

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 344**

51 Int. Cl.:

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

C07B 37/04 (2006.01)

C07C 5/03 (2006.01)

C07D 213/20 (2006.01)

C07D 233/54 (2006.01)

C07D 233/58 (2006.01)

C07C 211/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2007 E 07789291 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2063985**

54 Título: **Aditivo iónico para catálisis en sistemas de reacción bifásicos**

30 Prioridad:

21.08.2006 GB 0616486

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

05.09.2016

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY COURT OF THE UNIVERSITY
OF ST. ANDREWS (100.0%)
College Gate North Street St. Andrews
Fife KY16 9AJ, GB**

72 Inventor/es:

**COLE-HAMILTON, DAVID y
DESSET, SIMON LAURENT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 581 344 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

Aditivo iónico para catálisis en sistemas de reacción bifásicos

La presente invención se refiere a un aditivo para mejorar la velocidad de reacciones catalíticas en sistemas de reacción bifásicos y al procedimiento en sí mismo.

5 Muchas reacciones implican un sistema de reacción bifásico que consiste en una fase acuosa que contiene el catalizador y una fase orgánica que contiene el sustrato y el producto. Opcionalmente, la fase orgánica puede incluir un disolvente orgánico.

10 Las patentes francesas FR 2,314.910 (1975); FR 2,349.562 (1976); FR 2,338.253 (1976) y FR 2,366.237 (1976) describen el uso de sistemas bifásicos acuosos para reacciones catalíticas en los que el catalizador se hace soluble en la fase acuosa mediante la introducción de grupos iónicos, mientras que el sustrato y el producto son esencialmente inmiscibles con el agua. Los desarrollos subsiguientes han sido el objeto de varias revisiones bibliográficas (véase, por ejemplo, E. Weibus y B. Cornils en *Catalyst Separation, Recovery and Recycling: Chemistry and Process Design*, Eds. D. J. Cole-Hamilton y R. Tooze, Springer, Londres, 2006, capítulo 5; *Aqueous-Phase Organometallic Chemistry*, Eds. B. Cornils y W. Herrmann, Wiley VCH, Weinheim, 2004).

15 A pesar del gran éxito que se ha obtenido con este tipo de sistemas como medio de separación de los productos de una reacción del catalizador y disolvente, estos sistemas han demostrado ser generalmente ineficaces cuando se emplean alquenos de cadena larga u otros sustratos con baja solubilidad en agua, debido a que se obtienen velocidades de reacción muy bajas.

20 Los documentos DE 199 25 384 (2000), EP 1,057.524 (2000), DE 199 57 528 (2001), DE 199 57 522 (1999), EP 1,057.538 (2001) y DE 199 08 320 (2000) describen un aumento de la velocidad para la hidroformilación de alquenos de cadena larga en sistema bifásicos acuosos de hasta 10x usando un diseño alternativo del reactor y condiciones catalíticas distintas de las estándar.

25 El uso de ligandos anfífilicos para aumentar la velocidad de reacción se describe en los documentos *J. Mol. Chem. A*: 1997, **116**, 297, *J. Mol. Catal. A*: 1995, **98**, 69, *Catal. Today* 1998, **42**, 421, *J. Mol. Catal. A*: 2000, **156**, 127, *Catal. Letters* 2003, **88**, 219, *Adv. Synth. Catal.* 2002, **344**, 274. Sin embargo, en estos métodos se mejora la lixiviación del catalizador y se reduce la velocidad de la separación de fases.

30 Se puede obtener un aumento de hasta 6 veces en la velocidad de hidroformilación añadiendo modificadores alcohólicos, pero hay una correspondiente pérdida de selectividad, aumento de la lixiviación del catalizador y contaminación del producto con alcoholes (*Catal. Today*, 1995, **24**, 135). El uso de tensioactivos catiónicos o catalizadores de transferencia de fase puede aumentar la velocidad de hidroformilación en hasta 5 veces, pero los tensioactivos de cadena más larga que bien deben ser añadidos separadamente (aumento de la velocidad en hasta 2 veces, EP 157316; *Appl. Catal. A*: 2003, 242, 85; *J. Mol. Catal. A*: 2002, 189, 195; *J. Mol. Catal.*: 1999, 149, 1; *J. Mol. Catal.* 1978, 4, 315; *Adv. Synth. Catal. A*: 2002, 344, 312; *Adv. Synth. Catal.* 2002, 344, 184; *Appl. Catal. A*: 2002, 236, 173; *Catal. Today* 2003, 79/80, 43; *Appl. Catal. A*: 2002, 225, 239; *J. Mol. Catal. A*: 2003, 200, 157; *J. Mol. Catal. A*: 2002, 189, 195; *J. Mol. Catal. A*: 1999, 149, 1) o bien como el contraíón de un ligando de fosfina aniónico (aumento de la velocidad de hasta 5 veces, EP 163234, EP 302375, EP 602463) lleva a la espumación o al emulsionamiento y por lo tanto dificulta la separación de fases. Otras mejoras se pueden obtener usando ciclodextrinas (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2269; *J. Mol. Catal. A*, 2000, 176, 105) o ligandos termorregulados que son solubles en la fase orgánica a alta temperatura pero que se transfieren a la fase acuosa al enfriar (*Catal. Today*, 1998, 44, 175; *J. Mol. Catal. A*: 1999, 147, 131).

En conclusión, el problema de las bajas velocidades de reacción en sistemas de reacción bifásicos acuosos se debe a la pequeña solubilidad en agua de los reactivos. Intentos de mejorar la velocidad de reacción aumentando la solubilidad de los reactivos por inclusión de un aditivo han producido dificultades con la separación del producto.

45 Se han sugerido varios sistemas bifásicos basados en la utilización de líquidos iónicos como disolvente (Pugin *et al.*: *Advanced Syn & Catalyst*: vol. 346, N° 12, págs. 1481-1486; Wolfson *et al.*: *J. Org. Chem.*, Vol. 690, N° 15, págs. 3558-3566; Wolfson *et al.*: *Tetrahedron Letters*, Vol. 46, N° 14, págs. 2513-16; Bortolini *et al.*: *EP. J. Org. Chem.*: Vol. 2003, N° 24, págs. 4804-4809; Matthews *et al.*, *J. Mol. Catalysis A*, Vol. 214, N° 1, págs. 27-32; Liao M-C *et al.*: *Tetrahedron Letters*, Vol. 46, N° 20, págs. 3469-3472). Todos ellos comprenden una fase líquida iónica diferente.

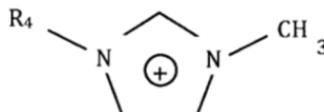
50 El capítulo 4.6 de la 2ª edición de *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Boy Cornils *et al.*, 2004, Wiley-VCH Verlag) proporciona un resumen de la catálisis por transferencia de fase en aquel momento, incluyendo algo en la sección 4.6.1.4 para la hidrogenación por transferencia bifásica.

Ahora se han identificado aditivos que proporcionan un aumento excelente de la velocidad de reacción en sistemas de reacción catalítica bifásicos acuosos, y que también permiten una separación de fases rápida y poca lixiviación del catalizador.

55 La presente invención proporciona por lo tanto un sistema de reacción bifásico, teniendo dicho sistema (i) una fase

acuosa que contiene un catalizador, y (ii) una fase orgánica que contiene un sustrato y producto, y en el que la reacción es para la hidrogenación de alquenos, hidrosilación de alquenos, hidroboración de alquenos, hidrovilación de alquenos, hidroformilación de alquenos, oxidación de alquenos, hidroxycarbonilación de alquenos, o una reacción de acoplamiento de Heck, Suzuki, Stille o Sonigashira;

- 5 caracterizado porque la fase acuosa contiene también un aditivo, en el que el aditivo es una molécula iónica que consiste en un catión orgánico junto con un anión, en la que el catión orgánico tiene la fórmula:



en la que R₄ es una cadena de alquilo C₇₋₉ lineal o ramificado; y en la que el anión es un halogenuro.

- 10 El aditivo consiste en un catión como se ha descrito anteriormente junto con un anión. El anión es un halogenuro (por ejemplo, cloruro o bromuro).

- 15 El aditivo descrito anteriormente es útil en cualquiera de las reacciones catalíticas enumeradas en las reivindicaciones que implican sistemas bifásicos acuosos en los que el catalizador está disuelto esencialmente en la fase acuosa, mientras que el sustrato está contenido esencialmente en una fase separada (no acuosa, por ejemplo orgánica). Esta fase separada puede consistir en el sustrato, producto y cualquier subproducto, pero también podría contener un disolvente que sea inmiscible con el agua.

- 20 Los sustratos pueden ser cualquier compuesto orgánico que sea inmiscible con el agua y que sea adecuado para la reacción. Ejemplos no exclusivos incluyen los alquenos con longitudes de cadena de 5 a 50 átomos de carbono y que contengan 1 a 8 dobles enlaces, opcionalmente ramificados o que contengan un anillo aromático o heteroátomos. Los dobles enlaces pueden ser terminales o internos. Sustratos especialmente preferidos son los alquenos lineales de cadena larga con 5 a 24 átomos de carbono o los compuestos vinil aromáticos. Los compuestos aromáticos opcionalmente sustituidos también pueden ser sustratos.

- 25 En un aspecto posterior, la presente invención proporciona un procedimiento para la catálisis mejorada de una reacción realizada en un sistema bifásico acuoso en el que el catalizador está disuelto esencialmente en la fase acuosa y el sustrato está contenido esencialmente en la fase orgánica, y en el que la reacción es la hidrogenación de alquenos, hidrosilación de alquenos, hidroboración de alquenos, hidrovilación de alquenos, hidroformilación de alquenos, oxidación de alquenos, hidroxycarbonilación de alquenos, o una reacción de acoplamiento de Heck, Suzuki, Stille o Sonigashira; caracterizado porque se añade al medio de reacción un aditivo soluble en agua como se ha descrito anteriormente.

En un modo de realización, la reacción química es la hidrogenación de alquenos.

- 30 En un modo de realización, la reacción química es la hidroformilación de alquenos.

En un modo de realización, la reacción química es la hidroxycarbonilación de alquenos.

En un modo de realización, el aditivo es el bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio.

La presente invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos y figuras, no limitantes, en los que:

- 35 La figura 1 es un gráfico que muestra el efecto de [OMIM]Br y diferentes relaciones de P/Rh sobre la absorción de gas de un recipiente de compensación durante la hidroformilación bifásica acuosa del 1-octeno.

La figura 2 es un gráfico que muestra el efecto de la concentración de [OMIM]Br sobre la frecuencia de repetición media (abreviado generalmente como TOF por sus iniciales en inglés: *turnover frequency*) y la relación lineal/ramificado (l/r) para la hidroformilación del 1-octeno.

- 40 La figura 3 es un gráfico que muestra la absorción de gas para varios alquenos en presencia y en ausencia de [OMIM]Br añadido.

El [Rh(acac)(CO)₂] (acacH = 2,4-pentanodiona) se obtuvo comercialmente.

El TPPTS (P(3-C₆H₄SO₃Na)₃) se preparó por el método descrito en *Inorganic Synthesis*, 1998, **32**, 14.

- 45 El bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio [OMIM]Br, bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio [HMIM]Br y bromuro de 1-decil-3-metilimidazolio [DecMIM]Br, se prepararon como sigue: en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador magnético, una entrada de nitrógeno seco y un condensador de reflujo provisto en su parte superior con un

5 burbujeador de nitrógeno, se introdujeron N-metilimidazol (20 cm³, 20,6 g, 0,251 moles), uno entre 1-bromohexano (38,7 cm³, 45,6 g, 0,276 moles), 1-bromooctano (47,7 cm³, 53,3 g, 0,276 moles) o 1-bromodecano (57,3 cm³, 61,1 g, 0,276 moles) y acetato de etilo (50 cm³). La disolución homogénea se calentó a reflujo durante 14 horas. El sistema bifásico obtenido se separó y la fase producto viscosa inferior se lavó con acetato de etilo (3 x 50 cm³). El producto se secó a vacío (0,1 mbares, 5 horas, 50°C) para dar un aceite viscoso amarillo pálido.

Cloruro de 1-octil-3-metilimidazol, [OMIM]Cl.

10 En un matraz de fondo redondo equipado con un agitador magnético, una entrada de nitrógeno seco y un condensador de reflujo provisto en su parte superior con un burbujeador de nitrógeno, se introdujeron N-metilimidazol (20 cm³, 20,6 g, 0,251 moles), 1-clorooctano (47 cm³, 41,1 g, 0,276 moles) y acetato de etilo (50 cm³). La disolución homogénea se calentó a reflujo durante 3 días. El sistema bifásico obtenido se separó y la fase producto viscosa inferior se lavó con acetato de etilo (3 x 50 cm³). El producto se secó a vacío (0,1 mbares, 5 horas, 50°C) para dar un aceite viscoso amarillo pálido (41,1 g, 71%).

Bromuro de N-octil-N,N,N-trietilamonio, [OctNEt₃]Br

15 En un matraz de fondo redondo equipado con un agitador magnético, una entrada de nitrógeno seco y un condensador de reflujo provisto en su parte superior con un burbujeador de nitrógeno, se introdujeron trietilamina (20 cm³, 14,5 g, 0,143 moles), 1-clorooctano (25 cm³, 27,9 g, 0,145 moles) y acetonitrilo (50 cm³). La disolución homogénea se calentó a reflujo durante 14 horas. El producto se precipitó mediante la adición de acetato de etilo a 5°C. El precipitado se recristalizó a continuación a partir del acetato de etilo (36,7 g, 87,3%).

20 \square_{H} (300 MHz; CDCl₃; Me₄Si) 0,81 (3H, t, ³J 6,7, NC₇H₁₄CH₃), 1,20 (10H, m, CH₂), 1,32 (9H, t, ³J 6,7, NCH₂CH₃), 1,63 (2H, m, NCH₂CH₂), 3,20 (2H, m, NCH₂C₇H₁₅) y 3,45 (6H, q, ³J 7,2, NCH₂CH₃); m/z 214 (M⁺, 100%).

Bromuro de N-octilpiridinio [OctPyr]Br.

25 En un matraz de fondo redondo equipado con un agitador magnético, una entrada de nitrógeno seco y un condensador de reflujo provisto en su parte superior con un burbujeador de nitrógeno, se introdujeron piridina (10 cm³, 9,8 g, 0,123 moles), 1-bromooctano (24 cm³, 26,8 g, 0,138 moles) y acetato de etilo (30 cm³). La disolución homogénea se calentó a reflujo durante 14 horas. El sistema bifásico obtenido se separó y la fase producto viscosa inferior se lavó con acetato de etilo (3 x 30 cm³). El producto se secó a vacío (0,1 mbares, 5 horas, 50°C) para dar un aceite viscoso naranja pálido (24,1 g, 71,6%).

\square_{H} (300 MHz; CDCl₃; Me₄Si) 0,68 (3H, t, NC₇H₁₄CH₃), 1,14 (10H, m, CH₂), 1,91 (2H, q, NCH₂CH₂CH₂C₅H₁₁), 4,85 (2H, t, NCH₂C₇H₁₅), 8,06 (2H, t, NCHCHCH); 8,45 (1H, t, NCHCHCH) y 9,49 (2H, d, NCHCHCH).

30 Preparación del catalizador

Se preparó una disolución catalítica agitando [Rh(acac)(CO)₂] (3,2 mg, 1,25x10⁻⁵ mmoles) con TPPTS (71,1 mg, 0,125x10⁻³ moles) en agua desgasificada (10 cm³) que contenía el aditivo apropiado (concentración mostrada en las tablas 1 a 3) en atmósfera de CO/H₂ (1:1, 1 bar) a 60°C durante 1 hora.

35 La disolución amarilla resultante se almacenó en atmósfera de CO/H₂ y en la parte siguiente de la presente memoria se denominará "la disolución madre de catalizador"

Ejemplo 1

40 La disolución madre de catalizador (8 cm³, 1x10⁻⁵ moles de Rh) con [OMIM]Br como aditivo se transfirió en un autoclave que había sido purgado previamente alternando vacío y argón (3 veces) y una corriente lenta de argón emanando de él. La disolución catalítica se purgó 3 veces con CO/H₂ (1:1, 20 bares). Se añadió 1-octeno desgasificado (2 cm³) y se selló el autoclave y se presurizó con CO/H₂ (20 bares). Se calentó a 100°C y se agitó a 1.000 rpm durante 2 horas.

45 Se detuvo el agitador, se enfrió rápidamente (baño de hielo) el autoclave y se despresurizó y se analizó el contenido en compuestos orgánicos de la fase orgánica por cromatografía de gases (GC). La conversión del octeno fue de 92,9% (frecuencia de repetición media (TOF) = 586 moles de producto (moles de Rh h⁻¹) y la relación l:r fue de 3,5. Las fases estaban completamente separadas en el momento en que se abrió el autoclave.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el ejemplo 1 pero omitiendo el [OMIM]Br. La conversión fue de 4,9% (TOF media = 30) y relación l:r de 3,9.

Ejemplos 3-6

50 Se repitió el ejemplo 1 pero variando las cantidades de [OMIM]Br añadidas como se muestra en la tabla 1. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1: resultados obtenidos para la hidroformilación de 1-alcenos con diferentes concentraciones de [OMIM]Br.

20 bares^a (CO/H₂) = 1:1); 100°C; 2 horas; [Rh]_{ac} = 1,25 mmoles dm⁻³ b; P/Rh = 10 (P = TPPTS); alqueno = 2 cm³; H₂O = 8 cm³.

Ejemplo	Sustrato	[OMIM]Br _{ac} ^b (mol·dm ⁻³)	OMIMBr/P	Conversión (%)	l:r	TOF media (h ⁻¹)
1	1-octeno	0,5	40,00	92,9	3,5	586
2	1-octeno	0	0	4,9	3,9	30
3	1-octeno	0,19	15,2	65,9	4,2	418
4	1-octeno	0,10	8,0	34,0	3,6	213
5	1-octeno	0,04	3,3	7,9	3,7	50
6	1-octeno	0,03	2,4	5,4	3,8	35
7	1-hexeno	0,18	14,7	72,8	5,3	580
8	1-hexeno	0	0	32,8	4,6	256
9	1-deceno	0,18	14,7	29,2	3,3	154
10	1-deceno	0	0	1,9	3,1	10

^a: reactor cerrado, la presión cayó a medida que el gas se consumió durante la reacción
^b: concentración en la fase acuosa

5 Ejemplo 7

Se repitió el ejemplo 1 usando 1-hexeno como sustrato en lugar de 1-octeno y 0,18 moles·dm⁻³ de [OMIM]Br. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 8

Se repitió el ejemplo 7 pero omitiendo el [OMIM]Br. Los resultados se presentan en la tabla 1.

10 Ejemplo 9

Se repitió el ejemplo 7 usando 1-deceno como sustrato en lugar de 1-hexeno. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 10

Se repitió el ejemplo 9 pero omitiendo el [OMIM]Br. Los resultados se presentan en la tabla 1.

15 Ejemplo 11

Un autoclave ajustado con un agitador mecánico, alojamiento para termopar, transductor de presión y unido a un recipiente de compensación a través de un inyector de catalizador y un controlador de flujo másico se desgasificó presurizándolo tres veces con CO/H₂ y liberando la presión. La disolución madre de catalizador (8 cm⁻³, 1x10⁻⁵ moles de Rh) que contenía [OMIM]Br (0,5 mol·dm⁻³) se transfirió al autoclave. El autoclave se presurizó con CO/H₂ (1:1, 15 bares) y se calentó a 100°C. Mientras tanto, el inyector de sustrato se cargó con 1-octeno (2 cm³). Una vez que el reactor alcanzó 100°C, se inyectó el sustrato usando una sobrepresión de CO/H₂ y la presión alcanzó 20 bares. A continuación se alimentó CO/H₂ desde el recipiente de compensación de forma que se mantuviera la presión en el autoclave a 20 bares y se controló electrónicamente la presión en el recipiente de compensación. Al final de la reacción (el tiempo de reacción se muestra en la tabla 2), el autoclave se enfrió rápidamente (baño de hielo) y se despresurizó y los contenidos se analizaron por GC para determinar los productos orgánicos y por ICP-MS (para el Rh). Las fases se separaron en menos de 2 minutos después de abrir el reactor. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 12

Se repitió el ejemplo 11 pero omitiendo el [OMIM]Br. Los resultados se presentan en la tabla 2.

Ejemplo 13

Se repitió el ejemplo 11 pero añadiendo exceso de TPPTS (0,5 mmoles). Los resultados se muestran en la tabla 2. La separación total de las fases se había producido en el momento en que se abrió el autoclave.

5 **Ejemplo 14**

Se repitió el ejemplo 13, pero la reacción se detuvo después de 1 hora. Los resultados se muestran en la tabla 2. La separación total de las fases se había producido en el momento en que se abrió el autoclave.

Ejemplo 15

10 Se repitió el ejemplo 11, pero se añadió exceso de TPPTS (1,0 mmol). Los resultados se muestran en la tabla 2. La separación total de las fases se había producido en el momento en que se abrió el autoclave.

Ejemplo 16

Se repitió el ejemplo 15, pero la reacción se detuvo después de 1 hora. Los resultados se muestran en la tabla 2. La separación total de las fases se había producido en el momento en que se abrió el autoclave.

Ejemplo 17

15 Se repitió el ejemplo 11 pero usando 1-hexeno (2 cm³) en lugar de 1-octeno. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 18

Se repitió el ejemplo 12 pero usando 1-hexeno (2 cm³) en lugar de 1-octeno. Los resultados se muestran en la tabla 2.

20 **Ejemplo 19**

Se repitió el ejemplo 11 pero usando 1-deceno (2 cm³) en lugar de 1-octeno. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 20

25 Se repitió el ejemplo 12 pero usando 1-deceno (2 cm³) en lugar de 1-octeno. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Resultados obtenidos para la hidroformilación de alquenos en presencia de [OMIM]Br 20 bares (constante a lo largo de la reacción, CO/H₂ = 1:1); 100°C; 3 horas; [Rh]_{ac} = 1,25 mmoles·dm⁻³^b, alqueno = 2 cm⁻³, H₂O = 8 cm⁻³

Ejemplo	Sustrato	[OMIM]Br _{ac} ^b / (mol·dm ⁻³)	OMIMBr/P	P/Rh	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)	l:r	TOF inicial (h ⁻¹)	Rh _{lixiviado} (/ ppm)
11	1-octeno	0,5	40	10	3	94,7	2,8	784 ^a	126
12	1-octeno	0	0	10	3	3,5	3,9	26	n. d.
13	1-octeno	0,5	8	50	3	94,6	3,3	711	0,49
14	1-octeno	0,5	8	50	1	41,3	3,9	613	0,09
15	1-octeno	0,5	4	100	3	66,9	4,2	503	3,48
16	1-octeno	0,5	4	100	1	13,8	3,62	191	0,07
17	1-hexeno	0,5	40	10	3	91,7	2,8	1.466	27
18	1-hexeno	0	0	10	3	37,8	3,9	319	n. d.
19	1-deceno	0,5	40	10	3	77,4	2,5	341	24
20	1-deceno	0	0	10	3	0,6	3,4	^c	n. d.

^a La reacción fue de orden cero durante una parte esencial de la absorción de gas;

^b Concentración en la fase acuosa

^c La absorción de gas fue demasiado lenta para medir una velocidad

Ejemplo comparativo 21

Se repitió el ejemplo 13 pero usando bromuro de heximetilimidazolio ([HMIM]Br ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)). Las fases estaban totalmente separadas en el momento en el que se abrió el autoclave (10 minutos). Los resultados se muestran en la tabla 3.

5 **Ejemplo comparativo 22**

Se repitió el ejemplo 21 pero usando 1-hexeno (2 cm^{-3}) como sustrato. Las fases estaban totalmente separadas en el momento en el que se abrió el autoclave (10 minutos). Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo 23

10 Se repitió el ejemplo 11 pero usando [OMIM]Cl ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). La separación de fases fue total al abrir el autoclave (menos de 10 minutos). Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo 24

Se repitió el ejemplo 13 pero usando [OMIM]Cl ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). La separación de fases fue total al abrir el autoclave (menos de 10 minutos). Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 25

15 Se repitió el ejemplo 13 pero usando [OctNEt₃]Br ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). La separación de fases fue total al abrir el autoclave (menos de 10 minutos). Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 26

Se repitió el ejemplo 13 pero usando [OctPyr]Br ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). La separación de fases fue total al abrir el autoclave (menos de 10 minutos). Los resultados se muestran en la tabla 3.

20 **Tabla 3:** Resultados obtenidos para la hidroformilación de alquenos en presencia de diferentes aditivos

20 bares (constante a lo largo de la reacción, CO/H₂ = 1:1); 100°C; 3 horas; [Rh]_{ac} = $1,25 \text{ mmoles}\cdot\text{dm}^{-3}$ ^a; [aditivo] = $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ^a; alqueno = 2 cm^{-3} ; H₂O = 8 cm^{-3}

Ejemplo	Sustrato	Aditivo	P:Rh	Velocidad ($l \text{ s}^{-1}$)	Ald ($l \%$)	I:r	TOF inicial (h^{-1})	Rh _{org} (ppm)
21	1-octeno	[HMIM]Br	50	0,000016	11,2	8,7	57,2	0,11
22	1-hexeno	[HMIM]Br	50	0,000072	36,5	13,7	222,5	0,21
23	1-octeno	[OMIM]Cl	10:1	0,000484	95,48	3,04	1.371,6	307,0
24	1-octeno	[OMIM]Cl	50:1	0,000236	93,78	3,55	694,9	20,9
25	1-octeno	OctEt ₃ NBr	50:1	0,000107	78,4	2,94	353,13	10,1
26	1-octeno	[OctPyr]Br	50:1	0,0001036	6,6	3,55	64,6	n. d.

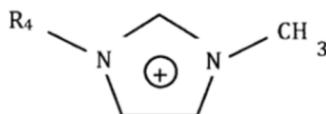
25 ^a Concentración en fase acuosa

^b = $0,27 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, ^a.

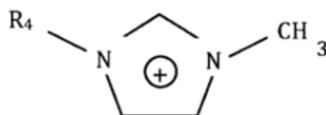
REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un sistema de reacción bifásico, teniendo dicho sistema (i) una fase acuosa que contiene un catalizador, y (ii) una fase orgánica que contiene un sustrato y producto, y en el que la reacción es para la hidrogenación de alquenos, hidrosilación de alquenos, hidroboración de alquenos, hidrovilación de alquenos, hidroformilación de alquenos, oxidación de alquenos, hidroxicarbonilación de alquenos, o una reacción de acoplamiento de Heck, Suzuki, Stille o Sonigashira;

caracterizado por que la fase acuosa contiene también un aditivo, y en el que el aditivo es una molécula iónica que consiste en un catión orgánico junto con un anión, en la que el catión orgánico tiene la fórmula:



- 10 en la que R₄ es una cadena alquilo C₇₋₉ lineal o ramificado; y en la que el anión es un halogenuro.
- 2.- El sistema de reacción bifásico según la reivindicación 1, en el que dicho aditivo comprende bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio.
- 3.- El sistema de reacción bifásico según la reivindicación 1, en el que dicho aditivo comprende cbruro de 1-octil-3-metilimidazolio.
- 15 4.- Un procedimiento para la catálisis de una reacción realizada en un sistema bifásico que tiene una fase acuosa y una fase orgánica, en el que un catalizador está disuelto esencialmente en la fase acuosa y un sustrato está contenido esencialmente en la fase orgánica, y en el que la reacción es la hidrogenación de alquenos, hidrosilación de alquenos, hidroboración de alquenos, hidrovilación de alquenos, hidroformilación de alquenos, oxidación de alquenos, hidroxicarbonilación de alquenos, o una reacción de acoplamiento de Heck, Suzuki, Stille o Sonigashira;
- 20 caracterizado por que se añade al medio de reacción un aditivo que comprende una molécula iónica que consiste en un catión orgánico junto con un anión, en la que el catión orgánico tiene la fórmula:



- en la que R₄ es una cadena alquilo C₇₋₉ lineal o ramificado; y en la que el anión es un halogenuro.
- 5.- El procedimiento según la reivindicación 4, en el que la reacción es la hidrogenación de alquenos.
- 25 6.- El procedimiento según la reivindicación 4, en el que la reacción es la hidroformilación de alquenos.
- 7.- El procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho aditivo comprende bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio.
- 8.- El procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho aditivo comprende cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio.

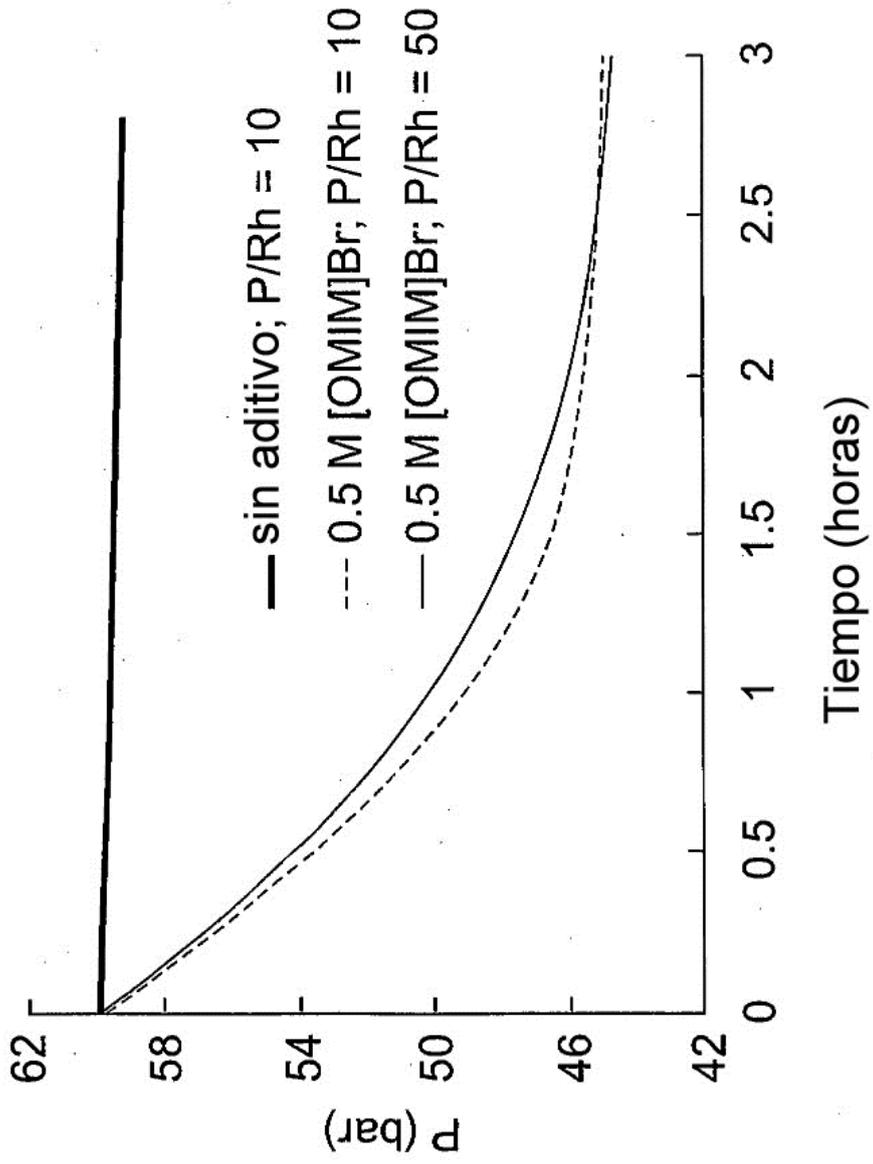


Fig. 1

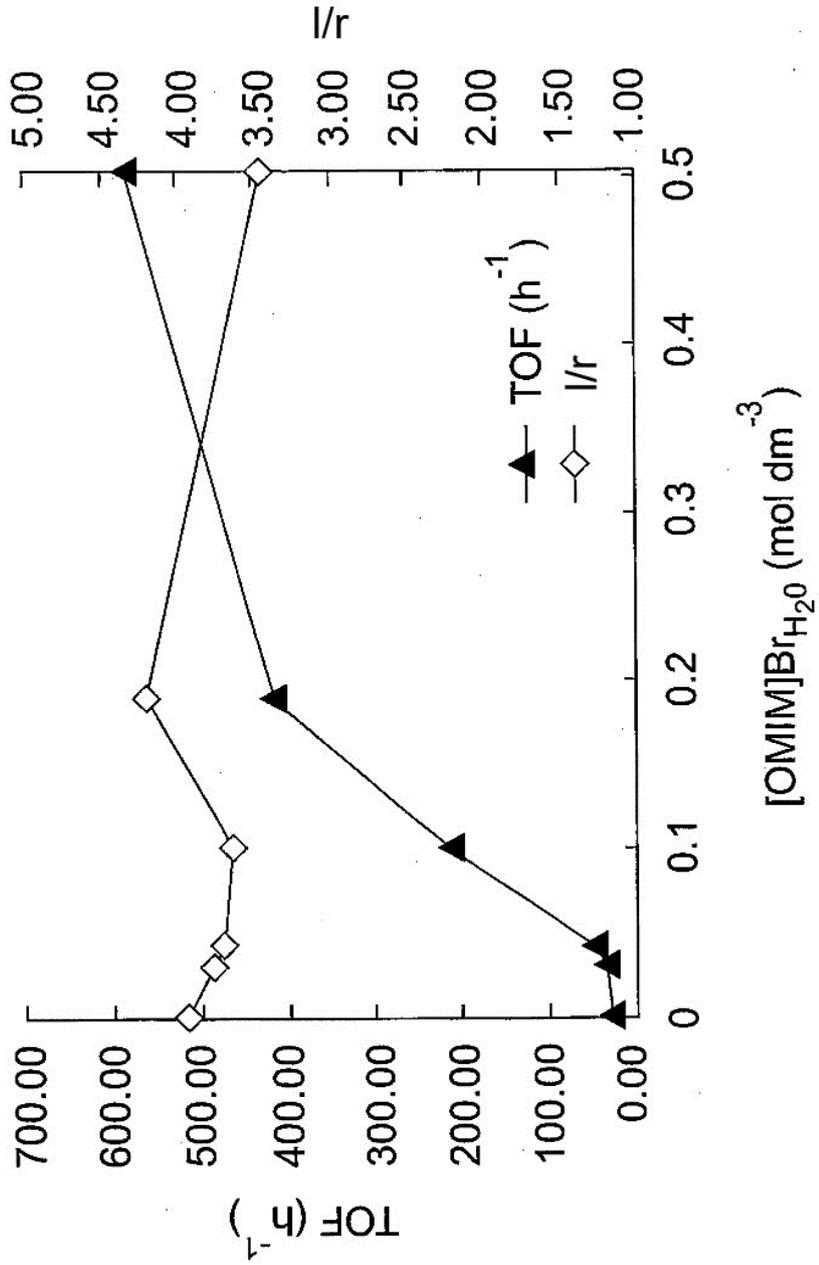


Fig. 2

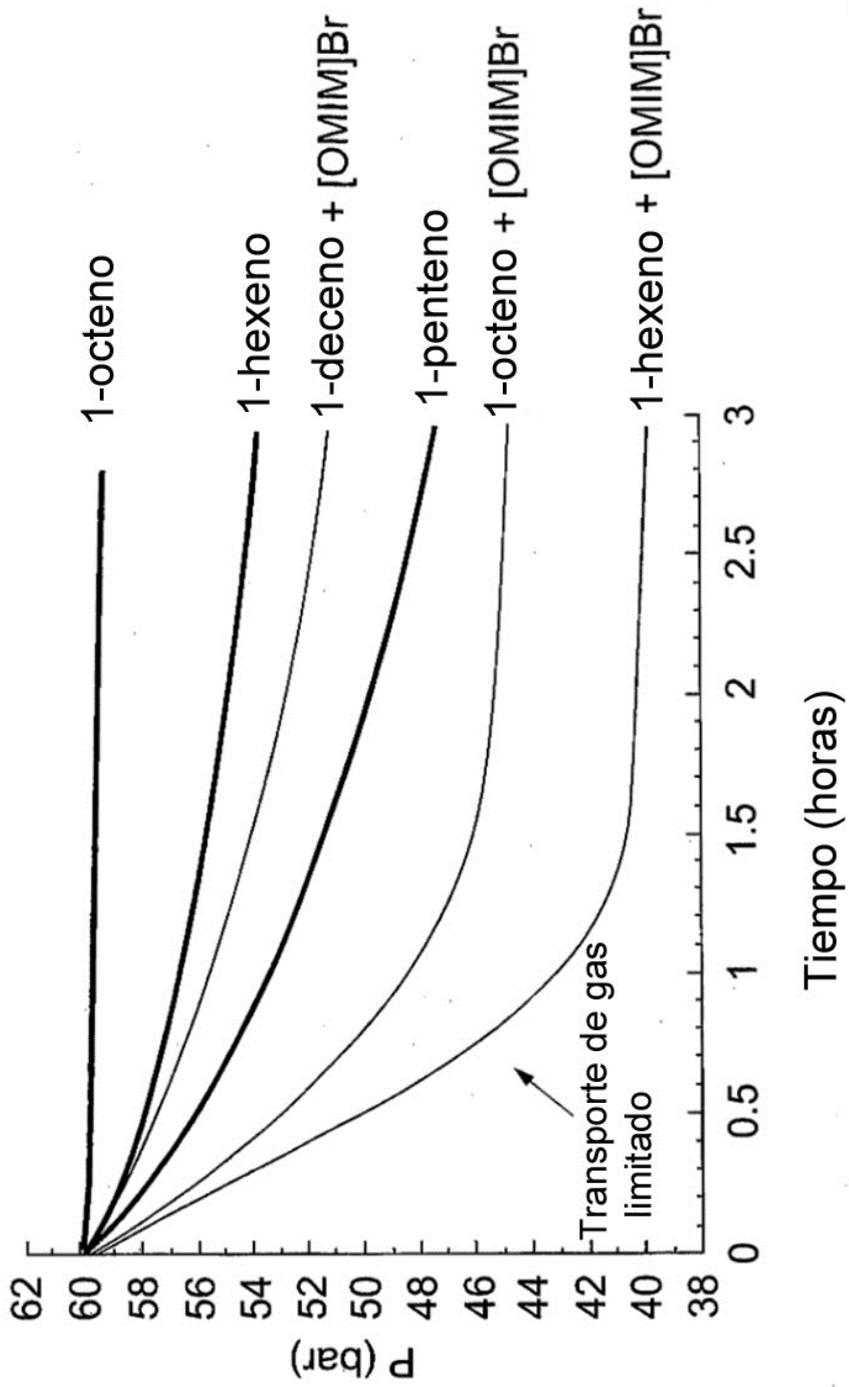


Fig. 3