

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 881**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.01.2008 E 08700181 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 2101915**

54 Título: **Proceso para preparar complejos de rodio catiónicos**

30 Prioridad:

12.01.2007 GB 0700622

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.07.2013

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY (100.0%)
5th Floor 25 Farringdon Street
London EC4A 4AB , GB**

72 Inventor/es:

NEDDEN, HANS GUENTER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 415 881 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

Proceso para preparar complejos de rodio catiónicos

Esta invención se relaciona con un proceso para preparar complejos de rodio catiónicos y en particular para la manufactura a gran escala de complejos catiónicos [ligandos rodio diolefinas fósforo].

- 5 Los complejos de ligandos rodio-diolefinas-fósforo encuentran uso en la catálisis, por ejemplo, en las reacciones de hidrogenación, en donde el uso requiere de manera creciente bajos niveles residuales de impurezas. En métodos conocidos, se han utilizado materiales de partida [Rh (diolefinas) haluros]₂ muy frecuentemente y el anión haluros ha sido intercambiado utilizando Ag, Tl e incluso sales alcalinas y de amonio del anión requerido. Hemos encontrado que los complejos obtenidos utilizando cualquiera de estos métodos bien sea contienen cantidades intolerables de residuos de Ag o Tl o que con el fin de alcanzar una cantidad residual baja de haluros, se obtiene un bajo rendimiento de catalizador. Adicionalmente siempre que se usan sales de Ag o Tl, la recuperación de rodio a partir de los licores de hidrogenación y de la refinería es complicada y costosa debido a la ansiedad de separar el rodio de los otros metales.

- 15 La WO 2005/032712 divulga un método para preparar complejos de fosfina de rodio que comprenden las etapas de (a) disolver el Rh (diolefinas) (acac) en uno o más solventes etéreos, en particular tetrahidrofurano (THF), de fuerte coordinación, opcionalmente con dialquil éteres tales como metil ter-butil éter (MTBE), (b) agregar a esto un ácido HX, no mineral fluorado, tal como eterato del ácido tetrafluorobórico, y un solvente alcohólico o una mezcla de solventes que contienen alcohol, bien sea simultáneamente o secuencialmente, con el fin de formar un complejo solvatado soluble de rodio con uno o más solventes de la reacción, (c) agregar el ligando de fósforo, bien sea en solución en un solvente orgánico o puro, y (d) recolectar el precipitado cristalino.

- 20 Hemos encontrado que la precipitación de los complejos de [ligando de rodio diolefinas fósforo] a partir de mezclas de solventes que contienen solventes etéreos tales como THF, MTBE o dietil éter puede dar como resultado complejos con un contenido residual que es difícil o incluso imposible de retirar por secado sin descomposición del complejo. Esto fue observado también por M. D. Fryzuk and B. Bosnich quienes utilizaron [Rh nbd acac] en THF para la síntesis de [Rh nbd (S, S)-Chiraphos]ClO₄ como aducto con THF (véase J. Am. Chem. Soc. 1977, 6262 – 6267). Para la aplicación de los complejos de [ligando rodio diolefinas fósforo] como catalizadores y la manufactura de productos farmacéuticos y químicos finos, tales contenidos de éter residual se consideran problemáticos especialmente si el éter permanece como una impureza en el producto orgánico manufacturado.

Hemos desarrollado un proceso que supera los problemas asociados con los métodos previos.

- 30 De acuerdo con lo anterior la invención provee un proceso para la síntesis de un complejo catiónico de rodio que comprende las etapas de:

(a) formar una mezcla del compuesto de rodio-diolefina-1,3-dicetonato y un ligando de fósforo en un solvente de cetona,

(b) mezclar un ácido con la mezcla para formar una solución del complejo catiónico,

(c) evaporar al menos una porción del solvente de la solución,

(d) opcionalmente, tratar el complejo resultante con un éter, y

- 35 (e) tratar el complejo resultante con un alcohol.

Preferiblemente, el compuesto de rodio-diolefina-1,3-dicetonato contiene una diolefinas cíclica, más preferiblemente 2,5-norbornadieno (NBD) o 1,5-ciclooctadieno (COD). Alternativamente, la diolefinas cíclica puede ser reemplazada bien sea por dos moléculas de una olefina tal como etileno o dos moléculas de C₅₋₁₀ cicloalqueno.

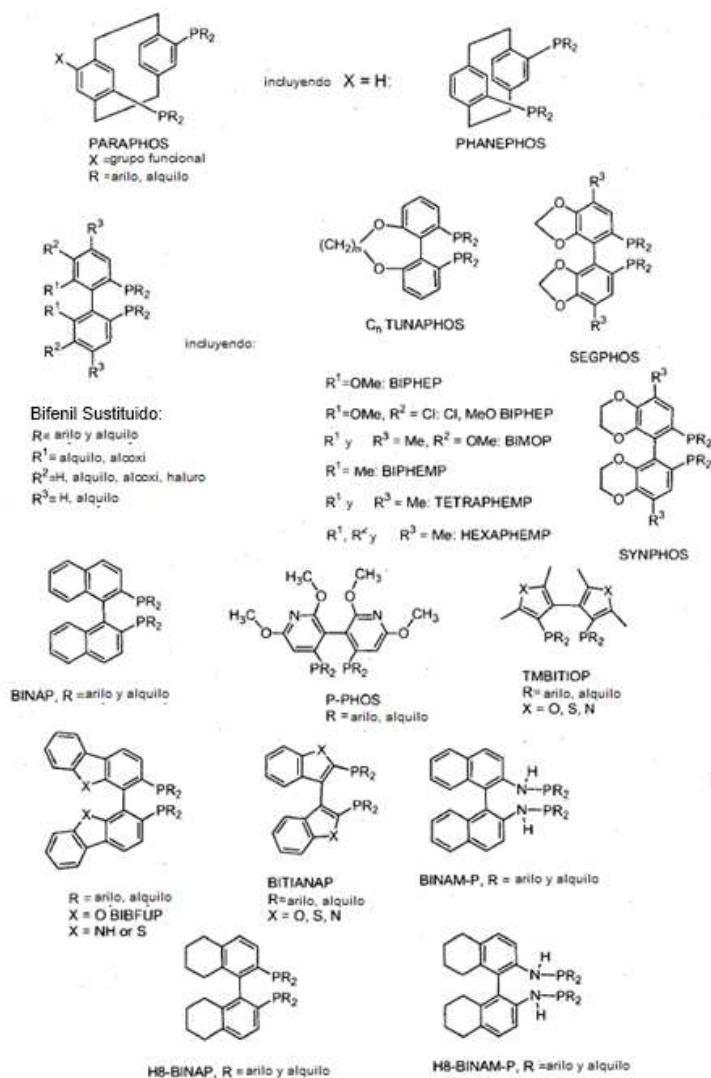
- 40 Preferiblemente, el compuesto de rodio-diolefina-1,3-dicetonato contiene acetilacetato coordinado (anión de la 2,4-pentanodiona) y ligandos acetilacetato similares 1,5 sustituidos tales como hexafluoroacetilacetato, 1,5-dimetilacetilacetato (anión de 3.5-heptanediona). Más preferiblemente el 1,3-dicetonato es acetilacetato.

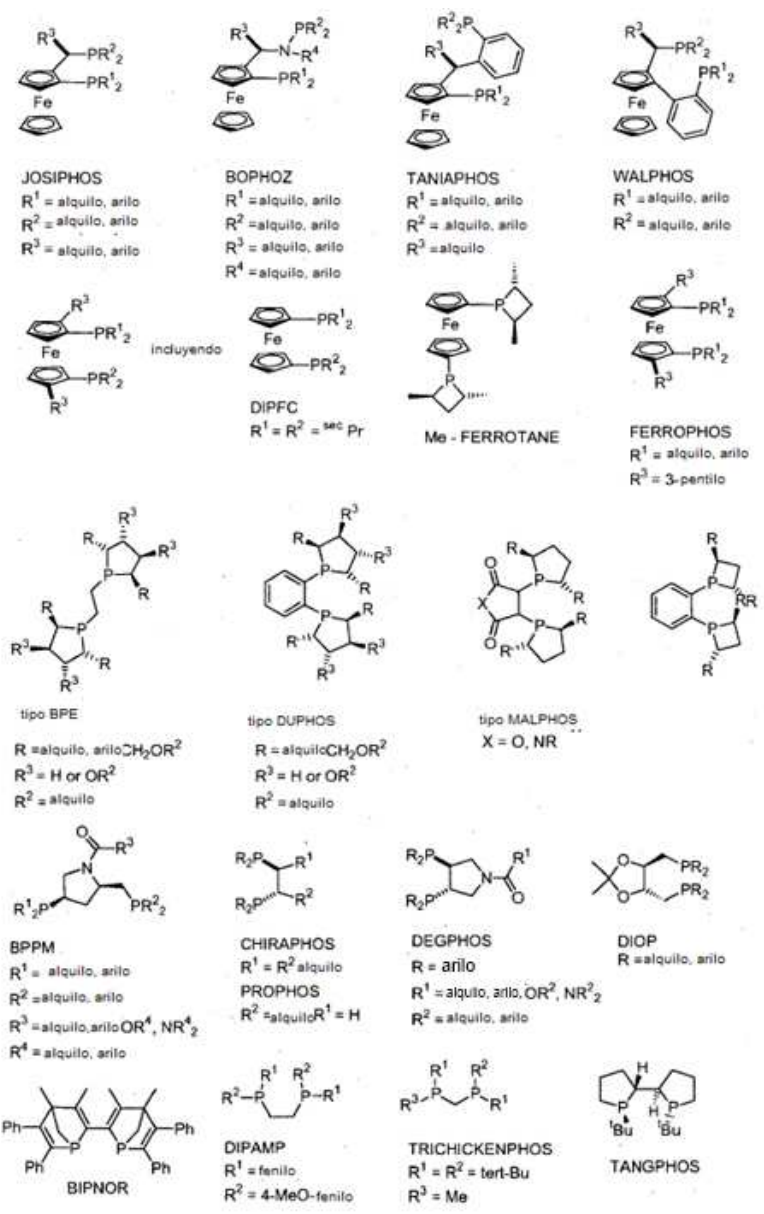
Lo más preferiblemente, el compuesto de rodio-diolefinas 1,3-dicetonato es rodio 1,5-ciclooctadieno acetilacetato, Rh(COD)(acac). Rh(COD)(acac) y Rh(NBD)acac están disponibles comercialmente o pueden ser sintetizados utilizando métodos conocidos.

- 45 Hemos encontrado altamente deseable agregar una cantidad de diolefinas en el rango de 5% - 200% de la cantidad molar del compuesto de rodio-diolefinas 1,3-dicetonato presente en la solución de cetona. La adición de la diolefinas

5 puede (i) disminuir la velocidad de la reacción de sustitución de la diolefinas coordinada en el compuesto de Rh diolefinas 1,3-dicetonato con el ligando de fósforo y la formación del complejo [Rh (ligando de fósforo) 1,3-dicetonato], (ii) estabilizar los intermediarios [Rh diolefinas] catiónicos y (iii) evitar la pérdida de diolefinas del producto catiónico [ligando rodio diolefinas fósforo] durante la eliminación de los solventes. Se usa preferiblemente la diolefinas correspondiente en el compuesto de rodio y así en una realización preferida se agrega 2,5-norbornadieno (NBD) a las reacciones utilizando los compuestos Rh NBD 1,3-dicetonato y se agrega 1,5-ciclooctadieno (COD) a reacciones con compuestos de Rh COD 1,3-dicetonato.

10 Preferiblemente el ligando de fósforo es quiral y más preferiblemente el ligando está enriquecido enantiómicamente bien sea en una forma (R) o (S). El ligando de fósforo puede ser monodentado o bidentado con cada átomo de fósforo enlazado covalentemente a 3 átomos de carbono (fosfinas terciarias) o a n heteroátomos (n = 1, 2, 3) y a 3-n átomos de carbono. Pueden usarse alternativamente ligandos de fósforo aquirales. Los ligandos bidentados están presentes preferiblemente en una relación molar de aproximadamente 1:1 con el rodio-diolefina-1,3 dicetonato, y los ligandos monodentados en una relación de aproximadamente 2:1. Se ha descrito una variedad muy significativa de ligandos de fósforo quirales y hay disponibles revisiones por ejemplo en W. Tang y X. Zhang. Chem Rev. 2003, 103, 3029 – 3070 y J.C. Carretero, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 7674-7715. Los ligandos de fósforo que pueden utilizarse en la presente invención incluyen pero no están restringidos a los siguientes tipos estructurales:





En las estructuras anteriores $-\text{PR}_2$ puede ser $-\text{P}(\text{alquilo})_2$ en el cual alquilo es preferiblemente alquilo C1-10 o $\text{P}(\text{arilo})_2$ donde arilo incluye fenilo y naftilo los cuales pueden ser sustituidos o no sustituidos. $-\text{PR}_2$ es preferiblemente $-\text{P}(\text{arilo})_2$ donde arilo incluye fenilo, toliilo, xililo o 4-metoxifenilo (anisilo).

- 5 Preferiblemente, el ligando de fósforo es uno de la lista consistente de DIPFC, CHIRAPHOS, BINAP, PARAPHOS, PHANEPHOS, P-PHOS y BOPHOZ, en la cual $-\text{PR}_2$ puede ser $-\text{P}(\text{alquil})_2$ o $-\text{P}(\text{aril})_2$. Más preferiblemente estos ligandos se utilizan en su forma enantiomérica sencilla. Estos ligandos están disponibles en general comercialmente y su preparación es conocida. Por ejemplo, la preparación de PHANEPHOS se da en la WO 97/47632, la preparación de los ligandos útiles de PARAPHOS se da en la WO 04/111065 y la preparación del BOPHOZ en WO 02/26750.
- 10 En la presente invención, el compuesto de rodio-diolefina-1,3-dicetonato, el ligando de fósforo y preferiblemente la diolefinas están combinadas en un solvente de cetona. Por "solvente de cetona" se entiende una cetona líquida que es capaz de disolver completamente el compuesto de rodio-diolefina-1,3-dicetonato y el producto catiónico [ligando Rh diolefinas fósforo] para formar soluciones que están preferiblemente en el rango de 0.01 – 1 molar. En una realización preferida el ligando de fósforo solamente es parcialmente soluble en la cantidad de solvente de cetona usado y la mezcla de reacción es consecuentemente una pasta. Esto es sorprendente a la vista de los métodos conocidos que agregan el ligando de fósforo completamente disuelto (en por ejemplo THF o DCM) con el fin de atrapar los intermediarios catiónicos [Rh diolefinas] tan pronto como se forman. Se prefiere la formación de una pasta porque una concentración de ligando de fósforo hace más lenta la reacción de sustitución de la diolefinas coordinada en el
- 15

compuesto Rh diolefinas 1,3-dicetonato con el ligando de fósforo y la formación del complejo [Rh (ligando de fósforo) 1.3-dicetonato].

5 “Solventes de cetona” adecuados tienen puntos de ebullición a presión atmosférica por debajo de 160°C y más preferiblemente por debajo de 120°C. Ejemplos preferidos son acetona, metil etil cetona (MEK) también conocida como 2-butanona, metil isobutil cetona (MIBK) también conocida como 4-metil-2-pentanona y dietilcetona también conocida como 3-pentanona. Un solvente de cetona particularmente preferido es el MEK.

10 Al combinar el compuesto de rodio-diolefina-1,3-dicetonato, la diolefinas (si está presente), el ligando de fósforo en el solvente cetona, los componentes pueden ser mezclados en cualquier orden. Preferiblemente la mezcla se agita vigorosamente a una temperatura en el rango de -20 a 70°C, lo más preferiblemente de 40 a 70°C. Alternativamente con los ligandos de fósforo que probablemente se van a racemizar, puede usarse una temperatura de -20 a 20°C.

15 Los complejos de rodio preparados de acuerdo con la presente invención son complejos catiónicos [ligando rodio diolefinas fósforo] que tienen aniones derivados de un ácido. Preferiblemente el ácido que siempre ha sido usado es un ácido perfluorado. Ácidos perfluorados preferidos son ácido tetrafluorobórico (HBF₄), ácido trifluorometanosulfónico (CF₃SO₃H), ácido hexafluorofosfórico (HPF₆), ácido hexafluoroantimónico (HSbF₆) y ácidos perfluoro alquilsulfónicos, por ejemplo, ácido heptadecafluorooctanosulfónico. Los más preferidos son el ácido tetrafluorobórico (HBF₄) y ácido trifluorometanosulfónico 8i(CF₃SO₃H). El ácido se utiliza preferiblemente en una cantidad aproximadamente equimolar al compuesto de rodio-diolefina-1,3-dicetonato. En una realización preferida, el ácido se diluye con el solvente de cetona y luego se agrega a la mezcla de reacción. Menos preferida en una escala mayor es la adición del ácido puro. El ácido tetrafluorobórico puede ser utilizado en forma líquida como el dietileterato. Hemos encontrado que las soluciones acuosas de ácido tetrafluorobórico, las cuales son más fáciles de manejar y de utilizar que el dietileterato de ácido tetrafluorobórico, pueden ser utilizadas en el proceso de la presente invención.

20 Al mezclar el ácido con la mezcla del compuesto de rodio-diolefina-1,3-dicetonato, la diolefinas (si está presente) y el ligando de fósforo, se obtienen una solución clara del complejo catiónico. Si se desea, la solución puede ser calentada hasta una temperatura en el rango de 20-70°C, preferiblemente > 40°C, por ejemplo 40-70°C durante un periodo, por ejemplo, entre 15 minutos y 8 horas, preferiblemente 30 minutos y 2 horas, antes de eliminar el solvente de cetona por evaporación.

25 El solvente de cetona es retirado con el fin de incrementar la concentración del complejo de rodio catiónico. Esto puede alcanzarse incrementando la temperatura o reduciendo la presión utilizando métodos de destilación o limpieza bien conocidos en el arte. En una realización preferida, la solución se calienta, bajo vacío si se desea, para eliminar el solvente de cetona hasta que ocurra la cristalización del complejo catiónico de rodio. Preferiblemente, esto no se continúa hasta que todo el solvente es retirado de tal manera que el producto después de la evaporación del solvente de cetona es preferiblemente una pasta de complejo de rodio catiónico cristalino en una porción remanente del solvente de cetona.

30 Alternativamente, la solución del complejo de rodio catiónico puede ser calentada para limpiar el solvente de cetona hasta que se obtiene una solución muy concentrada del complejo de rodio catiónico en una porción remanente del solvente de cetona.

35 Si se desea, el complejo de rodio catiónico así obtenido puede ser tratado con un éter, particularmente cuando el complejo catiónico es soluble en el solvente de cetona a altas concentraciones y falla en su cristalización. Hemos encontrado que la solubilidad del complejo catiónico de rodio aislado en el alcohol es muy inferior a la solubilidad del complejo en presencia de subproductos de reacción. Por lo tanto los éteres en los cuales el complejo catiónico es insoluble o ligeramente soluble pueden ser utilizados para proveer un sólido crudo. Los éteres preferidos son dialquil éteres de cadena abierta tales como dimetil éter, dietil éter, diisopropiléter y metil t-butil éter (MTBE). Éteres más preferidos son los siguientes dietil éter y MTBE de bajo punto de ebullición. El MTBE es preferido en particular. Por tratamiento con tal “éter insolubilizante” el complejo solidifica. Los residuos de éter pueden ser retirados entonces por tratamiento con un alcohol tal como se describe más adelante.

40 Bien sea una pasta en cetona, un sólido crudo derivado de éter, o una solución concentrada en cetona, el complejo de rodio catiónico se trata entonces con un solvente alcohólico. El tratamiento incluye preferiblemente el calentamiento de la mezcla, la eliminación parcial de solventes y la recristalización del complejo, formando con ello una pasta del complejo de rodio catiónico. Alcoholes adecuados tienen puntos de ebullición a presión atmosférica por debajo de 165°C y más preferiblemente por debajo de 135°C. Ejemplos preferidos son metanol, etanol, 2-propano también conocido como iso-propanol o IPA, 1-butanol, 2-butanol, 3-metil-2-butanol, 2-metil-2-butanol también conocido como alcohol t-amílico, 3-metil-1-butanol también conocido como alcohol isoamílico. Se prefiere particularmente como solventes alcohólicos etanol e isopropanol.

45 Se prefiere utilizar un alcohol con un punto de ebullición más alto que el solvente de cetona. La cantidad de alcohol es preferiblemente en exceso del solvente de cetona residual en la pasta del complejo y los residuos de éter si están

presentes, preferiblemente > 2:1 en volumen, más preferiblemente entre 3:1 y 4:1 en volumen con base en el solvente de cetona. Preferiblemente, el solvente de alcohol es uno que se va a utilizar en la aplicación catalítica subsecuente del complejo. Sin embargo, el uso de metanol puede reducir los rendimientos aislados y por lo tanto en este caso se prefiere aislar el complejo de rodio catiónico utilizando otro solvente alcohólico con un punto de ebullición similar, por ejemplo, etanol y recrystalizar el complejo de rodio catiónico aislado húmedo utilizando metanol.

Si se desea puede agregarse una pequeña cantidad de diolefinas al alcohol, en particular cuando el alcohol se utiliza para tratar un complejo que contiene éter.

Hemos encontrado que la capacidad de ser filtrado y la pureza del producto pueden mejorarse cuando se calienta una mezcla de alcohol del complejo durante un periodo, por ejemplo, entre 15 minutos y 8 horas, preferiblemente 30 minutos y 2 horas a una temperatura > 40°C, preferiblemente > 60°C.

El complejo se recupera preferiblemente en forma de un producto cristalino. La cristalización puede ser inducida a temperaturas entre -40°C y 100°C, más preferiblemente entre 20°C y 80°C. El producto complejo puede ser recuperado directamente por filtración, decantando o centrifugando la pasta, sin embargo en una realización preferida, una proporción de los solventes, esto es, alcohol y cualquier cetona o éter residuales pueden ser evaporados antes de recuperar el complejo.

El complejo separado se lava preferiblemente con alcohol frío y luego se seca. El secado puede llevarse a cabo utilizando métodos conocidos, por ejemplo a temperaturas en el rango de 10-60°C bajo un vacío de 1-100 mbar durante 1-72 horas.

Todas las etapas anteriores se llevan a cabo preferiblemente bajo una atmósfera protectora con poco o ningún oxígeno para restringir o eliminar una variedad de posibles reacciones de oxidación. Sin embargo, para ligandos de fósforo con estructuras similares a PHANEPHOS, BINAP o PPHOS, hemos encontrado que el o los productos de tales reacciones se eliminan fácilmente durante el tratamiento con el alcohol y de acuerdo con lo anterior, que pueden obtenerse productos de pureza muy alta mediante el presente proceso incluso cuando ha tenido lugar alguna oxidación. Esta es una ventaja particular del proceso cuando se ejecutan a gran escala.

Los catalizadores obtenidos por el método de la presente invención son muy puros y contienen muy poco o ningún residuo de éter, por ejemplo, < 0.1% en peso de éteres, pero pueden contener pequeñas cantidades de alcohol y cetonas residuales. Estos residuos, en contraste con los éteres, no presentan dificultades para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación utilizando los catalizadores porque los alcoholes y las cetonas, en oposición a los éteres utilizados como antisolventes, son solventes de reacción de hidrogenación preferidos. Los catalizadores pueden ser utilizados en aplicaciones catalíticas según se obtienen o posteriormente secados. Hemos encontrado que los alcoholes y las cetonas son más fáciles de retirar que los éteres por secado bajo vacío. Adicionalmente los catalizadores obtenidos utilizando el presente método son fáciles de filtrar y por lo tanto son adecuados para una manufactura a gran escala.

La invención se ilustra adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos:

35 Ejemplo 1

(R)-PHANEPHOS (960.4 g, 1.665 mol) y Rh(COD)(acac) (516.7 g, 1.665 mol) fueron combinados en un matraz (10 L) y se dejan en un baño de agua a 55°C bajo una atmósfera de argón durante 1 hora. Se agrega metil etil cetona (MEK) desgasificada (5.8 L) y la pasta se agita vigorosamente durante 10 minutos. Cuando la temperatura de la pasta alcanza 35°C se agrega una solución de cis, cis-1,5-ciclooctadieno (COD) (124.4 g, 1.149 mmol) y MEK (0.2 L) a través de un embudo de goteo para el equilibrio de la presión durante 10 minutos. La mezcla de reacción cambia de color de una pasta amarilla a una solución homogénea. La mezcla de reacción se dejó entonces en agitación en un baño de agua durante aproximadamente 25 minutos hasta que la temperatura alcanza 48-50°C. Se preparó una solución de ácido tetrafluorobórico (292.6 g, 1.669 mol) al 49% p/p acuosa en MEK desgasificada (1 L), y luego se agrega gota a gota a través de un embudo de goteo de balance de presión durante 2 horas. Se mantiene una temperatura de reacción de 50 °C a lo largo de la adición. Comienza a precipitar una pequeña cantidad de sólido rojo. Una vez que la adición está completa, la mezcla de reacción se agita durante 1 hora adicional a 50°C. La MEK (6.2 L) fue evaporada de la mezcla utilizando una bomba de vacío de diafragma durante 1 hora mientras se mantenía la temperatura del baño de agua de 55°C para producir una pasta roja. Se agrega entonces propan-2-ol (4 L) desgasificado y la mezcla de reacción se calentó a 70°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Durante el calentamiento, el sólido rojo se volvió amarillo/naranja. Después de 1 hora a 70°C, la mezcla de reacción se enfrió a 55°C. Los solventes (4.2 L) fueron eliminados entonces bajo vacío durante 40 minutos para producir una pasta amarilla/naranja. Se agregó entonces isopropanol desgasificado (1 L) y la mezcla se enfrió a 10°C usando un baño de hielo/agua. Después de agitar durante 30 minutos a 10°C el sólido precipitado fue filtrado bajo una atmósfera de argón. La torta del filtro fue lavada una vez con isopropanol frío desgasificado (1 L), y se secó en un horno al vacío a 35°C/5 mbar durante 16 horas para producir el

complejo [Rh cod (R)-PHANEPHOS]BF₄ (1265 g, 1.447 mol) incluyendo aproximadamente 1% en peso de iso-propanol residual y 0.2% en peso de MEK. Rendimiento de 86.9%.

Ejemplo 2

5 51.75 g (89.7 mmol) de (R)-PHANEPHOS y 27.8 g (89.7 mmol) de Rh(COD)(acac) fueron combinadas en un matraz Schlenk de 1 litro y se mezclaron con 700 ml de metil etil cetona (MEK). La mezcla fue agitada vigorosamente y calentada a 50° C. Después de un cierto periodo, se agregan 9 ml (73.4 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. En un matraz separado, se agregan 11.8 ml de ácido tetrafluorobórico acuoso a 48% (90.9 mmol) a 50 ml de MEK. La solución fue agregada a la pasta durante un periodo de 20 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. El matraz de MEK/HBF₄ fue enjuagado con 50 ml adicionales de MEK, los cuales también fueron agregados a la solución.

10 La solución agitada fue calentada entonces a aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducida evaporando el solvente MEK, lo cual hizo que ocurriera la cristalización. La eliminación del solvente de cetona se continua hasta que se obtuvo una pasta del complejo catiónico en aproximadamente 100 ml de MEK residual. A esta pasta se agregaron 350 ml de iso-propanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada hasta aproximadamente 70°C durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x60 ml de iso-propanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C) se obtuvieron 74.9 g del complejo [Rh cod (R)-PHANEPHOS]BF₄ con aproximadamente 1% en peso de iso-propanol residual y 0.2% de MEK en peso. El rendimiento corregido = 94.3% (84.6 mmol). Este complejo puede ser utilizado directamente en aplicaciones catalíticas o secado posteriormente a 38°C, 4 mbar para eliminar más del solvente residual.

Ejemplo 3

20 5.75 g (9.95 mmol) de (R)-PHANEPHOS y 3.09 g (9.95 mmol) de Rh(COD)(acac) fueron combinadas en un matraz Schlenk de 0.2 litros y se mezclaron con 80 ml de metil etil cetona (MEK). La mezcla fue agitada vigorosamente y calentada hasta aproximadamente 50°C. Después de un cierto periodo, se agregó 1 ml (8.16 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. En un matraz separado, se agregaron 1.31 ml de ácido tetrafluorobórico acuoso al 48% (10.1 mmol) a 10 ml de MEK. Esta solución fue agregada a la pasta a lo largo de un periodo de 10 minutos. Se

25 obtuvo una solución roja clara. El matraz de MEK/HBF₄ fue enjuagado con 5 ml adicionales de MEK, los cuales también fueron agregados a la solución. La solución agitada fue calentada entonces a aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducida evaporando el solvente MEK hasta que se obtuvo una pasta del complejo catiónico en aproximadamente 15 ml de MEK residual.

30 A esta pasta se agregaron 45 ml de metanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada hasta aproximadamente 70°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 40 ml de metanol/MEK. La pasta espesa restante fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x5 ml de metanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 7.05g del complejo [Rh cod (R)-PHANEPHOS]BF₄ con aproximadamente 0.05% de peso en MEK. Rendimiento = 80.6% (8.02 mmol). Este complejo puede ser usado

35 directamente en aplicaciones catalíticas o secado posteriormente a 38°C, 4 mbar para eliminar más del solvente residual.

Ejemplo 4

40 11.5 g (19.9 mmol) de (S)-PHANEPHOS y 6.18 g (19.9 mmol) de Rh(COD)(acac) fueron combinadas en un matraz Schlenk de 0.4 litros y se mezclaron con 160 ml de acetona. La mezcla fue agitada vigorosamente y calentada hasta aproximadamente 50°C. Después de un cierto periodo, se agregaron 2 ml (16.5 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. En un matraz separado, se agregaron 2.62 ml de ácido tetrafluorobórico acuoso al 48% (20.2 mmol) a 10 ml de acetona. Esta solución se agrega a la pasta a lo largo de un periodo de 10 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. El matraz de acetona/HBF₄ fue enjuagado con 15 ml adicionales de acetona, los cuales también fueron agregados a la solución. La solución agitada fue calentada entonces hasta aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducido por evaporación del solvente de acetona. A los 20 ml residuales de la solución viscosa roja que contienen algunos

45 cristales rojos se agregaron 80 ml de isopropanol. La pasta resultante fue desgasificada y calentada hasta aproximadamente 70°C durante 1 hora. La pasta resultante de sólido naranja fue reducida evaporando aproximadamente 80 ml del solvente iso-propanol acetona. La pasta espesa remanente fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x10 ml de iso-propanol frío. Después de secar durante 48 horas (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 16.3 g del complejo [Rh cod (S)-PHANEPHOS]BF₄ con aproximadamente 0.55% en

50 peso de iso-propanol residual. El rendimiento corregido = 93.2% (18.55 mmol). Este complejo puede ser utilizado en aplicaciones catalíticas tal como se obtiene secado posteriormente para retirar más del solvente residual.

Se llevó a cabo también un experimento de RMN para mostrar que la formación del complejo deseado tiene lugar en el solvente de cetona. Se combinaron 57.5 mg de (S)-PHANEPHOS y 30.9 mg de Rh(COD)(acac) en un tubo de RMN y se mezclaron con 0.4 ml de d⁶ acetona. La mezcla fue agitada y calentada a aproximadamente 50°C. Después de un

55 periodo corto, se agregaron 0.1 ml de 1,5-ciclooctadieno con una jeringa. Se agregaron entonces 0.02 ml de ácido tetrafluorobórico al 54% en peso en dietil éter y la mezcla fue calentada a aproximadamente 50°C durante un tiempo

corto. El espectro $A^{31}P\{^1H\}$ RMN obtenido de esto fue el de una mezcla de algo de (S)-Phanephos no coordinado remanente y el complejo $[Rh \text{ cod (S)-PHANEPHOS}]BF_4$.

Ejemplo 5

5 Se combinaron 5.75 g (9.95 mmol) de (R)-PHANEPHOS y 3.09 g (9.95 mmol) de Rh(COD)(acac) en un matraz Schlenk de 0.2 litros y se mezclaron con 80 ml de metil etil cetona (MEK). La mezcla fue agitada vigorosamente y calentada hasta aproximadamente 50°C. Después de un cierto periodo, se agregó 1 ml (8.16 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. Luego se agregaron 1.4 ml de ácido tetrafluorobórico limpio al 54% en peso en dietil éter (10.1 mmol) mediante una jeringa a lo largo de un periodo de 10 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. La solución agitada fue calentada entonces a aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducida evaporando el solvente de MEK/dietil éter, lo que hizo que ocurriera la cristalización. La eliminación del solvente de cetona fue continuada hasta que se obtuvo una pasta del complejo catiónico en aproximadamente 10 ml de solvente residual. A esta pasta se agregaron 50 ml de iso-propanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada a aproximadamente 70°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 45 ml del iso-propanol/MEK. La pasta espesa remanente fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x10 ml de iso-propanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 8.35 g del complejo $[Rh \text{ cod (R)-PHANEPHOS}]BF_4$ con aproximadamente 0.1% en peso de iso-propanol residual y 0.1% en peso de MEK y sin dietil éter. Rendimiento corregido = 95.9% (9.5 mmol).

Ejemplo 6

20 Se combinaron 11.5 g (19.9 mmol) de (S)-PHANEPHOS y 6.18 g (19.9 mmol) de Rh(COD)(acac) en un matraz Schlenk de 0.4 litros y se mezclaron con 160 ml de metil etil cetona (MEK). La mezcla fue agitada vigorosamente y calentada a aproximadamente 50°C. Después de un cierto periodo, se agregaron 2 ml (16.5 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. Luego se agregaron 1.79 ml de ácido tetrafluorometanosulfónico limpio (20.2 mmol) mediante una jeringa durante un periodo de 10 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. La solución agitada fue calentada entonces a aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducida evaporando el solvente MEK, lo cual hizo que ocurriera la cristalización. La eliminación del solvente de cetona continua hasta que se obtuvo una pasta del complejo catiónico en aproximadamente 20 ml de MEK residual. A esta pasta se agregaron 80 ml de iso-propanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada hasta aproximadamente 70°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 80 ml de iso-propanol/MEK. La pasta espesa restante fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x10 ml de iso-propanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C) se obtuvieron 17.3 g del complejo $[Rh \text{ cod (S)-PHANEPHOS}]$ con aproximadamente 1.1% en peso de iso-propanol residual y < 0.1% en peso de MEK. Rendimiento corregido = 91.8% (18.26 mmol). Este complejo puede ser utilizado en aplicaciones catalíticas tal como es obtenido o secado posteriormente a 40°C, 1 mbar para retirar más del solvente residual.

Ejemplo 7

35 Se combinaron 6.62 g (9.95 mmol) de (R)-PPHOS y 3.09 g (9.95 mmol) de Rh(COD)(acac) en un matraz Schlenk de 0.2 litros y se mezclaron con 80 ml de metil etil cetona (MEK). La mezcla resultante fue agitada vigorosamente y calentada hasta aproximadamente 50°C. Después de un periodo, se agregó 1 ml (8.16 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. Luego se agregaron 1.31 ml de ácido tetrafluorobórico acuoso al 48% (10.1 mmol) mediante una jeringa durante un periodo de 10 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. La solución agitada fue calentada entonces hasta aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducida evaporando el solvente MEK, lo cual hizo que ocurriera la cristalización. La eliminación del solvente de cetona fue continuada hasta que se obtuvo una pasta del complejo catiónico en aproximadamente 10 ml de MEK residual. A esta pasta se agregaron 50 ml de iso-propanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada hasta aproximadamente 70°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 45 ml de iso-propanol/MEK. La pasta espesa restante fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x10 ml de iso-propanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 8.8 g del complejo $[Rh \text{ cod (R)-PPHOS}] BF_4$ con aproximadamente 0.8% en peso de iso-propanol residual. Rendimiento = 92.7% (9.22 mmol). Este complejo puede ser usado en aplicaciones catalíticas tal como se obtiene o secado posteriormente a 40°C, 1 mbar para eliminar más del solvente residual.

Ejemplo 8

50 Utilizando el método del ejemplo 7, se obtuvo una pasta del complejo $[Rh \text{ cod (S)-PPHOS}] BF_4$ en aproximadamente 10 ml de solvente MEK residual a partir de 6.62 g (9.95 mmol) de (S)-PPHOS y 3.09 g (9.95 mmol) Rh(COD)(acac). A esta pasta se agregaron 50 ml de metanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada hasta aproximadamente 60°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 45 ml de metanol/MEK. La pasta espesa restante fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x10ml de metanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 8.35 g del complejo $[Rh \text{ cod (S)-PPHOS}] BF_4$. Rendimiento = 88.0% (8.75 mmol).

Ejemplo 9

Usando el método del ejemplo 7, se obtuvo una pasta de complejo [Rh cod (R)-PPHOS] BF₄ en aproximadamente 10 ml de solvente MEK residual a partir de 3.31 g (4.98 mmol) de (R)-PPHOS y 1.454 g (4.98 mmol) de Rh(COD)(acac). A esta pasta se agregaron 35 ml de metanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada a aproximadamente 60°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 40 ml de etanol/MEK. La pasta espesa restante fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x5 ml de etanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 4.48 g del complejo [Rh cod (R)-PPHOS] BF₄. Rendimiento = 94.4% (4.69 mmol).

Ejemplo 10

Utilizando el método del ejemplo 7, se obtuvo una pasta de complejo [Rh cod (R)-PPHOS] BF₄ en 10 ml de solvente MEK residual. A esta pasta se agregaron 35 ml de 3-metil-2-butanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada hasta aproximadamente 70°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 40 ml de 3-metil-2-butanol/MEK. La pasta espesa remanente fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x5 ml de 3-metil-2-butanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 4.36 g del complejo [Rh cod (R)-PPHOS] BF₄. Rendimiento = 91.9% (4.54 mmol).

Ejemplo 11

Se combinaron 6.19 g (9.95 mmol) de (R)-BINAP y 3.09 g (9.95 mmol) de Rh(COD)(acac) en un matraz Schlenk de 0.2 litros y se mezclaron con 80 ml de metil etil cetona (MEK). La mezcla fue agitada vigorosamente y calentada a aproximadamente 50°C. Después de un cierto periodo, se agregó 1 ml (8.16 mmol) de 1,5-ciclooctadieno, luego se agregaron 1.4 ml de ácido tetrafluorobórico limpio al 54% en peso (10.1 mmol) también mediante una jeringa, a lo largo de un periodo de 10 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. La solución agitada fue calentada entonces a aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducida evaporando el solvente MEK/dietil éter, lo cual hizo que ocurriera la cristalización.

La eliminación del solvente de cetona fue continuada hasta que se obtuvo una pasta del complejo catiónico en aproximadamente 10 ml del solvente residual. A esta pasta se agregaron 50 ml de iso-propanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada hasta aproximadamente 70°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 45 ml de iso-propanol/MEK. La pasta espesa remanente fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x10 ml de iso-propanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 8.35 g del complejo [Rh cod (R)-BINAP] BF₄. Rendimiento = 95.5% (9.5 mmol).

Usando el método del ejemplo 11, pero reemplazando los 1.4 ml de ácido tetrafluorobórico al 54% en peso en dietil éter por 1.31 ml de ácido tetrafluorobórico acuoso al 48% (10.1 mmol), se obtuvieron 8.32 g del complejo [Rh cod (R)-BINAP]BF₄.

Ejemplo 12

2.0 g (4.78 mmol) de 1:1'-bis-(diisopropilfosfino)ferroceno (DIPFC) y 1.48 g (4.78 mmol) de Rh(COD)(acac) se combinaron en un matraz Schlenk de 0.2 litros se mezclaron con 50 ml de metil etil cetona (MEK). La mezcla resultante fue agitada vigorosamente y calentada hasta aproximadamente 50°C. Después de un cierto periodo se agregaron 0.5 ml (8.16 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. Luego se agregaron 0.63 ml de ácido tetrafluorobórico acuoso al 48% (4.85 mmol) mediante una jeringa durante un periodo de 10 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. La solución agitada fue calentada entonces a aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducida por la evaporación del solvente MEK, lo que hizo que ocurriera la cristalización. La eliminación del solvente de cetona continuó hasta que se obtuvo una pasta de contenido catiónico en aproximadamente 10 ml de solvente residual. A esta pasta se agregaron 40 ml de etanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada a aproximadamente 60°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 45 ml de etanol/MEK. La pasta viscosa remanente fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x5 ml de etanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 2.3 g del complejo [Rh cod DIPFC] BF₄. Rendimiento = 67.2% (3.21 mmol). Este complejo puede ser utilizado en aplicaciones catalíticas.

Ejemplo 13

Se combinaron 200 mg (0.47 mmol) de (S, S)-CHIRAPHOS {(2S, 3S)-bis(difenilfosfino)butano} y 138 mg (0.47 mmol) de Rh(NBD)(acac) en un matraz Schlenk de 0.1 litro y se mezclaron con 10 ml de metil etil cetona (MEK). La mezcla resultante fue agitada vigorosamente y calentada hasta aproximadamente 50°C. Después de cierto periodo se agregaron 32 microlitros (0.38 mmol) de norbornadieno mediante una jeringa. Luego se agregaron 63 microlitros de ácido tetrafluorobórico acuoso al 48% (0.48 mmol) mediante una jeringa a lo largo de un periodo de 3 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. La solución agitada fue calentada entonces a aproximadamente 50°C durante 10 minutos

y luego reducida por la evaporación del solvente MEK, lo cual hizo que ocurriera la cristalización. La eliminación del solvente de cetona continuó hasta que se obtuvo una pasta del complejo catiónico en aproximadamente 1 ml de solvente residual. A esta pasta se agregaron 15 ml de etanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y se eliminaron aproximadamente 10 ml de etanol/MEK.

- 5 La pasta espesa remanente fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x2 ml de etanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 190 mg del complejo [Rh nbd (S,S)-CHIRAPHOS]BF₄ con aproximadamente 2.8% en peso de etanol residual. Rendimiento corregido = 55.9% (0.263 mmol). Este complejo puede ser usado en aplicaciones catalíticas.

Ejemplo 14

- 10 Se combinaron 3.43 g (4.98 mmol) de (S)-Xil PHANEPHOS y 1.545 g (4.98 mmol) de Rh(COD)(acac) en un matraz Schlenk de 0.2 litros y se mezclaron con 70 ml de metil etil cetona (MEK). La solución resultante fue agitada vigorosamente y calentada hasta aproximadamente 50°C. Después de un cierto periodo, se agregaron 0.5 ml (4.08 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. Luego se agregaron 0.7 ml de ácido tetrafluorobórico limpio al 54% en peso en dietil éter (5.05 mmol) mediante una jeringa durante un periodo de 10 minutos. Se obtuvo una solución roja clara.
- 15 La solución agitada fue calentada entonces a aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducida mediante la evaporación del solvente MEK, hasta que se obtuvo una solución jarabe del complejo catiónico en una pequeña cantidad de MEK residual. En este punto se agregó lentamente a través de una jeringa un total de 20 ml de iso-propanol induciendo la formación de algún sólido amarillo/naranja. La mezcla fue desgasificada y calentada a aproximadamente 70°C durante 1 hora. Luego se evaporaron aproximadamente 15 ml de la mezcla de solventes dando una pasta que fue filtrada y el sólido fue secado durante la noche (1 mbar, 20°C), para dar 1.32 g de complejo [Rh cod (S)-Xil PHANEPHOS] BF₄ con aproximadamente 6% en peso de iso-propanol residual y sin dietil éter residual (rendimiento corregido 29%). Este complejo puede ser utilizado en aplicaciones catalíticas tal como se obtiene o secado posteriormente a 40°C, 1 mbar para eliminar más del solvente residual.
- 20

- 25 En comparación, la cristalización del complejo [Rh cod (S)-Xil PHANEPHOS]BF₄ aislado de las mezclas de solventes que contienen dietil éter da [Rh cod (R)-Xil PHANEPHOS]BF₄ que contiene cerca a 1 equivalente molar de dietil éter que se retire durante el secado.

Ejemplo 15

- 30 Se combinaron 6.86 g (9.95 mmol) de (R)-Xil PHANEPHOS y 3.09 g (9.95 mmol) de Rh(COD)(acac) en un matraz Schlenk de 0.2 litros y se mezclaron con 80 ml de metil etil cetona (MEK). La solución fue agitada vigorosamente y calentada hasta aproximadamente 50°C. Después de un cierto periodo, se agregó 1 ml (8.16 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. En un matraz separado se agregaron 1.31 ml de ácido tetrafluorobórico acuoso al 48% (10.1 mmol) a 10 ml de MEK. Esta solución fue agregada a la pasta a lo largo de un periodo de 10 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. El matraz de MEK/HBF₄ fue enjuagado con 15 ml adicionales de MEK, los cuales también fueron agregados a la solución. La solución agitada fue calentada entonces hasta aproximadamente 50°C
- 35 durante 1 hora y luego reducida evaporando el solvente MEK hasta que se obtuvo una solución en jarabe del complejo catiónico y con aproximadamente 15 ml de MEK residual. En este punto se agregaron 80 ml de MTBE induciendo la precipitación de un sólido amarillo/naranja. Se evaporaron de nuevo 40 ml de la mezcla MTBE/MEK y la pasta resultante fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x20 ml de MTBE.

- 40 La torta de filtro húmedo fue disuelta en 60 ml de iso-propanol y se agregó 1 ml de 1,5-ciclooctadieno. La solución naranja-roja resultante fue desgasificada y calentada a aproximadamente 70°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 45 ml de iso-propanol/MTBE. La pasta espesa remanente fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x10 ml de iso-propanol frío. El secado durante 15 horas a 20°C dio 7.3 g del complejo [Rh cod (R)-Xil PHANEPHOS] BF₄ con aproximadamente 0.2% en peso de iso-propanol residual y sin MTBE residual. Rendimiento corregido = 81.6% (8.12 mmol).

- 45 Así en comparación con el ejemplo 14, el uso de un éter y un alcohol con un complejo soluble en cetona en una escala mayor ha dado como resultado un rendimiento incrementado. En comparación, la cristalización del complejo [Rh cod (R)-Xil PHANEPHOS]BF₄ aislado a partir de mezclas de solventes que contienen MTBE sin alcohol da un [Rh cod (R)-Xil PHANEPHOS]BF₄ que contiene cerca de 0.66 equivalentes molares de MTBE que se retienen durante el secado.

Ejemplo 16

- 50 Se combinaron 6.12 g (9.95 mmol) de (S)-Me Bophoz y 3.09 g (9.95 mmol) de Rh(COD)(acac) en un matraz Schlenk de 0.2 litros y se mezclaron con 80 ml de metil etil cetona (MEK). La solución fue agitada vigorosamente y calentada hasta aproximadamente 50°C. Después de un cierto periodo se agregó 1 ml (8.16 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. Luego se agregaron 0.895 ml de ácido trifluorometanosulfónico limpio (10.1 mmol) diluido con 10 ml de MEK mediante una jeringa durante un periodo de 10 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. La solución agitada fue

5 calentada entonces hasta aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducida evaporando el solvente MEK hasta obtener una solución en forma de jarabe del complejo catiónico en aproximadamente 15 ml de MEK residual. En este punto se agregaron 120 ml de MTBE induciendo la precipitación de un sólido amarillo/naranja. Se evaporaron de nuevo 80 ml de la mezcla MTBE/MEK y la pasta resultante fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x20 ml de MTBE.

10 La torta de filtro húmedo fue disuelta en 60 ml de iso-propanol. La solución naranja-roja resultante fue desgasificada y calentada a aproximadamente 70°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 45 ml del iso-propanol/MTBE. La pasta espesa remanente fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x10 ml de iso-propanol frío. El secado durante 15 horas a 20°C dio 6.2 g del complejo [Rh cod (S)-Me Bophoz] trifluorometanosulfato con retención de 1 mol de iso-propanol (aproximadamente 7.7% en peso residual). Rendimiento corregido = 59.0% (5.87 mmol).

Este complejo puede ser utilizado en aplicaciones catalíticas tal como es obtenido.

Ejemplo 17

15 Se combinaron 6.93 g (9.95 mmol) de (R)-Anisil PHANEPHOS y 3.09 g (9.95 mmol) de Rh(COD)(acac) en un matraz Schlenk de 0.2 litros y se mezclaron con 80 ml de metil etil cetona (MEK). La mezcla resultante fue agitada vigorosamente y calentada hasta aproximadamente 50°C. Después de un cierto periodo, se agregó 1 ml (8.3 mmol) de 1,5-ciclooctadieno mediante una jeringa. En un matraz separado, se agregaron 1.31 ml de ácido tetrafluorobórico acuoso al 48% (10.1 mmol) a 10 ml de MEK. Esta solución fue agregada a la pasta a lo largo de un periodo de 20 minutos. Se obtuvo una solución roja clara. El matraz con MEK/HBF₄ fue enjuagado con 10 ml adicionales de MEK, los cuales también fueron agregados a la solución. La solución agitada fue calentada entonces a aproximadamente 50°C durante 1 hora y luego reducida por evaporación del solvente MEK, lo que hizo que ocurriera la cristalización. La eliminación del solvente de cetona continua hasta que se obtuvo una pasta del complejo catiónico en aproximadamente 10 ml de MEK residual. A esta pasta se agregaron 50 ml de iso-propanol. La pasta naranja resultante fue desgasificada y calentada a aproximadamente 70°C durante 1 hora, antes de evaporar aproximadamente 45 ml de iso-propanol/MEK. 25 La pasta espesa remanente fue agitada a temperatura ambiente durante 1 hora antes de ser filtrada y lavada con 2x10 ml de iso-propanol frío. Después de secar durante la noche (1 mbar, 20°C), se obtuvieron 8.15 g del complejo [Rh cod (R)-Anisil PHANEPHOS] BF₄ con aproximadamente 1% en peso de iso-propanol residual. Rendimiento corregido = 82.4% (8.2 mmol). Este complejo puede ser usado en aplicaciones catalíticas tal como se obtiene o secado posteriormente a 50°C, 1 mbar para eliminar más del solvente residual.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la síntesis de un complejo catiónico de rodio que comprende las etapas de:
 - (a) formar una mezcla de un compuesto rodio-diolefina-1,3-dicetonato y un ligando de fósforo en un solvente de cetona,
 - (b) mezclar un ácido con la mezcla para formar una solución del complejo catiónico,
 - 5 (c) evaporar al menos una porción del solvente desde la solución,
 - (d) opcionalmente, tratar el complejo resultante con un éter, y
 - (e) tratar el complejo resultante con un alcohol.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el compuesto de rodio es Rh(COD)(1,3-dicetonato) o Rh(NBD)(1,3-dicetonato), en donde el 1,3-dicetonato es seleccionado de acetilacetato, hexafluoroacetilacetato o 1,5-dimetilacetilacetato.

10
3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde se mezcla una diolefina con el compuesto de rodio-diolefina-1,3-dicetonato, en ligando de fósforo y el solvente de cetona, preferiblemente presente la diolefina en el compuesto de rodio-diolefina-1,3-dicetonato.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el ligando de fósforo es quiral.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el ligando de fósforo es un ligando de fósforo quiral seleccionado del grupo consistente de DIPFC, CHIRAPHOS, BINAP, PARAPHOS, PHANEPHOS, P-PHOS y BOPHOZ.

15
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el ligando de fósforo es P-PHOS, PARAPHOS, PHANEPHOS, BINAP o BOPHOZ.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el solvente de cetona tiene un punto de ebullición por debajo de 160°C a presión atmosférica.

20
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el solvente de cetona se selecciona de la lista consistente de acetona, metil etil cetona (MEK), metil-isobutil cetona (MIBK) y dietil cetona.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el solvente de cetona es metil etil cetona (MEK).

25
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el ácido es un ácido perfluorado.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el ácido se selecciona de la lista consistente de ácido tetrafluorobórico (HBF₄), ácido trifluorometanosulfónico (CF₃SO₃H), ácido hexafluorofósforico (HPF₆), ácido hexafluoroantimónico (HSbF₆) y un ácido perfluoro alquilsulfónico.

30
12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la solución del complejo catiónico se calienta para evaporar el solvente de cetona de la solución.
13. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el complejo se trata opcionalmente con un éter seleccionado de la lista consistente de dialquil éteres de cadena abierta tales como dimetil éter, dietil éter, di-isopropiléter y metil t-butil éter (MTBE).

35
14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el alcohol tiene un punto de ebullición a presión atmosférica por debajo de 165°C.
15. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el alcohol se selecciona de la lista consistente de metanol, etanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 3-metil-2-butanol, 2-metil-2-butanol y 3-metil-1-butanol.
16. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el alcohol es etanol o iso-propanol.

40

17. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende adicionalmente evaporar solvente desde el complejo cristalizado antes de recuperar el complejo.