

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 337**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6574 (2006.01)

C07B 41/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09766991 .5**

96 Fecha de presentación: **15.05.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2291387**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2011**

54 Título: **Catalizadores de hidroformilación**

30 Prioridad:

28.05.2008 US 128414

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

20.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

20.12.2012

73 Titular/es:

**EASTMAN CHEMICAL COMPANY (100.0%)
200 South Wilcox Drive
Kingsport, TN 37660, US**

72 Inventor/es:

**TOLLESON, GINETTE STRUCK y
PUCKETTE, THOMAS ALLEN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 393 337 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de hidroformilación.

Antecedentes de la invención

- 5 La reacción de hidroformilación es útil en la preparación de productos aldehídos por reacción de un mol de olefina con un mol de hidrógeno y un mol de monóxido de carbono. La reacción ha sido especialmente útil para preparar butiraldehído normal e iso a partir de propileno. Estos materiales a su vez se convierten en muchos productos químicos importantes en el comercio tales como, por ejemplo, n-butanol, 2-etilhexanol, ácido n-butírico, isobutanol, neo-pentilglicol y similares. Estos productos solos representan un mercado de varios billones de dólares en todo el mundo. Además, la hidroformilación de alfa-olefinas tales como el 1-octeno, 1-hexeno y 1-deceno dan productos
- 10 aldehídos que son materias primas útiles para la preparación de alcoholes detergentes. Los productos alcoholes de cadena de carbonos lineal son particularmente deseables para usar en productos de calidad detergente. La hidroformilación del alcohol alílico se usa en el comercio como una ruta para el 1,4-butanodiol. En este uso de la reacción de hidroformilación, es conveniente obtener productos aldehídos en los que el grupo formilo se añade en la posición terminal de la olefina obteniendo así productos aldehídos de cadena de carbonos lineal.
- 15 La patente de EE.UU. nº 3.527.809 describe un procedimiento a baja presión y baja temperatura que usa catalizadores de rodio. Desde esta descripción se han hecho numerosas mejoras para aumentar tanto la actividad como la relación de productos con un gran énfasis en la obtención del producto aldehído lineal. Sin embargo, hay un mercado de gran potencial para los derivados de aldehídos de cadena ramificada, al igual que el gran mercado existente para los productos de hidroformilación de aldehídos lineales.
- 20 Deerenberg et al., (*Organometallics*, 19, 2000, pág. 2065-2075) describen la preparación de una serie de ligandos quirales de fosfina-fosfito que se usan en la hidroformilación asimétrica catalizada por rodio del estireno. La descripción de Rubio et al. (*Organometallics*, 26, 2007, pág. 6428-6436) se dirige a series de ligandos organofosforados bidentados quirales que contienen grupos fosfina-fosfito que se usan para la catálisis de reacciones de hidroformilación asimétricas. Pamies et al. (*Tetrahedron Asymmetry*, vol. 12, no. 24, 21 de enero
- 25 2002, páginas 3441-3445), describe una serie de ligandos de fosfina-fosfito derivados de xilosa para la hidroformilación asimétrica del estireno.

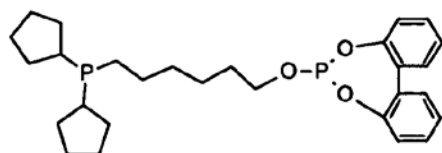
Una desventaja de los catalizadores de hidroformilación conocidos es que producen aldehídos con una estrecha relación de productos de lineal a ramificados (o de normal a iso), independientemente de las condiciones del procedimiento usadas. Por lo tanto, son necesarios catalizadores que puedan dar diferentes relaciones de productos n/iso según se necesiten, en un solo reactor, con el fin de reducir los costes de capital, aumentar el grado de uso de los bienes de equipo, y usar más eficazmente los gases reaccionantes alimentados.

30

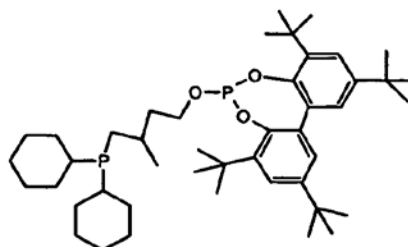
Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado una clase de compuestos que les permite variar ampliamente la relación de productos de butiraldehído variando las condiciones del procedimiento tales como las presiones parciales del hidrógeno y del monóxido de carbono, temperatura, o presión parcial del gas inerte.

35 Resumen de la invención

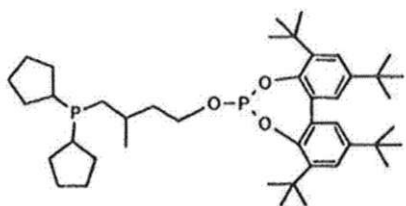
En un aspecto, esta invención proporciona un compuesto que tiene una de las siguientes estructuras (I)-(III), (V)-(XVI). El compuesto (IV) no es de acuerdo con la invención.



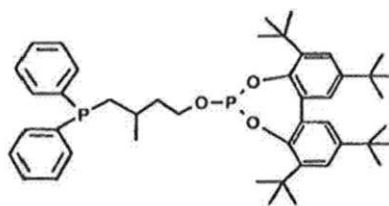
(I)



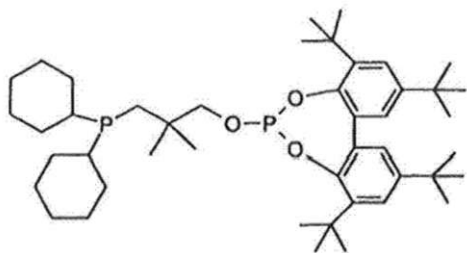
(III)



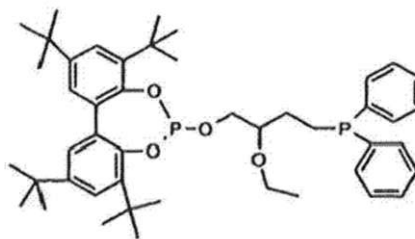
(III)



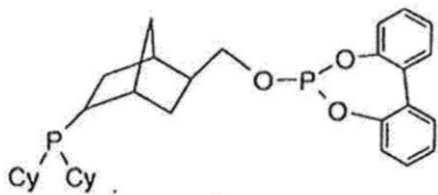
(IV)



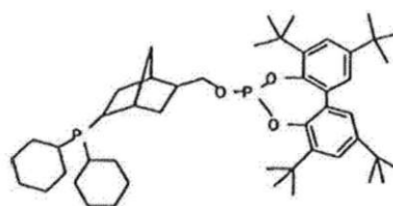
(V)



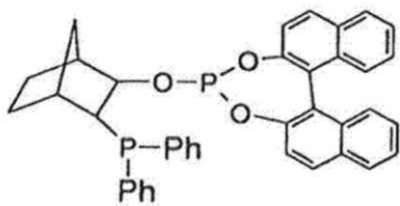
(VI)



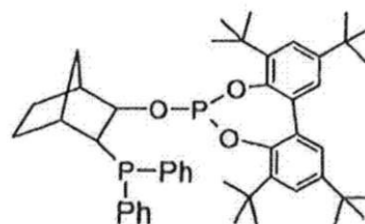
(VII)



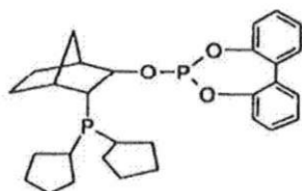
(VIII)



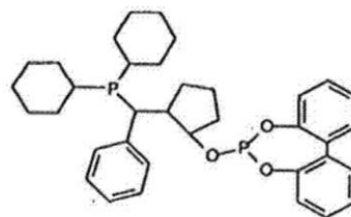
(IX)



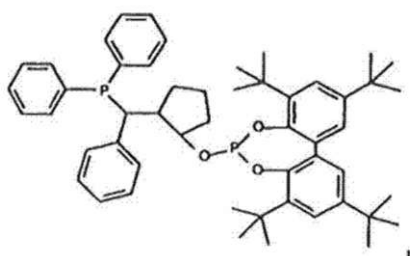
(X)



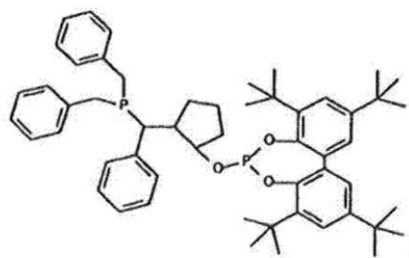
(XI)



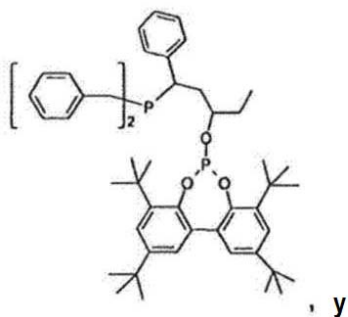
(XII)



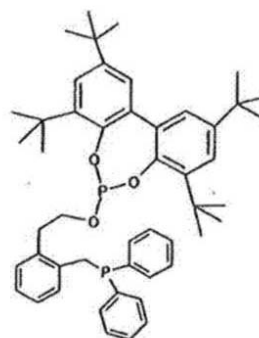
(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

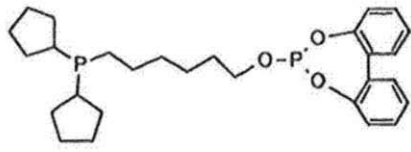
En otro aspecto, la invención proporciona un sistema catalítico que comprende (A) al menos un metal de transición seleccionado de rodio y metales del grupo VIII, y (B) al menos un ligando seleccionado de las estructuras (I)-(XVI).

- 5 En otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para preparar aldehídos, que comprende poner en contacto al menos una olefina con hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de una disolución de catalizador que comprende (A) rodio, (B) al menos un ligando seleccionado de las estructuras (I)-(XVI), y (C) un disolvente de hidroformilación.

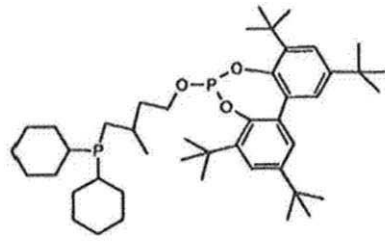
- 10 En otro aspecto, la invención proporciona un método para cambiar la relación de productos normal a iso de un procedimiento para preparar aldehídos. El método comprende (a) poner en contacto una olefina con hidrógeno y monóxido de carbono, a una primera relación de presiones parciales de hidrógeno a monóxido de carbono, en presencia de una disolución de catalizador que comprende (A) rodio, (B) al menos un ligando seleccionado de las estructuras (I)-(XVI), y (C) un disolvente de hidroformilación, para producir aldehídos que tienen una primera relación de productos normal a iso; y (b) poner en contacto dicha olefina con hidrógeno y monóxido de carbono, a una
- 15 segunda relación de presiones parciales de hidrógeno a monóxido de carbono que es diferente de la primera relación de presiones parciales de hidrógeno a monóxido de carbono, en presencia de dicha disolución de catalizador para producir aldehídos que tienen una segunda relación de productos normal a iso que es diferente de la primera relación de productos normal a iso.

Descripción detallada de la invención

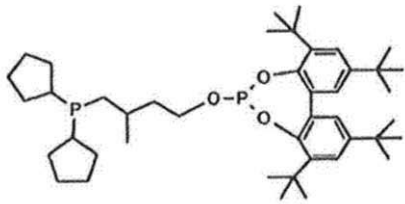
- 20 En un primer aspecto, la invención se refiere a compuestos que tienen las siguientes estructuras de las fórmulas (I)-(III), (V)-(XVI). El compuesto (IV) no es de acuerdo con la invención.



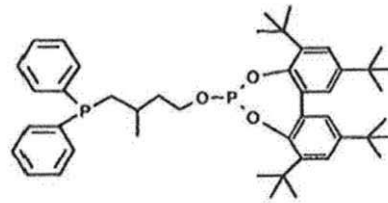
(I)



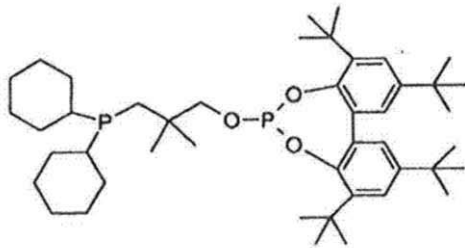
(II)



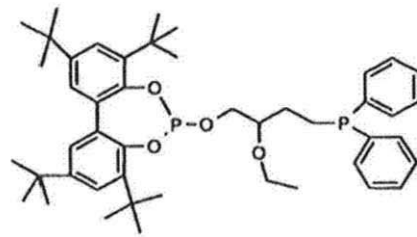
(III)



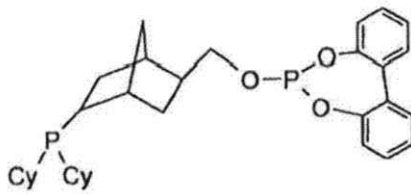
(IV)



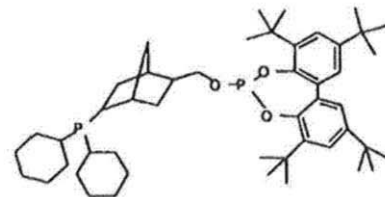
(V)



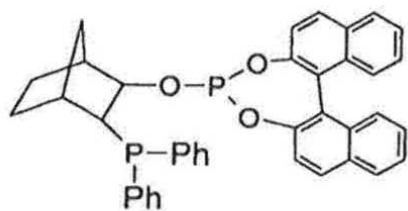
(VI)



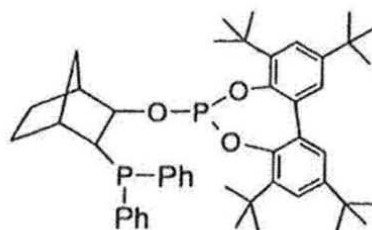
(VII)



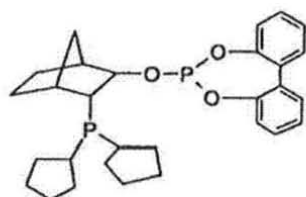
(VIII)



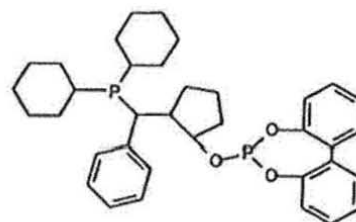
(IX)



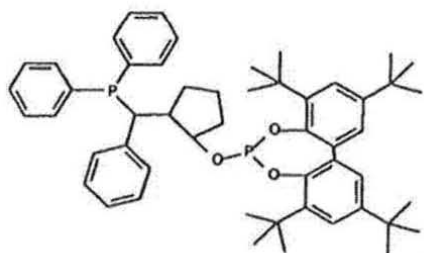
(X)



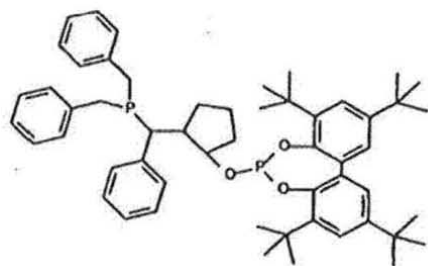
(XI)



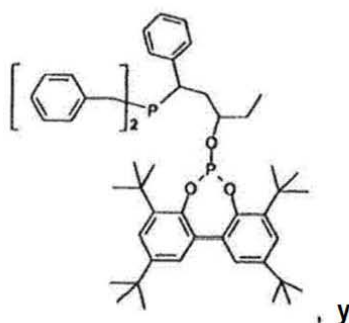
(XII)



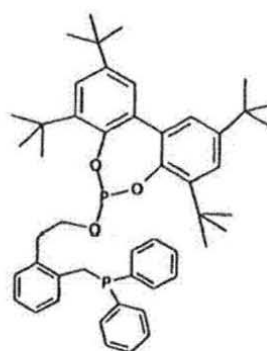
(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

Estos compuestos contienen centros de fósforo que tienen propiedades físicas significativamente diferentes en términos de basicidad del ligando, volumen estérico o capacidad de retrodonación de electrones. La basicidad del ligando se define en un artículo de Streuli (*Analytical Chemistry*, 32, 985 (1960)) y se explican las consideraciones estéricas o del ángulo cónico en un artículo de Tolman (*J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2956 (1970)). Las propiedades de donador-aceptor de electrones de los ligandos de fósforo se pueden determinar por el método descrito en un artículo adicional de Tolman (*J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2953 (1970)).

Estos compuestos se pueden hacer usando los métodos discutidos en la sección de ejemplos.

Estos compuestos son particularmente útiles como ligandos cuando se combinan con un metal de transición

5 seleccionado de renio y metales del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, para formar sistemas catalíticos. Los nuevos sistemas catalíticos se pueden usar en una amplia variedad de procedimientos catalizados por metales de transición tales como, por ejemplo, hidroformilación, hidrogenación, isomerización, hidrocianación, hidrosilación, carbonilaciones, oxidaciones, acetoxilaciones, epoxidaciones, hidroaminación, dihidroxilación, ciclopropanación, telomerizaciones, activación de enlaces carbono-hidrógeno, metátesis de olefinas, dimerizaciones de olefinas, oligomerizaciones, polimerizaciones de olefinas, copolimerizaciones de olefina-monóxido de carbono, dimerización y oligomerización de butadieno, polimerización de butadieno y otras reacciones que forman enlaces carbono-carbono tales como la reacción de Heck y reacciones de acoplamiento de arenos. Los sistemas catalíticos que comprenden rodio como metal de transición son especialmente útiles para la hidroformilación de olefinas para producir aldehídos, y por lo tanto son preferidos.

10 Por lo tanto, en un segundo aspecto, la presente invención proporciona un sistema catalítico que comprende (A) al menos un metal de transición seleccionado de renio y metales del grupo VIII, y (B) al menos un ligando seleccionado de los compuestos (I)-(XVI). El metal de transición se puede proporcionar en forma de diferentes compuestos metálicos tales como sales de carboxilato del metal de transición.

15 Se pueden usar muchas fuentes de rodio como componente de rodio para preparar el catalizador preferido de la invención, con la condición de que la fuente de rodio usada se pueda convertir en complejos de carbonilo-ligando de rodio solubles. Los compuestos de rodio adecuados incluyen:

Dicarbonilacetoniacetato de rodio (I);

Octanoato de rodio (II);

20 2-Etilhexanoato de rodio (II);

Acetato de rodio (II);

Carbonilos-rodio (0) (p. ej., $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh_4(CO)_{12}$; y $HRh(CO)(PH_3P)_3$,

así como mezclas de cualesquiera dos o más de estos.

25 Se prefieren usar compuestos de rodio que no contienen halógeno para evitar problemas de actividad baja del catalizador causada por la presencia de haluro residual, para evitar los efectos corrosivos de los iones haluro residuales, y similares. Además, es deseable evitar sales de ácidos minerales fuertes como fuentes de rodio porque estos compuestos pueden disminuir la actividad del catalizador en condiciones de hidroformilación.

30 Los autores de la invención han encontrado que el 2-etilhexanoato de rodio es una fuente de rodio particularmente preferida a partir de la cual preparar el catalizador complejo de la invención, porque es una fuente conveniente de rodio soluble, ya que se puede preparar eficazmente a partir de sales de rodio inorgánicas tales como haluros de rodio.

35 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar aldehídos, que comprende poner en contacto al menos una olefina con hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de una disolución del catalizador que comprende (A) rodio, (B) al menos un ligando que tiene la estructura de las fórmulas (I)-(III), (V)-(XVI), y (C) un disolvente de hidroformilación.

40 Los disolventes de hidroformilación adecuados incluyen aquellos que no afectan de forma adversa al procedimiento de hidroformilación y que son inertes con respecto al catalizador, las alimentaciones de olefina, hidrógeno y monóxido de carbono así como los productos de hidroformilación. Los disolventes inertes de esta naturaleza son bien conocidos para el experto en la técnica e incluyen disolventes tales como benceno, xileno, tolueno, así como sus derivados sustituidos; pentanos, nafta, queroseno, aceites minerales, ciclohexano, ciclopentano, éteres, ésteres, eterésteres, alcoholes, acetales, cetonas, agua, así como diferentes mezclas de los mismos. Los disolventes preferidos son aquellos que tienen un punto de ebullición suficientemente alto para permanecer, la mayor parte, en un reactor con chorro de gas, e incluyen compuestos tales como monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (que es el nombre químico del éster de alcohol Texanol® vendido por Eastman Chemical Company) y sus isómeros, diisobutirato, dioctilftalato, polidecenos hidrogenados de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Durasyn 170® y Durasyn 180®; productos de Amoco Chemicals), así como los subproductos de la reacción de hidroformilación, tales como alcoholes, ésteres, acetales e hidroxialdehídos que son retenidos como líquidos de alto punto de ebullición en la parte inferior de las posteriores columnas de destilación. Los disolventes preferidos y las combinaciones de disolventes para los productos aldehídos menos volátiles y no volátiles incluyen 1-metil-2-pirrolidiona, dimetilformamida, disolvente perfluorados tales como perfluoroqueroseno, sulfolano, agua, líquidos hidrocarburos de alto punto de ebullición, así como combinaciones de estos disolventes.

55 El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo con cantidades muy variadas de rodio. Por ejemplo, se pueden usar cantidades de catalizador que contienen tan poco como aproximadamente 1×10^{-6} moles de rodio (calculado basándose en el rodio metal) por mol de olefina en la zona del reactor. Dichas concentraciones bajas de catalizador en general no son deseables comercialmente puesto que las velocidades de reacción con

frecuencia son bastante bajas. No hay un límite superior de las concentraciones de catalizador operables, pero dicho límite superior en general se determina por el alto coste del metal rodio y el hecho de que en general no se obtienen ventajas con cantidades de catalizador mayores que aproximadamente 1×10^{-1} moles de rodio por mol de olefina en la zona del reactor. Se prefieren concentraciones en el intervalo de aproximadamente 1×10^{-5} a aproximadamente 5×10^{-2} moles de rodio por mol de olefina. Las concentraciones de rodio más preferidas están en el intervalo de aproximadamente 1×10^{-4} hasta 1×10^{-3} porque se obtiene un uso más eficaz del rodio a la vez que el coste del componente de rodio se mantiene dentro de una cantidad comercialmente razonable.

Las relaciones molares de ligando a rodio pueden variar en un amplio intervalo. Típicamente, la relación de ligando a rodio variará en el intervalo de aproximadamente 1 hasta 50. Preferiblemente, la relación molar de ligando a rodio variará en el intervalo de 2 hasta 30. En una realización más preferida, la relación molar de ligando a rodio variará en el intervalo de aproximadamente 3 hasta 20.

No se requieren condiciones especiales para la preparación del catalizador usado en la práctica de la presente invención, aunque se prefiere, para una actividad alta del catalizador, que todas las manipulaciones de los componentes de rodio y fósforo se lleven a cabo en atmósfera inerte, p. ej., N_2 , Ar y similares. Las cantidades deseadas de un compuesto de rodio y ligando adecuados, se pueden cargar en el reactor en un disolvente adecuado. La secuencia en la que se cargan los diferentes componentes del catalizador en el reactor no es crítica.

Las olefinas contempladas para usar en la práctica de la presente invención incluyen monoolefinas terminales o internas, de cadena lineal, cadena ramificada o cíclicas, que contienen de 2 hasta 20 átomos de carbono, y poliolefinas no conjugadas que típicamente están en el intervalo de 5 hasta 5.000 átomos de carbono, p. ej., polibutadieno, no interfiriendo en el procedimiento de hidroformilación ninguno de los grupos o sustituyentes anteriores que contienen opcionalmente. Dichos sustituyentes que no interfieren en el procedimiento de hidroformilación incluyen éteres, ésteres, amidas, acetales, cetales, aminas terciarias, cetonas, aldehídos, nitrilos y alcoholes. Las olefinas sustituidas pueden incluir alcohol alílico, acetato de alilo, 4-hidroxi-1-buteno, y similares. Las olefinas ramificadas tales como el isobuteno y el cis-2-buteno se pueden usar como materia prima para preparar los productos aldehídos. Las diolefinas tales como el 1,7-octadieno y similares también se pueden usar para preparar productos dialdehído con la condición de que los dos dobles enlaces carbono-carbono no estén conjugados. Las olefinas deseables en particular para usar en el procedimiento de la invención incluyen, sin limitación propileno, isobuteno, cis-2-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, alcohol alílico, acetato de alilo, 4-hidroxi-1-buteno y 1,7-octadieno.

Existen muchas variaciones para el procedimiento de la reacción de hidroformilación presentada en esta invención. Por ejemplo, el procedimiento se puede llevar a cabo en un reactor de burbujeo de gas tal que el catalizador que está disuelto en un disolvente orgánico de alto punto de ebullición con presión, no sale de la zona de reacción con el producto aldehído, el cual es llevado a la parte superior por los gases que no han reaccionado. Después, los gases de la parte superior se enfrían en un separador de vapor y líquido para condensar el producto aldehído, reciclando los gases al reactor y el producto líquido se deja bajar a presión atmosférica para la separación y purificación por una técnica convencional. El procedimiento también se puede practicar de una forma discontinua, poniendo en contacto la olefina, el hidrógeno y el monóxido de carbono con el catalizador presente en un autoclave. Los productos aldehídos de alto punto de ebullición tales como los nonil-aldehídos se pueden preparar de una forma continua, separando el producto aldehído de la zona del reactor en forma de un líquido en combinación con el catalizador. El producto aldehído se puede separar del catalizador por medios convencionales tales como por destilación y después el catalizador se recicla al reactor. Será evidente para los expertos en la técnica que se pueden usar otros esquemas de reactor con esta invención.

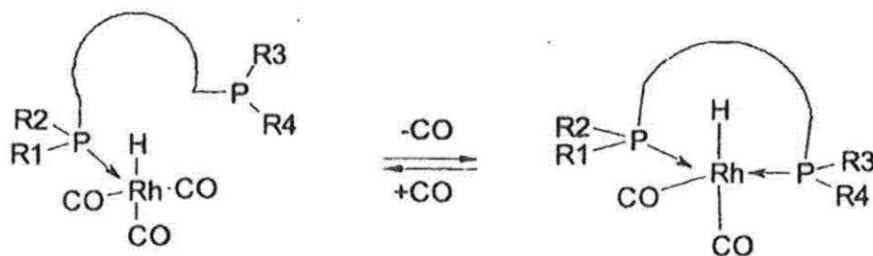
La presente invención se puede llevar a cabo en un régimen de presión ambiente a una presión elevada de 6081 kPa, prefiriéndose el intervalo entre 621 y 3103 kPa. Presiones inferiores no afectan de forma adversa al catalizador, pero pueden conducir a una reducción general en la velocidad de reacción. El procedimiento de hidroformilación de esta invención se lleva a cabo preferiblemente de aproximadamente 345 a 5516 kPa, prefiriéndose de aproximadamente 690 a 2758 kPa. Las limitaciones de presión de la presente invención se establecen en el extremo inferior por la necesidad de la transferencia de masa efectiva y se limitan en el extremo superior por el alto coste de la compresión.

Este procedimiento es eficaz a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas de reacción. La temperatura de la reacción puede variar de aproximadamente 20°C a 200°C, pero preferiblemente de aproximadamente 50°C a 150°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 130°C. Las temperaturas superiores a 200°C pueden desactivar rápidamente el catalizador. Las temperaturas inferiores al intervalo preferido no afectarán de forma adversa al catalizador, pero la velocidad de la reacción se puede reducir sustancialmente.

En la presente invención, se puede introducir en el reactor un gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono de una forma continua, por ejemplo, mediante un compresor. La relación de presiones parciales del hidrógeno al monóxido de carbono en la alimentación se puede seleccionar de acuerdo con la relación de isómero lineal a ramificado deseada en el producto. En general, la presión parcial de hidrógeno en el reactor se mantiene en el intervalo de aproximadamente 138 a 1380 kPa. La presión parcial de monóxido de carbono en el reactor se mantiene en el intervalo de aproximadamente 138 a 1380 kPa. La relación de hidrógeno a monóxido de carbono

puede variar ampliamente dentro de estos intervalos de presiones parciales para el hidrógeno y el monóxido de carbono. La relación de hidrógeno a monóxido de carbono y la presión parcial de cada uno en el gas de síntesis se pueden cambiar fácilmente por adición de hidrógeno o de monóxido de carbono a la corriente del gas de síntesis.

5 Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado que con los ligandos de fósforo descritos en esta invención, se puede variar ampliamente la relación de productos lineales a ramificados cambiando las presiones parciales del hidrógeno y el monóxido de carbono en el reactor. Aunque no se desea estar ligado a la teoría, después de revisión de los datos empíricos, los autores de la invención creen que los catalizadores de la invención son particularmente eficaces en la reacción de hidroformilación debido a que los dos centros de fósforo de los ligandos tienen diferentes afinidades de unión para el átomo de rodio y están unidos a una molécula flexible que
10 permitirá que el proceso de asociación/desasociación ocurra rápidamente. En la práctica de la presente invención, esta capacidad se explota cambiando la presión parcial del monóxido de carbono o la temperatura de la reacción, que a su vez desplaza el equilibrio entre los centros de rodio monoligado y los centros de rodio diligado en el catalizador. Con presiones parciales de monóxido de carbono superiores o temperaturas superiores, existe abundancia de centros de rodio monoligado, y la relación n/iso en el producto aldehído disminuye ya que los
15 complejos de rodio monoligado producen una mayor proporción del isómero ramificado que la especie de rodio diligado. Con presiones parciales de monóxido de carbono inferiores o temperaturas inferiores, el equilibrio del catalizador se desplaza hacia la formación de centros de rodio diligados. Como resultado, la relación n/i del producto aldehído se desplaza hacia arriba.



20 Presión de CO alta
Relación n/i baja

Presión de CO baja
Relación n/i alta

Por lo tanto, en un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un método para cambiar la relación de producto normal a iso de un procedimiento para preparar aldehídos sin necesidad de cambiar los reactores o catalizadores. El método comprende (a) poner en contacto una olefina con hidrógeno y monóxido de carbono, a una
25 primera relación de presiones parciales de hidrógeno a monóxido de carbono, en presencia de una disolución de catalizador que comprende (A) rodio, (B) al menos un ligando seleccionado de las estructuras (I)-(XVI), y (C) un disolvente de hidroformilación, para producir aldehídos que tienen una primera relación de productos normal a iso; y (b) poner en contacto dicha olefina con hidrógeno y monóxido de carbono, a una segunda relación de presiones parciales de hidrógeno a monóxido de carbono que es diferente de la primera relación de presiones parciales de hidrógeno a monóxido de carbono, en presencia de dicha disolución de catalizador para producir aldehídos que
30 tienen una segunda relación de productos normal a iso que es diferente de la primera relación de productos normal a iso.

Salvo que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, propiedades tales como el peso molecular, condiciones de reacción y demás, usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones
35 debe entenderse que están modificadas en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se quieren obtener mediante la presente invención. Al menos, cada parámetro numérico debe considerarse al menos a la luz del número de dígitos significativos dados y aplicando las técnicas de redondeo habituales. Además, los
40 intervalos indicados en esta descripción y las reivindicaciones se pretende que incluyan específicamente el intervalo entero y no solo el o los extremos. Por ejemplo, un intervalo que se indica que es de 0 a 10, se pretende que describa todos los números enteros entre 0 y 10 tal como, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, etc., todos los números fraccionarios entre 0 y 10, por ejemplo 1,5, 2,3, 4,57, 6,113, etc., y los extremos 0 y 10. Además, un intervalo asociado con grupos sustituyentes químicos tales como, por ejemplo "hidrocarburos C₁ a C₅", se pretende que
45 incluya específicamente y describa hidrocarburos C₁ y C₅, así como hidrocarburos C₂, C₃ y C₄.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos definidos en los ejemplos específicos se describen de forma tan precisa como es posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación típica encontrada en las respectivas mediciones de ensayo.

50 Esta invención se puede ilustrar además por los siguientes ejemplos de sus realizaciones preferidas, aunque debe entenderse que estos ejemplos se incluyen simplemente con el propósito de ilustración y no se pretende que limiten

el alcance de la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Preparación del compuesto (III)

- 5 Se mezcló dicitopentilfosfina (5 ml, 27,35 mmol) con AIBN (2,2'-azobisisobutironitrilo, 0,6 g) y 3-metil-3-buten-1-ol (3,53 g, 41 mmol) en atmósfera de nitrógeno y después se calentaron a 80°C durante la noche. Se añadieron dos porciones más de 0,5 g de AIBN. Después la mezcla se calentó a 120°C brevemente y después se enfrió a temperatura ambiente. Después el producto de hidroxifosfina se purificó por destilación de Kugelrohr, destilando el producto a 120-130°C/0,5 mm de Hg (66,7 Pa) y dando 4,93 g de aceite amarillo.
- 10 El 2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio (5,6 g, 0,012 moles) en 50 ml de tolueno se hizo reaccionar con una disolución de la hidroxifosfina (3 g, 0,012 moles) y trietilamina (5 ml, 0,035 mol) en tolueno (30 ml) a 0°C. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción después se filtró y el disolvente se separó con corriente de nitrógeno. El residuo se volvió a disolver en tolueno y se purificó pasándolo por una columna corta de alúmina. Se separó el disolvente dejando un aceite espeso amarillo claro. El rendimiento purificado global final
- 15 era 3,89 g. RMN ³¹P{¹H} en ppm: 134,5, -13,44.

Ejemplo 2

Preparación del compuesto (IX)

- 20 Se añadió tetrahidrofurano (100 ml) a un matraz de 500 ml, de fondo redondo, de 3 bocas, en atmósfera de nitrógeno. Se midieron 16 ml de difenilfosfina en una jeringa en atmósfera de nitrógeno y después se añadieron al matraz. El matraz se puso en un baño de hielo. Después se añadió n-butil-litio (45 ml) lentamente mediante jeringa. La reacción se dejó agitar a la temperatura del hielo durante 1 h. Se añadió al matraz un embudo de adición que contenía 10 g de exo-2,3-epoxinorbornano en 45 ml de THF, y la disolución se añadió gota a gota. La disolución de la reacción se dejó que llegara gradualmente a temperatura ambiente, y después se agitó durante la noche. La mezcla de reacción se trató vertiéndola con cuidado en una disolución de agua y éter dietílico (mezcla 50:50, ~100
- 25 ml) lavada por barrido con nitrógeno. Las capas se separaron en un embudo de separación lavado por barrido con nitrógeno, las capas de agua se lavaron con éter dietílico y las capas orgánicas se combinaron, y después se separó el disolvente durante la noche con una corriente de nitrógeno. El producto de hidroxifosfina se purificó por destilación de Kugelrohr a >180°C. El rendimiento purificado era 22 g (81%).

- 30 La hidroxifosfina (5 g) se puso en un matraz de 500 ml, de fondo redondo, de 3 bocas, equipado con un aparato Dean-Stark. Se añadieron 100 ml de tolueno. La disolución de tolueno se calentó a reflujo y se descartaron ~30 ml del tolueno húmedo recogido. El matraz se enfrió a temperatura ambiente y se quitó el aparato Dean-Stark. El matraz se puso en un baño de hielo. Se añadieron a la disolución 6,7 ml de trietilamina mediante jeringa. Se puso en el matraz un embudo de adición que contenía binaftilclorofosfito (5,92 g) en tolueno (~30 ml). Esta disolución se añadió lentamente, gota a gota, a la disolución en el matraz. Después de completarse la adición, se quitó el baño de
- 35 hielo, y la reacción se dejó que alcanzara la temperatura ambiente durante la noche. Después se trató filtrando la disolución en atmósfera de nitrógeno y después separando el disolvente. El residuo se volvió a disolver en tolueno y se filtró en una columna corta de alúmina en atmósfera de nitrógeno. El disolvente se separó de nuevo. El rendimiento resultante era 7,15 g (69%). RMN ³¹P{¹H} (ppm): 145,0, -15,3.

Ejemplo 3

Preparación del compuesto (XIV)

- 40 Se usó el procedimiento indicado antes para el compuesto (IX) para la preparación de este compuesto. Se hizo reaccionar tribencilfosfina (12,2 g) con 25 ml de n-butil-litio (2 M) y 3,5 ml de óxido de ciclopenteno en THF para dar 15,1 g de la hidroxifosfina. Después la hidroxifosfina se hizo reaccionar con 18,5 g de 2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio y 16,4 ml de trietilamina para dar 18,46 g de producto purificado (57,3%). RMN ³¹P{¹H} (ppm): 144,4, -8,7.
- 45

Ejemplo 4

Preparación del compuesto (V)

- 50 Se usó un procedimiento similar al indicado antes para el compuesto (IX) para la preparación de este compuesto. Se hizo reaccionar dicitohexilfosfina (4 ml) con 2,2-dimetiloxetano (2,06 ml) en presencia de 10 ml de n-butil-litio (2 M) en THF. La hidroxifosfina resultante (2,84 g de los 5,12 g producidos) se hizo reaccionar con 2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio (4,75 g) en presencia de 3,50 ml de trietilamina en THF, para dar 5,10 g de producto. RMN ³¹P{¹H} (ppm): 137,7, -17,9.

Descripción general de la unidad de reactor experimental para la hidroformilación

El reactor es una tubería de acero inoxidable dispuesta en vertical con un diámetro interior de 2,5 cm y una longitud de 1,2 m. El reactor tiene un elemento filtrante montado en el lateral, en la parte inferior cerca del fondo del reactor para la entrada de reaccionantes gaseosos. El reactor está equipado con un termopar para medir la temperatura del catalizador en el reactor. El fondo del reactor tiene una conexión de tuberías de alta presión que está conectada a un empalme en T. Una de las conexiones al empalme en T permite la adición de reaccionantes no gaseosos tales como el 1-octeno o disolvente de reposición. Otra conexión lleva a la conexión de alta presión de una celda de presión diferencial (D/P) que se usa para medir el nivel de catalizador en el reactor y la conexión del fondo se usa para drenar el catalizador al final del experimento.

El catalizador se carga y se recupera del reactor usando un cilindro de muestra pequeño de alta presión. Se usa presión alta de argón para empujar el catalizador al reactor, y se usa la presión del reactor para devolver el catalizador al cilindro de muestra al final del experimento.

Cuando se usa para la hidroformilación del propileno, el reactor se hace funcionar en un modo de operación de salida de vapor. En este modo, la disolución que contiene el catalizador se burbujea a presión con los reaccionantes de entrada propileno, hidrógeno y monóxido de carbono, así como cualquier alimentación inerte tal como nitrógeno. A medida que se forma el butiraldehído en la disolución del catalizador, se separa en forma de vapor en combinación con los gases reaccionantes que no han reaccionado, por la parte superior del reactor por una abertura lateral. Los gases después se enfrían en un separador de alta presión en el que el producto butiraldehído se condensa junto con algo del propileno que no ha reaccionado. Los gases no condensados se dejan bajar a presión atmosférica mediante una válvula de control de la presión. Estos gases pasan a través de una serie de dos trampas de hielo seco en las que se recoge cualquier otro producto aldehído. El producto del separador de alta presión se combina con el de las trampas, y posteriormente se pesa y se analizan por técnicas estándar de cromatografía en fase gas/líquido (GLC) el peso neto y la relación del producto butiraldehído normal/iso.

Las alimentaciones gaseosas al reactor se alimentan por un colector de dos cilindros y reguladores de flujo másico de alta presión. El hidrógeno pasa por un lecho de catalizador "Deoxo" disponible en el comercio (marca registrada de Englehard Inc.) para separar cualquier contaminación de oxígeno y por un regulador del flujo másico. El monóxido de carbono pasa por un lecho similar "Deoxo" calentado a 125°C y un lecho de separación de carbonil-hierro (como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.608.239). Se puede añadir nitrógeno a la mezcla de alimentación como gas inerte. El nitrógeno, cuando se añade, se mide y después se mezcla con la alimentación de hidrógeno antes del lecho "Deoxo" de hidrógeno. El propileno se alimenta al reactor desde depósitos de alimentación que están presurizados con hidrógeno y se controla usando un medidor de flujo másico de líquidos. Todos los gases y el propileno pasan por un precalentador para asegurar la vaporización del propileno líquido. Cualquier alimentación de olefina líquida de mayor punto de ebullición, como el 1-octeno, se bombea al reactor desde el empalme en T del fondo usando una pequeña bomba de alimentación de desplazamiento positivo. Un pequeño depósito de alimentación también mide la cantidad de olefina alimentada de esta forma.

Ejemplo 5

Hidroformilación del propileno usando el compuesto (III) como ligando

Se preparó una disolución de catalizador en atmósfera de nitrógeno usando una carga de 25 mg de rodio cargado como dicarbonil-acac de Rh (acac = acetilacetato) (0,0625 g, 0,242 mmol), 0,843 g (1,21 mmol) del compuesto (III), y 190 ml de disolvente monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (marca Texanol®). Este se cargó en la bomba de muestra bajo un manto de nitrógeno y después se cargó en el reactor bajo presión positiva de argón. El reactor se presurizó a 1793 kPa con hidrógeno, monóxido de carbono y nitrógeno, y se calentó a 115°C. Después se inició la alimentación de propileno, y se ajustaron los flujos a los siguientes valores dados en litros/min a temperatura y presión normales (TPN): hidrógeno = 3,7 l/min TPN; monóxido de carbono = 3,7 l/min TPN; nitrógeno = 1,1 l/min TPN; y propileno = 2,1 l/min TPN. Esto es equivalente a tener las siguientes presiones parciales en la alimentación al reactor, dadas en kPa: hidrógeno = 662; monóxido de carbono = 662; nitrógeno = 200; y propileno = 372 kPa.

La reacción se llevó a cabo con los flujos anteriores durante 5 h. La velocidad media de producción de butiraldehído durante las últimas 4 h de operación era 13,4 g/h para una actividad del catalizador de 0,34 kg de butiraldehído/g de rodio-h (kg HBU/g Rh-h). La relación de productos n/iso era 2,96/1.

Ejemplo 6

Hidroformilación de propileno usando el compuesto (III) como ligando

Se preparó una disolución de catalizador en atmósfera de nitrógeno usando una carga de 25 mg de rodio cargado como dicarbonil-acac de Rh (0,0625 g, 0,242 mmol), 0,843 g (1,21 mmol) del compuesto (III), y 190 ml de disolvente Texanol®. Este se cargó en la bomba de muestra bajo un manto de nitrógeno y después se cargó en el reactor bajo presión positiva de argón. El reactor se presurizó a 1793 kPa con hidrógeno, monóxido de carbono y nitrógeno, y se calentó a 115°C. Después se inició la alimentación de propileno, y se ajustaron los flujos a los siguientes valores dados en litros/min a temperatura y presión normales (TPN): hidrógeno = 3,8 l/min TPN; monóxido de carbono = 1,9 l/min TPN; nitrógeno = 1,9 l/min TPN; y propileno = 1,9 l/min TPN. Esto es equivalente a tener las siguientes presiones parciales en la alimentación al reactor, dadas en kPa: hidrógeno = 758; monóxido de carbono = 379;

nitrógeno = 386; y propileno = 372 kPa.

La reacción se llevó a cabo con los flujos anteriores durante 5 h. La velocidad media de producción de butiraldehído durante las últimas 4 h de operación era 36,5 g/h para una actividad del catalizador de 1,19 kg de butiraldehído/g de rodio-h (kg HBU/g Rh-h). La relación de productos n/iso era 3,44/1.

5 Ejemplo 7

Hidroformilación de propileno usando el compuesto (XIV) como ligando

Se preparó una disolución de catalizador en atmósfera de nitrógeno usando una carga de 25 mg de rodio cargado como dicarbonil-acac de Rh (0,0625 g, 0,242 mmol), 1,00 g (1,21 mmol) del compuesto (XIV), y 190 ml de disolvente Texanol®. Este se cargó en el cilindro de la bomba de muestra bajo un manto de nitrógeno y después se cargó en el reactor bajo presión positiva de argón. El reactor se presurizó a 1793 kPa con hidrógeno, monóxido de carbono y nitrógeno, y se calentó a 115°C. Después se inició la alimentación de propileno, y se ajustaron los flujos a los siguientes valores dados en litros/min a temperatura y presión normales (TPN): hidrógeno = 3,7 l/min TPN; monóxido de carbono = 3,7 l/min TPN; nitrógeno = 1,1 l/min TPN; y propileno = 2,1 l/min TPN. Esto es equivalente a tener las siguientes presiones parciales en la alimentación al reactor, dadas en kPa: hidrógeno = 662; monóxido de carbono = 662; nitrógeno = 200; y propileno = 372 kPa.

La reacción se llevó a cabo con los flujos anteriores durante 5 h. La velocidad media de producción de butiraldehído durante las últimas 3 h de operación era 46,0 g/h para una actividad del catalizador de 2,11 kg de butiraldehído/g de rodio-h (kg HBU/g Rh-h). La relación de productos n/iso era 1,76/1.

Ejemplo 8

20 Hidroformilación de propileno usando el compuesto (XIV) como ligando

Se preparó una disolución de catalizador en atmósfera de nitrógeno usando una carga de 25 mg de rodio cargado como dicarbonil-acac de Rh (0,0625 g, 0,242 mmol), 1,00 g (1,21 mmol) del compuesto (XIV), y 190 ml de disolvente Texanol®. Este se cargó en la bomba de muestra bajo un manto de nitrógeno y después se cargó en el reactor bajo presión positiva de argón. El reactor se presurizó a 1793 kPa con hidrógeno, monóxido de carbono y nitrógeno, y se calentó a 115°C. Después se inició la alimentación de propileno, y se ajustaron los flujos a los siguientes valores dados en litros/min a temperatura y presión normales (TPN): hidrógeno = 3,8 l/min TPN; monóxido de carbono = 1,9 l/min TPN; nitrógeno = 1,9 l/min TPN; y propileno = 1,9 l/min TPN. Esto es equivalente a tener las siguientes presiones parciales en la alimentación al reactor, dadas en kPa: hidrógeno = 758; monóxido de carbono = 379; nitrógeno = 386; y propileno = 372 kPa.

30 La reacción se llevó a cabo con los flujos anteriores durante 5 h. La velocidad media de producción de butiraldehído durante las últimas 3 h de operación era 66,1 g/h para una actividad del catalizador de 2,54 kg de butiraldehído/g de rodio-h (kg HBU/g Rh-h). La relación de productos n/iso era 2,44/1.

Ejemplo 9

Hidroformilación de propileno usando el compuesto (IX) como ligando

35 Se preparó una disolución de catalizador en atmósfera de nitrógeno usando una carga de 25 mg de rodio cargado como dicarbonil-acac de Rh (0,0625 g, 0,242 mmol), 0,741 g (1,21 mmol) del compuesto (IX), y 190 ml de disolvente Texanol®. Este se cargó en la bomba de muestra bajo un manto de nitrógeno y después se cargó en el reactor bajo presión positiva de argón. El reactor se presurizó a 1793 kPa con hidrógeno, monóxido de carbono y nitrógeno, y se calentó a 115°C. Después se inició la alimentación de propileno, y se ajustaron los flujos a los siguientes valores dados en litros/min a temperatura y presión normales (TPN): hidrógeno = 3,7 l/min TPN; monóxido de carbono = 3,7 l/min TPN; nitrógeno = 1,1 l/min TPN; y propileno = 2,1 l/min TPN. Esto es equivalente a tener las siguientes presiones parciales en la alimentación al reactor, dadas en kPa: hidrógeno = 662; monóxido de carbono = 662; nitrógeno = 200; y propileno = 372 kPa.

45 La reacción se llevó a cabo con los flujos anteriores durante 5 h. La velocidad media de producción de butiraldehído durante las últimas 3 h de operación era 40,7 g/h para una actividad del catalizador de 1,53 kg de butiraldehído/g de rodio-h (kg HBU/g Rh-h). La relación de productos n/iso era 2,44/1.

Ejemplo 10

Hidroformilación de propileno usando el compuesto (IX) como ligando

50 Se preparó una disolución de catalizador en atmósfera de nitrógeno usando una carga de 25 mg de rodio cargado como dicarbonil-acac de Rh (0,0625 g, 0,242 mmol), 0,741 g (1,21 mmol) del compuesto (IX), y 190 ml de disolvente Texanol®. Este se cargó en la bomba de muestra bajo un manto de nitrógeno y después se cargó en el reactor bajo presión positiva de argón. El reactor se presurizó a 1793 kPa con hidrógeno, monóxido de carbono y nitrógeno, y se calentó a 115°C. Después se inició la alimentación de propileno, y se ajustaron los flujos a los siguientes valores

datos en litros/min a temperatura y presión normales (TPN): hidrógeno = 3,8 l/min TPN; monóxido de carbono = 1,9 l/min TPN; nitrógeno = 1,9 l/min TPN; y propileno = 1,9 l/min TPN. Esto es equivalente a tener las siguientes presiones parciales en la alimentación al reactor, dadas en kPa: hidrógeno = 758; monóxido de carbono = 379; nitrógeno = 386; y propileno = 372 kPa.

- 5 La reacción se llevó a cabo con los flujos anteriores durante 5 h. La velocidad media de producción de butiraldehído durante las últimas 3 h de operación era 31,9 g/h para una actividad del catalizador de 1,19 kg de butiraldehído/g de rodio-h (kg HBU/g Rh-h). La relación de productos n/iso era 3,97/1.

Ejemplo 11

Hidroformilación de propileno usando el compuesto (V) como ligando

- 10 Se preparó una disolución de catalizador en atmósfera de nitrógeno usando una carga de 25 mg de rodio cargado como dicarbonil-acac de Rh (0,0625 g, 0,242 mmol), 0,87 g (1,21 mmol) del compuesto (V), y 190 ml de disolvente Texanol®. Este se cargó en la bomba de muestra bajo un manto de nitrógeno y después se cargó en el reactor bajo presión positiva de argón. El reactor se presurizó a 1793 kPa con hidrógeno, monóxido de carbono y nitrógeno, y se calentó a 115°C. Después se inició la alimentación de propileno, y se ajustaron los flujos a los siguientes valores
- 15 dados en litros/min a temperatura y presión normales (TPN): hidrógeno = 3,4 l/min TPN; monóxido de carbono = 3,4 l/min TPN; nitrógeno = 0,9 l/min TPN; y propileno = 1,0 l/min TPN. Esto es equivalente a tener las siguientes presiones parciales en la alimentación al reactor, dadas en kPa: hidrógeno = 731; monóxido de carbono = 731; nitrógeno = 207; y propileno = 228 kPa.

- 20 La reacción se llevó a cabo con los flujos anteriores durante 5 h. La velocidad media de producción de butiraldehído durante las últimas 3 h de operación era 27,5 g/h para una actividad del catalizador de 0,98 kg de butiraldehído/g de rodio-h (kg HBU/g Rh-h). La relación de productos n/iso era 1,93/1.

Ejemplo 12

Hidroformilación de propileno usando el compuesto (V) como ligando

- 25 Se preparó una disolución de catalizador en atmósfera de nitrógeno usando una carga de 25 mg de rodio cargado como dicarbonil-acac de Rh (0,0625 g, 0,242 mmol), 0,87 g (1,21 mmol) del compuesto (V), y 190 ml de disolvente Texanol®. Este se cargó en la bomba de muestra bajo un manto de nitrógeno y después se cargó en el reactor bajo presión positiva de argón. El reactor se presurizó a 1793 kPa con hidrógeno, monóxido de carbono y nitrógeno, y se calentó a 115°C. Después se inició la alimentación de propileno, y se ajustaron los flujos a los siguientes valores
- 30 dados en litros/min a temperatura y presión normales (TPN): hidrógeno = 3,5 l/min TPN; monóxido de carbono = 1,3 l/min TPN; nitrógeno = 3,0 l/min TPN; y propileno = 1,0 l/min TPN. Esto es equivalente a tener las siguientes presiones parciales en la alimentación al reactor, dadas en kPa: hidrógeno = 738; monóxido de carbono = 276; nitrógeno = 621; y propileno = 228 kPa.

- 35 La reacción se llevó a cabo con los flujos anteriores durante 5 h. La velocidad media de producción de butiraldehído durante las últimas 3 h de operación era 11,8 g/h para una actividad del catalizador de 0,38 kg de butiraldehído/g de rodio-h (kg HBU/g Rh-h). La relación de productos n/iso era 7,52/1.

Los resultados de los ejemplos 5-12 se resumen en la siguiente Tabla 1.

Ejemplo nº	Ligando	Relación de presiones parciales H ₂ /CO	Relación de productos n/iso
5	III	1/1	2,96/1
6	III	2/1	3,44/1
7	XIV	1/1	1,76/1
8	XIV	2/1	2,44/1
9	IX	1/1	5,07/1
10	IX	2/1	3,97/1
11	V	1/1	1,93/1
12	V	2,75/1	7,52/1

Como se ve a partir de los resultados de la tabla 1 anterior, los ligandos de acuerdo con la presente invención permiten cambiar ampliamente la relación de productos aldehídos n/iso (p. ej., de aproximadamente 16% a aproximadamente 290%) cambiando simplemente la relación de presiones parciales de H₂/CO en la reacción.

Ejemplo comparativo 1Efecto de variar las presiones parciales de hidrógeno y monóxido de carbono

La siguiente tabla 2 muestra el efecto de usar diferentes presiones parciales de hidrógeno y monóxido de carbono en la alimentación al reactor, en la relación de productos isómeros n/iso, con un catalizador conocido en la técnica.

- 5 Los experimentos mostrados a continuación usaban el ligando α,α' -bis(difenilfosfino)-o-xileno (de la patente de EE.UU. nº 4.960.949, tabla 1, columna 10) en una carga de catalizador compuesta de 0,0625 g de rodio (como 2-etilhexanoato de rodio) y 1,44 g de ligando disuelto en 0,195 litros de disolvente Taxanol®. Las condiciones experimentales eran las siguientes: caudal de N_2 : 0,96 l/min; presión total de la reacción: 1793 kPa; y temperatura de reacción: 115°C. El reactor se hizo funcionar durante 6 h en las condiciones expuestas antes.

10 Tabla 2Efecto de la relación de hidrógeno/monóxido de carbono en la relación de n/iso a 115°C, con catalizador de Rh/ α,α' -bis(difenilfosfino)-o-xileno

Presión parcial de H_2 (kPa)	Presión parcial de CO (kPa)	Presión parcial de C_3H_6 (kPa)	Relación de productos n/iso	Actividad intrínseca (kg HBU/g Rh-h)
1110	214	379	2,38/1	1,55
1007	338	359	2,44/1	0,87
662	662	372	2,64/1	0,68
545	779	386	2,58/1	0,47

Los resultados expuestos en la tabla 2 demuestran que la relación de productos aldehídos normal/iso cambiaba en una pequeña extensión (~10%) variando la relación de H_2/CO de 1:1 a 3:1.

- 15 A continuación en la tabla 3 se muestran los resultados usando una relación de ligando (XIV) flexible de esta invención en algunas de las mismas condiciones del reactor.

Tabla 3Efecto de la relación de hidrógeno/monóxido de carbono en la relación n/iso a 115°C, con catalizador de Rh/ligando (XIV)

Presión parcial de H_2 en la alimentación (kPa)	Presión parcial de CO en la alimentación (kPa)	Relación de productos n/iso	Actividad intrínseca (kg HBU/g Rh-h)
758	276	3,22/1	4,64
758	379	2,45/1	2,67
662	662	1,76/1	2,13

- 20 A partir de la tabla 3, se puede ver que el sistema catalítico de la presente invención puede proporcionar una diferencia mayor en la relación de productos n/iso al cambiar la relación de presiones parciales de H_2/CO de 1:1 a 2,75:1, comparado con el catalizador de la patente de EE.UU. nº 4.960.949. Además, el sistema catalítico de la presente invención tiene una actividad mayor a una presión parcial de CO dada que el catalizador de la patente 4.960.949.

25 Ejemplo 13Preparación del compuesto (I)

El compuesto que tiene la estructura (I) expuesta en la presente memoria, se puede preparar siguiendo los procedimientos y condiciones generales usados en el ejemplo 1, usando dicitopentilfosfina, 5-hexen-1-ol y bifenilfosforocloro-rodio como materiales de partida.

30 Ejemplo 14Preparación del compuesto (II)

El compuesto que tiene la estructura (II) expuesta en la presente memoria, se puede preparar siguiendo los procedimientos y condiciones generales usados en el ejemplo 1, usando dicitohexilfosfina, 3-metil-3-buten-1-ol y

2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio como materiales de partida.

Ejemplo 15

Preparación del compuesto (IV) (no es de acuerdo con la invención)

5 El compuesto que tiene la estructura (IV) expuesta en la presente memoria, se puede preparar siguiendo los procedimientos y condiciones generales usados en el ejemplo 1, usando difenilfosfina, 3-metil-3-buten-1-ol y 2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio como materiales de partida.

Ejemplo 16

Preparación del compuesto (VI)

10 El compuesto que tiene la estructura (VI) expuesta en la presente memoria, se puede preparar siguiendo los procedimientos y condiciones generales usados en el ejemplo 1, usando difenilfosfina, 2-etoxi-3-buten-1-ol y 2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio como materiales de partida.

Ejemplo 17

Preparación del compuesto (VII)

15 El compuesto que tiene la estructura (VII) expuesta en la presente memoria, se puede preparar siguiendo los procedimientos y condiciones generales usados en el ejemplo 1, usando dicitclohexilfosfina, 5-norborneno-2-metanol y bifenilfosforocloro-rodio como materiales de partida.

Ejemplo 18

Preparación del compuesto (VIII)

20 El compuesto que tiene la estructura (VIII) expuesta en la presente memoria, se puede preparar siguiendo los procedimientos y condiciones generales usados en el ejemplo 1, usando dicitclohexilfosfina, 5-norborneno-2-metanol y 2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio como materiales de partida.

Ejemplo 19

Preparación del compuesto (X)

25 El compuesto que tiene la estructura (X) expuesta en la presente memoria, se puede preparar siguiendo los procedimientos y condiciones generales usados en el ejemplo 2, usando difenilfosfina, exo-2,3-epoxinorbornano y 2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio como materiales de partida.

Ejemplo 20

Preparación del compuesto (XI)

30 El compuesto que tiene la estructura (XI) expuesta en la presente memoria, se puede preparar siguiendo los procedimientos y condiciones generales usados en el ejemplo 2, usando dicitclohexilfosfina, exo-2,3-epoxinorbornano y bifenilfosforocloro-rodio como materiales de partida.

Ejemplo 21

Preparación del compuesto (XII)

35 El compuesto que tiene la estructura (XII) expuesta en la presente memoria, se puede preparar siguiendo los procedimientos y condiciones generales usados en el ejemplo 3, usando dicitclohexilbencilfosfina, óxido de ciclopenteno y bifenilfosforocloro-rodio como materiales de partida.

Ejemplo 22

Preparación del compuesto (XIII)

40 El compuesto que tiene la estructura (XIII) expuesta en la presente memoria, se puede preparar siguiendo los procedimientos y condiciones generales usados en el ejemplo 3, usando dicitclohexilbencilfosfina, óxido de ciclopenteno y 2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio como materiales de partida.

Ejemplo 23

Preparación del compuesto (XV)

Se puso tribencilfosfina (5 g) en un matraz de 250 ml, de fondo redondo, de 3 bocas, en atmósfera de nitrógeno. Se

añadieron mediante jeringa aproximadamente 60 ml de tetrahidrofurano. El matraz se enfrió con un baño de hielo y se añadieron lentamente mediante jeringa 8,2 ml de n-butil-litio. Después de agitar durante 15 min, se conectó un embudo de adición y se añadieron gota a gota lentamente a la mezcla epoxibutano (1,42 g) y tetrahidrofurano. La reacción se dejó que alcanzara la temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La reacción se trató vertiéndola en éter dietílico y agua. La capa orgánica se separó y se secó sobre sulfato magnésico. Después el producto de hidroxifosfina se filtró y se separó el disolvente.

Después se preparó el compuesto (XV) a partir del producto de hidroxifosfina (4,9 g) descrito antes y 2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio (6,65 g) siguiendo los procedimientos del segundo párrafo del ejemplo 1.

Ejemplo 24

10 Preparación del compuesto (XVI)

En atmósfera de nitrógeno, se puso magnesio (1,87 g) en un matraz de 250 ml, de fondo redondo, de 3 bocas, junto con aproximadamente 60 ml de éter dietílico y unos cristales de yodo, y unas gotas de n-butil-litio (2 M). Se añadió 1-bromo-2-(bromometil)benzeno (17,5 g) a un embudo de adición junto con 20 ml de éter dietílico. Esta disolución se añadió gota a gota a la mezcla. La reacción se mantuvo a reflujo durante ½ hora adicional después de completarse la adición gota a gota. Después se añadió gota a gota clorodifenilfosfina (11,3 ml) en 20 ml de éter dietílico con agitación enérgica a la disolución del reactivo de Grignard a una velocidad para mantener el reflujo. Cuando se completó la adición, la reacción se mantuvo a reflujo durante una hora adicional y después se enfrió a temperatura ambiente y se inactivó con ácido clorhídrico acuoso (adición gota a gota) en atmósfera de nitrógeno. Se separaron las capas y la capa orgánica se lavó con agua. Después la mezcla se filtró, se separó y se secó. Después se separó el disolvente para obtener 24,8 g de (2-bromobencil)difenil-fosfina.

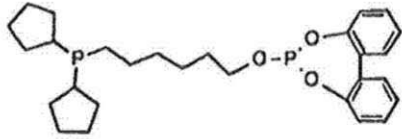
En atmósfera de nitrógeno, se puso magnesio (1,0 g) en un matraz de 500 ml, de fondo redondo, de 3 bocas, junto con aproximadamente 100 ml de tetrahidrofurano. Se pusieron tetrahidrofurano (30 ml) y 0,2 ml de dibromoetano en un embudo de adición y se añadieron gota a gota a la disolución. Después la mezcla se calentó a reflujo. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió (2-bromobencil)difenilfosfina (10 g) al embudo junto con 40 ml de tetrahidrofurano. También se añadieron al embudo dibromoetano (0,15 ml) y yodo (una pequeña cantidad como iniciador). Esta disolución se añadió lentamente a la mezcla. La mezcla turbia se calentó a reflujo durante 3 h.

La disolución naranja se enfrió un poco y se traspasó mediante cánula a otro matraz de fondo redondo, de 3 bocas, lavado por barrido con nitrógeno, equipado con un refrigerante y que contenía 1,3-dioxolan-2-ona (2,47 g en THF). La reacción se volvió amarillo-verde y se calentó a reflujo durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente y agitar durante la noche, la disolución se vertió en ácido sulfúrico lavado con barrido de nitrógeno en un matraz enfriado con hielo. La capa acuosa se lavó con éter dietílico y las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua y se secaron sobre sulfato magnésico, mediante filtración y evaporación del disolvente con corriente de nitrógeno se aisló el 2-(2-((difenilfosfino)metil)fenil)etanol (7,2 g).

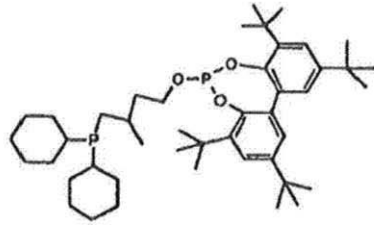
Después se preparó el compuesto (XVI) a partir del 2-(2-((difenilfosfino)metil)fenil)etanol (5 g) y 2,2',4,4'-tetra-*terc*-butilbifenilfosforocloro-rodio (8,15 g) siguiendo los procedimientos del segundo párrafo del ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

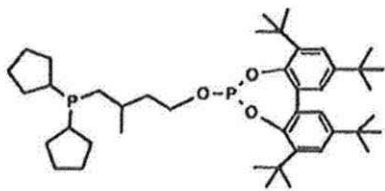
1.- Un compuesto que tiene una de las siguientes estructuras (I) a (XVI):



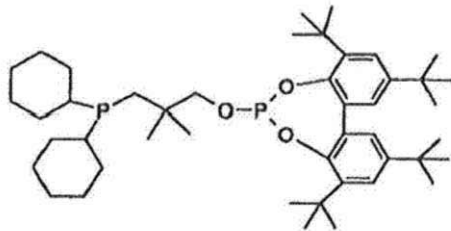
(I)



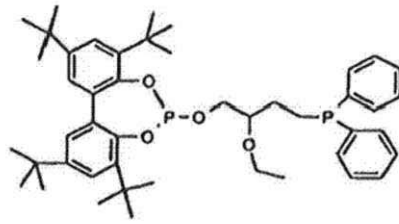
(II)



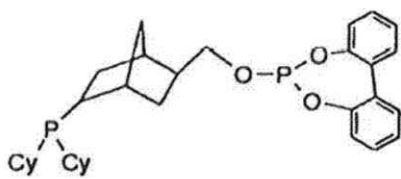
(III)



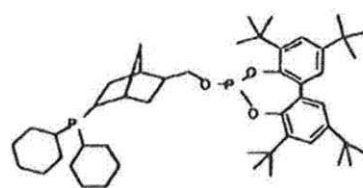
(IV)



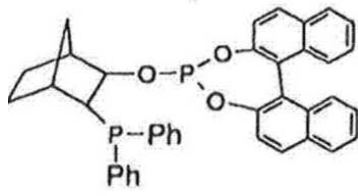
(V)



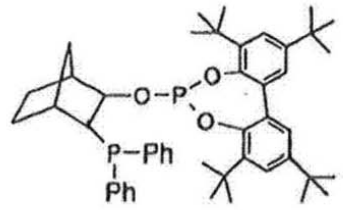
(VI)



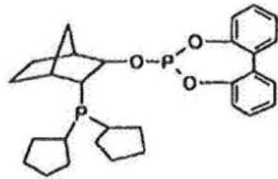
(VII)



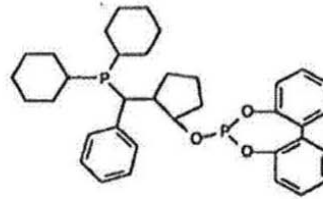
(IX)



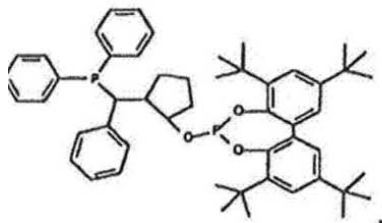
(X)



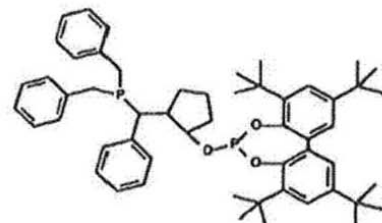
(XI)



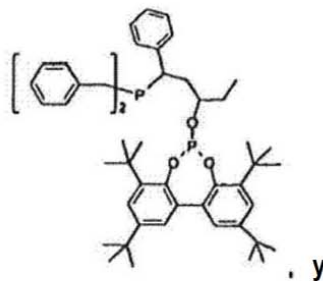
(XII)



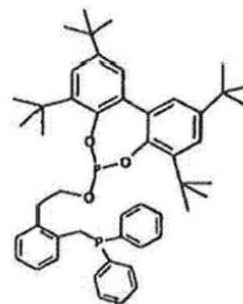
(XIII)



(XIV)

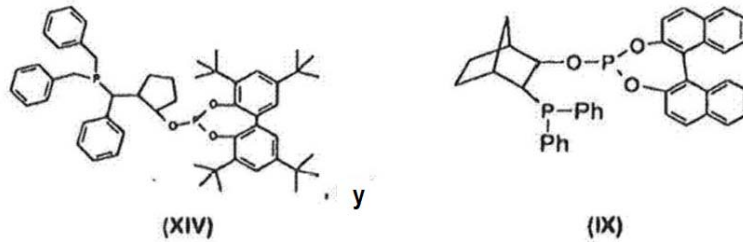
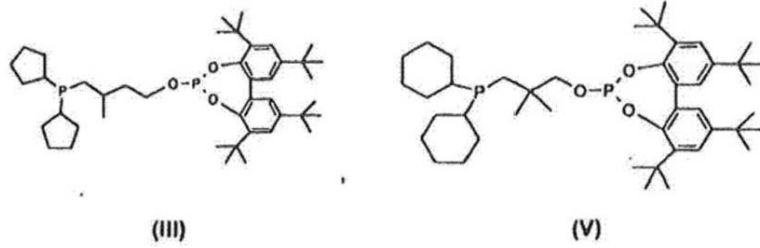


(XV)

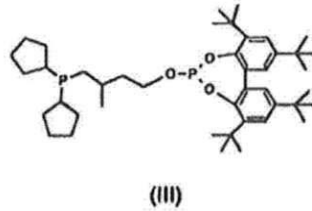


(XVI)

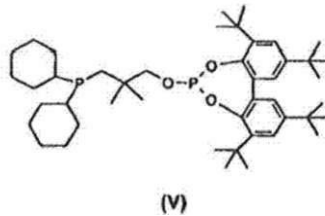
2.- El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una de las siguientes estructuras:



3.- El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene la siguiente estructura:

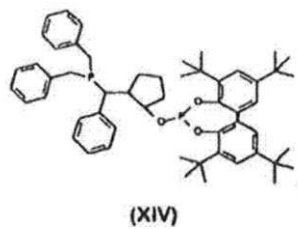


4.- El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene la siguiente estructura:

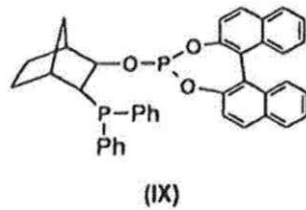


5

5.- El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene la siguiente estructura:



6.- El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene la siguiente estructura:



10 7.- Un sistema catalítico que comprende (A) al menos un metal de transición seleccionado de renio y metales del grupo VIII y (B) al menos un ligando seleccionado del compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

- 8.- El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho metal se selecciona de rodio, cobalto, níquel, rutenio, iridio, paladio y platino.
- 9.- El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho metal es rodio.
- 5 10.- El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 9, que tiene una relación molar de ligando a rodio de 1 a 50.
- 11.- Un procedimiento para preparar aldehídos que comprende poner en contacto al menos una olefina con hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de una disolución de catalizador que comprende:
- (A) rodio;
- (B) al menos un ligando seleccionado del compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6; y
- 10 (C) un disolvente de hidroformilación.
- 12.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicho sistema catalítico tiene una relación molar de ligando a rodio de 1 a 50.
- 13.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicha olefina es propileno, isobuteno, cis-2-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, alcohol alílico, acetato de alilo, 4-hidroxi-1-buteno o 1,7-octadieno.
- 15 14.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicho disolvente de hidroformilación se selecciona de alcanos, cicloalcanos, alquenos, cicloalquenos, compuestos carbocíclicos aromáticos, ésteres, cetonas, acetales y éteres, que son líquidos a la presión a la que se lleva a cabo el procedimiento.
- 15.- Un método para cambiar la relación de productos normal a iso de un procedimiento para preparar aldehídos, comprendiendo dicho método:
- 20 (a) poner en contacto una olefina con hidrógeno y monóxido de carbono, a una primera relación de presiones parciales de hidrógeno a monóxido de carbono, en presencia de una disolución de catalizador que comprende (A) rodio, (B) al menos un ligando seleccionado de los compuestos de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6; y (C) un disolvente de hidroformilación, para producir aldehídos que tienen una primera relación de productos normal a iso; y
- 25 (b) poner en contacto dicha olefina con hidrógeno y monóxido de carbono a una segunda relación de presiones parciales de hidrógeno a monóxido de carbono que es diferente de la primera relación de presiones parciales de hidrógeno a monóxido de carbono, en presencia de dicha disolución de catalizador para producir aldehídos que tienen una segunda relación de productos normal a iso que es diferente de la primera relación de productos normal a iso.
- 30 16.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicho sistema catalítico tiene una relación molar de ligando a rodio de 1 a 50.
- 17.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que las etapas de contacto se llevan a cabo a una presión parcial de hidrógeno de 138 kPa a 1380 kPa, y una presión parcial de monóxido de carbono de 138 kPa a 1380 kPa.
- 35 18.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicha olefina es propileno, isobuteno, cis-2-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, alcohol alílico, acetato de alilo, 4-hidroxi-1-buteno o 1,7-octadieno.
- 19.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicho disolvente de hidroformilación se selecciona de alcanos, cicloalcanos, alquenos, cicloalquenos, compuestos carbocíclicos aromáticos, ésteres, cetonas, acetales y éteres, que son líquidos a la presión a la que se lleva a cabo el procedimiento.