligante (9) (1 mmol) e $Al(OEt)_3$ (324,1 mg, 2 mmol) foram dissolvidos em uma mistura de tolueno (5 mL) e etanol (5 mL). A mistura reacional foi aquecida até refluxo durante 5 horas. Um resíduo ocasional de alumina pôde ser removido por meio de filtração através de um sinterizador. O líquido mãe foi evaporado, então H_2O (30 mL) e diclorometano (30 mL) foram adicionados. O complexo foi extraído usando diclorometano (3×20 mL) e as camadas orgânicas foram secas sobre $MgSO_4$. Os voláteis foram removidos sob baixa pressão para proporcionar um sólido claro, o qual foi recristalizado usando Et_2O. Rendimento: 33%. Sólido amarelo claro. $[\alpha]^{20}_D$ -281 (*c* 1,0, $CHCl_3$). IR 2946, 1624, 1551, 1470, 1208 e 1030 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H: 1,05 (24H, t, *J* = 7,3 Hz, 8×CH_2CH_3), 1,45 (36H, s, 4×$C(CH_3)_3$), 1,50-2,20 (16H, m, 2×$(CH_2)_4$), 2,45-2,50 (16H, m, 8×CH_2CH_3), 3,10-3,15 (2H, m, 2×CHN), 3,40-3,50 (16H, m, 8×CCH_2N), 3,80-3,85 (2H, m, 2×CHN), 7,10-7,50 (28H, m, 28×H_{Ar}), 8,20 (2H, s, 2×HC=N), 8,35 (2H, s, 2×HC=N). ^{13}C-NMR δ_C: 10,3, 24,5, 30,0, 30,2, 34,6, 48,3, 57,6, 60,2, 73,8, 119,1, 119,6, 124,6, 127,4,

127,9, 128,9, 135,2, 141,6, 156,5, 166,1.



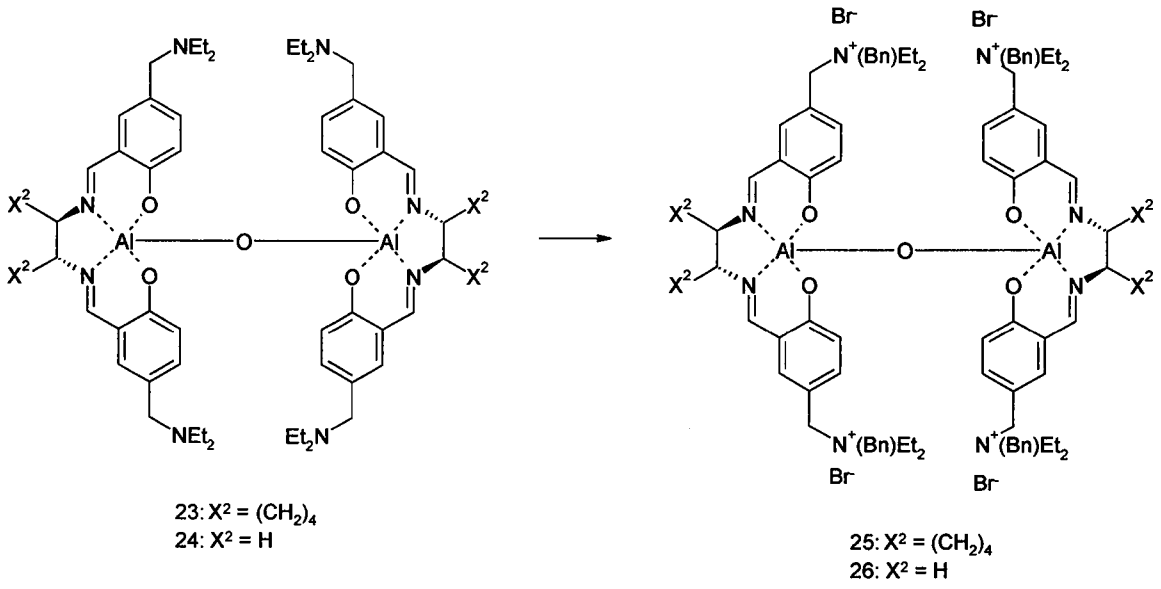
(c) Dibrometo de *N,N'*-bis[3-terc-butil-5-(*N*-benzil-*N,N*-dietilaminometil)salicilideno]etano-1,2-diamina (20)

O sal de bis-amônio (20) foi sintetizado a partir do ligante de salen (17) de uma maneira análoga à etapa (a) acima. ν_{max} 3383, 2648 e 1647 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H 1,44 (12H, t J = 7,5 Hz, 4×CH_2CH_3), 1,51 (18H, s, 2×$C(CH_3)_3$), 2,78 (8H, q J = 7,2 Hz, 4×CH_2CH_3), 3,6-3,8 (4H, m, 2×CH_2N), 3,9-4,1 (4H, m, CCH_2N), 7,0-7,4 (4H, m, 4×H_{Ar}), 8,25 (2H, s, 2×HC=N), 13,99 (2H, br s, 2×OH). ^{13}C-NMR δ_C 10,9, 29,6, 35,1, 46,5, 56,6, 59,7, 65,7, 118,8, 121,1, 127,5, 128,8, 129,0, 129,5, 135,5, 137,3, 139,6, 141,0, 162,6.

(d) Óxido de bis[brometo de *N,N'*-Bis(3-terc-butil-5-(*N*-benzil-*N,N*-dietilaminometil)salicilideno]etano-1,2-diamino

alumínio (III) (21)

O catalisador (21) foi sintetizado a partir do sal de bis-amônio (20) de uma maneira análoga à etapa (b) acima. Um sólido amarelo claro foi obtido com um rendimento de 42%. ν_{max} 2950, 1634 e 1029 $cm^{-1,}$ ^{1}H-NMR δ_H 1,05 (24H, t J = 7,3 Hz, 8×CH_2CH_3), 1,45 (36H, s, 4×$C(CH_3)_3$), 2,95-3,15 (16H, m, 8×CH_2CH_3), 3,20-3,45 (4H, m, 2×CH_2N), 3,90-4,30 (4H, m, 2×CH_2N), 4,50 (8H, s, 4×CCH_2N), 7,10-7,50 (28H, m, 28×H_{Ar}), 8,00 (2H, s, 2×HC=N), 8,13 (2H, s, 2×HC=N). ^{13}C-NMR δ_C 11,5, 30,0, 35,7, 46,91, 55,4, 57,3, 65,7, 119,2, 119,6, 126,3, 131,1, 132,5, 132,6, 134,4, 141,9, 164,9, 170,1.



23: $X^2 = (CH_2)_4$
24: X^2 = H

25: $X^2 = (CH_2)_4$
26: X^2 = H

(e) Óxido de bis[brometo de (1*R*,2*R*)-*N*,*N*′-bis(5-(*N*-benzil-*N*,*N*-dietilaminometil)salicilideno]ciclohexano-1,2-diaminoalumínio(III) (25) e óxido de bis[brometo de *N*,*N*′-

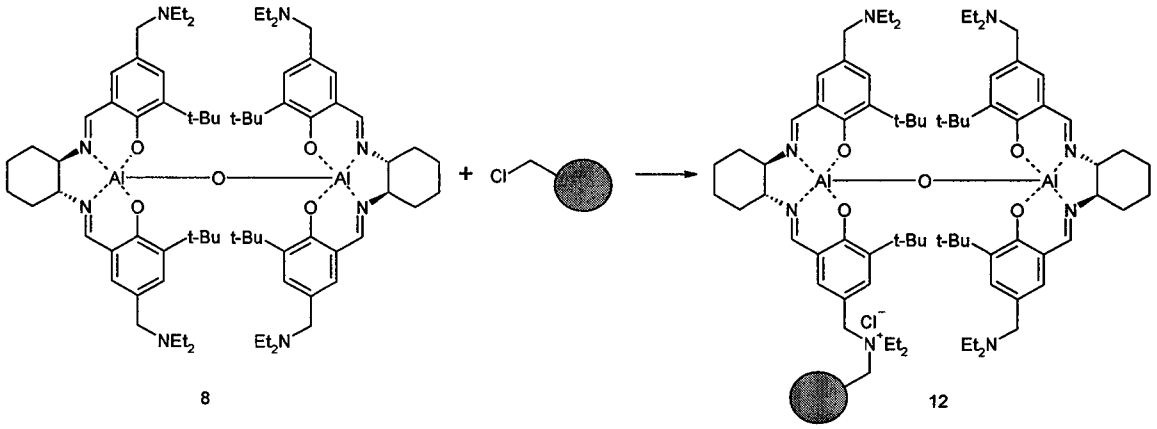
bis(5-(*N*-benzil-*N*,*N*-dietilaminometil)salicilideno]etano-1,2-diaminoalumínio(III) (26)

Brometo de benzila (0,07 mL, 0,6 mmol) foi adicionado a uma solução de complexo bimetálico (23) ou (24) (0,1 mmol) em carbonato de propileno (10 mL) e a reação agitada a 85°C durante 16 horas. O solvente foi evaporado a vácuo para proporcionar o composto (25) ou (26) como um pó laranja claro.

25: sólido laranja claro obtido com um rendimento de 52%. $[\alpha]^{20}_{D}$ -240 (*c* 0,01, DMSO). ν_{max} 2923, 1625 e 1088 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H (DMSO-d_6): 1,04-1,99 (24H, m, 8×CH_2CH_3), 1,50-2,15 (16H, m, 2×$(CH_2)_4$), 2,5-2,6 (16H, m, 8×CH_2CH_3), 3,1-3,9 (12H, m, 4×CHN + 4×CCH_2N), 4,50 (8H, s, 4×CCH_2N), 6,74 (4H, d, *J* = 7,3 Hz, 4×H_{Ar}), 6,82 (4H, d, *J* = 7,3 Hz, 4×H_{Ar}), 7,13-7,46 (24H, m, 24×H_{Ar}), 8,43 (4H, s, 4×HC=N).

26: sólido laranja claro obtido com um rendimento de 40%. ν_{max} 2960, 1644 e 1032 cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ_H (DMSO-d_6): 0,99 (12H, m, 4×CH_3CH_2), 1,52 (12H, m, 4×CH_3CH_2), 3,21 (16H, q *J* = 7,1 Hz, 8×CH_2CH_3), 4,1-4,3 (16H, m, 4×CCH_2N + 4×CH_2N), 4,57 (8H, s, 4×CCH_2N), 6,97 (4H, d, *J* = 8,3 Hz, 4×H_{Ar}), 7,1-7,4 (24H, m, 24×H_{Ar}), 7,5-7,6 (4H, m, 4×H_{Ar}), 7,60 (4H, s, 4×HC=N).

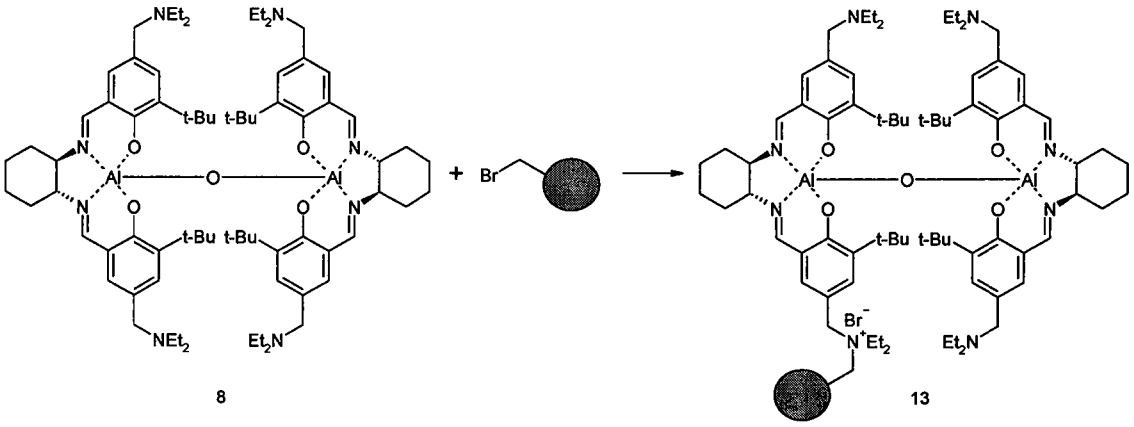
Exemplo 2



8 12

Resina de Merrifield (120 mg, 0,2 mmol) foi intumescida em uma quantidade mínima de DMF/diclorometano. Complexo (8) (240 mg, 0,4 mmol) foi adicionado e a mistura foi agitada durante 24 horas a 30°C. A resina foi filtrada e lavada usando DMF (10 mL), DMF/diclorometano (1:1) (10 mL), diclorometano (10 mL), então, seca sob vácuo para proporcionar o composto (12) como uma resina de cor amarela.

Exemplo 3



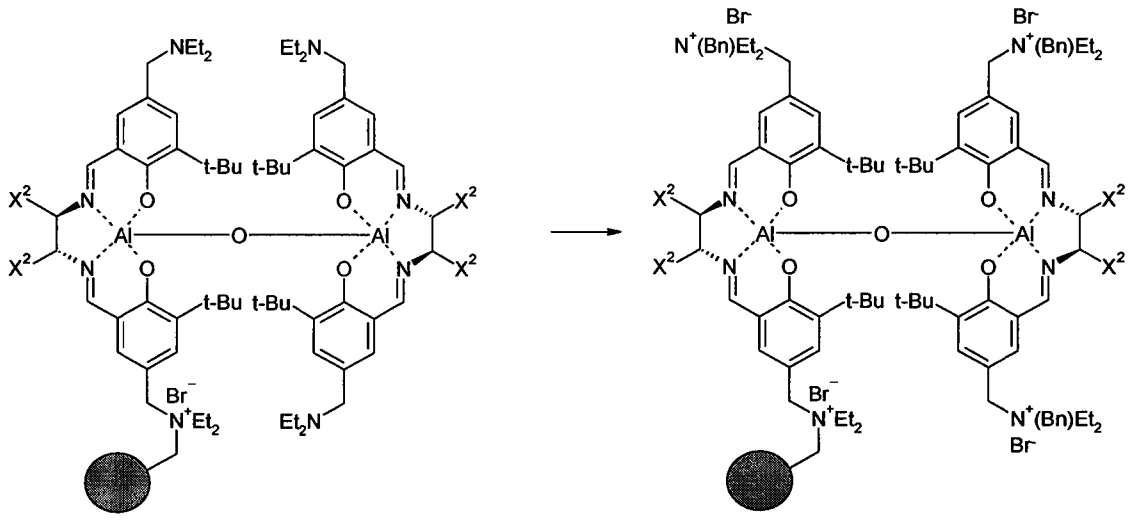
8 13

(a) Resina de Merrifield (120 mg, 0,2 mmol) foi

convertida na resina de bromometila correspondente por meio de tratamento com um grande excesso de brometo de tetrabutilamônio durante vários dias em diclorometano / DMF. Complexo (8) (240 mg, 0,4 mmol) foi adicionado a essa resina e a mistura foi agitada durante 24 horas a 30°C. A resina foi filtrada e lavada usando DMF (10 mL), DMF/diclorometano (1:1) (10 mL), diclorometano (10 mL), então, seca sob vácuo para proporcionar uma resina de cor amarela (13). ν_{max} 2920, 2160, 1634, 1450 e 1066 cm^{-1}.

(b) Catalisador imobilizado 27 foi sintetizado a partir do complexo (22) de uma maneira análoga à etapa (a) acima. Rendimento de 75%. ν_{max} 2963, 2159, 1634, 1451 e 1091 cm^{-1}.

Exemplo 4



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

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

Uma amostra de resina (13) ou (27) (0,04 mmol) foi

intumescida em DMF/CH_2Cl_2 e um grande excesso de brometo de benzila (40 mg, 0,24 mmol) foi adicionado. A mistura foi agitada em temperatura ambiente durante 24 horas, então, a reação foi filtrada e a resina lavada com DMF (10 mL), DMF/ diclorometano (1:1) (10 mL), diclorometano (10 mL), então, secada a vácuo para proporcionar uma resina de cor amarela.

(28): ν_{max} 2922, 2158, 1634, 1635, 1450 e 1028 cm^{-1}

(29): 83% rendimento. ν_{max} 2961, 2153, 1636, 1544 e 1023 cm^{-1}

Exemplo 5

a) Complexos (10), (21), (25) e (26)

Complexos (10), (21), (25) e (26) foram testados na reação de alguns epóxidos terminais com dióxido de carbono em temperatura ambiente e pressão atmosférica.

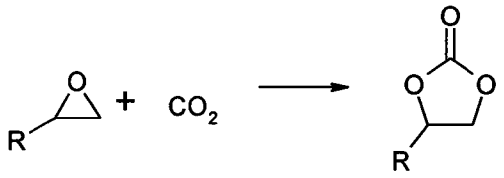


Tabela 1. Formação de carbonato cíclico a partir de epóxidos

Entrada	Complexo	R	TBAB (% em mol)	Tempo (h)	Conversão (%)[a]
1	10	Ph	0	3	71
2	10	Ph	0	6	97
3	10	Ph	2,5	3	74

4	10	*n*-Bu	0	3	30[b]
5	10	*n*-Bu	0	6	63[b]
6	10	*n*-Octila	0	3	44
7	10	*n*-Octila	0	6	81
8	10	CH_2OH	0	3	55
9	10	CH_2OH	0	6	79
10	10	CH_2Cl	0	3	59[b]
11	10	CH_2Cl	0	6	81[b]
12[c]	10	Me	0	3	50[b]
13[c]	10	Me	0	6	62[b]
14	21	Ph	0	3	69
15	21	Ph	0	6	88
16	21	Ph	0	24	99
17	25	Ph	0	3	48
18	25	Ph	0	6	60
19	25	Ph	0	24	73
20	26	Ph	0	3	54
21	26	Ph	0	6	69
22	26	Ph	0	24	89

As reações foram realizadas puras com complexo de Al(salen) dimérico (2,5% em mol) e o epóxido correspondente (1 mmol) sob dióxido de carbono a 26°C e 1 atm, a menos que de outro modo estabelecido. [a]Determinado por meio de espectroscopia de ^{1}H-NMR. [b]O material de iniciação volátil foi removido e o rendimento foi determinado por meio da diferença de peso. [c]Reação realizada a 0°C.

b) Complexos 12 & 13

Esses complexos foram usados a 2,5% em mol em carbonato de propileno (5 eq.) e óxido de estireno (1 mmol) sob dióxido de carbono a 26°C e pressão de 1 atmosfera, a menos que de outro modo estabelecido abaixo. A reação foi realizada dissolvendo os complexos (0,0415 mmol) em carbonato de propileno (0,85 g) em um frasco de amostra adaptado com uma barra de agitação magnética. Óxido de estireno (200 mg, 1,66 mmol) foi, então, adicionado e o frasco de amostra foi colocado em um grande Erlenmeyer. O Erlenmeyer foi colocado em um banho de óleo com termostato a 26°C. *Pellets* de gelo seco foram adicionados ao Erlenmeyer, o qual foi adaptado com uma rolha de borracha perfurada por um balão inflado. A mistura reacional foi agitada durante o período de tempo requerido, então, filtrada para remover o catalisador suportado, o qual foi lavado totalmente com CH_2Cl_2 (20 mL). O filtrado e as lavagens foram combinados e evaporados a vácuo

e o resíduo analisado através de espectroscopia por ^{1}H NMR para determinar a conversão de óxido de estireno em carbonato de estireno. O catalisador imobilizado pôde ser retornado ao frasco de amostra e re-utilizado, conforme mostrado com as repetidas corridas abaixo.

Entrada	Catalisador	Corrida	Tempo (h)	Conversão (%)[a]
1[b,c]	12	1ª	3	0
2[b,c,d]	12	1ª	3	17
3[b,c,d]	12	2ª	3	9
4[c]	12	1ª	3	37
5[c]	12	1ª	6	67
6[c]	12	1ª	20	100
7[c]	12	2ª	3	5
8[c]	12	2ª	6	37
9[c]	12	2ª	20	86
10[c]	12	3ª	3	0
11[c]	12	3ª	6	20
12[c]	12	3ª	20	63
13	13	1ª	3	11
14	13	1ª	6	69
15	13	1ª	20	100
16	13	2ª	3	0

17	13	2[a]	6	37
18	13	2[a]	20	94
19	13	3[a]	3	5
20	13	3[a]	6	25
21	13	3[a]	20	70

[a]Determinada por meio de GC. [b]Reação realizada sem solvente. [c]Reação realizada na presença de 2,5% em mol de TBAB. [d]Apenas 0,5% em mol do complexo (12) foi usado.

O uso de carbonato de propileno como um solvente é compatível com o sistema catalítico.

c) Complexos (28) e (29)

Complexos (28) e (29) foram testados a 2,5% em mol na reação de óxido de estireno (1 mmol) com dióxido de carbono a 26°C e pressão de 1 atmosfera na presença de carbonato de propileno (5 eq.) como um solvente, com 20 horas para cada reação. Descobriu-se que os complexos eram recicláveis. O método é conforme na etapa b) acima.

Complexo (28) proporcionou rendimentos de carbonato de estireno de 79, 73, 66 e 60% sobre quatro reações consecutivas.

Complexo (29) proporcionou rendimentos de carbonato de estireno de 79, 71, 67 e 64% sobre quatro reações consecutivas.

Exemplo 6

(a) Síntese de $[Al(salen)]_2O$ eletrostaticamente suportado sobre argilas.

Argilas (0,5 g) foram ativadas a 120°C durante três dias antes do uso. Após a ativação, a argila (0,5 g) foi adicionada a uma solução de complexo de alumínio (21) (0,140 g, 0,08 mmol) em DMF (30 mL) e submetida a refluxo durante 30 horas. Subsequentemente, a mistura foi filtrada e lavada com DMF (4x20 mL), EtOAc (4x20 mL) e diclorometano (3x20 mL) para proporcionar um pó, o qual foi seco sob vácuo durante 24 horas.

$[Al(salen)]_2O$ suportado sobre Bentonita (30): sólido marrom claro, rendimento de 99%. ν_{max} 3540, 2150, 1987 e 1659 cm^{-1},

$[Al(salen)]_2O$ suportado sobre Montmorilonita K10 (31): sólido rosa, rendimento de 99%. ν_{max} 3500, 1659 e 922 cm^{-1},

$[Al(salen)]_2O$ suportado sobre argila com camadas pilarizadas de Al (32): sólido marrom claro, rendimento de 99%. ν_{max} 3500, 1654 e 1034 cm^{-1}.

(b) Síntese de carbonato de estireno usando $[Al(salen)]_2O$ eletrostaticamente suportado sobre argilas

Óxido de estireno (0,2 g, 1,66 mmol) e catalisador (30-32) (0,5 g, 0,1 mmol/g de suporte) em carbonato de propileno (0,84 g) foram colocados em um frasco de amostra adaptado com uma barra de agitação magnética e colocados em um grande

Erlenmeyer. O Erlenmeyer foi colocado em um banho de óleo com termostato a 26°C. *Pellets* de gelo seco foram adicionados ao Erlenmeyer, o qual foi adaptado com uma rolha de borracha perfurada por um balão inflado. Os conteúdos do frasco de reação foram agitados durante 24 horas, tempo durante o qual o balão inflou à medida que os *pellets* de gelo seco evaporavam. A reação foi filtrada para remover o catalisador suportado e a solução analisada por meio de GC para determinar a conversão de óxido de estireno em carbonato de estireno.

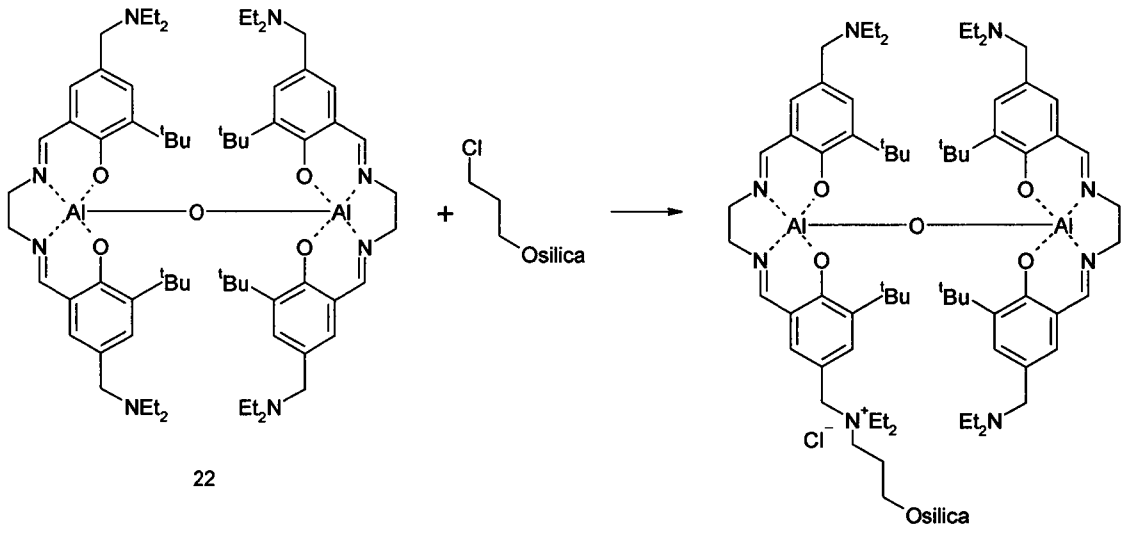
Catalisador	Conversão(%)
30	5%
31	3%
32	7%

Exemplo 7

(a) Síntese de SiO_2 modificado

(3-Cloropropil)-trietóxi-silano (0,16 mL, 2 mmol) foi adicionado a uma mistura de SiO_2 ativado (2 g) em tolueno seco (25 mL) e submetida a refluxo sob N_2 durante 24 horas. Subsequentemente, a mistura foi filtrada e lavada com EtOAc (4x50 mL) para proporcionar um pó amarelo (95%). ν_{max} 2505, 2160 e 1975 cm^{-1}.

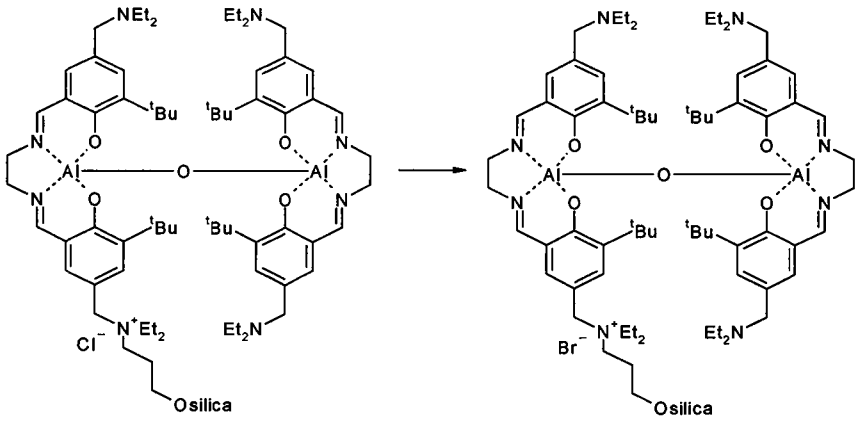
(b) Síntese de $[Al(salen)]_2O^+Cl^-$ suportado sobre SiO_2 modificado (33)



22 33

SiO_2 modificado (0,1 g) foi adicionado a uma solução de complexo de alumínio (22) (0,175 g, 0,15 mmol) em CH_3CN (40 mL) e a mistura foi submetida a refluxo durante a noite. Então, a mistura foi filtrada e lavada com EtOAc (4x50 mL) para proporcionar um complexo suportado em sílica (33) como um pó amarelo. ν_{max} 3500, 1649 e 1070 cm^{-1}.

(c) Síntese de $[Al(salen)]_2O^+Br^-$ suportado sobre SiO_2 modificado (34)

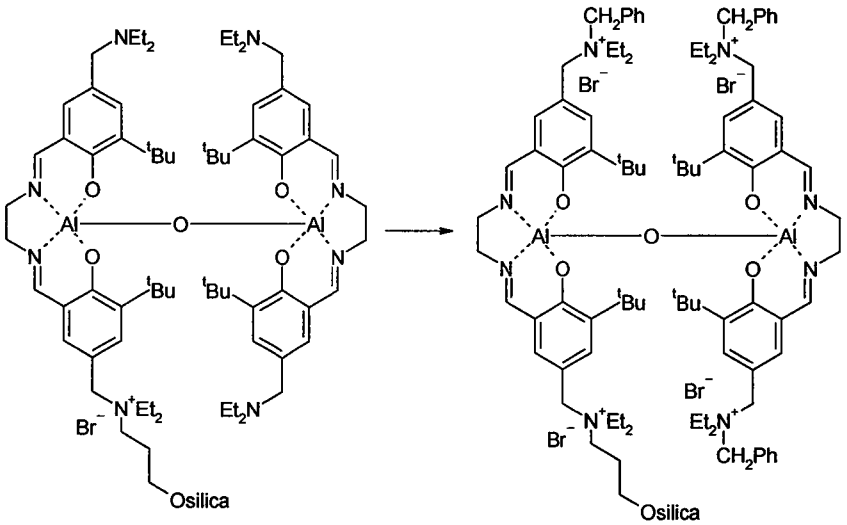


33 34

Brometo de tetrabutilamônio (193 mg, 6 mmol) foi

adicionado a uma suspensão de complexo suportado (33) (0,220 g, 1 mmol) em CH_3CN (40 mL) e a mistura resultante foi submetida a refluxo durante a noite. Então, a mistura foi filtrada e lavada com EtOAc (4x50 mL) para proporcionar o complexo suportado em sílica (34) como um pó amarelo. ν_{max} 3427, 1628 e 1070 cm^{-1}.

(d) Síntese de $[Al(salen)]_2O^+Br^-$ benzilado suportado sobre SiO_2 modificado (35)



Brometo de benzila (0,09 mL, 0,72 mmol) foi adicionado a uma suspensão de catalisador suportado (34) (0,240 g, 1 mmol) em CH_3CN (40 mL) e a mistura resultante foi submetida a refluxo durante a noite. Subsequentemente, a mistura foi filtrada e lavada com EtOAc (4 x 50 mL) para proporcionar o complexo suportado em sílica (35) como um pó amarelo. ν_{max} 3410, 1633 e 1078 cm^{-1}.

Exemplo 8

(a) Síntese de argila modificada com camac

Al

(3-Cloropropil)-trietóxi-silano (0,1€

adicionado a uma mistura de argila com cama

Al ativada (2 g) em tolueno seco (25 mL)

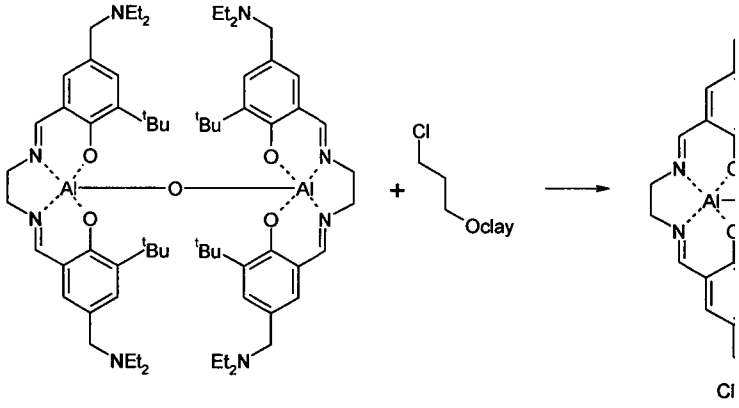
submetida a refluxo sob N_2 durante 24 horas

foi filtrada e lavada com EtOAc (4x50 mL)

um pó amarelo (95%). ν_{max} 3512 e 1028 cm^{-1}.

(b) Síntese de $[Al(salen)]_2O^+Cl^-$ suportado

camadas pilarizadas de Al modificada (36)



22

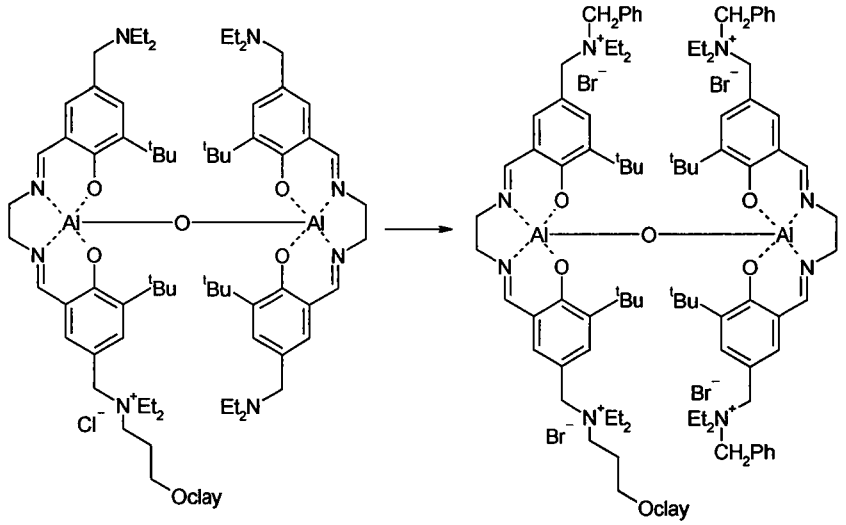
Argila com camadas pilarizadas de Al r

foi adicionada a uma solução de complexo

(0,175 g, 0,15 mmol) em CH_3CN (40 mL) e a m

diclorometano (3x 50 mL) para proporcionar o complexo suportado em argila (36) como um pó amarelo. ν_{max} 3410, 1627 e 1031 cm^{-1}.

(c) Síntese de $[Al(salen)]_2O^+Br^-$ benzilado suportado sobre argila com camadas pilarizadas de Al modificada (37)



36 37

Brometo de benzila (0,09 mL, 0,72 mmol) e brometo de tetrabutilamônio (193 mg, 6 mmol) foram adicionados a uma solução de complexo suportado (36) (0,220 g, 1 mmol) em CH_3CN (40 mL) e a mistura resultante foi submetida a refluxo durante a noite. Subsequentemente, a mistura foi filtrada e lavada com EtOAc (4x50 mL) para proporcionar complexo suportado em argila (37) como um pó amarelo. ν_{max} 3415, 1627 e 1028 cm^{-1}.

Exemplo 9: Síntese de carbonato de estireno usando catalisadores suportados (35) e (37)

Óxido de estireno (0,2 g, 1,66 mmol) e catalisador (35) ou (37) (0,083 g, 0,5 mmol/g de suporte) foram colocados em um frasco para amostra adaptado com uma barra de agitação magnética e colocados em um grande Erlenmeyer. O Erlenmeyer foi colocado em um banho de óleo com termostato a 26°C. *Pellets* de gelo seco foram adicionados ao Erlenmeyer, o qual foi adaptado com uma rolha de borracha perfurada por um balão inflado. Os conteúdos do frasco de reação foram agitados durante 24 horas, tempo durante o qual o balão inflou à medida que os *pellets* de gelo seco evaporaram. A reação foi filtrada para remover o catalisador suportado e a solução analisada por meio de GC para determinar a conversão de óxido de estireno em carbonato de estireno.

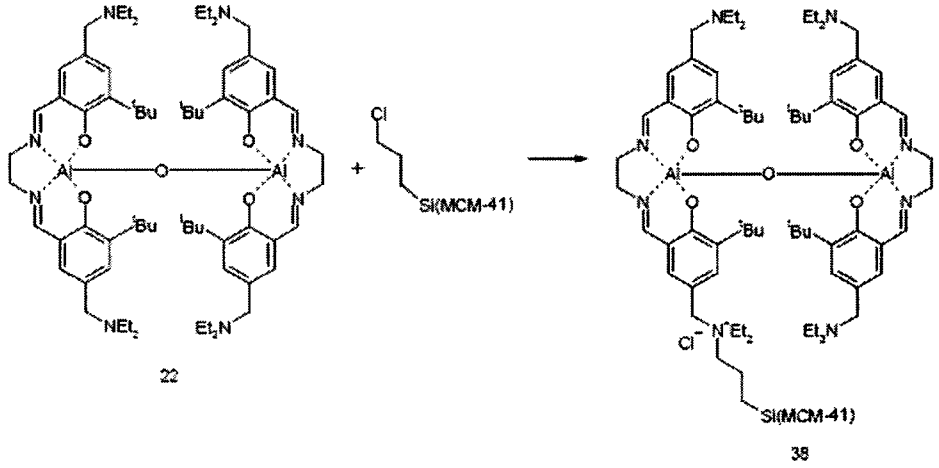
Catalisador	Conversão(%)
35	86
37	21

Exemplo 10

(a) Síntese de MCM-41 modificado

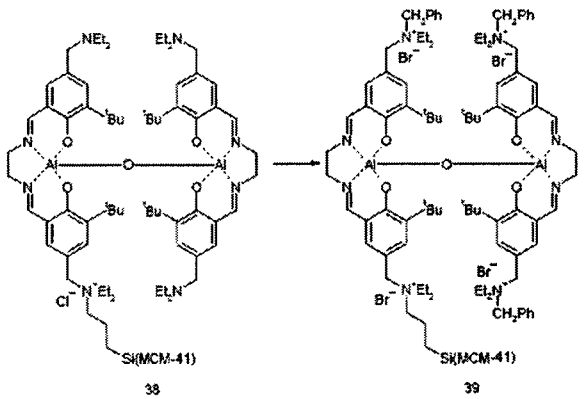
(3-Cloropropil)-trietóxi-silano (0,16 mL, 2 mmol), foi adicionado a uma suspensão de MCM-41 ativado (2 g) em tolueno seco (25 mL) e a mistura submetida a refluxo sob N_2 durante 24 horas. A mistura foi, então, filtrada e lavada com EtOAc (4 x 50 mL) para proporcionar um pó branco (94%). ν_{max} 2681, 1711, 1057 e 807 cm^{-1}.

(b) Síntese de $[Al(salen)]_2O^+Cl^-$ suportado sobre MCM-41 modificado (38)



MCM-41 modificado com 3-cloro-propila (0,52 g) foi adicionado a uma solução de complexo de alumínio (22) (1,50 g, 0,45 mmol) em CH_3CN (40 mL) e a mistura submetida a refluxo durante a noite. Então, a reação foi filtrada e lavada com EtOAc (6 x 50 mL) para deixar um complexo suportado em MCM-41 (38) como um pó amarelo (0,86 g, 86%). ν_{max} 3122, 1628, 1057 e 789 cm^{-1}.

(c) Síntese de $[Al(salen)]_2O^+Br^-$ benzilado suportado sobre MCM-41 modificado (39)



Brometo de tetrabutilamônio (0,20 g, 0,6 mmol) e brometo de benzila (0,13 g, 1 mmol) foram adicionados a uma suspensão de complexo de alumínio suportado (38) (200 mg, 0,15 mmol) em CH_3CN (30 mL) e a mistura foi submetida a refluxo durante a noite. Então, a mistura foi lavada com EtOAc (4 x 50 mL) para deixar um complexo suportado de MCM-41 (39) como um pó amarelo (0,22 g, 98%). ν_{max} 3452, 1634, 1052 e 947 cm^{-1}. ICPMS (5 mg de catalisador suportado digerido com 5 mL de HCl 1M) proporcionou uma concentração de alumínio de 22,55 ppm, correspondendo a uma carga de catalisador de 0,47 mmol por grama de suporte.

Exemplo 11: Síntese de carbonato de estireno usando catalisador suportado (39)

Óxido de estireno (1,66 mmol), catalisador (39) (0,0415 mmol) e carbonato de propileno (0,845 g) foram colocados em um frasco de amostra adaptado com uma barra de agitação magnética e colocados em um grande Erlenmeyer. O Erlenmeyer foi colocado em um banho de óleo com termostato a 26°C. *Pellets* de gelo seco foram adicionados ao Erlenmeyer, o qual foi adaptado com uma rolha de borracha perfurada por um balão inflado. A reação foi agitada durante 24 horas, com as amostras sendo removidas após 3, 6 e 24 horas para análise através de GC/MS a fim de determinar a conversão de epóxido em carbonato cíclico. Os resultados foram:

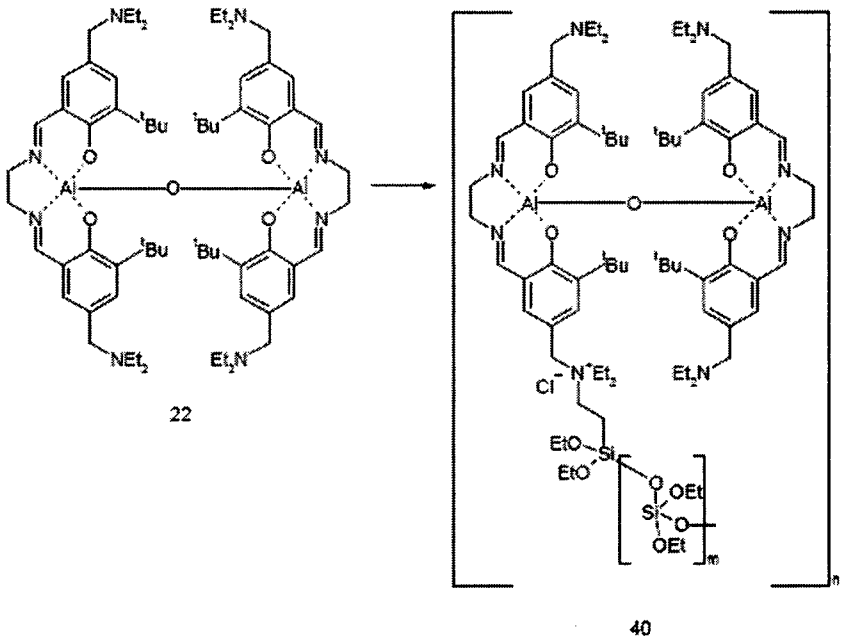
Catalisador	Conversão(%)
3	12
6	23
24	57

Exemplo 12: Síntese de carbonato de etileno usando catalisador suportado (39)

Catalisador (39) (0,0503 mmol) e carbonato de propileno (1,0 g) foram adicionados a um frasco de reação ao qual óxido de etileno pré-resfriado (2,01 mmol) foi adicionado. O frasco de reação foi equipado com um agitador magnético e colocado dentro de um vaso de reação de aço inoxidável junto com *pellets* de gelo seco suficientes para pressurizar o sistema em aproximadamente 6 atmosferas. O reator de aço inoxidável foi vedado e a reação deixada sob agitação durante 24 horas, após o que a mistura reacional foi captada em acetato de etila e filtrada para remover o catalisador. O acetato de etila foi evaporado sob pressão reduzida e o peso do resíduo determinado. A composição relativa de carbonatos de propileno e etileno foi determinada por meio de GC/MS e usada para calcular que uma conversão de 93% em óxido de etileno em carbonato de etileno tinha sido obtida.

Exemplo 13

(a) Síntese de $[Al(salen)]_2O^+Cl^-$ suportado sobre sol-gel (40)



22

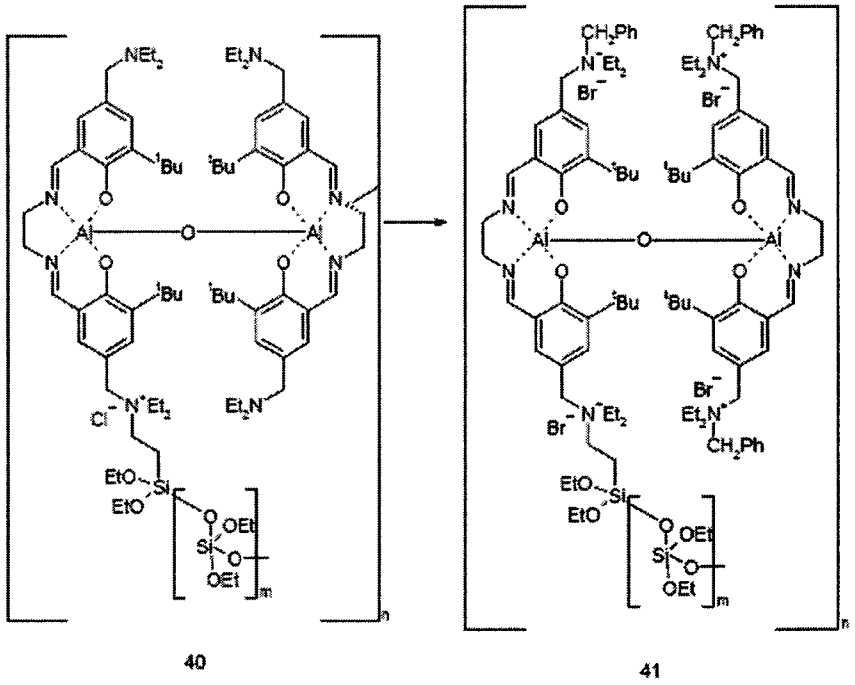
40

m é aproximadamente 10

((3-Cloropropil)-trietóxi-silano (0,12 g, 0,5 mmol) foi adicionado a uma solução de complexo de alumínio (22) (0,55 g, 0,5 mmol) em CH_3CN (40 mL) e a reação foi submetida a refluxo durante a noite. Então, o solvente foi removido para deixar um produto o qual foi dissolvido em EtOH (2 mL). $Si(OEt)_4$ (1,12 mL, 5 mmol) foi adicionado a essa solução e a mistura agitada durante 2 minutos em temperatura ambiente. Então, H_2O (3 mL) e NH_4OH (3 gotas) foram adicionados e a mistura foi vigorosamente agitada durante 5 min. A mistura foi deixada descansar durante 5 dias e, então, colocada em um forno a 110°C durante mais dois dias. O sólido resultante foi lavado com isopropanol (2 x 25 mL) e CH_3CN (2 x 25 mL) e seco durante a noite a 110°C para deixar o catalisador suportado

em sol-gel (40) (0,42 g, 41%). ν_{max} 2914, 1633 e 1067 cm^{-1}.

b) Síntese de $[Al(salen)]_2O^+Br^-$ benzilado suportado sobre sol-gel (41)



40 41

m é aproximadamente 10

Brometo de tetrabutilamônio (0,20 g, 0,6 mmol) e brometo de benzila (0,13 g, 1 mmol) foram adicionados a uma suspensão de complexo de alumínio suportado (40) em CH_3CN (30 mL) e a mistura submetida a refluxo durante a noite. Então, a mistura foi lavada com EtOAc (4 x 50 mL) para deixar um catalisador suportado em sol-gel (41) como um pó amarelo (0,52 g, 96%). ν_{max} 3562, 1629 e 1052 cm^{-1}. ICPMS (5 mg de catalisador suportado digerido com 10 mL de HCl a 1M) proporcionou uma concentração de alumínio de 13,65 ppm, correspondendo a uma carga de catalisador de 0,51 mmol por grama de suporte.

Exemplo 14: Síntese de carbonato de estireno usando catalisador suportado (41)

Óxido de estireno (1,66 mmol), catalisador (41) (0,0415 mmol) e carbonato de propileno (0,845 g) foram colocados em um frasco de amostra adaptado com uma barra de agitação magnética e colocados em um grande Erlenmeyer. O Erlenmeyer foi colocado em um banho de óleo com termostato a 26°C. *Pellets* de gelo seco foram adicionados ao Erlenmeyer, o qual foi adaptado com uma rolha de borracha perfurada por um balão inflado. A reação foi agitada durante 24 horas, com as amostras sendo removidas após 3, 6 e 24 horas para análise através de espectroscopia por GC/MS a fim de determinar a conversão de epóxido em carbonato cíclico. Os resultados foram:

Catalisador	Conversão(%)
3	10
6	20
24	52

Exemplo 15: Síntese de carbonato de etileno usando catalisadores suportados (29), (35) e (41)

(a) Catalisador (41) (0,0503 mmol) e carbonato de propileno (1,0 g) foram adicionadas a um frasco de reação ao qual óxido de etileno pré-resfriado (2,01 mmol) foi adicionado. O frasco de reação foi equipado com um agitador

magnético e colocado dentro de um vaso de reação de aço inoxidável junto com *pellets* de gelo seco suficientes para pressurizar o sistema em aproximadamente 6 atmosferas. O reator de aço inoxidável foi vedado e a reação deixada agitar durante 24 horas, após o que a mistura de reação foi captada em acetato de etila e filtrada para remover o catalisador. O acetato de etila foi evaporado por vácuo e o peso do resíduo determinado. A composição relativa de carbonatos de etileno e propileno foi determinada por meio de GC/MS e usada para calcular que uma conversão de 97% de óxido de etileno em carbonato de etileno tinha sido obtida.

(b) O procedimento acima foi usado, mas com catalisador (29) e resultou em conversão de 95% de óxido de etileno em carbonato de etileno após um tempo de reação de 24 horas.

(c) O procedimento acima foi usado, mas com catalisador (35) e resultou em conversão de 81% de óxido de etileno em carbonato de etileno após um tempo de reação de 24 horas.

<u>Exemplo 16: Uso de catalisadores imobilizados para converter óxido de etileno em carbonato de etileno sob condições de fluxo contínuo</u>

O reator de fluxo é ilustrado na Figura 1. Óxido de etileno foi coletado de um cilindro fornecido comercialmente como um líquido em um béquer resfriado a -78°C e colocado, com uma barra de agitação magnética, dentro de um vaso de

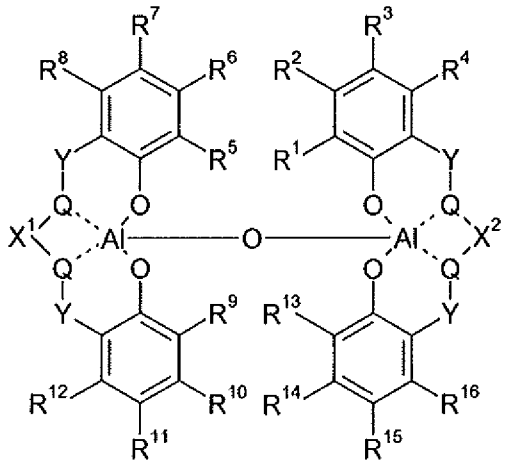
pressão de aço inoxidável de 360 mL pré-resfriado (-10 a -40°C) (3). O vaso foi, então, vedado. Gases nitrogênio e dióxido de carbono foram fornecidos a partir de cilindros via unidades de controle de fluxo (1) e suas respectivas tubulações conectadas à entrada do vaso de pressão (veja diagrama). Toda tubulação usada no sistema era composta de aço inoxidável com um diâmetro interno de aproximadamente 1,6 mm. A temperatura do vaso de pressão (3) foi controlada por um banho criostaticamente resfriado (2) para proporcionar a taxa de evaporação de óxido de etileno requerida em uma taxa de fluxo particular de N_2 e CO_2. Essa foi determinada passando a tubulação de saída do vaso diretamente para um sistema de GC (6) adaptado com uma coluna capaz de separar os três gases. A tubulação de saída do vaso foi, então, conectada a um reator tubular de aço inoxidável (4) (15 cm x 10 mm) acondicionado com um catalisador suportado sólido e conectado, em ambas as extremidades, com um pequeno volume de algodão. O reator tubular (4) foi mantido em temperatura ambiente ou imerso em um banho de água com termostato. A mistura de CO_2, óxido de etileno e N_2 foi passada através da coluna do reator em uma taxa de fluxo constante. A saída do reator (4) foi conectada a um frasco de vidro vedado (5) via uma agulha para coletar quaisquer produtos não gasosos. A saída do receptáculo de produto passou para um sistema de GC

(6), o qual foi usado para determinar as concentrações de CO_2, N_2 e óxido de etileno na corrente de gás efluente. Os resultados obtidos com catalisadores suportados em sílica e poliestireno são fornecidos na tabela a seguir.

Corrida	Catalisador (quantidade em g)	Fluxo de N_2 (mL/min)	Fluxo de CO_2 (mL/min)	Temperatura do vaso de pressão (°C)	Consumo de óxido de etileno (mL/h)	Tempo (h)	Temperatura do reator (°C)	Rendimento em carbonato de etileno
1	29 (2,51)	25	25	-40	1,0	19	ambiente	0,14g, 0,15%
2	35 (1,95)	25	25	-40	1,0	19	ambiente	0,08g, 0,1%
3	35 (1,17)	2,5	2,5	-10	0,21	120	ambiente	1,1g, 1,5%
4	35 (1,17)	2,5	1,0	-10	0,15	96	ambiente	1,5g, 4%
5	35 (3,52)	2,5	1,0	-10	0,15	46	ambiente	2,4g, 21%
6	35 (3,52)	2,5	1,0	-10	0,15	25	50	3,4g, 53%
7	35 (3,52)	2,5	1,0	-10	0,15	7	60	1,49g, 80%

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador de alumínio dimérico (salen) de fórmula I:



(I)

caracterizado pelo fato de que:

Y-Q é $CR^{C1}=N$ ou $CR^{C1}R^{C2}-NR^{N1}$, onde R^{C1}, R^{C2} e R^{N1} são independentemente selecionados de H, halo, alquila C_{1-20} opcionalmente substituída, arila C_{5-20} opcionalmente substituída, éter e nitro;

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}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} e R^{16} é independentemente selecionado de H, halo, alquila C_{1-20} opcionalmente substituída, 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 de alquileno C_{2-5}, a qual é opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados de alquila C_{1-4} e arila C_{5-7}, ou uma cadeia de bisoxialquileno C_{1-3}, a qual é opcionalmente substituída por um ou mais grupos selecionados de alquila C_{1-4} e arila C_{5-7} ou

(ii) representam um grupo bivalente selecionado de arileno C_{5-7}, alquileno cíclico C_{5-7} e heterociclileno C_{3-7}, os quais podem ser opcionalmente substituídos;

(i) (a) pelo menos 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} e R^{16} é selecionado de L-A, onde L é uma ligação simples ou um grupo alquileno C_{1-10} e A é um grupo amônio emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; e/ou

(b) pelo menos um de X^1 e X^2 é um grupo heterocicleno C_{3-7} bivalente, contendo um átomo no anel o qual é um átomo de nitrogênio quaternário emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; e/ou

(c) pelo menos um de X^1 e X^2 é uma cadeia de alquileno C_{2-5} ou uma cadeia de bisoxialquileno C_{1-3} substituída por um grupo -Q-L-A, onde Q é -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} e R^{16} é L-A', onde L é conforme definido acima e A' é grupo de ligação amônio ligado a um suporte sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; ou

(b) um de X^1 e X^2 é um grupo heterocicleno C_{3-7} bivalente contendo um átomo no anel o qual é um nitrogênio

quaternário que forma parte de um grupo de ligação amônio ligado a um suporte sólido e emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; ou

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

2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que Y-Q é CR^{C1}=N.

3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado pelo** fato de que R^{C1} é selecionado de H e alquila C_{1-4}.

4. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que Y-Q é $CR^{C1}R^{C2}$-NR^{N1} e R^{C1}, R^{C2} e R^{N1} são H.

5. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado pelo** fato de que $R^4 = R^8 = R^{12} = R^{16}$ = H.

6. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que aqueles dentre R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15} e R^{16} os quais não compreendem -L-A ou L-A' são independentemente selecionados de H, alquila C_{1-7}, éter e nitro.

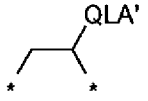
7. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de que L é um grupo

alquileno C_{1-3} não substituído.

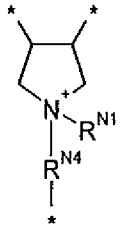
8. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de que (a) pelo menos um de R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} e R^{16} é selecionado de L-A; e/ou (b) pelo menos um de X^1 e X^2 é um grupo heterocicleno C_{3-7} bivalente contendo um átomo no anel o qual é um átomo de nitrogênio quaternário emparelhado com um contra-íon selecionado de Cl, Br e I; e/ou (c) pelo menos um de X^1 e X^2 é uma cadeia de alquileno C_{2-5} ou uma cadeia de bisoxialquileno C_{1-3} substituída por um grupo -Q-L-A, onde Q é -C(=O)- ou uma ligação simples, é imobilizado sobre um suporte sólido, mediante o uso de efeitos estéricos ou por ligação eletrostática.

9. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que 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} e R^{16} é selecionado de L-A′ e A′ é selecionado de $-NH(CH_3)(CH_2)-$, $-NH(CH(CH_3)_2)(C(CH_3)_2)-$, $-N(CH_3)_2(CH_2)-$, $-N(CH_2CH_3)_2(CH_2CH_2)-$ e $-NHPh(CH_2)-$.

10. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que X^1 ou X^2 é substituído por -Q-L-A′ e é de fórmula:



11. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que X^1 ou X^2 é um grupo heterocicleno C_{3-7} bivalente contendo um átomo no anel o qual é um nitrogênio quaternário que forma parte de um grupo de ligação amônio e é de fórmula:



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

12. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de que X^1 e X^2 são independentemente selecionados de $-(CH_2)_n-$ ou $-O-(CH_2)_p-O-$ e n é 2 ou 3 e p é 1 ou 2.

13. Catalisador, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado pelo** fato de que X^1 e X^2 são ambos $-C_2H_4-$.

14. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de que X^1 e X^2 representam, independentemente, alquileno cíclico C_6 ou benzileno.

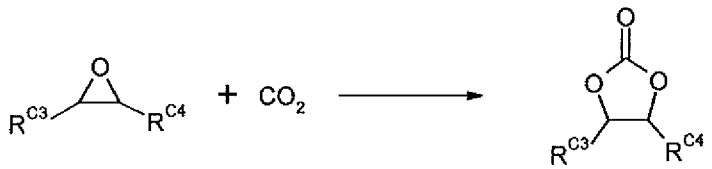
15. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de que X^1 e X^2 representam, independentemente, um grupo bivalente

selecionado de arileno C_{5-7}, alquileno cíclico C_{5-7} e heterociclileno C_{3-7} e é não substituído.

16. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, **caracterizado pelo** fato de que o contra-grupo de amônio é Br^-.

17. Processo para a produção de carbonatos cíclicos **caracterizado pelo** fato de compreender o contato de um epóxido com dióxido de carbono na presença de um catalisador de alumínio dimérico (salen) conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 15.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado pelo** fato de que a reação catalisada é:



II III

em que 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 eles estão respectivamente ligados.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado pelo** fato de que R^{C4} é H.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 18 ou 19, **caracterizado pelo** fato de que R^{C3} é selecionado de alquila C_{1-4} opcionalmente substituída e arila C_{5-7} opcionalmente substituída.

21. Uso de um catalisador de alumínio dimérico (salen) conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 16 **caracterizado pelo** fato de ser para a produção de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos.

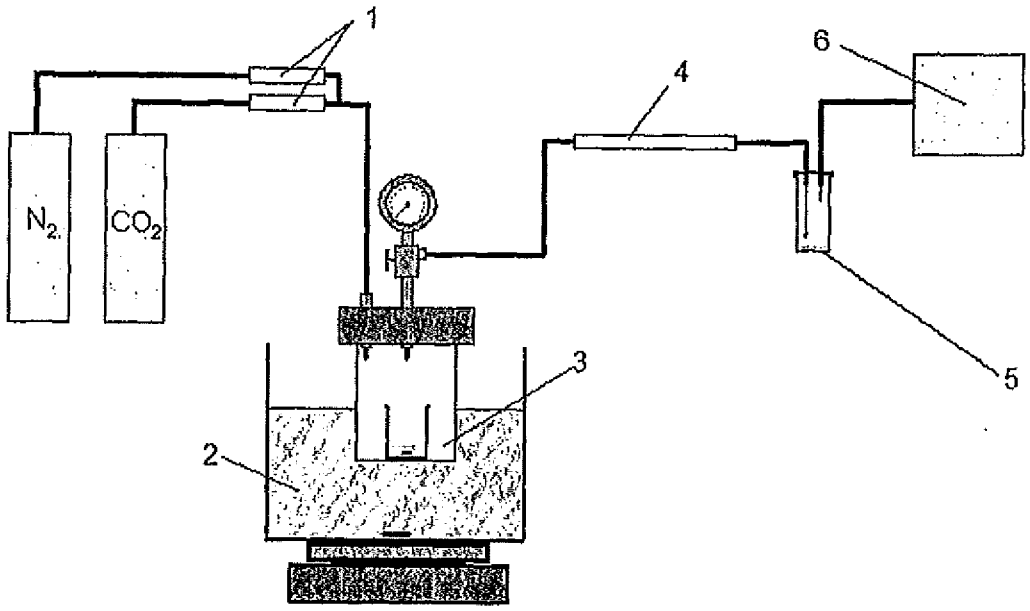


Fig. 1