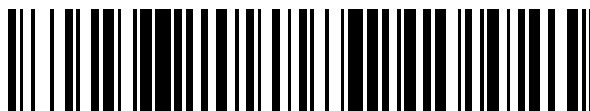


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 393**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/6574** (2006.01)

**B01J 31/18** (2006.01)

**C07C 45/50** (2006.01)

**C07F 9/145** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2015** **E 15166039 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016** **EP 2947091**

54 Título: **Mezclas de ligando monofosfito y su empleo para la catálisis de una reacción de hidroformilación**

30 Prioridad:

**20.05.2014 DE 102014209533**

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

**10.04.2017**

73 Titular/es:

**EVONIK INDUSTRIES AG (100.0%)**  
**Rellinghauser Strasse 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**DYBALLA, KATRIN MARIE;**  
**FRANKE, ROBERT;**  
**GEILEN, FRANK;**  
**HESS, DIETER y**  
**FRIDAG, DIRK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 608 393 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

Mezclas de ligando monofosfito y su empleo para la catálisis de una reacción de hidroformilación

La invención se refiere a mezclas de ligando monofosfito y a su empleo para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

5 Las reacciones entre compuestos olefínicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar los aldehídos más ricos en un átomo de carbono es conocida como hidroformilación, o bien síntesis oxo. Como catalizadores en estas reacciones se emplean frecuentemente compuestos de los metales de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos. Son ligandos conocidos, a modo de ejemplo, compuestos de las clases de fosfinas, fosfitos y fosfonitos con fósforo trivalente P<sup>III</sup> en cada caso. Se encuentra una buena  
10 sinopsis sobre el estado de la hidroformilación de olefinas en B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996, o bien R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.

15 El tipo de sistema catalizador y las condiciones de reacción óptimas para la hidroformilación son dependientes de la reactividad de la olefina empleada. La diferente reactividad de octenos isómeros es igualmente conocida (véase B. L. Haymore, A. van Hasselt, R. Beck, Annals of the New York Acad. Sci., 415, 1983, páginas 159-175).

A través de los diferentes procesos y catalizadores son accesibles una pluralidad de olefinas para la hidroformilación (véase P. W. N. M. van Leeuwen, in Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 2000). Las mezclas de olefinas técnicas, que se emplean como eductos para la oxo-síntesis, contienen frecuentemente olefinas de las más diversas estructuras, con diferentes grados de ramificación, diferente posición del doble enlace en la molécula, y en caso dado también con un número diferente de átomos de carbono. Esto es válido especialmente para mezclas de olefinas que se producen mediante di-, tri- u oligomerización más extensa de olefinas. Como ejemplos de mezclas de olefinas técnicas, que se hacen reaccionar mediante hidroformilación para dar las correspondientes mezclas de aldehídos, cítense tri- y tetrapropeno, así como di-, tri- y tetrabuteno.

25 Las mezclas de olefinas técnicas citadas anteriormente contienen con frecuencia fracciones apenas reducidas de olefinas con dobles enlaces terminales. Para obtener a partir de las mismas productos en los que se presenta más aldehído hidroformilado en posición terminal que en la mezcla de olefinas original, se debe hidroformilar bajo condiciones de isomerización.

30 Procedimientos apropiados a tal efecto son, a modo de ejemplo, hidroformilaciones a alta presión con catalizadores de cobalto. No obstante, estos procedimientos tienen, entre otros, el inconveniente de que se forman relativamente muchos productos secundarios, como alcanos, acetales y éteres, y son necesarias condiciones de reacción muy drásticas (temperatura elevada, presión elevada) (véase también Klaus-Diether Wiese, Dietmar Obst, Top. Organomet. Chem. 2006, 18, 1-33).

35 En el caso de empleo de complejos de rodio como catalizador, el ligando es decisivo para la composición de producto de los aldehídos. Los complejos de rodio carbonilo no modificados catalizan la hidroformilación de olefinas con dobles enlaces en posición terminal e interna, pudiendo también ser ramificadas las olefinas, para dar aldehídos con un grado de ramificación elevado. La fracción de olefina hidroformilada en posición terminal es claramente reducida en comparación con el producto catalizado con cobalto.

40 En el caso de olefinas de cadena larga, la hidroformilación de olefinas con dobles enlaces en posición interna en sistemas catalizadores que contienen ligandos bisfosfito con impedimento estérico se efectúa ciertamente con buena selectividad, pero no con una actividad satisfactoria (P. W. N. M. van Leeuwen, in Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 2000).

45 En Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, No. 9, páginas 1639-1641 de Börner et al. se emplean fosfonitos en la hidroformilación, es decir, ligandos que presentan un enlace P-C y dos enlaces P-O. En un uso en la hidroformilación, los fosfonitos aquí descritos presentan selectividad n/iso (n/iso = la proporción de aldehído lineal (= n) respecto a (= iso)aldehído ramificado)) de 0,61 a 1,57. Sin embargo, la obtención de estos ligandos a base de una estructura de fosfonito en el caso de una síntesis a escala industrial es claramente más costosa que, a modo de ejemplo, la obtención de ligandos fosfito. Este punto juega un papel elemental en especial en el uso de este ligando en un proceso a escala industrial. La síntesis de compuestos empleados como ligandos debía ser lo más  
50 conveniente y sencilla posible.

5 Por el contrario, los complejos de monofosfito de rodio en composiciones catalíticamente activas son apropiados para la hidroformilación de olefinas ramificadas con dobles enlaces en posición terminal. Desde los años 70 se describe el empleo de los denominados „bulky phosphites“ en la hidroformilación (véase, entre otros, van Leeuwen et al., Journal of Catalysis, 2013, 298, 198-205). Estos se distinguen por una buena actividad, pero la selectividad n/í para compuestos hidroformilados en posición terminal requiere mejora.

Además del uso de ligandos puros, en la bibliografía también se describe el empleo de mezclas de ligandos.

10 En el documento US 20120253080 se describe el empleo de monosfosfitos con bisfosfitos. No obstante, esta combinación tiene el inconveniente de que los bisfosfitos poseen ciertamente una buena selectividad, pero en el caso de olefinas de cadena larga su actividad es muy reducida, y por consiguiente susceptible de mejora. En un proceso a escala industrial, además de la selectividad para dar el producto deseado, también el rendimiento espacio-tiempo, o bien la actividad del sistema catalizador, es un factor importante respecto a su rentabilidad. Además, en su obtención, los bisfosfitos son frecuentemente más caros que, a modo de ejemplo, monosfosfitos.

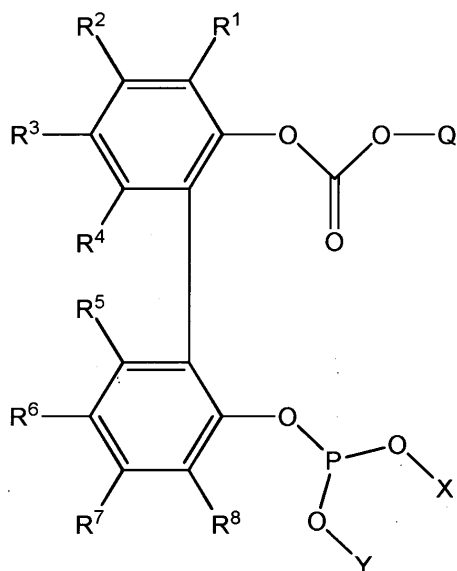
15 En el documento EP 1 099 678 se describe el empleo de fosfonitos con bisfosfitos. No obstante, en este caso es desfavorable que ambos tipos de ligandos son muy caros en su obtención y, por lo tanto, un proceso a escala industrial apenas puede ser rentable. Además, la adición de ligandos bisfosfito influye sobre el rendimiento de la reacción de manera notable, ya que estos ligandos son menos activos como sustrato, por ejemplo en el caso de empleo de dibuteno.

Por lo tanto, es deseable desarrollar un catalizador que no presentara los inconvenientes mostrados en el estado de la técnica.

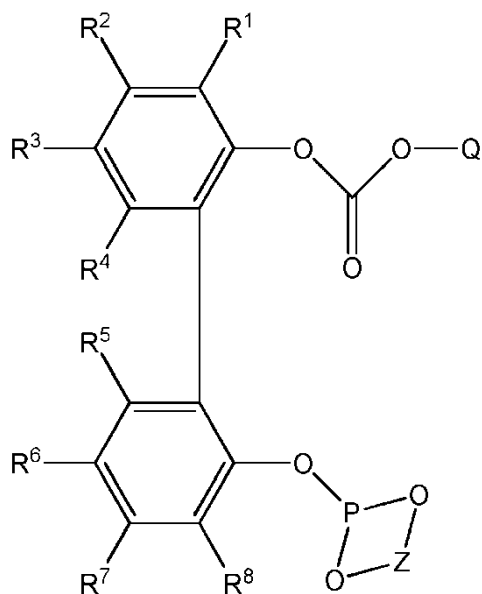
20 Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición un sistema catalizador para la hidroformilación de olefinas, con el que se pudiera hidroformilar en posición terminal con las olefinas ramificadas, no ramificadas, en posición terminal e interna, con rendimientos elevados y selectividades elevadas, es decir, con el que se pudieran obtener aldehídos lo más lineales posible. Por lo demás, se debía optimizar la relación costes/beneficios de los ligandos que se emplean.

25 El problema se soluciona mediante una mezcla según la reivindicación 1.

Mezcla que comprende al menos uno de ambos compuestos según las estructuras la o lb:



la



Ib

5 siendo seleccionados

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, halógeno, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H; -SO<sub>3</sub>Na, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NH<sub>2</sub>; -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>;

10 siendo seleccionados X e Y respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo, -(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroaril-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>)-cicloalquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo,

15 siendo seleccionado Z a partir de:

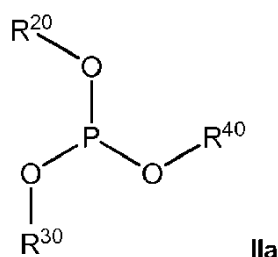
-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroaril-, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-;

siendo seleccionado Q a partir de:

-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquil-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo halogenado, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo,

20 pudiendo estar substituidos los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo- y heteroarilo;

así como un compuesto según la estructura IIa:



siendo seleccionados

5  $R^{20}$ ,  $R^{30}$ ,  $R^{40}$ , respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de:  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,

pudiendo estar además enlazados entre sí dos restos  $R^{20}$  y  $R^{30}$  o  $R^{20}$  y  $R^{40}$  o  $R^{30}$  y  $R^{40}$ , y presentar una unidad  $-(C_6-C_{20})$ -aril- $(C_6-C_{20})$ -arilo,

pudiendo estar substituidos los citados grupos alquilo, cicloalquilo, arilo.

10 Con tal mezcla de ligandos es posible hidroformilar en posición terminal olefinas ramificadas, no ramificadas, en posición terminal e interna, con rendimientos elevados y selectividades elevadas, es decir, obtener aldehídos lineales. Mediante el empleo de la mezcla de ligandos según la invención se puede controlar selectivamente la selectividad del producto.

15  $(C_1-C_2)$ -alquilo y  $O-(C_1-C_2)$ -alquilo pueden no estar substituidos, o estar substituidos respectivamente por uno o varios restos iguales o diferentes, que se seleccionan entre  $(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $(C_3-C_{2})$ -heterocicloalquilo,  $(C_6-C_{20})$ -arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

$(C_3-C_{2})$ -cicloalquilo y  $(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo pueden no estar substituidos, o estar substituidos respectivamente por uno o varios restos iguales o diferentes, que se seleccionan entre  $(C_1-C_2)$ -alquilo,  $(C_1-C_{12})$ -alcoxi,  $(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $(C_6-C_{20})$ -arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

20  $(C_6-C_{20})$ -arilo y  $-(C_6-C_{20})$ -aril- $(C_6-C_{20})$ -arilo pueden no estar substituidos, o estar substituidos respectivamente por uno o varios restos iguales o diferentes, que se seleccionan entre  $-H$ ,  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-O-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-O-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo, halógeno (como Cl, F, Br, I),  $-COO-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-CONH-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -aril- $CON[(C_1-C_{12})$ -alquilo] $_2$ ,  $-CO-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-CO-(C_6-C_{20})$ -arilo  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-SO_3H$ ;  $-SO_3Na$ ,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-NH_2$ ,  $-N[(C_1-C_{12})$ -alquilo] $_2$ .

25 En el ámbito de la invención, la expresión  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. En este caso se trata preferentemente de grupos  $-(C_1-C_6)$ -alquilo, y muy preferentemente  $-(C_1-C_6)$ -alquilo, no substituidos de cadena lineal o ramificados. Son ejemplos de grupos  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo en especial metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo-, 1,2-dimetilbutilo-, 2,2-dimetilbutilo-, 1,3-dimetilbutilo-, 2,3-dimetilbutilo-, 3,3-dimetilbutilo-, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 1-etilo-2-methylpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, nonilo, decilo.

Las explicaciones respecto a la expresión  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo son válidas también para los grupos alquilo en  $-O-(C_1-C_{12})$ -alquilo, es decir, en  $-(C_1-C_{12})$ -alcoxi. En este caso se trata preferentemente de grupos  $-(C_1-C_6)$ -alcoxi no substituidos de cadena lineal o ramificados.

35 Los grupos  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo substituidos y los grupos  $-(C_1-C_{12})$ -alcoxi substituidos, en dependencia de su longitud de cadena, pueden presentar uno o varios substituyentes. Los substituyentes son seleccionados preferentemente, de modo independiente entre sí, entre  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

En el sentido de la presente invención, la expresión  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo comprende restos hidrocarburo mono-, bi- o tricíclicos con 3 a 12, en especial 5 a 12 átomos de carbono. Entre éstos cuentan ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, ciclopentadecilo, norbonilo o a adamantilo.

5 En el sentido de la presente invención, la expresión grupos  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo comprende grupos cicloalifáticos no aromáticos, saturados o parcialmente insaturados, con 3 a 12, en especial 5 a 12 átomos de carbono. Los grupos  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo presentan preferentemente 3 a 8, de modo especialmente preferente 5 o 6 átomos de anillo. A diferencia de los grupos cicloalquilo, en los grupos heterocicloalquilo, 1, 2, 3 o 4 de los átomos de carbono de anillo están substituidos por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos. Los heteroátomos o los grupos que contienen heteroátomos son seleccionados preferentemente entre -O-, -S-, -N-, -N(=O)-, -C(=O)- o -S(=O)-. Son ejemplos de grupos  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofurfurilo, tetrahidropiraniilo y dioxaniilo.

15 Los grupos  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo substituidos y los grupos  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo substituidos pueden presentar, en dependencia de su tamaño de anillo, uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) substituyentes adicionales. Estos substituyentes son seleccionados preferentemente, de modo independiente entre sí, entre  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_1-C_{12})$ -alcoxi,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo, flúor, cloro, ciano, formil, acilo o alcoxicarbonilo. Los grupos  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo substituidos portan preferentemente uno o varios grupos  $-(C_1-C_6)$ -alquilo. Los grupos  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo substituidos portan preferentemente uno o varios grupos  $-(C_1-C_6)$ -alquilo.

20 En el sentido de la presente invención, la expresión  $-(C_6-C_{20})$ -arilo y  $-(C_6-C_{20})$ -aril- $-(C_6-C_{20})$ -arilo comprende restos hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos. Estos presentan 6 a 20 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 6 a 14 átomos de carbono, en especial 6 a 10 átomos de carbono. Arilo representa preferentemente  $-(C_6-C_{10})$ -arilo y  $-(C_6-C_{10})$ -aril- $-(C_6-C_{10})$ -arilo-. Arilo representa en especial fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceniilo, fenantrenilo, naftaceniilo, crisenilo, pirenilo, coroneniilo. Arilo representa en especial fenilo, naftilo y antraceniilo.

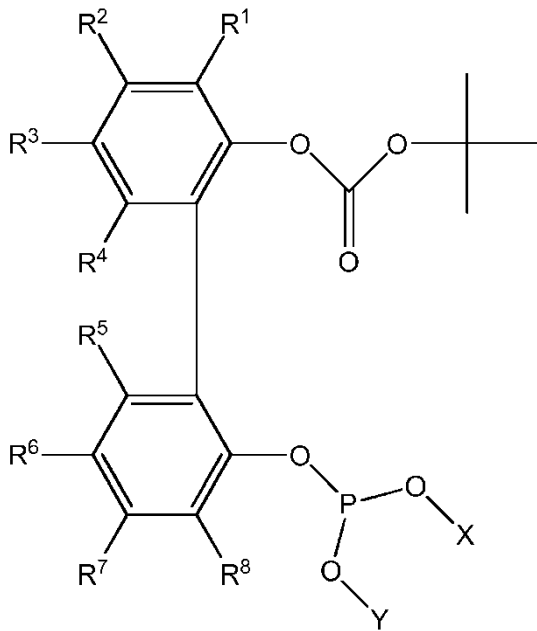
25 Los grupos  $-(C_6-C_{20})$ -arilo y los grupos  $-(C_6-C_{20})$ -aril- $-(C_6-C_{20})$ -arilo substituidos, en dependencia del tamaño de anillo, pueden presentar uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) substituyentes. Estos substituyentes son seleccionados preferentemente, de modo independiente entre sí, entre -H-,  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, -O- $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, -O- $-(C_6-C_{20})$ -arilo, - $-(C_6-C_{20})$ -arilo, -halógeno (como Cl, F, Br, I), -COO- $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, -CONH- $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo-CON[ $-(C_1-C_{12})$ -alquilo]<sub>2</sub>, -CO- $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, -CO- $-(C_6-C_{20})$ -arilo, -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H; -SO<sub>3</sub>Na, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NH<sub>2</sub>, -N[ $-(C_1-C_{12})$ -alquilo]<sub>2</sub>.

30 Los grupos  $-(C_6-C_{20})$ -arilo y los grupos  $-(C_6-C_{20})$ -aril- $-(C_6-C_{20})$ -arilo substituidos son preferentemente grupos  $-(C_6-C_{10})$ -arilo y grupos  $-(C_6-C_{10})$ -aril- $-(C_6-C_{10})$ -arilo substituidos, en especial fenilo substituido o naftilo substituido, o antraceniilo substituido. Los grupos  $-(C_6-C_{20})$ -arilo substituidos portan preferentemente uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 substituyentes, seleccionados entre grupos  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, grupos  $-(C_1-C_{12})$ -alcoxi.

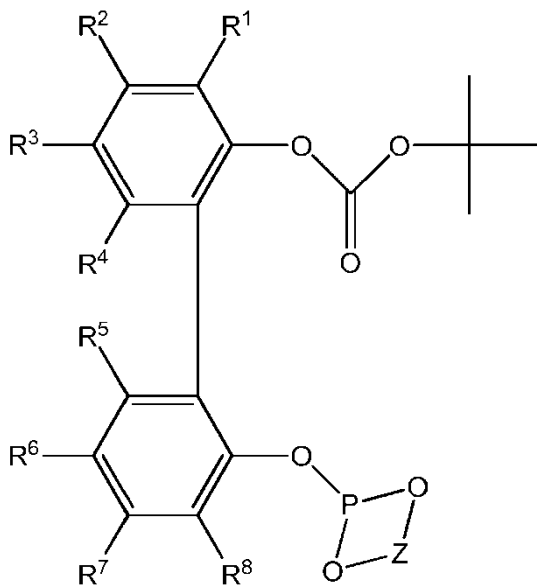
En una forma de realización, Q se selecciona a partir de:

35  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_1-C_3)$ -alquil- $-(C_1-C_6)$ -arilo,  $-(C_1-C_{18})$ -alquilo halogenado, -NH- $-(C_1-C_8)$ -alquilo.

En otra forma de realización, la mezcla comprende al menos uno de ambos compuestos según las estructuras Ic o Id:



Ic



5

Id

En una forma de realización, X e Y son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:  
 -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-COO-  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo, -(C<sub>4</sub>-  
 C<sub>20</sub>)-heteroaril-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo.

10

En una forma de realización, X e Y son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:  
 -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-COO-  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo.

En una forma de realización, Z es seleccionado a partir de:

-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-

En una forma de realización, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

- 5 -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>.

En una forma de realización, X e Y representan los mismos restos.

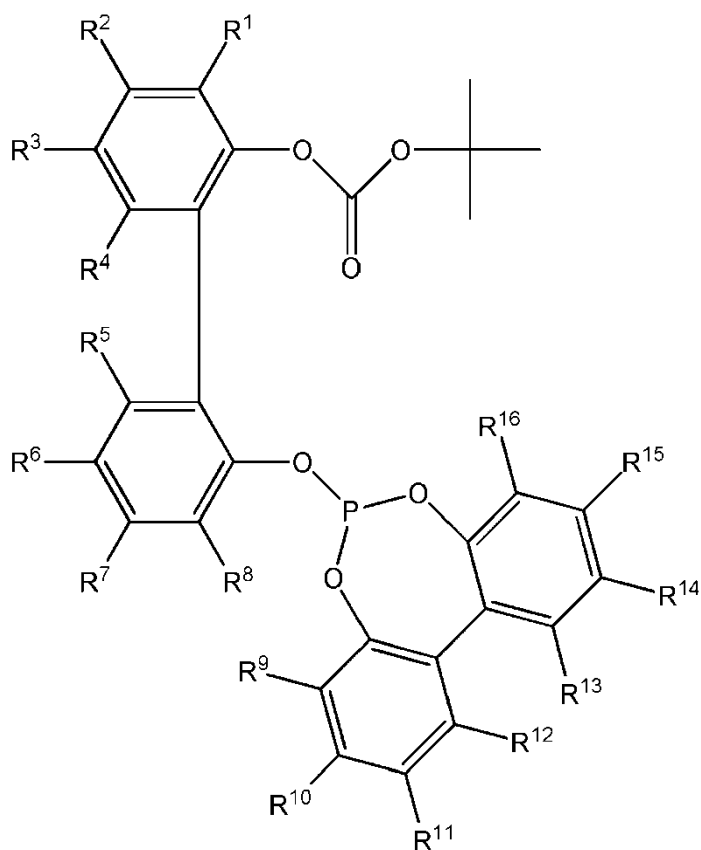
En una forma de realización, R<sup>3</sup> y R<sup>6</sup> representan -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo.

- 10 En una forma de realización, R<sup>3</sup> y R<sup>6</sup> representan -OMe.

En una forma de realización, R<sup>1</sup> y R<sup>8</sup> representan -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo.

En una forma de realización, R<sup>1</sup> y R<sup>8</sup> representan *terc*-butilo.

En una forma de realización, la mezcla comprende un compuesto de la estructura le:

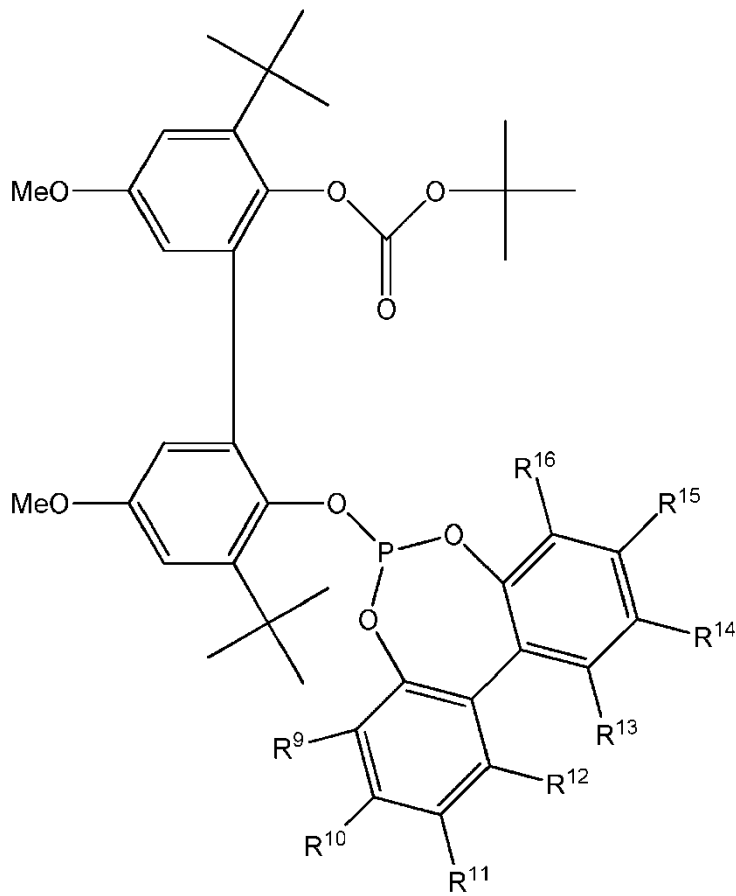


le

- 15 siendo seleccionados R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -halógeno, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NH<sub>2</sub>, -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>.

- 20 En una forma de realización, la mezcla comprende un compuesto según la estructura lf:



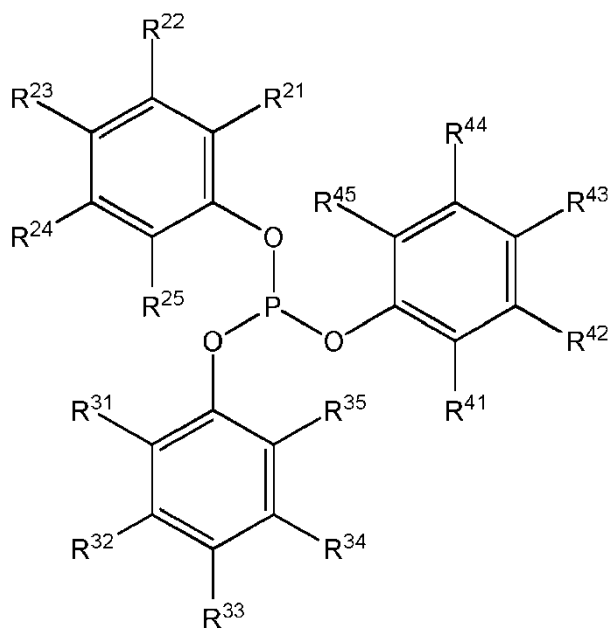


If

5 siendo seleccionados  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -halógeno, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NH<sub>2</sub>, -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>.

En una forma de realización,  $R^{20}$ ,  $R^{30}$ ,  $R^{40}$  se seleccionan a partir de: -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, pudiendo estar substituidos los citados grupos alquilo, arilo.

En una forma de realización, la mezcla comprende un compuesto según la estructura IIb:



IIb

siendo seleccionados

- 5  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$ , respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -halógeno, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NH<sub>2</sub>, -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>.

- 10 En una forma de realización,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$  son seleccionados, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -SO<sub>3</sub>H; -SO<sub>3</sub>Na, -NH<sub>2</sub>, -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>.

En una forma de realización,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$  son seleccionados, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo.

En una forma de realización,  $R^{21}$ ,  $R^{31}$ ,  $R^{41}$  representan respectivamente terc-butilo.

- 15 En una forma de realización,  $R^{23}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{43}$  representan respectivamente terc-butilo.

En una forma de realización,  $R^{23}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{43}$  representan respectivamente metilo.

Además de la mezcla, también se reivindica una mezcla de complejos, que presenta tal mezcla.

Mezcla de complejos que comprende:

- una mezcla descrita anteriormente,
  - un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir.
- 20

En el caso de la mezcla de complejos se pueden presentar tres casos diferentes:

1) El ligando presenta ligandos de tipo I o II, y la mezcla consiste en que las moléculas complejas que presentan solo ligandos de tipo I están mezcladas con moléculas complejas que presentan solo ligandos de tipo II.

2) Un complejo presenta en sí ligandos de tipo I y II.

3) Es una forma mixta de 1) y 2).

Además de las mezclas/mezclas de complejos, también se reivindica su empleo como mezclas de complejos para la catálisis de una reacción de hidroformilación. En este caso, los compuestos de la mezcla constituyen los ligandos del complejo. Los ligandos se coordinan en el átomo central metálico. El complejo ligando-metal obtenido de este modo, o bien las mezclas de complejos obtenidas de este modo, catalizan entonces la reacción de hidroformilación.

Empleo de una mezcla descrita anteriormente en una mezcla de complejos para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

Por lo demás, también se reivindica una reacción de hidroformilación en la que se emplean las mezclas, o bien mezclas de complejos.

10 Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

a) disposición de una olefina,

b) adición de una mezcla de complejos descrita anteriormente,

o de una mezcla descrita anteriormente y un compuesto que presenta un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir,

15 c) alimentación de H<sub>2</sub> y CO,

d) calentamiento de la mezcla de reacción, transformándose la olefina en un aldehído.

En este caso, los pasos de procedimiento a) a d) se pueden efectuar en cualquier orden.

En una forma de realización preferente, el metal es Rh.

Los eductos para la hidroformilación según el procedimiento de la invención son olefinas o mezclas de olefinas, en especial monoolefinas con 2 a 24, preferentemente 3 a 16, de modo especialmente preferente 3 a 12 átomos de carbono, con dobles enlaces C-C en posición terminal o interna, como por ejemplo 1-propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1- o 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-, 2- o 3-hexeno, la mezcla de C<sub>6</sub>-olefinas producida en la dimerización de propeno (dipropeno), heptenos, 2- o 3-metil-1-hexenos, octenos, 2-metilheptenos, 3-metilheptenos, 5-metil-2-hepteno, 6-metil-2-hepteno, 2-etil-1-hexeno, la mezcla de C<sub>8</sub>-olefinas producida en la dimerización de butenos (di-n-buteno, di-iso-buteno), nonenos, 2- o 3-metiloctenos, la mezcla de C<sub>9</sub>-olefinas producida en la trimerización de propeno (tripropeno), decenos, 2-etil-1-octeno, dodecenos, la mezcla de C<sub>12</sub>-olefinas producida en la tetramerización de propeno o la trimerización de butenos (tetrapropeno o tributeno), tetradecenos, hexadecenos, la mezcla de olefinas C<sub>16</sub>- producida en la tetramerización de butenos (tetrabutano), así como mezclas de olefinas obtenidas mediante co-oligomerización de olefinas con diferente número de átomos de carbono (preferentemente 2 a 4).

Con el procedimiento según la invención, bajo empleo de las mezclas/mezclas de complejos según la invención, se pueden hidroformilar  $\alpha$ -olefinas, olefinas ramificadas en posición terminal, olefinas ramificadas en posición interna y en posición terminal. En este caso es notable el rendimiento elevado en olefina hidroformilada en posición terminal, incluso si en el educto estaba presente solo una proporción reducida de olefinas con doble enlace terminal.

35 A continuación se debe explicar más detalladamente la invención por medio de ejemplos de realización.

Prescripciones de trabajo generales

Todas las preparaciones siguientes se llevaron a cabo con técnica Schlenk estándar bajo gas de protección. Los disolventes se desecaron antes de empleo a través de agentes desecantes apropiados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (autor), Christina Chai (autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6. Auflage, Oxford 2009).

Todos los trabajos preparativos se efectuaron en recipientes calentados. La caracterización de los productos se efectuó por medio de espectroscopía NMR. Los desplazamientos químicos  $\delta$  se indican en ppm. La referenciación de las señales de  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale se efectuó según:  $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,4048$ . (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, and Pierre Granger, *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman and Kurt W. Zilm, *Pure Appl. Chem.*, 2008, 80, 59-84).

5

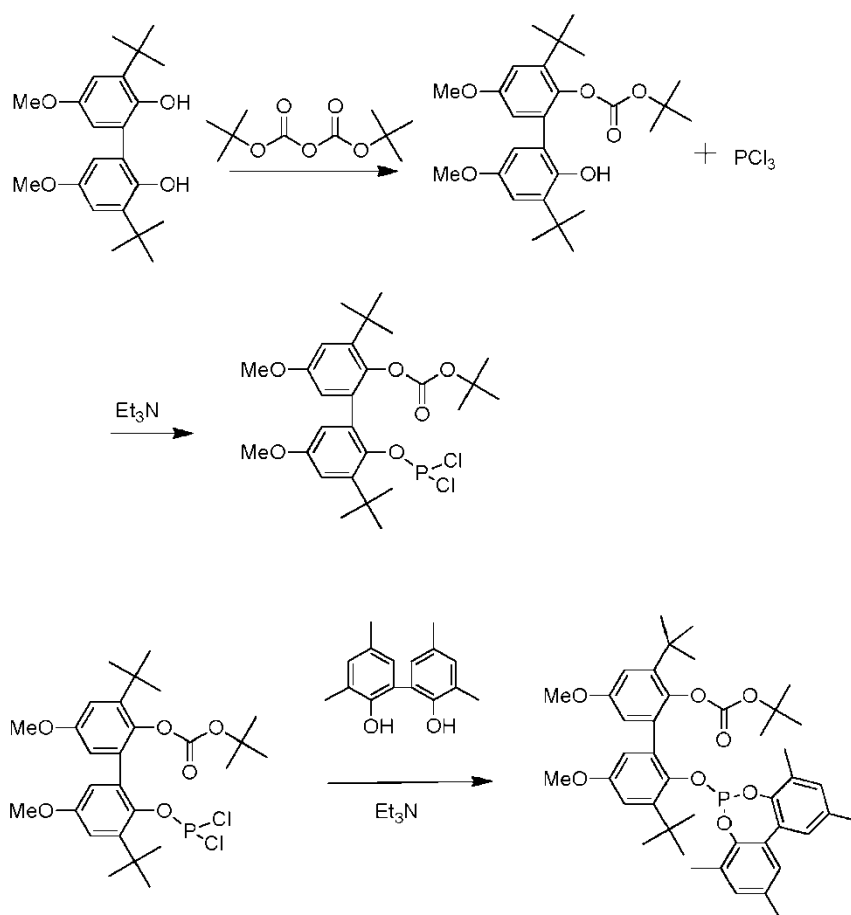
El registro de espectros de resonancia nuclear se efectuó en aparatos Bruker Avance 300, o bien Bruker Avance 400, el análisis por cromatografía de gases en Agilent GC 7890A.

10

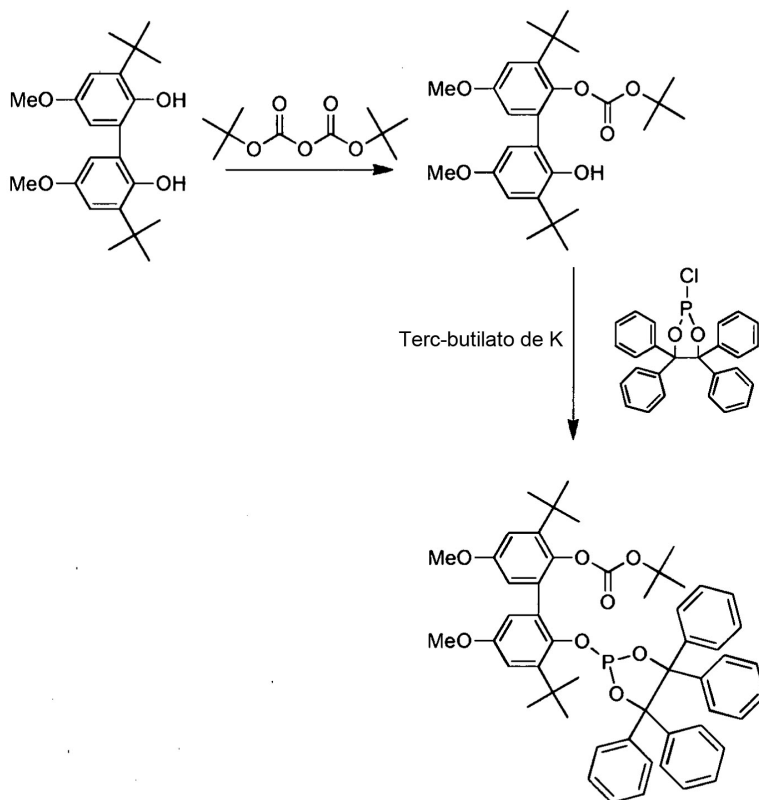
Los ligandos según la invención se pueden obtener en este caso por tres vías diferentes. Las posibles vías se representan en los siguientes esquemas (A a C).

Las vías de reacción representadas se exponen solo de manera ejemplar y de una forma muy simplificada. De este modo, según demanda se puede emplear adicionalmente base en todos los pasos. Además, las bases citadas en las etapas de síntesis aisladas se pueden substituir por otras bases conocidas por el especialista y disponibles comercialmente.

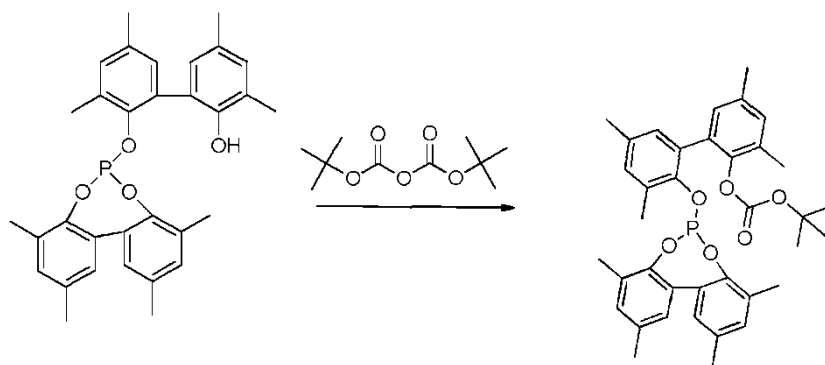
15 Vía de reacción A:



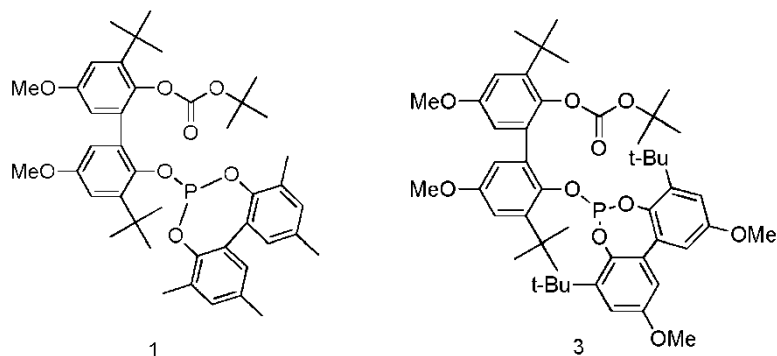
Vía de reacción B:



Vía de reacción C:

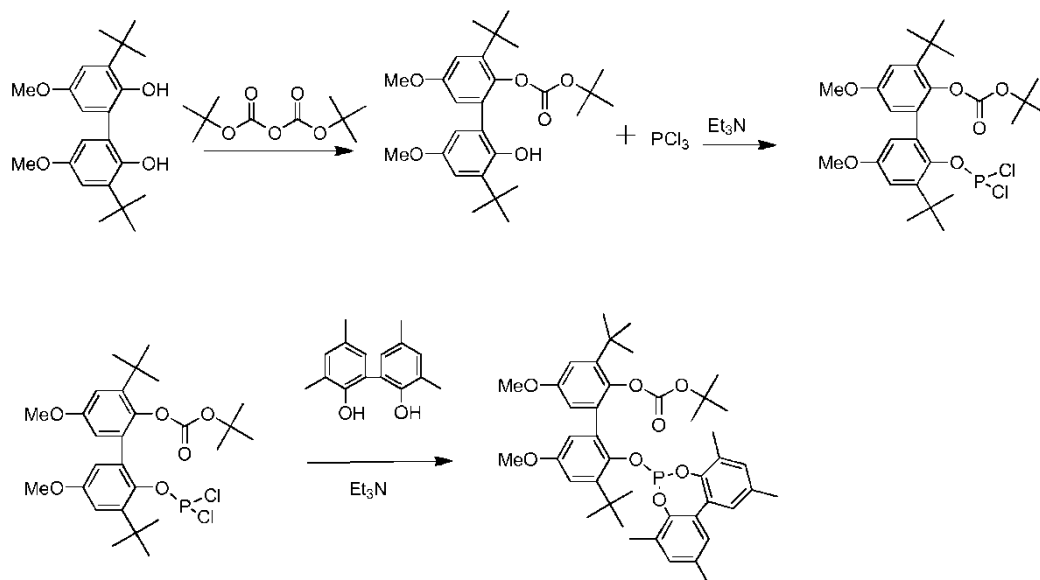


Ejemplos de ligandos de tipo I:



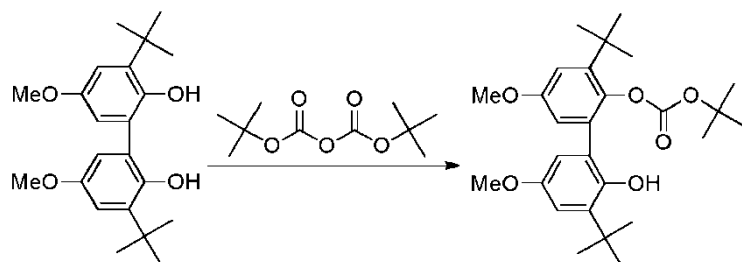
## Síntesis de ligando 1

Esquema de reacción:



Introducción del grupo BOC:

5

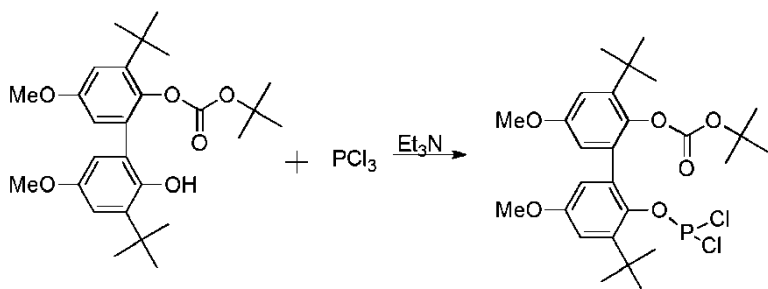


10

En un matraz Schlenk de 2 l se disuelven 400 mmol (143,8 g) de 3,3'-di-*tert*-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol y 40 mmol (4,8 g) de *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP) en 900 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A continuación se disolvieron a temperatura ambiente 400 mmol (88 g) de dicarbonato de *tert*-butilo en 280 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, se trasladaron a un embudo de goteo de 500 ml, y se gotearon en el intervalo de una hora a 32°C a la disolución de bifenol/DMAP. La disolución se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A la mañana siguiente se elimina el disolvente bajo presión reducida. El residuo ligeramente ceáceo, rojizo, se mezcló con 800 ml de *n*-heptano y se agitó durante la noche. En este caso se obtuvo un residuo blanco, que se separó por filtración, se lavó posteriormente dos veces con 50 ml de *n*-heptano, y después se desecó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (161,6 g, 84%). <sup>1</sup>H-NMR (tolueno-*d*<sub>8</sub>): 95% y otras impurezas.

15

Reacción de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-yl)-carbonato de *tert*-butilo con tricloruro de fósforo:

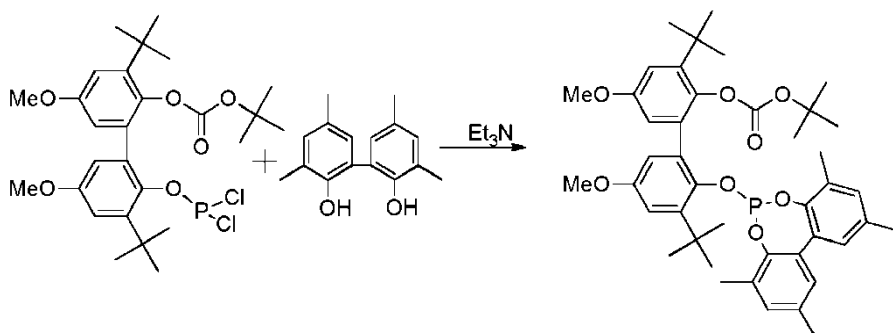


En un matraz Schlenk de 250 ml asegurado se disolvieron 12 g (0,026 mol) de (3,3'-di-terc-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-yl)-carbonato de terc-butilo bajo agitación en 120 ml de tolueno desecado y 12,8 ml (0,091 mol) de trietilamina.

- 5 En un segundo matraz Schlenk de 500 ml se agitaron en primer lugar 100 ml de tolueno desecado con 8,1 ml (0,091 mol) de tricloruro de fósforo. A continuación se añadió gota a gota la disolución de tricloruro de fósforo-tolueno a la disolución de carbonato-amina-tolueno obtenida previamente en el intervalo de 30 minutos a temperatura ambiente. Tras adición completa se calentó durante 30 minutos a 80°C y se enfrió durante la noche a temperatura ambiente.

- 10 A la mañana siguiente se filtró la mezcla, se lavó posteriormente con 50 ml de tolueno desecado, y se concentró el filtrado por evaporación hasta sequedad. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido (13,1 g, 89%).  $^{31}\text{P}$ -NMR (202,4 MHz, tolueno- $d_8$ ): 203,2 y 203,3 ppm (100%).

Reacción de (3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-yl)-carbonato de terc-butilo con 3,3',5,5'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol



- 15 En un matraz Schlenk de 1 l asegurado se disolvieron 24,7 g (0,044 mol) de (3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-yl)-carbonato de terc-butilo en 400 ml de acetonitrilo.

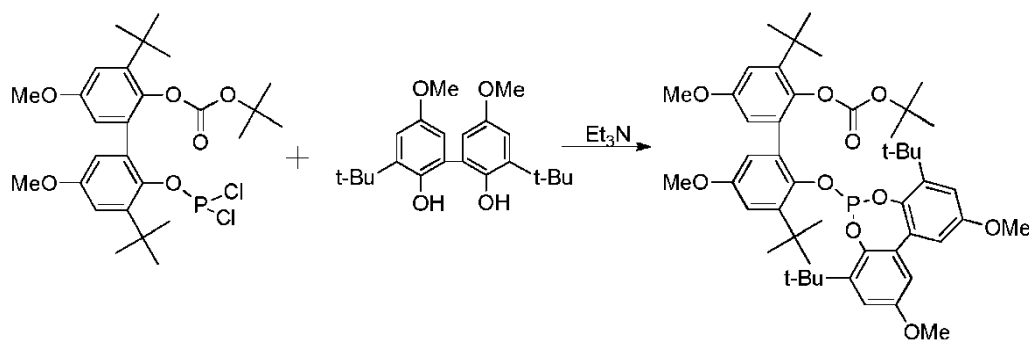
- 20 En un segundo matraz Schlenk asegurado (1 l) se disolvieron bajo agitación 10,8 g (0,044 mol) de 3,3',5,5'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol en 200 ml de acetonitrilo y 13,1 ml (0,011 mol) de trietilamina desecada. A continuación se añadió gota a gota lentamente la disolución de clorofosfito a la disolución de bifenol-trietilamina, y se agitó durante la noche.

La carga se filtró a continuación, y el residuo se lavó dos veces con 15 ml de acetonitrilo.

El filtrado se concentró por evaporación bajo presión reducida hasta que se formó un precipitado. Este se filtró y se desecó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (28,5 g, 87%).  $^{31}\text{P}$ -NMR (202,4 MHz, tolueno- $d_8$ ): 139,4 ppm (98,5%).

- 25 Síntesis de ligando 3

Reacción de (3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-yl)-carbonato de terc-butilo con 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-bifenol



En un matraz Schlenk de 250 ml asegurado se disolvieron 7 g (0,0125 mol) de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-yl)-carbonato de *tert*-butilo en 100 ml de acetonitrilo.

- 5 En un segundo matraz Schlenk asegurado (100 ml) se disolvieron 4.5 g (0,0125 mol) de 3,3-di-*tert*-butil-5,5'-dimetoxi-bifenol en 60 ml de acetonitrilo desecado y 4,2 ml (0,03 mol) de trietilamina desgasificada. A continuación se goteó la disolución de bifenol-trietilamina lentamente a temperatura ambiente a la disolución de clorofosfito, y se agitó durante la noche a temperatura ambiente.

- 10 Una parte del disolvente se eliminó bajo presión reducida. El material sólido precipitado se filtró y se desecó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (10,5 g, 96%). <sup>31</sup>P-NMR (202,4 MHz, tolueno-d<sub>8</sub>): 140,9 (95,2%) y otras impurezas (otras impurezas = compuestos de P-H, compuestos oxidicos, clorofosfito aún no transformado completamente).

Puesta en práctica de ensayos de catálisis

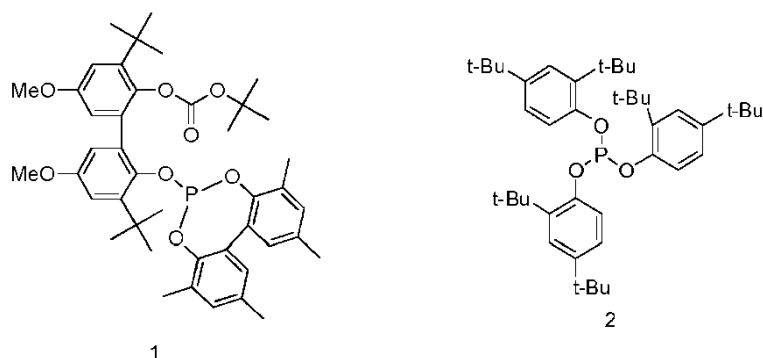
Descripción de ensayo – general

- 15 En un autoclave de 100 ml de la firma Parr Instruments se hidroformiló *n*-octenos a 120°C, 50 bar de presión de gas de síntesis (CO/H<sub>2</sub> = 1:1 (Vol-%)). A una concentración de catalizador de 100 ppm de Rh, referida a la mezcla de reacción total, se dispusieron como precursor 0,123 g de Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>. Como disolvente se emplearon respectivamente 40 a 46 g de tolueno. El ligando 1, o bien el ligando 2, o bien la mezcla de ligandos constituida por los ligandos 1 y 2, se empleó en diferentes excesos molares relativos a rodio. Adicionalmente se añadieron como patrón de GC aproximadamente 0,5 g de tetraisopropilbenceno (TIPB). Una vez alcanzada la temperatura de  
20 reacción prevista se añadieron aproximadamente 6 g de educto.

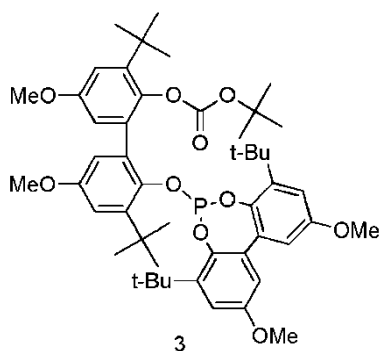
Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de una dosificación de gas de síntesis con un flujómetro másico y regulador de presión. El índice de revoluciones de agitador ascendía a 1200 min<sup>-1</sup>. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción después de 12 horas. Los resultados de los ensayos se reúnen en la tabla 1.

(acac = acetilacetionato)

- 25 Ligandos empleados en los ensayos de catálisis:







La obtención de los ligandos 1 y 3 se describe en la anterior parte experimental. El ligando 2 (TDTBPP, o bien Alcanox 240) es adquirible comercialmente.

Tabla 1:

5 (Rendimiento = rendimiento total de aldehído y alcohol; S = selectividad respecto al producto lineal)

Entrada	T en [°C]	cRh en ppm	P/Rh ligando 1	P/Rh ligando 2	A (aldehídos + alcoholes en total) en %	S (n-nonanal) en %
1	80	90	19,8	0	99,0	7,2
2	90	90	19,8	0	99,2	10,6
3	90	280	0	20,3	97,9	4,7
4	110	90	0	20,4	99,0	9,7
5*	100	90	18,8	0,8	98,7	12,0
6*	110	90	18,8	0,8	97,6	17,3
7*	110	90	14,8	3,9	96,5	13,5
8*	110	90	10,0	8,1	97,9	11,4
9*	120	90	18,9	0,8	95,2	22,9
10*	120	90	14,8	3,9	94,5	18,1
11*	120	90	10,0	8,1	95,5	16,5
12*	120	90	5,0	11,9	95,5	15,5
13*	120	90	1,0	15,2	94,7	15,4

\* Mezcla, o bien mezcla de complejos según la invención  
Condiciones de reacción: 50 bar de presión de gas de síntesis, sustrato: n-octenos

5 La tabla 1 contiene ensayos para la hidroformilación de una mezcla de n-octeno con aproximadamente un 2 % de 1-octeno, un 40 % de 2-octenos, un 36 % de 3-octenos y un 23 % de 4-octenos. Dentro de la serie de ensayos se investigaron mezclas de ligandos 1 y 2 con diversas proporciones molares. En los cuatro primeros ensayos (entradas 1 a 4) se trata de ensayos comparativos. En este caso se empleó respectivamente solo uno de ambos ligandos, es decir, el ligando 1 o el ligando 2.

En los ensayos que se llevaron a cabo con mezclas/mezclas de complejos según la invención se pudieron obtener respectivamente muy buenas selectividades (S).

10 Mediante el empleo de mezclas/mezclas de complejos según la invención, es posible controlar selectivamente la fracción de producto hidroformilado en posición terminal. La selectividad respecto a los aldehídos lineales deseados es claramente mayor que, a modo de ejemplo, en el caso del ligando 2 disponible comercialmente. En este caso es especialmente ventajoso que ambos ligandos se refuerzan en su acción en la mezcla, y para obtener la selectividad de producto deseada solo se debe emplear la cantidad necesaria de ligando 1, claramente más caro. Esto constituye una clara ventaja económica frente a un control de procedimiento que se efectúa exclusivamente con el ligando 1.

15 En la tabla 2 se indican los resultados para la hidroformilación de di-n-buteno. Di-n-buteno es una mezcla de isómeros de n-octenos (aproximadamente un 16 %), 3-metil-heptenos (aproximadamente un 65 %) y 3,4-dimetilhexenos (aproximadamente un 19 %).

(Rendimiento = rendimiento total de aldehído y alcohol; S = selectividad respecto al producto lineal)

Tabla 2

Entrada	Ligando A	Ligando B	P/Rh ligando A	P/Rh ligando B	A en %	S en %
1	-	2	-	20	96,9	21,8
2*	1	2	14,8	5,1	82,6	27,2
3*	3	2	17,4	2,0	95,4	27,7
4*	3	2	15,7	5,1	97,0	27,5
5*	3	2	10,2	10,1	96,9	25,0
6*	3	2	5,0	14,7	96,0	23,8
* Mezcla, o bien mezcla de complejos según la invención						

20 Condiciones de reacción: 50 bar de presión de gas de síntesis, T = 140°C, substrato: di-n-buteno, P : Rh = 20:1; 100 ppm [Rh]

La tabla 2 contiene ensayos para la hidroformilación de di-n-buteno con diversas mezclas/mezclas de complejos. La entrada 1 muestra un ensayo comparativo, que se llevó a cabo solo con el ligando 2. Si bien en este caso se obtuvo un buen rendimiento, la selectividad deja que desear.

25 Mediante el empleo de las mezclas/mezclas de complejos según la invención se pudo aumentar la selectividad en todos los casos. En este caso, la selectividad respecto a los aldehídos lineales deseados es notablemente mayor que en el caso del ligando 2 disponible comercialmente.

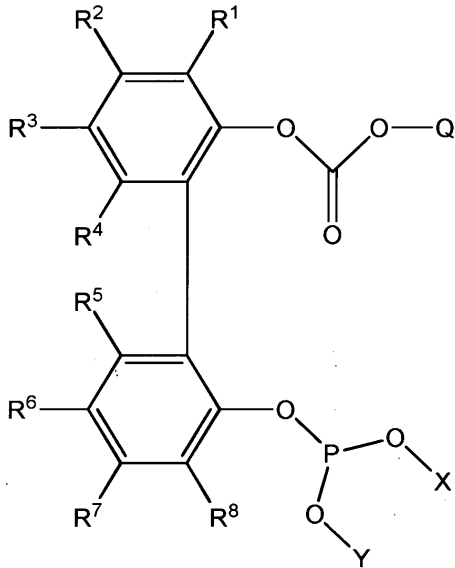
Mediante el empleo de las mezclas/mezclas de complejos según la invención es posible controlar selectivamente y aumentar la fracción de producto hidroformilado en posición terminal.

El ligando 1, muy caro, se puede substituir parcialmente por el ligando 2, más barato, lo que representa una ventaja comercial digna de mención. La proporción costes/beneficios de los ligandos empleadose se mejoró claramente de este modo.

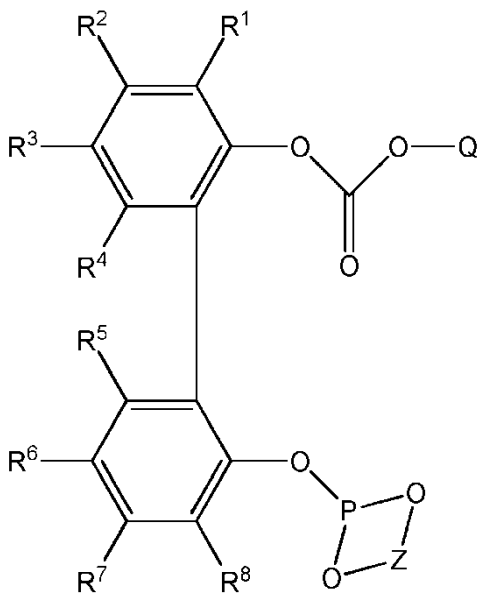
5 Por consiguiente, con ayuda de los anteriores ejemplos se pudo mostrar que las tareas planteadas se solucionaron mediante el empleo de las mezclas/mezclas de complejos según la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Mezcla que comprende al menos uno de ambos compuestos según las estructuras la o lb:



Ia



Ib

5

siendo seleccionados

10 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, halógeno, COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H; -SO<sub>3</sub>Na, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NH<sub>2</sub>; -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>;

siendo seleccionados X e Y respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo, -(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroaril-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>)-cicloalquilo-(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo,

5 siendo seleccionado Z a partir de:

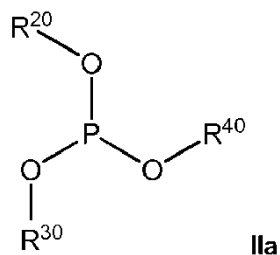
-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroaril-, (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-;

siendo seleccionado Q a partir de:

-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquil-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo halogenado, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo,

10 pudiendo estar substituidos los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo- y heteroarilo;

así como un compuesto según la estructura IIa:



15 siendo seleccionados

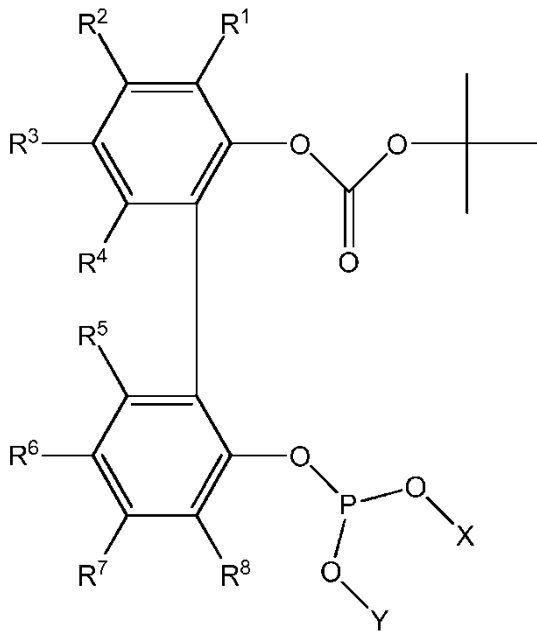
R<sup>20</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>40</sup>, respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de: -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo,

pudiendo estar además enlazados entre sí dos restos R<sup>20</sup> y R<sup>30</sup> o R<sup>20</sup> y R<sup>40</sup> o R<sup>30</sup> y R<sup>40</sup>, y presentar una unidad -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo,

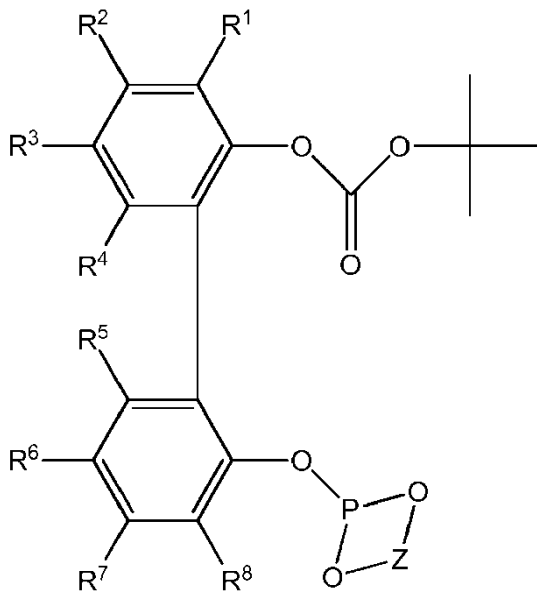
20 pudiendo estar substituidos los citados grupos alquilo, cicloalquilo, arilo.

2.- Mezcla según la reivindicación 1, siendo seleccionado Q a partir de: -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo-, -(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquil-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-arilo-, -(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo halogenado-, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>a</sub>)-alquilo.

3.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende al menos uno de ambos compuestos según una de las estructuras Ic o Id:



Ic



Id

5 4.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3, siendo seleccionados X e Y, respetivamente de modo independiente entre sí, a partir de:  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo- $(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -aril-O- $(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -aril-COO- $(C_1-C_{12})$ -alquilo.

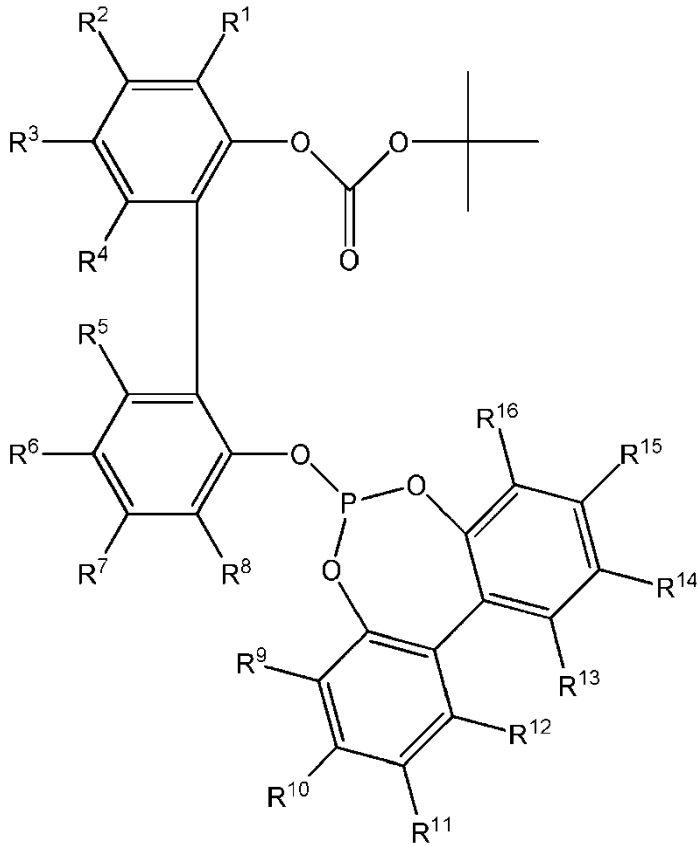
5.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo seleccionado Z a partir de:  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_6-C_{20})$ -aril- $(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -aril-CO- $(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_1-C_{12})$ -alquil- $(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_6-C_{20})$ -aril- $(C_6-C_{20})$ -arilo.

10 6.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5, siendo seleccionados  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , respetivamente de modo independiente entre sí, a partir de: -H,  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-O-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-O-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-COO-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-CONH-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -aril-CON[ $(C_1-C_{12})$ -alquilo] $_2$ ,  $-CO-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-CO-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-N[(C_1-C_{12})$ -alquilo] $_2$ .

7.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6,

representando X e Y los mismos restos.

8.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende un compuesto según la estructura le:

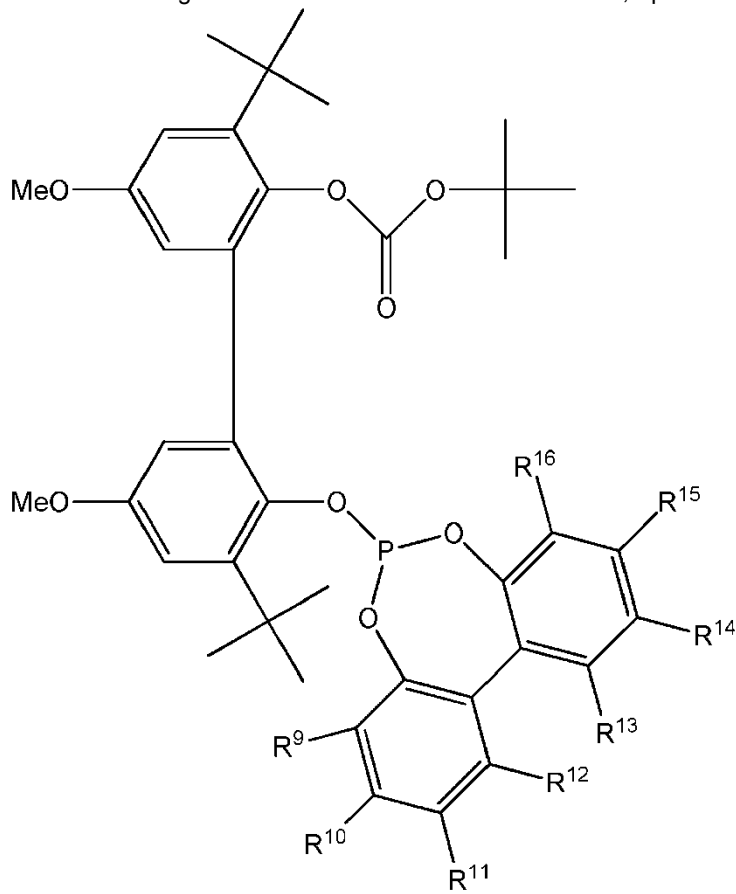


le

5

siendo seleccionados R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -halógeno, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NH<sub>2</sub>, -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>.

9.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende un compuesto según la estructura If:



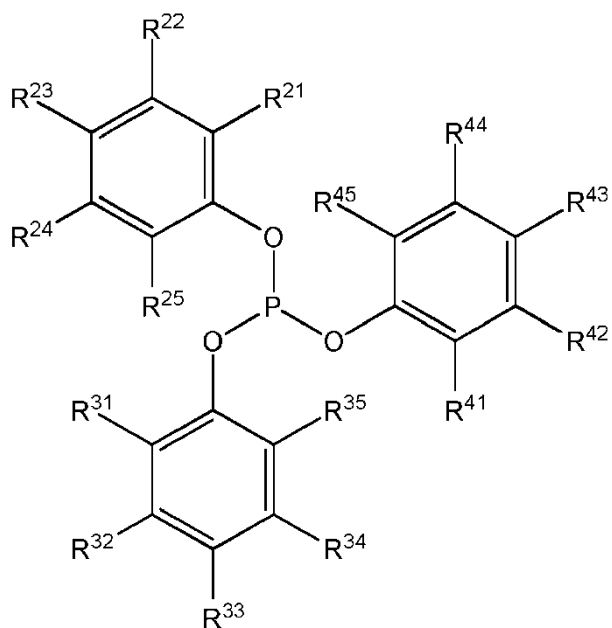
5 siendo seleccionados  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -halógeno, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-aril-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NH<sub>2</sub>, -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>.

10.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 9,

10 siendo seleccionados  $R^{20}$ ,  $R^{30}$ ,  $R^{40}$ , respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de: -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, pudiendo estar substituidos los citados grupos alquilo, arilo.

11.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende un compuesto según la estructura IIb:





siendo seleccionados

- 5  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$ , respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -halógeno, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CONH-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-CON[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>, -CO-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -CO-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na -NO<sub>2</sub>, -CN, -NH<sub>2</sub>, -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo]<sub>2</sub>.

12.- Mezcla según la reivindicación 11,

- 10 siendo seleccionados  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$ , respectivamente de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo.

13.- Mezcla de complejos que comprende:

- una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 12,
- un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir.

- 15 14.- Empleo de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 12 en una mezcla de complejos para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

15.- Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

- a) disposición de una olefina,
- b) adición de una mezcla de complejos según la reivindicación 13,

- 20 o de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 12 y un compuesto que presenta un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir,

- c) alimentación de H<sub>2</sub> y CO,
- d) calentamiento de la mezcla de reacción, transformándose la olefina en un aldehído.