

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 481**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)
C07C 29/156 (2006.01)
C07C 31/135 (2006.01)
C07C 33/26 (2006.01)
C07D 307/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2014 PCT/EP2014/051208**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO2014118046**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2014 E 14701515 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2951143**

54 Título: **Procedimiento para la carbonilación de olefinas**

30 Prioridad:

01.02.2013 DE 102013201669

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.06.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FRANKE, ROBERT;
DYBALLA, KATRIN MARIE;
HESS, DIETER;
HAMERS, BART;
FRIDAG, DIRK;
BELLER, MATTHIAS;
FLEISCHER, IVANA;
JACKSTELL, RALF;
PROFIR, IRINA y
WU, LIPENG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 616 481 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

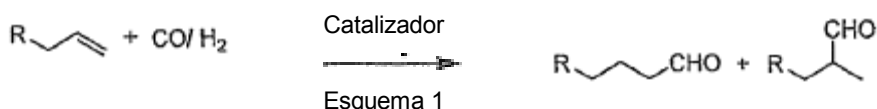
Procedimiento para la carbonilación de olefinas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la carbonilación de olefinas, en el que se hace reaccionar al menos una olefina, bajo alimentación de H₂ y CO en presencia de un sistema catalítico constituido por un complejo de rutenio y al menos un ligando, siendo el ligando un ligando de fósforo orgánico.

10 Las reacciones entre compuestos olefinicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar un aldehído más rico en un átomo de C es conocida como hidroformilación, o bien síntesis oxo (esquema 1). Como catalizadores en estas reacciones se emplean frecuentemente compuestos de los metales de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos, en especial catalizadores de rodio o cobalto. Son ligandos conocidos, a modo de ejemplo, compuestos de las clases de fosfinas, fosfitos y fosfonitos con fósforo trivalente P(III) en cada caso. Se encuentra una buena 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 Los aldehídos, en especial aldehídos lineales, como butiraldehído, valeraldehído, hexanal, o bien octanal, tienen significado técnico como productos de partida para alcoholes plastificantes, agentes tensioactivos y productos químicos finos.

En el año 2008 se produjeron en suma más de 8 millones de toneladas de productos oxo por medio de hidroformilación.



20 Catalizadores que se emplean generalmente en el ámbito de la reacción de hidroformilación, son compuestos de rodio y cobalto en presencia de ligandos. Por desgracia, precisamente los compuestos de rodio representan complejos de metal noble relativamente caros. De este modo, rodio cuenta entre los metales más caros generalmente.

25 Catalizadores de rodio especialmente activos se forman con ligandos fosfito. Estos ligandos tienen el problema de ser sensibles frente a una hidrólisis del enlace P-O y tender a la descomposición en el caso de elaboración a temperatura elevada (por ejemplo destilación). Los fosfanos son ligandos más estables, que forman, sin embargo, catalizadores de hidroformilación poco activos, para hidroformilar, a modo de ejemplo, olefinas internas de modo suficientemente rápido. Un problema general en el desarrollo de nuevos sistemas de catalizador para reacciones de hidroformilación es el hecho de que no existen métodos para predecir racionalmente la actividad y la selectividad de nuevos catalizadores.

30 Los nuevos catalizadores son interesantes para la hidroformilación de olefinas tanto terminales, como también internas, o bien mezclas de olefinas. Para aplicaciones como productos químicos finos, la tolerancia frente a grupos funcionales es un criterio importante. Además es deseable desarrollar catalizadores de hidroformilación activos a base de metales más económicos.

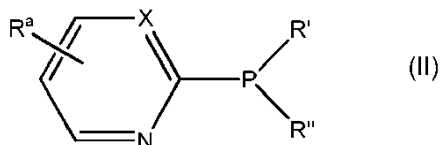
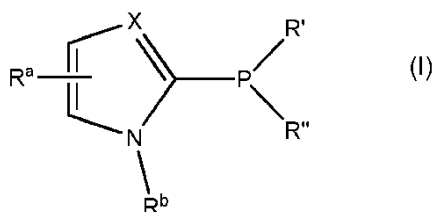
35 Uno de estos metales económicos es el rutenio. No obstante, hasta la fecha se describieron en la literatura complejos de rutenio como catalizadores de hidroformilación solo de manera aislada. Se encuentra una sinopsis de los resultados aparecidos hasta el año 1990 en P. Kalck et al. in Adv. Organometal. Chem. 1991, 32, 121-146. No obstante, los catalizadores aquí descritos muestran actividades apenas reducidas – no rentables – y selectividades insatisfactorias. Incluso los más recientes trabajos de Yamashita, Nozaki y colaboradores (Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 4383-4387), que tratan los catalizadores especiales de rutenio/bisfosfina, o bien bisfosfito, con actividades de catalizador (TOF) de <10 mol*mol Ru⁻¹*h⁻¹, no son relevantes desde el punto de vista económico.

40 En resumen se puede determinar que no es conocido un procedimiento para la carbonilación con catalizadores de rutenio, que presente actividades de catalizador elevadas, con TOF >100 mol*mol Ru⁻¹*h⁻¹, y alcance simultáneamente quimioselectividades elevadas (>90 %) respecto a aldehído o alcohol. Ambas magnitudes objetivo son necesarias para obtener conversiones industriales.

Por los motivos citados anteriormente existe una gran demanda de nuevos sistemas catalizadores mejorados, que presenten actividad elevada y no muestren los inconvenientes de los catalizadores que contienen rutenio conocidos. La invención toma como base la tarea de poner a disposición un procedimiento para la carbonilación de olefinas, que obtenga un rendimiento elevado, y presente asimismo una (quimio)selectividad elevada.

5 El problema se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

Procedimiento para la carbonilación de olefinas, caracterizado por que se hace reaccionar al menos una olefina, H₂ y CO en presencia de un sistema catalítico constituido por un complejo de rutenio y al menos un ligando, representando el ligando un ligando de fósforo orgánico de una de ambas fórmulas generales (I) o (II):



donde

15 R' y R'' son iguales o diferentes, y representan un resto que se selecciona a partir de un grupo constituido por:

20 (C₁-C₁₂)-alquilo, (C₁-C₁₂)-heteroalquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, (C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₁-C₁₂)-heteroalquilo, O-(C₄-C₁₄)-arilo, O-(C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₄)-alquilo, O-(C₃-C₁₄)-heteroarilo, O-(C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₄)-alquilo, O-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, O-(C₃-C₁₂)-cicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, O-(C₃-C₁₂)-heterocicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, estando substituidos opcionalmente una o varias veces los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo, y

25 R^a y R^b se seleccionan a partir de: hidrógeno, hidroxilo, (C₁-C₁₂)-alquilo, (C₁-C₁₂)-heteroalquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, (C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₁-C₁₂)-heteroalquilo, O-(C₄-C₁₄)-arilo, O-(C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₄)-alquilo, O-(C₃-C₁₄)-heteroarilo, O-(C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₄)-alquilo, O-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, O-(C₃-C₁₂)-cicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, O-(C₃-C₁₂)-heterocicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo,

30 estando substituidos opcionalmente una o varias veces los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo, y siendo apto R^a también para la formación de un anillo condensado mayor, y seleccionándose X a partir de N, C.

35 Arilo representa restos hidrocarburo aromáticos, preferentemente con 4 a 10 átomos de carbono, a modo de ejemplo fenilo (C₆H₅-) o naftilo (C₁₀H₇-), siendo especialmente preferente fenilo. En este caso, el resto arilo puede ser también parte de una estructura cíclica condensada mayor.

Alquilo representa un resto alquilo no ramificado o ramificado. Un grupo alquilo tiene preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 6 átomos de carbono. Son grupos alquilo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, terc-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo.

Cicloalquilo representa hidrocarburos cíclicos saturados, que contienen exclusivamente átomos de carbono en el anillo.

Heteroalquilo representa un resto alifático no ramificado o ramificado, que contiene 1 a 4, preferentemente 1 o 2 heteroátomos, seleccionados a partir del grupo constituido por N, O, S, y N sustituido.

- 5 Heteroarilo representa un resto arilo, en el que 1 a 4, preferentemente 1 o 2 átomos de carbono, están sustituidos por heteroátomos seleccionados a partir del grupo constituido por N, O, S y N sustituido. En este caso, el resto heteroarilo puede ser también parte de una estructura cíclica condensada mayor. Heteroarilo representa preferentemente anillos de cinco o seis eslabones condensados, como por ejemplo benzofurano, isobenzofurano, indol, isoindol, benzotiofeno, benzo(c)tiofeno, bencimidazol, purina, indazol, imidazol, benzoxazol, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, quinazolina, cinolina, acridina.

- 15 Los citados N sustituidos pueden estar monosustituidos, los grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo pueden estar mono o polisustituidos, de modo especialmente preferente mono-, di- o trisustituidos por restos seleccionados a partir del grupo constituido por: hidrógeno, (C₁-C₁₄)-alquilo, (C₁-C₁₄)-heteroalquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₄)-alquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, halogeno (flúor, cloro, bromo, yodo), hidroxil, (C₁-C₁₄)-alcoxi, (C₄-C₁₄)-ariloxi, N((C₁-C₁₄)-alquilo)₂, N((C₄-C₁₄)-arilo)₂, N((C₁-C₁₄)-alquil)(C₄-C₁₄)-arilo, teniendo los citados citados anteriormente alquilo, arilo, cicloalquilo, heteroalquilo, heteroarilo y heterocicloalquilo.

Heterocicloalquilo representa hidrocarburos saturados cíclicos, que contienen 1 a 4, preferentemente 1 o 2 heteroátomos seleccionados a partir del grupo constituido por N, O, S y N sustituido.

- 20 En una variante del procedimiento, el ligando presenta la fórmula general (I).

En una variante del procedimiento, el ligando presenta la fórmula general (II).

- 25 En una variante del procedimiento, R' y R'' se seleccionan a partir de: resto (C₄-C₁₄)-arilo opcionalmente sustituido, resto hidrocarburo alifático no ramificado o ramificado, opcionalmente sustituido, resto cicloalquilo opcionalmente sustituido, resto heteroarilo opcionalmente sustituido, y R^a y R^b se seleccionan a partir de: hidrógeno, (C₁-C₁₂)-alquilo, (C₁-C₁₂)-heteroalquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, (C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, estando sustituidos opcionalmente una o varias veces los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo, y siendo apto R^a también para la formación de un anillo condensado mayor.

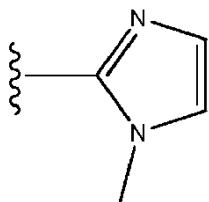
- 30 En otra variante del procedimiento, R' y R'' se seleccionan a partir de: (C₁-C₈)-alquilo, preferentemente metilo, etilo, propilo, isopropilo y terc-butilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₈)-alquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, preferentemente fenilo, ciclohexilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, preferentemente N-metilimidazol, y R^a y R^b se seleccionan a partir de: hidrógeno, (C₁-C₁₂)-alquilo, (C₁-C₁₂)-heteroalquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, (C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, estando sustituidos opcionalmente una o varias veces los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo, y siendo apto R^a también para la formación de un anillo condensado mayor.

- 35 En otra variante del procedimiento, R' y R'' se seleccionan a partir de: C₁ a C₈-alquilo (en especial metilo, etilo, propilo, isopropilo y terc-butilo), fenilo, ciclohexilo, N-metilimidazol.

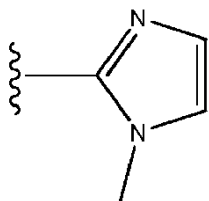
- 40 En una variante del procedimiento, R^b se selecciona a partir de: alquilo, fenilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo y fenilo alquil-sustituido.

En una variante del procedimiento, R^a es igual a hidrógeno.

En una variante del procedimiento, R' se selecciona a partir de: ciclohexilo, fenilo, terc-butilo y



En una variante del procedimiento, R'' se selecciona a partir de: ciclohexilo, fenilo, terc-butilo y



5 En una variante del procedimiento, el ligando se selecciona a partir del grupo constituido por:

2-(diciclohexilfosfino)piridina (L1a),

2-(difenilfosfino)piridina (L1b),

2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (L2a),

2-(di-terc-butil-fosfino)-1-metil-1H-imidazol (L2b),

10 2-(diciclohexilfosfino)-1-(2-metoxifenil)-1H-imidazol (L2c),

2-(diciclohexilfosfino)-1-mesitil-1H-imidazol (L2d),

2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-benzo[d]imidazol (L3).

2,2'-(ciclohexilfosfinodiil)bis(1-metil-1H-imidazol) (L4).

15 En una variante del procedimiento, el catalizador de rutenio se forma in situ partiendo de un complejo previo, empleándose como fuente de rutenio sales y complejos que contienen rutenio como precursores, que forman complejos de hidruro de rutenio carbonilo, preferentemente compuestos de Ru(0)-carbonilo, halogenuros de Ru(II) y Ru(III).

20 Como fuente de rutenio se pueden emplear como precursores todas las sales y complejos que contienen rutenio, que forman complejos de hidruro de rutenio carbonilo bajo las condiciones de reacción. A modo de ejemplo cítense compuestos de Ru(0)-carbonilo, halogenuros de Ru(II) y Ru(III). Los compuestos de rutenio se pueden presentar en diversos grados de oxidación, que reaccionan con gas de síntesis y ligandos que contienen P para dar los correspondientes complejos activos de rutenio(hidruro)(carbonilo).

Un precursor especialmente importante es trirruteniododecacarbonilo.

25 En una variante del procedimiento, se emplea el mismo para la reacción de olefinas seleccionadas a partir de: alquenos, cicloalquenos, carboxilatos, olefinas aromáticas con un índice de carbono de 2 a 21 en cada caso.

Son compuestos insaturados, que se pueden hacer reaccionar con los citados sistemas catalizadores, alquinos y olefinas, siendo preferentes olefinas. Son especialmente preferentes alquenos terminales, cicloalquenos y olefinas aromáticas con un índice de carbono entre 2 y 21, y sus mezclas. Son especialmente preferentes olefinas con 4 a 12 átomos de carbono, así como sus mezclas.

Las olefinas y alquinos empleados pueden estar funcionalizados. Sin pretensión de exhaustividad, en este caso citense como substratos alcoholes, éteres, aminas, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas, uretanos, halogenuros, aldehídos, cetonas y epóxidos insaturados.

5 El procedimiento según la invención ha dado buen resultado especialmente para la obtención de aldehídos o alcoholes con 3 a 21 átomos de carbono. En especial es preferente la obtención de aldehídos o alcoholes con 5 a 13 átomos de carbono. Sorprendentemente, en el procedimiento según la invención se pueden obtener selectivamente aldehídos y alcoholes. En este caso, temperaturas de reacción más elevadas, por encima de 120°C, prefieren una formación selectiva de alcoholes.

10 En una variante del procedimiento se trabaja a una temperatura de reacción en el intervalo de 50°C a 200°C, preferentemente en un intervalo de 80°C a 180°C, de modo especialmente preferente de 100°C a 160°C.

En una variante del procedimiento se trabaja a una presión de reacción de 0,1 MPa a 10,0 MPa, preferentemente 0,5 MPa a 10,0 MPa, y de modo especialmente preferente 1,0 MPa a 8,0 MPa.

En una variante del procedimiento, la proporción rutenio : ligando se sitúa en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 50, preferentemente en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 10, de modo especialmente preferente en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 4.

15 En una variante del procedimiento se emplea de un 0,5 % en moles a un 0,001 % en moles de rutenio, referido a la olefina, preferentemente de un 0,5 % en moles a un 0,05 % en moles, y de modo especialmente preferente de un 0,2 % en moles a un 0,1 % en moles de rutenio, referido al substrato de olefina.

20 Para el procedimiento según la invención se pueden emplear disolventes para el catalizador. Como disolventes se emplean, a modo de ejemplo, disolventes orgánicos polares inertes o/y agua. Por ejemplo se pueden emplear disolventes apróticos dipolares, éteres alifáticos, amidas, compuestos aromáticos, alcoholes y ésteres, éteres, así como sus mezclas. Son especialmente preferentes amidas y carbonatos como disolventes, como por ejemplo N-metilpirrolidona (NMP) y carbonato de propileno (PC).

25 Son aditivos que pueden ejercer una influencia sobre la selectividad, a modo de ejemplo, halogenuros alcalinotérreos y metálicos alcalinos, como por ejemplo LiCl, LiBr, MgCl₂ o sales de halogenuro de nitrógeno cuaternarias, como cloruro de tetra-n-butilamonio o cloruro de imidazolinio.

30 En el procedimiento según la invención se pueden realizar valores de volumen [valor turnover (TON) = frecuencia turnover (TOF) x horas de tiempo de reacción] de los catalizadores en el orden de magnitud de >1.000 y más. Por lo tanto, típicamente se emplea de un 0,5 % en moles a un 0,001 % en moles de rutenio, referido al substrato de olefina. Preferentemente se emplea de un 0,5 % en moles a un 0,05 % en moles, y de modo especialmente preferente de un 0,2 % en moles a un 0,1 % en moles de rutenio, referido al substrato de olefina.

Debido a las actividades de catalizador, significativamente mejoradas, en el procedimiento según la invención es posible emplear cantidades reducidas de catalizador, que hacen relevante el proceso desde el punto de vista económico.

35 El procedimiento según la invención es especialmente sorprendente y nuevo en tanto que, en el pasado, no se describieron hidroformilaciones altamente selectivas de olefinas con complejos de rutenio con suficiente actividad. En este caso, el procedimiento descrito muestra por primera vez que, bajo las condiciones según la invención, son posibles buenos rendimientos y buenas selectividades de aldehídos o alcoholes. Las ventajas especiales del nuevo procedimiento consisten en que el rutenio como metal catalizador, en comparación con rodio, es claramente más económico. Los productos obtenidos según la invención se pueden emplear, entre otros, como productos intermedios para alcoholes plastificantes, como agentes tensioactivos y como productos previos para productos farmacéuticos y productos químicos agrarios, así como componentes para polímeros.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación del procedimiento según la invención, sin limitar éste a los mismos.

45 Prescripción de trabajo general para la obtención de alcoholes a partir de olefinas por medio de un catalizador de rutenio/fosfina:

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), ligando (132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol), y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción tras dilución con acetona, por medio de un cromatógrafo de gases HP 6890, en una columna HP5 de 30 m. A tal efecto se emplea el siguiente método: 10 minutos a 35°C, después calentamiento hasta 280°C con 8 °C/min de tasa de calefacción, 6 minutos a 280 °C. Los tiempos de reacción de reactivos y productos aislados son: 1-octeno (6,2 minutos), cis/trans 2-octenos (6,9 minutos y 7,4 minutos), cis/trans 3- y 4-octenos (6,0 minutos; 6,3 minutos y 6,5 minutos), octano (6,5 minutos), 1-Nonanal (19,5 minutos), C9-aldehídos isómeros (18,3 minutos; 18,5 minutos y 19,1 minutos), 1-nonanol (21,1 minutos), C9-alcoholes isómeros (19,8 minutos; 20,1 minutos y 20,2 minutos). Los rendimientos de productos aislados se determinan con ayuda del "Multiple Point Internal Standard GC Quantitation Method". La masa de analito se calcula por medio de la ecuación (i):

$$\text{Masa (analito)} = [\text{masa (patrón interno)} \times \text{área de señal (patrón interno)} \times \text{factor de respuesta}] / \text{área de señal (analito)}$$

El factor de respuesta se determina a través de una serie de calibrado con 4 disoluciones de analito/patrón con diferentes proporciones de analito y patrón conocidas. Para cada una de las disoluciones se normaliza el factor de respuesta como proporción de la señal de analito (A) y patrón interno (IS) a concentraciones determinadas. De estos valores aislados se desprende el factor de respuesta como su valor medio.

Los valores TON (número turnover) y TOF (frecuencia turnover) se determinan con los rendimientos calculados por medio de ecuaciones (ii) y (iii).

$$\text{TON} = (\text{cantidad de sustancia de producto}) / (\text{cantidad de sustancia de catalizador}) = \text{rendimiento}^* (\text{cantidad de sustancia de sustrato}) / (\text{cantidad de sustancia de catalizador}) \quad (\text{ii})$$

$$\text{TOF} = \text{TON} / \text{tiempo de reacción} \quad (\text{iii})$$

entendiéndose por tiempo de reacción el tiempo que transcurre entre el comienzo del consumo de gas y el comienzo del enfriamiento.

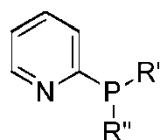
Prescripción de trabajo general para la obtención de alcoholes a partir de olefinas por medio de un catalizador de rutenio/fosfina:

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), ligando (132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases.

Indicaciones generales, véase observación [a] de la tabla 1.

En la siguiente tabla 1 se representa la variación de ligandos de las siguientes estructuras:

Ligandos



1a $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Cy}$

1b $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Ph}$

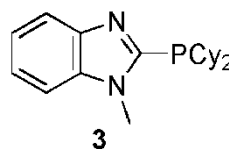


2a $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Cy}$ $\text{R}^b = \text{Me}$

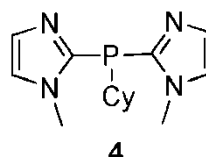
2b $\text{R}' = \text{R}'' = \text{tBu}$ $\text{R}^b = \text{Me}$

2c $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Cy}$ $\text{R}^b = 2\text{-OMe}(\text{C}_6\text{H}_4)$

2d $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Cy}$ $\text{R}^b = 2,4,6\text{-Me}_3(\text{C}_6\text{H}_2)$



3



4

El posible espectro de productos del procedimiento según la invención en el caso de empleo de 1-octeno se produce según la reacción (1): 1-nonanol (*n*), 2-metiloctanol (*i*), 2-etilheptanol (*i*), 2-propilhexanol (*i*), 1-nonanal (*n*), 2-metiloctanal (*i*), 2-etilheptanal (*i*), 2-propilhexanal (*i*), octano, 2-octeno (*cis* y *trans*), 3-octeno (*cis* y *trans*) y 4-octeno (*cis* y *trans*).

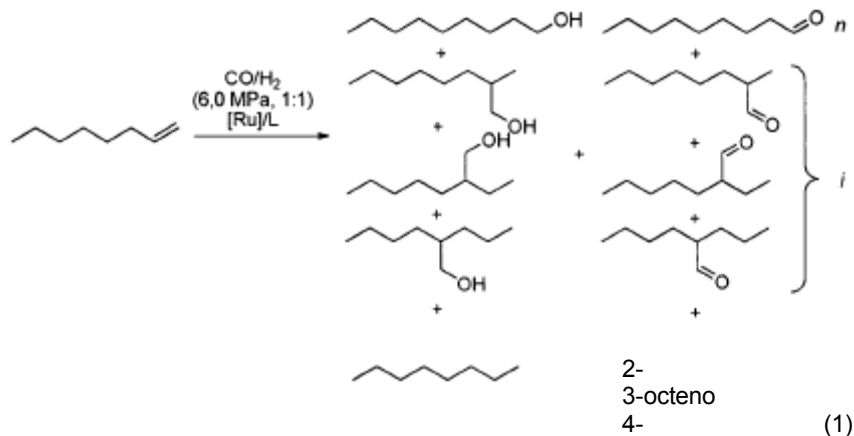


Tabla 1: hidroformilación/reducción en dominó de 1-octeno catalizada con Ru

Ej. ^[a]	L	Alcoholes (<i>n/i</i>)	Rendimiento [%] ^[b] Aldehídos (<i>n/i</i>)	Alcano + alquenos ^[c]
1	1a	52 (58:42)	2 ^[d]	26
2	1b	15 (73:27)	20 (60:40)	44
3	2a	76 (86:14)	<0.5 ^[d]	7 (Alcano) ^[e]
4	2b	32 (63:37)	17 (35:65)	10
5	2c	74 (84:16)	<0.5 ^[d]	5 (Alcano) ^[e]
6	2d	75 (67:33)	3 ^[d]	15
7	3	43 (91:9)	25 (85:15)	27
8	4	2 ^[d]	30 (93:7)	27
9 ^[f]	2a	0	0	98 (1-octeno)

[a] 20,0 mmol de 1-octeno, 40,0 μmol de Ru₃(CO)₁₂, 5,00 mmol de LiCl, 132 μmol L, 0,5 mL de H₂O, 4 mL de NMP, 6,0 MPa de CO/H₂ (1:1), 160 °C, 5 h.

[b] Determinado con GC con un patrón interno (2,0 mL de isooctano).

[c] Rendimiento combinado de octano y octenos.

[d] No se determinó la proporción *n/i*.

[e] Solo se detectó octano.

[f] Sin Ru₃(CO)₁₂.

La tabla 1 muestra que la hidroformilación catalizada con rutenio con los ligandos de las fórmulas (L1a) a (L4) es posible en rendimientos buenos a muy buenos. El ejemplo 9 en la tabla 1 muestra que esta reacción transcurre realmente bajo catálisis de Ru. En este caso se lleva a cabo la reacción con ligando, pero sin rutenio, y no se pudo observar una hidroformilación de la olefina. La tabla 1 muestra además que la reacción se puede llevar a cabo con buenas selectividades n/iso.

Ejemplo 1 (tabla 1):

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)piridina (36,3 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 52 % con una proporción n/i de 58:42. Además se encuentra un 2 % de C9-aldehídos y un 26 % de octenos y octano.

Ejemplo 2 (tabla 1):

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(difenilfosfino)piridina (34,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 15 % con una proporción n/i de 73:27. Además se encuentra un 20 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 60:40 y un 44 % de octenos y octano.

Ejemplo 3 (tabla 1):

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 76 % con una proporción n/i de 86:14. Además se encuentra un <0,5 % de C9-aldehídos y un 7 % de octano.

Ejemplo 4 (tabla 1):

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(di-terc-butilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (29,9 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 32 % con una proporción n/i de 63:37. Además se encuentra un 17 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 35:65 y un 10 % de octenos y octano.

Ejemplo 5 (tabla 1):

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-(2-methoxyphenyl)-1H-imidazol (48,9 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 74 % con una proporción n/i de 84:16. Además se encuentra un <0,5 % de C9-aldehídos y un 5 % de octano.

Ejemplo 6 (tabla 1):

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-mesityl-1H-imidazol (50,5 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 75 % con una proporción n/i de 67:33. Además se encuentra un 3 % de C9-aldehídos y un 15 % de octenos y octano.

Ejemplo 7 (tabla 1):

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-benzo[d]imidazol (43,3 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 43 % con una proporción n/i de 91:9. Además se encuentra un 25 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 85:15 y 27 % de octenos y octano.

Ejemplo 8 (tabla 1):

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2,2'-(ciclohexilfosfinodil)bis(1-metil-1H-imidazol) (36,5 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 2 %. Además se encuentra un 30 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 93:7 y 27 % de octenos y octano.

Ejemplo 9 (tabla 1):

Se carga un autoclave de 25 ml con 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H_2O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. Se encuentra un 98 % de 1-octeno.

En los siguientes ejemplos de la tabla dos se investiga la influencia de diversos parámetros, entre ellos temperatura, cantidad de agua añadida y LiCl. En los ejemplos de la tabla tres se muestra la acción del disolvente (LM), de la temperatura y de la presión sobre la conversión selectiva de olefinas a aldehídos.

Tabla 2: hidroformilación/reducción en dominó de 1-octeno catalizada por Ru

Ej. ^[a]	T [°C]	Tiempo [h]	H_2O [mol %]	Rendimiento [%] ^[b]		
				Alcoholes (n/i)	Aldehídos (n/i)	Alcano+alquenos ^[c]
10	160	5	140	76 (86:14)	<0.5 ^[d]	7 (Alcano) ^[e]
11	160	5	0	44 (77:23)	4 (50:50)	14
12	160	5	280	87 (90:10)	2 ^[d]	8 (Alcano) ^[e]
13	160	5	560	74 (92:8)	3 (67:33)	14

Ej. ^[a]	T [°C]	Tiempo [h]	H ₂ O [mol %]	Rendimiento [%] ^[b]		
				Alcoholes (n/i)	Aldehídos (n/i)	Alcano+alquenos ^[c]
14	130	20	280	90 (88:12)	1 ^[d]	3 (Alcano) ^[e]
15	120	22	280	78 (90:10)	5 (80:20)	3 (Alcano) ^[e]
16	100	20	140	18 (94:6)	66 (88:12)	9
17	80	24	140	0	75 (93:7)	20
18 ^[f]	160	5	0	77 (88:12)	<0.5 ^[d]	5 (Alcano) ^[e]
19 ^[f]	160	5	140	88 (86:14)	<0.5 ^[d]	5 (Alcano) ^[e]
20 ^[g]	130	20	280	68 (90:10)	8 (75:25)	6
21 ^[h]	130	20	280	37 (95:5)	54 (85:15)	7
22 ^[h]	100	20	280	6 (95:5)	83 (89:11)	9

[a] En tanto no se describa lo contrario: 20,0 mmol de 1-octeno, 40,0 μmol de Ru₃(CO)₁₂, 5,00 mmol de LiCl, 132 μmol de 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol, H₂O, 4 mL de NMP, 6,0 MPa de CO/H₂ (1:1) en el caso de temperatura y tiempo de reacción indicados.
[b] Determinada con GC con un patrón interno (2,0 mL de isooctano).
[c] Rendimiento combinado de octano y octenos.
[d] No se determinó la proporción n/i.
[e] Solo se detectó octano.
[f] Con CO/H₂ (60 bar, 1:2).
[g] Con 0,1 % en moles de Ru₃(CO)₁₂ (20,0 μmol), 2,50 mmol de LiCl, 76 μmol de 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol.
[h] Sin LiCl.

Ejemplo 10 (tabla 2): corresponde al ejemplo 3.

Ejemplo 11 (tabla 2):

- 5 Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 44 % con una proporción n/i de 77:23. Además se encuentra un 4 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 50:50 y un 14 % de octenos y octano.
- 10

Ejemplo 12 (tabla 2):

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a

160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 87 % con una proporción n/i de 90:10. Además se encuentra un 2 % de C9-aldehídos y un 8 % de octano.

5 *Ejemplo 13 (tabla 2):*

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (2,0 mL; 2,0 g; 112 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 74 % con una proporción n/i de 92:8. Además se encuentra un 3 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 67:33 y un 14 % de octenos y octano.

Ejemplo 14 (tabla 2):

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 90 % con una proporción n/i de 88:12. Además se encuentra un 1 % de C9-aldehídos y un 3 % de octano.

Ejemplo 15 (tabla 2):

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 120 °C y se agita 22 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 78 % con una proporción n/i de 90:10. Además se encuentra un 5 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 80:20 y un 3 % de octano.

Ejemplo 16 (tabelle 2):

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 100 °C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 18 % con una proporción n/i de 94:6. Además se encuentra un 66 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 88:12 y un 9 % de octenos y octano.

Ejemplo 17 (tabla 2):

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 80°C y se agita 24 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 0 %. Se encuentra un 75 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 93:7 y un 20 % de octenos y octano.

45 *Ejemplo 18 (tabla 2):*

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:2 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta

temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 77 % con una proporción n/i de 88:12. Además se encuentra un <0,5 % de C9-aldehídos y un 5 % de octano.

5 *Ejemplo 19 (tabla 2):*

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (4 mL), H₂O (0,5 mL; 0,5 g; 28 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:2 6,0 MPa). Se calienta la mezcla de reacción a 160°C y se agita 5 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 88 % con una proporción n/i de 86:14. Además se encuentra un <0,5 % de C9-aldehídos y un 5 % de octano.

Ejemplo 20 (tabla 2):

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (12,8 mg; 20,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (18,3 mg; 76 μmol) y LiCl (106 mg; 2,50 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 68 % con una proporción n/i de 90:10. Además se encuentra un 8 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 75:25 y un 6 % de octenos y octano.

Ejemplo 21 (tabla 2):

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 37 % con una proporción n/i de 95:5. Además se encuentra un 54 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 85:15 y un 7 % de octenos y octano.

Ejemplo 22 (tabla 2):

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 100 °C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 6 % con una proporción n/i de 95:5. Además se encuentra un 83 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 89:11 y un 9 % de octenos y octano.

Tabla 3: hidroformilación de 1-octeno catalizada con Ru

Ej. ^[a]	T [°C]	Tiempo [h]	LM	H ₂ /CO [bar]	Rendimiento [%] ^[b]		
					Alcoholes (n/i)	Aldehídos (n/i)	Alcano+alquenos ^[c]
23	100	3	Se añaden NMP/ H ₂ O	30/30	0	23 (92:8)	76
24	100	3	PC/H ₂ O	30/30	0	10 (94:6)	89

Ej. ^[a]	T [°C]	Tiempo [h]	LM	H ₂ /CO [bar]	Rendimiento [%] ^[b]		
					Alcoholes (n/i)	Aldehídos (n/i)	Alcano+alquenos ^[c]
25	100	3	PC	30/30	0	32 (94:6)	69
26	100	3	PC	40/20	0	66 (96:4)	32
27 ^[e]	100	8	PC	40/20	0	74 (95:5)	23
28 ^[e]	130	1	PC	40/20	0	61 (95:5)	35
29 ^[f]	130	0,6	PC	40/20	0	65 (95:5)	33
30 ^[g]	130	40	PC	40/20	14 (82:18)	63 (73:27)	17

[a] En tanto no se describa lo contrario: 50,0 mmol de 1-octeno, 16,7 μ mol de Ru₃(CO)₁₂, 55,1 μ mol de 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol, H₂O, 25 mL de disolvente (LM), presión indicada CO/H₂ en el caso de temperatura y tiempo de reacción indicados en un autoclave de 100 mL.

[b] Determinado con GC con un patrón interno (2,0 mL de isooctano).

[c] Rendimiento combinado de octano y octenos.

[d] No se determinó la proporción n/i.

[e] Con 8,3 μ mol de Ru₃(CO)₁₂, 28 μ mol de 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol.

[f] Con 8,3 μ mol de Ru₃(CO)₁₂, 28 μ mol de 2-(diciclohexilfosfino)-1-(2-methoxyphenyl)-1H-imidazol.

[g] Con 50,0 mmol de 2-octeno.

Ejemplo 23 (tabla 3):

5 Se carga un autoclave de 100 mL con Ru₃(CO)₁₂ (10,7 mg; 16,7 μ mol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (15,3 mg; 55,1 μ mol). Se añaden NMP (25 mL), H₂O (2,5 mL; 2,5 g; 140 mmol) y 1-octeno (7,85 mL; 5,61 g; 50,0 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 100°C y se agita 3 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C9-aldehídos asciende a un 23 % con una proporción n/i de 92:8 Además se encuentra un 71 % de 1-octeno y un 5 % de 2-octenos.

10 Ejemplo 24 (tabla 3):

15 Se carga un autoclave de 100 mL con Ru₃(CO)₁₂ (10,7 mg; 16,7 μ mol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (15,3 mg; 55,1 μ mol). Se añaden PC (25 mL), H₂O (2,5 mL; 2,5 g; 140 mmol) y 1-octeno (7,85 mL; 5,61 g; 50,0 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 100°C y se agita 3 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C9-aldehídos asciende a un 10 % con una proporción n/i de 94:6. Además se encuentra un 84 % de 1-octeno y un 5 % de 2-octenos.

Ejemplo 25 (tabla 3):

20 Se carga un autoclave de 100 mL con Ru₃(CO)₁₂ (10,7 mg; 16,7 μ mol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (15,3 mg; 55,1 μ mol). Se añaden PC (25 mL), y 1-octeno (7,85 mL; 5,61 g; 50,0 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 100°C y se agita 3 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C9-aldehídos asciende

a un 32 % con una proporción n/i de 94:6. Además se encuentra un 60 % de 1-octeno, 8 % de 2-octenos y un 1 % de 3-octenos.

Ejemplo 26 (tabla 3):

5 Se carga un autoclave de 100 mL con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (10,7 mg; 16,7 μmol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (15,3 mg; 55,1 μmol). Se añaden PC (25 mL), y 1-octeno (7,85 mL; 5,61 g; 50,0 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:2 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 100°C y se agita 3 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C9-aldehídos asciende a un 66 % con una proporción n/i de 96:4. Además se encuentra un 1 % de 1-octeno, 28 % de 2-octenos y un 3 % de 3-octenos.

Ejemplo 27 (tabla 3):

15 Se carga un autoclave de 100 mL con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (5,3 mg; 8,3 μmol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (7,7 mg; 28 μmol). Se añaden PC (25 mL), y 1-octeno (7,85 mL; 5,61 g; 50,0 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:2 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 100 °C y se agita 8 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C9-aldehídos asciende a un 74 % con una proporción n/i de 95:5. Además se encuentra un 23 % de octenos y octano.

Ejemplo 28 (tabla 3):

20 Se carga un autoclave de 100 mL con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (5,3 mg; 8,3 μmol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (7,7 mg; 28 μmol). Se añaden PC (25 mL), y 1-octeno (7,85 mL; 5,61 g; 50,0 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:2 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130 °C y se agita 1 hora a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C9-aldehídos asciende a un 61 % con una proporción n/i de 95:5 (corresponde a TON = 1220; TOF = 1220 mol^*mol de $\text{Ru}^{-1}\text{h}^{-1}$). Además se encuentra un 35 % de octenos y octano.

Ejemplo 29 (tabla 3):

30 Se carga un autoclave de 100 mL con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (5,3 mg; 8,3 μmol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-(2-methoxyphenyl)-1H-imidazol (10,4 mg; 28 μmol). Se añaden PC (25 mL), y 1-octeno (7,85 mL; 5,61 g; 50,0 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:2 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130 °C y se agita 35 minutos a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C9-aldehídos asciende a un 65 % con una proporción n/i de 95:5 (corresponde a TON = 1300; TOF = 2167 mol^*mol de $\text{Ru}^{-1}\text{h}^{-1}$). Además se encuentra un 33 % de octenos y octano.

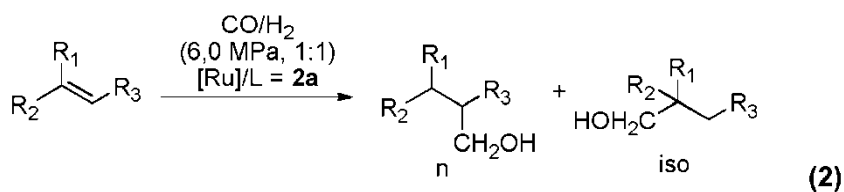
Ejemplo 30 (tabla 3):

35 Se carga un autoclave de 100 mL con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (10,7 mg; 16,7 μmol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (15,3 mg; 55,1 μmol). Se añaden PC (25 mL), y 2-octeno (7,85 mL; 5,61 g; 50,0 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:2 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130 °C y se agita 40 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C9-aldehídos asciende a un 63 % con una proporción n/i de 73:27. Además se encuentra un 14 % de C9-alcoholes con una proporción n/i de 82:18 y un 17 % de octenos y octano.

En los siguientes ejemplos de la tabla 4 se indican los compuestos de partida insaturados, los alcoholes obtenidos y los demás parámetros correspondientes.

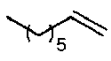
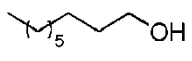
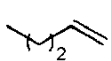
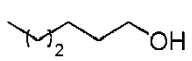
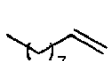
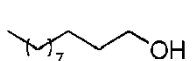
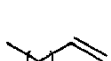
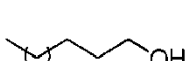


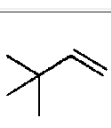
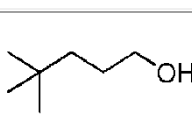
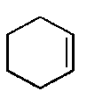
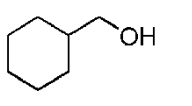
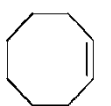
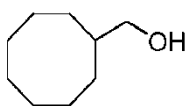
La columna n/iso muestra las fracciones de producto con hidroximetilo terminal (n) e hidroximetilo no terminal (iso).

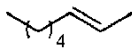
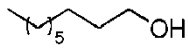
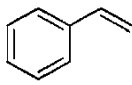
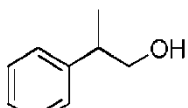
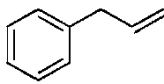
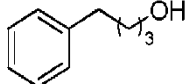
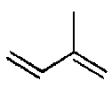
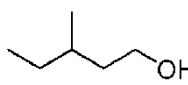
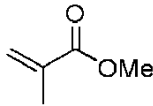
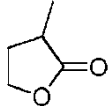
45 En la siguiente ecuación (2) se representa el transcurso de reacción general. Los sustituyentes R_1 , R_2 y R_3 corresponden a los grupos o partes de compuestos que se pueden extraer en los ejemplos 31 a 43 de las columnas "substrato" y "producto".



5 Se aplicó el siguiente control de reacción ([a]) para los ejemplos 31-43 de la tabla 4, en tanto no se describa lo contrario: se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H_2O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y sustrato (20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases.

Tabla 4: hidroformilación/reducción de alquenos en dominó catalizada por Ru

Ej. ^[a]	Substrato	Producto principal	Rendimiento [%] ^[b]			
			Alcoholes ^[c] (n/i)	Aldehídos (n/i)	Alquenos ^[d]	Alcano
31			90 [81] (88:12)	1 ^[e]	0	3
32			82 [75] (89:11)	2 ^[e]	- ^[f]	- ^[f]
33			85 [83] (89:11)	4 (75:25)	2	6
34			88 [81] (89:11)	3 (67:33)	3	6
35 ^[g]			83 (85:15)	15 (73:27)	- ^[f]	- ^[f]
36			>99 [87] (>99:1)	0	- ^[f]	- ^[f]
37			79 [76]	3	1	0
38			28	8	41	2

Ej. ^[a]	Substrato	Producto principal	Rendimiento [%] ^[b]			
			Alcoholes ^[c] (<i>n/i</i>)	Aldehídos (<i>n/i</i>)	Alquenos ^[d]	Alcano
39			59 (66:34)	14 (57:43)	10	5
40			83 [80] (40:60)	0	0	10
41			89 (64:36)	0	0	9
42 ^[h]			>99 (96:4)	0	_ [f]	_ [f]
43			74	0	0	_ [f]

[a] En tanto no se describa lo contrario: 20,0 mmol de substrato, 40,0 μmol de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 132 μmol de 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol, 5,00 mmol de LiCl, 1 mL H_2O , 3 mL de NMP, 6,0 MPa de CO/H_2 (1:1), 130 °C, 20 h en un autoclave de 25 mL.

[b] Determinado con GC con un patrón interno (2,0 mL de isooctano).

[c] Rendimiento aislado de alcoholes se indica entre corchetes.

[d] Todos los isómeros.

[e] No se determinó la proporción *n/i*.

[f] Compuesto no detectable con GC.

[g] Realizado con 103 mmol de 1-buteno, 200 μmol de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 25,0 mmol de LiCl, 660 μmol de 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol, 275 mmol de H_2O , 15 mL de NMP, con presión constante 6,0 MPa de CO/H_2 (1:1), 130 °C, 20 h en un autoclave de 100 mL.

[h] Composición de los productos: 3-metil-1-pentanol, 4-metil-1-pentanol, 2,3-dimetil-1-butanol (82:14:4).

Ejemplo 31 (tabla 4):

Corresponde al ejemplo 14. Se obtuvo 1-nonanol tras la extracción del disolvente con agua y la subsiguiente destilación en tubo de bolas (punto de ebullición 100-105 °C a 1,3 kPa) en un 81 % de rendimiento y un 95 % de pureza.

5

Ejemplo 32 (tabla 4):

Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H_2O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-penteno (2,2 mL; 1,4 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición

10

del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C6-alcoholes asciende a un 82 % con una proporción n/i de 89:11. Además se encuentra un 2 % de C6-aldehídos. Se obtuvo 1-hexanol tras la extracción del disolvente con agua y la subsiguiente destilación en tubo de bolas (punto de ebullición 70-75 °C bei 3,0 kPa) en un 75 % de rendimiento y un 95 % de pureza.

5 *Ejemplo 33 (tabla 4):*

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (2,5 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-deceno (3,8 mL; 2,8 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C11-alcoholes asciende a un 85 % con una proporción n/i de 89:11. Además se encuentra un 4 % de C11-aldehídos con una proporción n/i de 75:25, 2 % de decenos isómeros y un 6 % de n-decano. Se obtuvo 1-undecanol tras la extracción del disolvente con agua y la subsiguiente destilación en tubo de bolas (punto de ebullición 135-140 °C a 1,5 kPa) en un 83 % de rendimiento y un 97 % de pureza.

15 *Ejemplo 34 (tabla 4):*

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (2 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-dodeceno (4,4 mL; 3,4 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C13-alcoholes asciende a un 88 % con una proporción n/i de 89:11. Además se encuentra un 3 % de C11-aldehídos con una proporción n/i de 67:33, un 3 % de decenos isómeros y un 6 % de n-decano. Se obtuvo 1-tridecanol tras la extracción del disolvente con agua y la subsiguiente destilación en tubo de bolas (punto de ebullición 150-155 °C a 1,5 kPa) en un 81 % de rendimiento y 93 % de pureza.

25 *Ejemplo 35 (tabla 4):*

Se carga un autoclave de 100 mL con Ru₃(CO)₁₂ (128 mg; 200 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (183 mg; 660 μmol) y LiCl (1,06 g; 25,0 mmol). Se añaden NMP (15 mL), H₂O (5,0 mL; 5,0 g; 275 mmol) y 1-buteno (5,8 g; 102 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130 °C y se agita 20 horas a esta temperatura y a presión constante. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 10,0 mL; 6,92 g; 60,6 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C5-alcoholes asciende a un 83 % con una proporción n/i de 85:15. Además se encuentra un 15 % de C11-aldehídos con una proporción n/i de 73:27.

Ejemplo 36 (tabla 4):

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 3,3-dimetil-1-buteno (2,6 mL; 2,3 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de C6-alcoholes asciende a >99 % con una proporción n/i de >99:1. Se obtuvo 3,3-dimetilpentan-1-ol tras la extracción del disolvente con agua y la subsiguiente destilación en tubo de bolas (punto de ebullición 70-75 °C a 2,0 kPa) en un 87 % de rendimiento y 98 % de pureza.

Ejemplo 37 (tabla 4):

Se carga un autoclave de 25 ml con Ru₃(CO)₁₂ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y ciclohexeno (2,0 mL; 1,6 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de ciclohexilmetanol asciende a un 79 %. Además se encuentra un 3 % de ciclohexanocarbaldehído y un 1 % de ciclohexeno. Se obtuvo ciclohexilmetanol tras la extracción del disolvente con agua y la subsiguiente destilación en tubo de bolas (punto de ebullición 85-90 °C a 2,0 kPa) en un 76 % de rendimiento.

Ejemplo 38 (tabla 4):

5 Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H_2O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y cicloocteno (2,6 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de ciclooctilmetanol asciende a un 28 %. Además se encuentra un 8 % de ciclooctanocarbaldehído, un 41 % de cicloocteno y un 2 % de ciclooctano.

Ejemplo 39 (tabla 4):

10 Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H_2O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 2-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 59 % con una proporción n/i de 66:34. Además se encuentra un 14 % de C9-aldehídos con una proporción n/i de 57:43, un 10 % de octenos y un 5 % de octano.

Ejemplo 40 (tabla 4):

20 Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H_2O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y estireno (2,3 mL; 2,1 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de los correspondientes alcoholes asciende a un 83 % con una proporción n/i de 40:60. Además se encuentra un 10 % de etilbenceno. Se obtuvieron 3-fenilpropan-1-ol y 2-fenilpropan-1-ol tras la extracción del disolvente con agua y la subsiguiente destilación en tubo de bolas (punto de ebullición 115-120 °C a 1,8 kPa) en un 80 % de rendimiento como mezcla 2:3.

Ejemplo 41 (tabla 4):

30 Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H_2O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y alilbenceno (2,6 mL; 2,4 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de los correspondientes alcoholes asciende a un 89 % con una proporción n/i de 64:36. Además se encuentra un 9 % de *n*-propilbenceno.

Ejemplo 42 (tabla 4):

40 Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H_2O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) e isopreno (2,0 mL; 1,4 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de los correspondientes alcoholes asciende a >99 % con una proporción n/i de 96:4. La composición de los productos es: 3-metil-1-pentanol, 4-metil-1-pentanol y 2,3-dimetil-1-butanol (82:14:4).

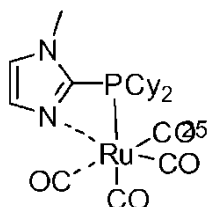
Ejemplo 43 (tabla 4):

45 Se carga un autoclave de 25 ml con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (25,6 mg; 40,0 μmol), 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (36,7 mg; 132 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H_2O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y metacrilato de metilo (2,1 mL; 2,0 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento de 3-metildihidrofuran-2(3H)-on asciende a un 74 %.

Síntesis de complejos

Tricarbonil[η^2 -2-(diciclohexilfosfino-1-metil-1*H*-imidazol)rutenio(0) o tetracarbonil[2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1*H*-imidazol]rutenio(0) (K1)

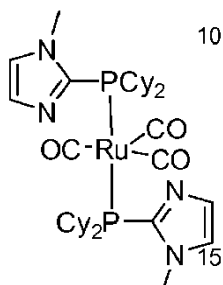
20



- 5 Se disolvieron $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (102.4 mg, 160 μmol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1*H*-imidazol (127 mg, 456 μmol) en tolueno (4 mL) y se trasladaron a un autoclave, y se aplicó a presión gas de síntesis (CO/H_2 1:1, 60 bar) y se agitó durante 2 horas a 100°C. Tras el enfriamiento se descomprimió el autoclave y se trasladó la mezcla de reacción a un matraz Schlenk bajo gas de protección. La disolución se investigó directamente por medio de NMR.
- 10 $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_4\text{PRu}$ (491.48 g/mol: 4CO) o $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{PRu}$ (463.47 g/mol: 3CO)
 $^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8 , 300 MHz) δ/ppm : 1.00-1.27 (m, 6H, CyH), 1.30-1.45 (m, 4H, CyH), 1.48-1.56 (m, 2H, CyH), 1.58-1.71 (m, 4H, CyH), 1.77-1.85 (m, 2H, CyH), 1.88-1.96 (m, 2H, CyH), 2.51-2.62 (m, 2H, CyH), 3.50 (s, 3H, CH_3), 6.31 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, *ImidH*₅), 7.05 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1H, *ImidH*₄).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_7D_8 , 101 MHz) δ/ppm : 26.3 (CyH), 27.0 (d, $J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, CyH), 27.2 (d, $J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, CyH), 28.1 (d, $J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, CyH), 28.7 (CyH), 35.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.7$ Hz, CH_3), 39.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 25.7$ Hz, CyH), 125.8 (*ImidH*₅), 129.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, *ImidH*₄), 139.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60.5$ Hz, *ImidP*), 207.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, CO).
 $^{31}\text{P-NMR}$ (C_7D_8 , 162 MHz) δ/ppm : 32.0.

Tricarbonilbis[2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1*H*-imidazol]rutenio(0) (K2)

10



- 20 Se disolvieron $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (102.4 mg, 160 μmol) y 2-(diciclohexilfosfino)-1-metil-1*H*-imidazol (146.8 mg, 864 μmol) en tolueno (4 mL) y se agitó durante 2 horas a 100°C. La disolución de color naranja se enfrió a temperatura ambiente, y el disolvente se eliminó bajo presión reducida. Se añadió heptano (2 mL) y se filtró el residuo y se lavó con heptano. Como producto se pudo obtener un material sólido amarillo claro (255 mg, 80 %).
 $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (741.85 g/mol)
- 25 $^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8 , 300 MHz) δ/ppm : 1.16-1.47 (m, 6H, CyH), 1.54-1.65 (m, 2H, CyH), 1.71-2.07 (m, 10H, CyH), 2.16-2.27 (m, 2H, CyH), 2.79-2.94 (m, 2H, CyH), 3.89 (s, 3H, CH_3), 6.38 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, *ImidH*₅), 7.12 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, *ImidH*₄).
- 30 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_7D_8 , 101 MHz) δ/ppm : 26.2 (CyH), 27.6 (AA'X, $J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, CyH), 28.3 (CyH), 29.3 (CyH), 35.6 (CH_3), 41.6 (AA'X, $^1J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz, CyH), 125.5 (*ImidH*₅), 128.7 (*ImidH*₄), 141.8 (AA'X, $^1J_{\text{CP}} = 31.9$ Hz, *ImidP*), 210.3 (t, $^2J_{\text{CP}} = 15.4$ Hz, CO).
 $^{31}\text{P-NMR}$ (C_7D_8 , 162 MHz) δ/ppm : 44.6.

Experimentos de catálisis con complejos K1 y K2

Tabla 5: hidroformilación/reducción de 1-octeno catalizada con Ru

Ej. ^[a]	Complejo	Rendimiento [%] ^[b]		
		Alcoholes (n/i)	Aldehídos (n/i)	Alcano
44	K1	86 (89:11)	3	8
45	K2	68 (88:12)	1	4

[a] En tanto no se describa lo contrario: 20,0 mmol de 1-octeno, complejo, 5,00 mmol de LiCl, 1 mL de H₂O, 3 mL de NMP, 6,0 MPa de CO/H₂ (1:1), 130 °C, 20 h en un autoclave de 25 mL.
[b] Determinado con GC con un patrón interno (2,0 mL de isooctano).

Ejemplo 44 (tabla 5):

5 Se carga un autoclave de 25 ml con disolución madre de complejo en tolueno K1 (c = 0,114 M; 1,0 mL; 120 μmol), y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 86 % con una proporción n/i de 89:11. Además se obtiene un 3 % de C9-aldehídos y un 8 % de octano.

Ejemplo 45 (tabla 5):

15 Se carga un autoclave de 25 ml con complejo K2 (89,4 mg; 120 μmol) y LiCl (212 mg; 5,00 mmol). Se añaden NMP (3 mL), H₂O (1,0 mL; 1,0 g; 56 mmol) y 1-octeno (3,1 mL; 2,2 g; 20 mmol) y se aplica a presión gas de síntesis (CO/H₂ 1:1 6,0 MPa). La mezcla de reacción se calienta a 130°C y se agita 20 horas a esta temperatura. Después se enfría el autoclave y se descarga el gas. Tras la adición del patrón interno (isooctano, 2,0 mL; 1,4 g; 12 mmol) se analiza la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. El rendimiento en C9-alcoholes asciende a un 68 % con una proporción n/i de 88:12. Además se encuentra un 1 % de C9-aldehídos y un 4 % de octano.

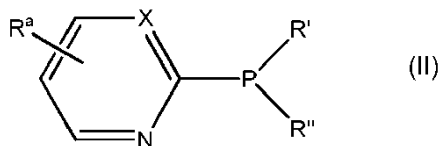
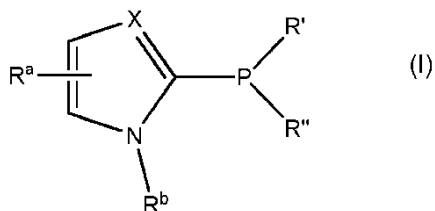
20 Los experimentos de catálisis con los complejos K1 y K2 muestran de nuevo que, en el caso de la carbonilación de olefinas descrita anteriormente, se trata de una reacción que se cataliza por medio de los correspondientes complejos de rutenio-ligando.

A partir de los ejemplos son claramente identificables los buenos rendimientos y las buenas selectividades para el procedimiento según la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la carbonilación de olefinas, caracterizado por que se hace reaccionar al menos una olefina, H₂ y CO en presencia de un sistema catalítico constituido por un complejo de rutenio y al menos un ligando, representando el ligando un ligando de fósforo orgánico de una de ambas fórmulas generales (I) o (II):

5



10 donde

R' y R'' son iguales o diferentes, y representan un resto que se selecciona a partir de un grupo constituido por:

15 (C₁-C₁₂)-alquilo, (C₁-C₁₂)-heteroalquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, (C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₁-C₁₂)-heteroalquilo, O-(C₄-C₁₄)-arilo, O-(C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₄)-alquilo, O-(C₃-C₁₄)-heteroarilo, O-(C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₄)-alquilo, O-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, O-(C₃-C₁₂)-cicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, O-(C₃-C₁₂)-heterocicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, estando substituidos opcionalmente una o varias veces los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo, y

20 R^a y R^b se seleccionan a partir de: hidrógeno, hidroxilo, (C₁-C₁₂)-alquilo, (C₁-C₁₂)-heteroalquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, (C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₁-C₁₂)-heteroalquilo, O-(C₄-C₁₄)-arilo, O-(C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₄)-alquilo, O-(C₃-C₁₄)-heteroarilo, O-(C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₄)-alquilo, O-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, O-(C₃-C₁₂)-cicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, O-(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, O-(C₃-C₁₂)-heterocicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo,

estando substituidos opcionalmente una o varias veces los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo,

30 y siendo apto R^a también para la formación de un anillo condensado mayor, y seleccionándose X a partir de N, C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, presentando el ligando la fórmula general (I).

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, presentando el ligando la fórmula general (II).

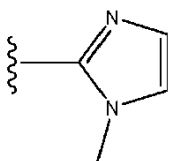
4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, seleccionándose R' y R'' a partir de: resto (C₄-C₁₄)-arilo opcionalmente substituido, resto hidrocarburo alifático no ramificado o ramificado, opcionalmente substituido, resto cicloalquilo opcionalmente substituido, resto heteroarilo opcionalmente substituido.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, seleccionándose R' y R'' a partir de: (C₁-C₈)-alquilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₈)-alquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, ciclohexilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo.

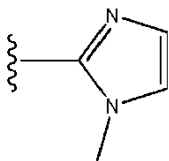
5 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, seleccionándose R^a y R^b a partir de: hidrógeno, (C₁-C₁₂)-alquilo, (C₁-C₁₂)-heteroalquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, (C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₃-C₁₂)-cicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquil-(C₁-C₁₂)-alquilo, estando substituidos opcionalmente una o varias veces los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo, y siendo apto R^a también para la formación de un anillo condensado mayor.

10 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, seleccionándose R^a y R^b : a partir de hidrógeno, (C₁-C₁₂)-alquilo, (C₁-C₁₂)-heteroalquilo, (C₄-C₁₄)-arilo, (C₄-C₁₄)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₄-C₁₄)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, (C₃-C₁₄)-heteroarilo, (C₃-C₁₄)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, estando substituidos opcionalmente una o varias veces los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo, y siendo apto R^a también para la formación de un anillo condensado mayor.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, seleccionándose R' a partir de: ciclohexilo, fenilo, terc-butilo y



15 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, seleccionándose R'' a partir de: ciclohexilo, fenilo, terc-butilo y



20 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el ligando se selecciona a partir del grupo constituido por:

2-(dicrohexilfosfino)piridina (L1a),

2-(difenilfosfino)piridina (L1b),

25 2-(dicrohexilfosfino)-1-metil-1H-imidazol (L2a),

2-(di-terc-butil-fosfino)-1-metil-1H-imidazol (L2b),

2-(dicrohexilfosfino)-1-(2-metoxifenil)-1H-imidazol (L2c),

2-(dicrohexilfosfino)-1-mesitil-1H-imidazol (L2d),

2-(dicrohexilfosfino)-1-metil-1H-benzo[d]imidazol (L3).

30 2,2'-(ciclohexilfosfinodiil)bis(1-metil-1H-imidazol) (L4).

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el catalizador de rutenio se forma in situ partiendo de un complejo previo, empleándose como fuente de rutenio sales y complejos que contienen rutenio como precursores, que forman complejos de hidruro de rutenio carbonilo.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que se emplea para la reacción de olefinas seleccionadas a partir de: alquenos, cicloalquenos, carboxilatos, olefinas aromáticas con un índice de carbono de 2 a 21 en cada caso.

5 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que se trabaja a una presión de reacción de 0,1 MPa a 10,0 MPa.

14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que la proporción rutenio : ligando se sitúa en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 50.

15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que se emplea de un 0,01 % en moles a un 0,5 % en moles de rutenio, referido a la olefina.