

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 897**

51 Int. Cl.:

<b>C07F 9/6574</b>	(2006.01)	<b>B01J 31/18</b>	(2006.01)
<b>C07C 67/347</b>	(2006.01)	<b>B01J 31/20</b>	(2006.01)
<b>C07B 41/06</b>	(2006.01)	<b>B01J 31/22</b>	(2006.01)
<b>C07C 45/50</b>	(2006.01)		
<b>C07F 9/6584</b>	(2006.01)		
<b>C07F 15/00</b>	(2006.01)		
<b>C07F 9/145</b>	(2006.01)		
<b>C07F 9/146</b>	(2006.01)		
<b>C07F 9/24</b>	(2006.01)		
<b>B01J 31/24</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2014 E 16180794 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 3112373**

54 Título: **Nuevo ligando de fósforo tetradentado con la estructura conductiva de Hostanox 03**

30 Prioridad:

**03.05.2013 DE 102013208097**  
**04.04.2014 DE 102014206520**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DYBALLA, KATRIN MARIE;**  
**FRANKE, ROBERT;**  
**FRIDAG, DIRK;**  
**HESS, DIETER;**  
**HAMERS, BART;**  
**BÖRNER, ARMIN y**  
**SELENT, DETLEF**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 648 897 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

Nuevo ligando de fósforo tetradentado con la estructura conductiva de Hostanox 03

El invento se refiere a un nuevo ligando de fósforo tetradentado con una estructura conductiva de Hostanox 03 (éster de [ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc.-butilfenil)butanoico]-glicol o respectivamente bis[3,3-bis(3-terc.-butil-4-hidroxifenil)-butirato] de etileno). También se divulgan un procedimiento para su preparación y su utilización en la hidroformilación.

Las reacciones entre compuestos olefinicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar los aldehídos más ricos en un átomo de C son conocidas como hidroformilación o respectivamente oxilación. Como catalizadores en estas reacciones se utilizan con frecuencia compuestos de los metales de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos. Unos ligandos conocidos por ejemplo unos compuestos tomados de las clases de las fosfinas, de los fosfitos y de los fosfonitos en cada caso con fósforo trivalente P<sup>III</sup>. Una recopilación acerca del estado de la hidroformilación de olefinas se encuentra por ejemplo en B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds" [Catálisis homogénea aplicada con compuestos organometálicos], Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, Nueva York, 1996 o respectivamente. R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation" {Hidroformilación aplicada}, Chem. Rev., 2012, DOI :10.1021/cr3001803..

Cada composición activa catalíticamente tiene sus ventajas específicas. Según sean la sustancia empleada y el producto objetivo pasan a emplearse por lo tanto diferentes composiciones activas catalíticamente.

Las patentes de los EE.UU. US 4 694 109 y US 4 879 416 describen unos ligandos de bisfosfinas y su empleo en la hidroformilación de olefinas a bajas presiones del gas de síntesis. Especialmente en el caso de la hidroformilación de propeno se consiguen con ligandos de este tipo altas actividades y altas selectividades de n/i (n/i = la relación de un aldehído lineal (= n) a un aldehído ramificado (iso)). En el documento de solicitud de patente internacional WO 95/30680 se describen ligandos de fosfinas bidentados y su empleo en la catálisis, entre otras, también en reacciones de hidroformilación.

En el documento de solicitud de patente alemana DE 101 40 083 A1 se describen unos ligandos de fosfitos, más exactamente ligandos de bisfosfitos es decir en los que el átomo de fósforo está unido directamente a tres átomos de oxígeno. Por lo menos uno de los tres átomos de oxígeno es en este caso el átomo de oxígeno de un grupo de éster. El átomo de fósforo y el grupo COO forman en este caso un heterociclo. Los átomos de fósforo de los compuestos (H) y (L) representados en la página 7 están unidos a través de un grupo, que tiene dos grupos de éster, constituyendo el interior del puente el radical de ácido del diéster. El extremo exterior del puente constituye en cada caso un grupo COO, que se une directamente al átomo de fósforo.

CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL, tomo 8, N° 15, 2002, página 3343 divulga ligandos de fósforo bidentados y su utilización en la hidroformilación.

Unos ensayos de la propia solicitante han establecido que este tipo de ligandos, a causa de la funcionalidad de éster allí presente, es especialmente sensible a la hidrólisis, y que los ligandos se distinguen por una pequeña estabilidad en un proceso realizado a gran escala técnica. Por lo tanto, se deben de evitar tales estructuras de ácidos carboxílicos en ligandos de fosfito.

La desventaja de los ligandos de fosfinas bi- y multidentados es un gasto relativamente alto, que es necesario para su preparación. Por lo tanto, con frecuencia no es rentable emplear tales sistemas en procesos técnicos. A esto se añade una actividad comparativamente pequeña, que debe ser compensada mediante altos períodos de tiempo de permanencia según la tecnología de reacciones. Esto, a su vez, conduce a indeseadas reacciones secundarias de los productos.

Unas composiciones activas catalíticamente, constituidas sobre la base de compuestos complejos de rodio y bisfosfito son apropiadas para la hidroformilación de olefinas lineales con dobles enlaces situados en los extremos y en el interior. Estos fosfitos proporcionan, en el caso de su coordinación junto a un centro de metal de transición, unos catalizadores que tienen una actividad aumentada, lo cual tiene el mismo significado que un rendimiento más alto. Sin embargo el comportamiento de tiempo de vida útil de estas composiciones activas catalíticamente es insatisfactorio, entre otras razones a causa de la sensibilidad a la hidrólisis de los ligandos de fosfito.

Junto al deseo de una alta reactividad y una alta selectividad n/i en lo que se refiere a los compuestos insaturados que se han de carbonilar, la estabilidad - concretamente el período de tiempo de vida útil - de la composición activa catalíticamente a base del metal en cada caso utilizado, de los ligandos así como otros componentes con efecto activador con vistas a los bisfosfitos empleados como ligandos, constituye una misión constante de la investigación. Esto es válido en particular en lo que se refiere a mezclas que contienen olefinas, especialmente en la hidroformilación de olefinas lineales.

En la hidroformilación a gran escala técnica se utilizan hoy en día unos catalizadores complejos metálicos orgánicos con fósforo constituidos sobre la base de cobalto o rodio. Los catalizadores son disueltos homogéneamente en la

mezcla líquida de hidroformilación. En el marco de la segregación del producto diana (los aldehídos) a partir de la mezcla de hidroformilación, también el catalizador homogéneo ha de ser separado cuidadosamente a partir de la mezcla de hidroformilación, puesto que el catalizador complejo reacciona de un modo comparativamente sensible a las modificaciones del estado y podría perder su actividad.

- 5 En particular la separación de compuestos complejos catalizadores basados en Rh a partir de mezclas de hidroformilación catalizadas de manera homogénea se manifiesta como técnicamente exigente. Esto se debe, entre otras razones, a que el Rh es un metal noble muy caro, cuya pérdida ha de ser evitada en lo posible. Por este motivo, el rodio debe de ser separado del modo más completo que sea posible a partir de la corriente de productos y recuperado. Puesto que la concentración de Rh en unas típicas reacciones de hidroformilación es solamente de 20 a 100 ppm y una típica instalación de reacción oxo "a escala mundial" consigue un rendimiento anual de 200.000 toneladas, se deben de emplear unos aparatos de separación que, por un lado, permitan un gran caudal de paso y por otro lado separen con seguridad el Rh que está contenido en pequeñas cantidades. Se agrega a esto dificultando la situación el hecho de que los ligandos de fósforo orgánicos, pertenecientes al complejo de catalizador, reaccionan de manera muy sensible a unas modificaciones del estado y se desactivan rápidamente. Un catalizador desactivado se puede reactivar solamente de una manera muy costosa en el mejor de los casos. La separación del catalizador debe por lo tanto efectuarse de una manera especialmente cuidadosa y moderada.

Tradicionalmente, el catalizador es separado por destilación a partir de la mezcla de hidroformilación. Con el fin de disminuir el peligro de la desactivación y disminuir el consumo de energía del proceso se están haciendo en los últimos tiempos esfuerzos de separar el catalizador disuelto homogéneamente con ayuda de una tecnología de membrana (nanofiltración) a partir de la mezcla de hidroformilación.

Los fundamentos de la nanofiltración organófila, apoyada en membranas, para la separación de compuestos complejos catalizadores disueltos homogéneamente a partir de las mezclas de hidroformilación los han descrito Priske, M. y colaboradores: "Reaction integrated separation of homogeneous catalysts in the hydroformylation of higher olefins by means of organophilic nanofiltration" [Separación integrada en la reacción de catalizadores homogéneos de olefinas superiores por medio de una nanofiltración organófila]. Journal of Membrane Science, Volume 360, Ediciones 1-2, 15 de Septiembre de 2010, Páginas 77-83; doi:10.1016/j.memsci.2010.05.002. Priske y colaboradores describen la separación de los ligandos libres y del catalizador activo.

Los ligandos utilizados hasta ahora en el estado de la técnica se distinguen, sobre todo en la forma libre, es decir cuando ellos no están formando compuestos complejos con un átomo metálico, por una retención solamente pequeña.

Puesto que los ligandos por regla general se presentan en un exceso con relación al metal en la mezcla de reacción, por consiguiente es deseable separar también los ligandos libres después de la reacción a partir de la mezcla de productos.

Otra desventaja más de los ligandos que se han descrito hasta ahora en el estado de la técnica reside en el hecho de que por regla general debe de estar presente un gran exceso del ligando en la mezcla de reacción.

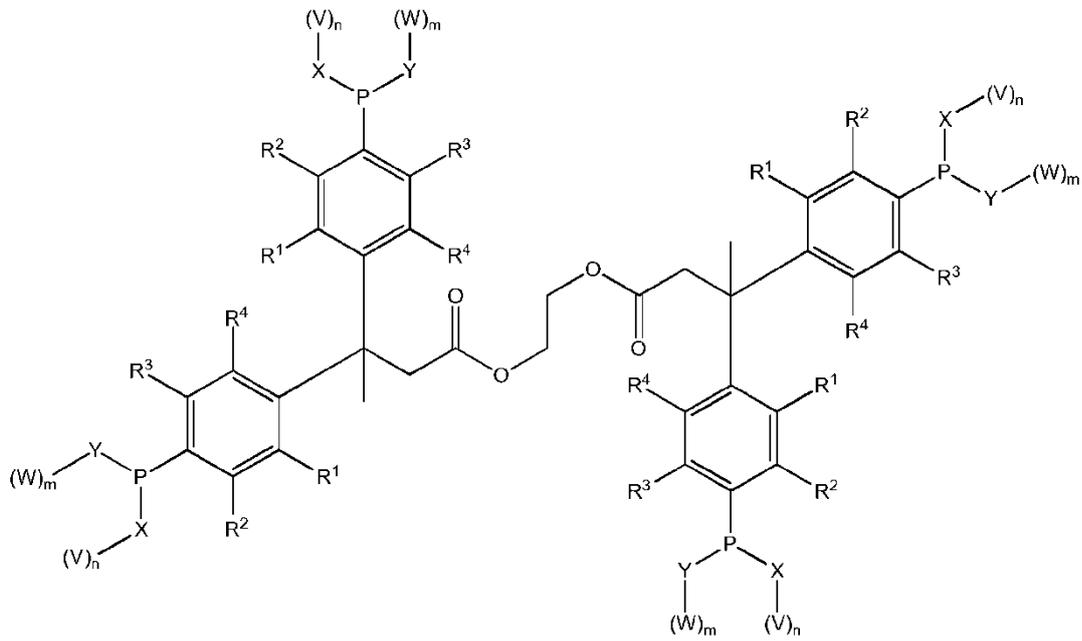
La misión técnica, que se presentaba como fundamento del presente invento es la puesta a disposición de un nuevo ligando, que en la hidroformilación de compuestos insaturados no presente las desventajas mostradas con anterioridad en el estado de la técnica.

Las propiedades del ligando deben de ser mejoradas por lo menos en uno de los siguientes conceptos:

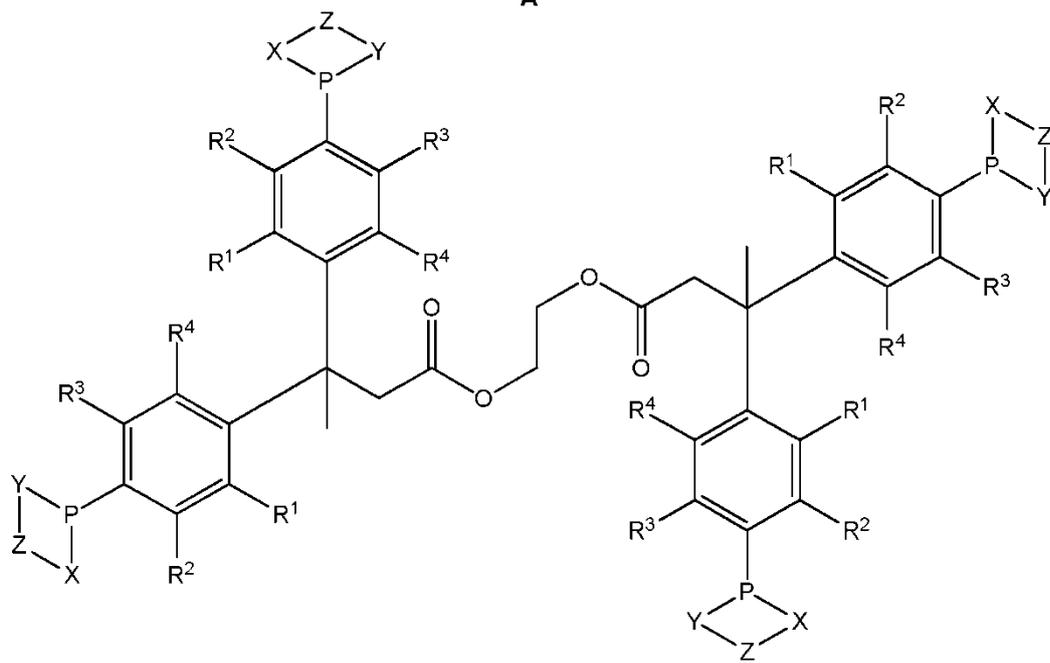
- 40 1) actividad / rendimiento  
2) n-regioselectividad en relación con la hidroformilación,  
3) separabilidad.

El problema planteado por esta misión se resuelve por medio de un ligando de acuerdo con la reivindicación 1. En este caso se trata de un ligando de tetrafosfito.

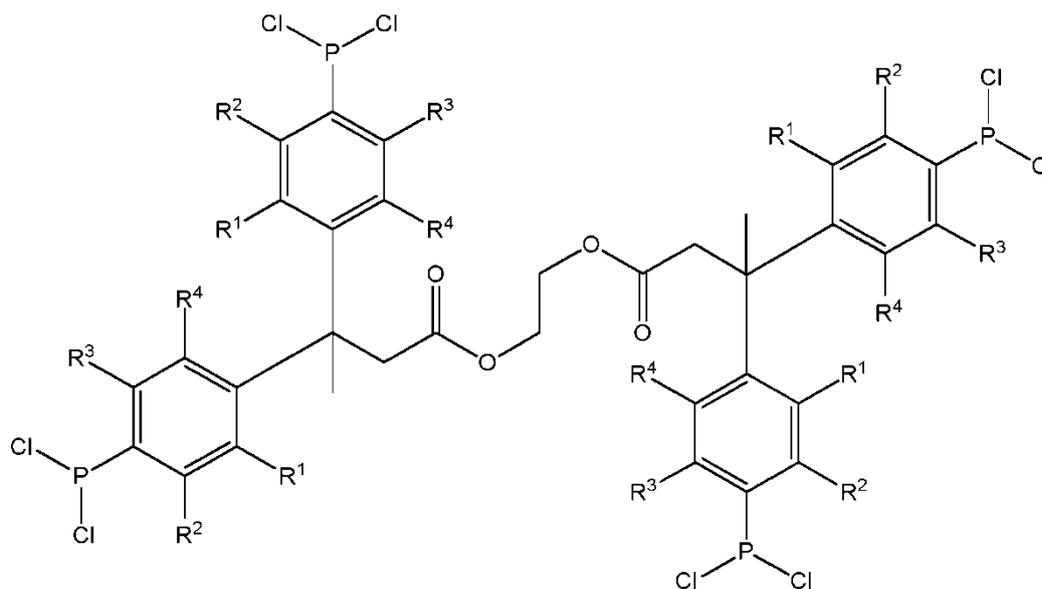
45 Se divulga también un ligando, que tiene una de las estructuras generales **A**, **B** o **C**:



A



B



C

realizándose que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> en cada caso independientemente unos de otros están seleccionados entre: -H, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>),

X e Y en cada caso independientemente uno de otro pueden representar O o N,

5 en el caso de que X represente O n es = 1,

en el caso de que Y represente O m es = 1,

en el caso de que X represente N n es = 1 ó 2,

en el caso de que Y represente N m es = 1 ó 2,

V y W en cada caso independientemente uno de otro se seleccionan entre:

- 10 - H, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -heteroalquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-O-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) -arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-COO- alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-CONH-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-CON[alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)]<sub>2</sub>, -heteroarilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -heteroaril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -cicloalquilo de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>), -cicloalquil de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -heterocicloalquilo de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>), -heterocicloalquil de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -CO-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -CO-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -CO-
- 15 heteroalquilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-CO-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-CO-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>),

Z se selecciona entre:

-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), - arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -heteroalquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -heteroarilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -CO-heteroarilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>), -CO-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -cicloalquilo de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>), -heterocicloalquilo de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>), - aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-CO-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>)-O-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>),

- 20 estando los mencionados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo opcionalmente sustituidos una vez o múltiples veces.

Un alquilo representa un radical alifático no ramificado o ramificado.

Un arilo representa unos radicales (hidrocarbilo) aromáticos, de manera preferida con hasta 14 átomos de C, p.ej. fenilo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), naftilo (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-), antrilo (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>-), binaftilo, de manera preferida fenilo.

- 25 Un cicloalquilo representa unos hidrocarburos cíclicos saturados que contienen exclusivamente átomos de carbono en el anillo.

Un heteroalquilo representa un radical alifático no ramificado o ramificado, que puede contener de uno hasta cuatro, de manera preferida uno o dos, heteroátomos seleccionados entre el conjunto que se compone de N, O, S y N sustituido.

- 30 Un heteroarilo representa un radical arilo, en el que de uno hasta cuatro, de manera preferida uno o dos, átomos de carbono pueden estar reemplazados por unos heteroátomos seleccionados entre el conjunto que se compone de N,

O, S y N sustituido, pudiendo el radical heteroarilo ser también parte constituyente de una estructura anular condensada de mayor tamaño.

Un heterocicloalquilo representa unos hidrocarburos cíclicos, que puede contener de uno hasta cuatro, de manera preferida uno o dos, heteroátomos seleccionados entre el conjunto que se compone de N, O, S y N sustituido.

- 5 Por un radical heteroarilo, que puede ser parte constituyente de una estructura anular condensada se entienden de manera preferida unos sistemas en los que se forman anillos de cinco o seis miembros condensados, p.ej. benzofurano, isobenzofurano, indol, isoindol, benzotiofeno, benzo(c)tiofeno, bencimidazol, purina, indazol, benzoxazol, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, quinazolina, quinolina, acridina.

- 10 Los N sustituidos que se han mencionado pueden estar sustituidos una vez, los grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo y heteroarilo pueden estar sustituidos una vez o múltiples veces, de manera especialmente preferida una vez, dos o tres veces.

- 15 De manera preferida los sustituyentes se seleccionan entre: - H, -alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -heteroalquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -heteroarilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -cicloalquilo de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>), -heterocicloalquilo de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>), -CF<sub>3</sub>, -halógeno (fluoro, cloro, bromo, yodo), -OH, -alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -ariloxi de (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>), heteroariloxi de (C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub>), -O-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -O-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -sulfonilo, -N[alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>)]<sub>2</sub>, N[arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>)]<sub>2</sub>, - N[alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>)] [arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>)], -COO-[alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -COO-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -COO-N[alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)]<sub>2</sub>.

- 20 Son especialmente preferidos los sustituyentes que se seleccionan entre - H, -alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -heteroalquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -heteroarilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -cicloalquilo de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>), -heterocicloalquilo de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>), -OH, -O-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -O-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -COO-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -COO-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -COO-N[alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)]<sub>2</sub>.

Son muy especialmente preferidos los sustituyentes seleccionados entre - H, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -heteroalquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), OH, -O-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -O-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -N-[alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>)]<sub>2</sub>, -COO-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -COO-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -COO-N[alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)]<sub>2</sub>.

En una forma de realización V y W están seleccionados independientemente unos de otros entre:

- 25 -H, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -heteroalquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-O-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-COO-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -heteroarilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -cicloalquilo de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>), -heterocicloalquilo de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>), -heterocicloalquil de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -CO-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -CO-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -CO-heteroalquilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-CO-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-CO-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)

- 30 En una forma de realización V y W se seleccionan en cada caso independientemente uno de otro entre: -H, -alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-O-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -alquil de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-COO-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>).

En una forma de realización Z se selecciona entre:

- 35 -alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>), -arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -aril de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), -heteroarilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -CO-heteroarilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), -CO-arilo de (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)

En una forma de realización R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> representan -H.

En una forma de realización R<sup>2</sup> representa -alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)

En el presente caso se prefiere terc.-butilo.

En una forma de realización X e Y representan O.

- 40 En una forma de realización X e Y representan N.

En una forma de realización X e Y representan O, estando éste unido con un radical fenilo, que a su vez puede estar sustituido, y también puede ser parte componente de un sistema aromático condensado de mayor tamaño.

El ligando se distingue por un peso molecular muy alto. A causa de su tamaño al final de la reacción, él puede ser separado muy bien a partir de la mezcla de reacción mediante una filtración con membrana.

- 45 Además, los ligandos se distinguen por una relación de ligando a metal manifiestamente más pequeña en un compuesto complejo. Esto quiere decir que se trata de un ligando que, con poco fósforo, ya puede estabilizar al metal.

Junto al ligando se divulga también un compuesto complejo, que comprende el ligando.

Un compuesto complejo que comprende:

- un ligando precedentemente descrito,
- un átomo metálico seleccionado entre: Rh, Ru, Co, Ir.

En el presente caso se prefiere el Rh.

5 Véanse acerca de ello la referencia de R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation" [Hidroformilación aplicada], Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803; página 5688 Esquema 12 "General Method for the Preparation of a P-Modified Rh precatalyst" [Método general para la preparación de un precatalizador de Rh modificado con P] y las citas bibliográficas allí mencionadas, así como la de P. W. N. M. van Leeuwen, en "Rhodium Catalyzed Hydroformylation" [Hidroformilación catalizada por rodio], P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Coordinador de edición), Kluwer, Dordrecht, 2000 entre otras, las páginas 48 y siguientes, páginas 233 y siguientes y las citas bibliográficas allí mencionadas, así como la de K.D. Wiese y D. Obst en Top. Organomet. Chem. 2006, 10 18, 1-13; Springer Verlag Berlin Heidelberg 2006 páginas 6 y siguientes, así como las citas bibliográficas allí mencionadas.

Por lo demás, se divulga la utilización de un ligando descrito precedentemente para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

15 Se divulga también el procedimiento para la hidroformilación de olefinas, en el cual pasa a emplearse el ligando.

Un procedimiento que comprende las siguientes etapas de procedimiento:

- a) disponer previamente una olefina,
- b) añadir un compuesto complejo como precedentemente se ha descrito, o un ligando como precedentemente se ha descrito y un compuesto que tiene un átomo metálico seleccionado entre: Rh, Ru, Co, Ir
- 20 c) aportar H<sub>2</sub> y CO,
- d) calentar la mezcla de reacción, siendo convertida la olefina en un aldehído.

En este caso las etapas de procedimiento a) hasta d) se pueden llevar a cabo en un orden de sucesión arbitrario.

La reacción se lleva a cabo en condiciones usuales.

Se prefieren una temperatura de 80 °C hasta 160 °C y una presión de 1 hasta 300 bares.

25 Se prefieren especialmente una temperatura de 100 °C hasta 160 °C y una presión de 15 hasta 250 bares.

En una variante del procedimiento, éste comprende la etapa de procedimiento adicional de:

b') añadir un ligando libre como precedentemente se ha descrito

En una variante del procedimiento, éste comprende la etapa de procedimiento adicional de:

e) separar el compuesto complejo desde la mezcla de reacción.

30 En una variante del procedimiento, éste comprende la etapa de procedimiento adicional:

e') separar el ligando libre desde la mezcla de reacción.

En una variante del procedimiento, la separación se efectúa mediante filtración con membrana.

35 En una variante del procedimiento, la retención R de la membrana para el ligando está situada en el intervalo de 90 % a 100 %, lo que, según la fórmula  $R = 1 - C_{Pei}/C_{Re}$ , corresponde a un valor de 0,9 o respectivamente 1. De manera preferida la retención R de la membrana para el ligando está situada en el intervalo de 95 % a 100 %, lo cual de acuerdo con la fórmula  $R = 1 - C_{Pei}/C_{Re}$  corresponde a un valor de 0,95 o respectivamente 1.

En una variante del procedimiento la olefina se selecciona entre: alquenos, cicloalquenos, ésteres de ácidos carboxílicos, olefinas aromáticas, que tienen en cada caso un número de carbonos de 2 hasta 20.

40 En lo sucesivo se explicarán con mayor detalle formas de realización de la divulgación con ayuda del ejemplo de realización.

#### Prescripciones generales de trabajo

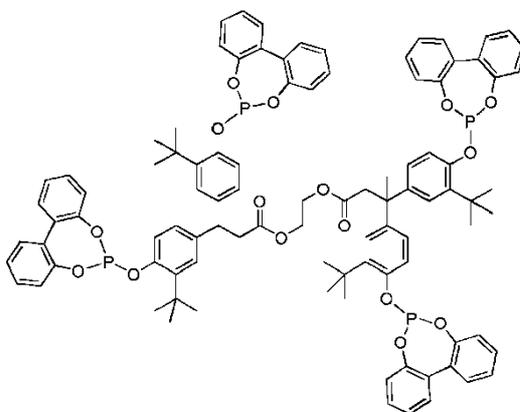
45 Todas las preparaciones subsiguientes se llevaron a cabo con la técnica de Schlenk patrón bajo un gas protector. Los disolventes fueron secados antes del uso sobre agentes de desecación apropiados (Purification of Laboratory Chemicals [Purificación de agentes químicos apropiados], W. L. F. Armarego (Autor), Christina Chai (Autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª edición, Oxford 2009). El tricloruro de fósforo (de Aldrich) fue destilado bajo

argón antes del empleo. Todos los trabajos preparatorios se efectuaron dentro de recipientes calentados. La caracterización de los productos se efectuó mediante una espectroscopia de RMN (resonancia magnética nuclear). Los desplazamientos se indican en ppm (partes por millón). La referenciación de las señales de  $^{31}\text{P}$ -RMN 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, y 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 y Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84).

Se efectuaron: el registro del espectro de resonancia magnética nuclear en el instrumento Bruker Avance 300 o respectivamente Bruker Avance 400, el análisis por cromatografía de gases en el instrumento Agilent GC 7890A, el análisis elemental en los instrumentos Leco TruSpec CHNS y Varian ICP-OES 715, y la espectrometría de masas ESI-TOF en los instrumentos Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP Agilent 6890 N/5973.

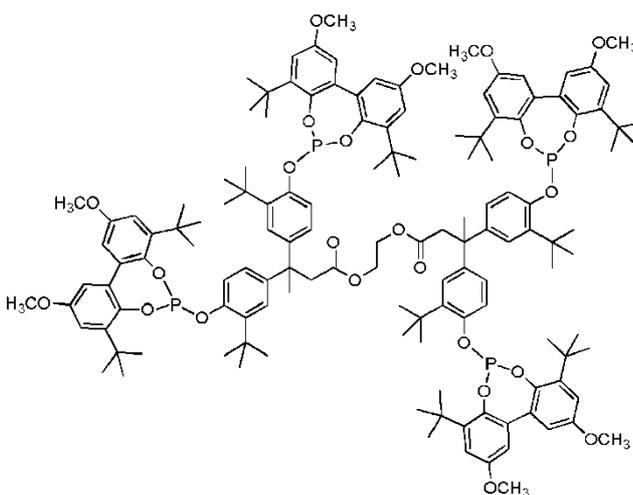
Hostanox 03 (éster de [ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc.-butilfenil)butanoico]-glicol o respectivamente bis[3,3-bis(3-terc.-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno)

#### Ligando I:



Una solución agitada de 6-clorodibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina (0,548 g; 2,188 mmol) en THF (4 ml) se reúne a 0°C gota a gota con una mezcla de Hostanox 03 (bis[3,3-bis(3-terc.-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno) (0,395 g; 0,497 mmol), trietilamina (0,62 ml) y THF (6 ml). Se deja agitar durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra, se concentra por evaporación en vacío el material filtrado y se seca el residuo obtenido durante 2 h a 50 °C / 0,1 mbar (en una mezcla de hexano y diclorometano, 1:4,  $R_f = 0,4$ ) proporciona 0,449 g (0,272 mmol; 54 %) del tetrafosfito. Análisis (calculado para  $\text{C}_{98}\text{H}_{94}\text{O}_{16}\text{P}_4 = 1651,68$  g/mol): C 71,41 (71,26); H 5,73 (5,74); P 7,53 (7,50) %.  $^{31}\text{P}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 145,4 (s) ppm.  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 1,37 (36 H); 1,92 (6 H); 3,17 (4 H); 3,93 (4 H); 7,07...7,59 (44 H) ppm. ESI-TOF HRMS:  $m/e$  1652,55888 ( $\text{M}+\text{H}$ ) $^+$ .

#### Ligando II:

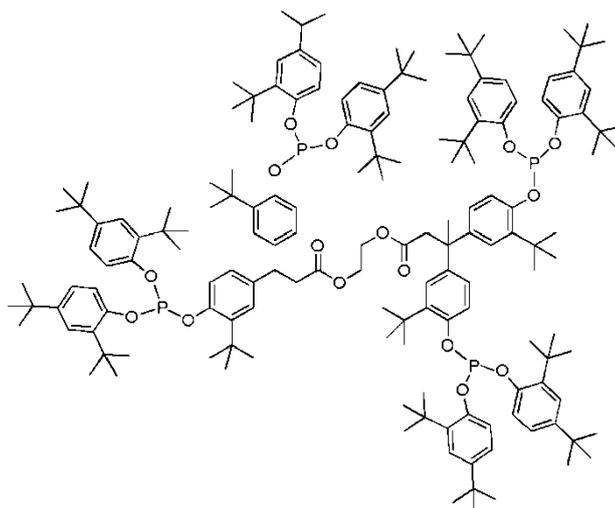


Una solución agitada de 4,8-di-terc-butil-6-cloro-2,10-dimetoxidibenzo[*d,f*][1,3,2]-dioxafosfepina (2,387 g; 5,644 mmol) en THF (12 ml) se reúne a 0 °C gota a gota con una mezcla de Hostanox 03 (bis[3,3-bis(3-terc.-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno) (1,019 g; 1,282 mmol), trietilamina (1,6 ml) y THF (12 ml). Se deja agitar durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra, se concentra por evaporación en vacío el material filtrado y se seca el

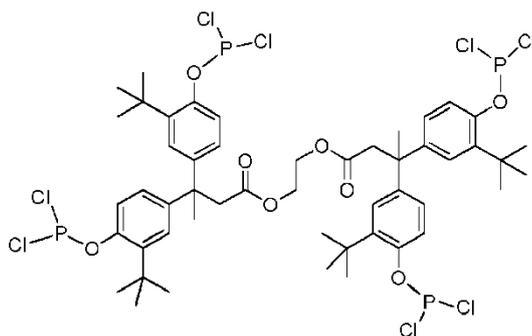
residuo obtenido durante 2 h a 50 °C / 0,1 mbar. La purificación por cromatografía en columna (en una mezcla de hexano y diclorometano, 1:8,  $R_f = 0,28$ ) proporciona 1,437 g (0,614 mmol; 48 %) del tetrafosfito. Análisis (calculado para  $C_{138}H_{174}O_{24}P_4 = 2340,74$  g/mol): C 70,82 (70,81); H 7,57 (7,49); P 5,19 (5,29) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 139,9 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,27 (36 H); 1,43 (72 H); 1,93 (6 H); 3,16 (4 H); 3,88 (24 H), 3,93 (4 H), 6,83...7,17 (28 H) ppm. ESI-TOF HRMS: m/e 2341,14642 (M+H)<sup>+</sup>.

**Ligando III:**

(de acuerdo con el invento)

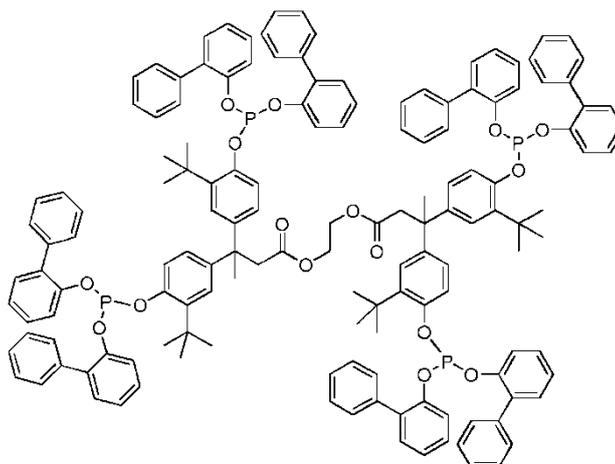


Una solución agitada de bis(2,4-di-terc.butilfenil)fosforocloridito (3,381 g; 7,086 mmol) en THF (15 ml) se reúne a 0 °C gota a gota con una mezcla de Hostonox 03 (bis[3,3-bis(3-terc.-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno) (1,280 g; 1,61 mmol), trietilamina (2 ml) y THF (15 ml). Se deja agitar durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra, se concentra por evaporación en vacío el material filtrado y se seca el residuo obtenido durante 2 h a 50 °C / 0,1 mbar. La purificación por cromatografía en columna (en una mezcla de hexano y diclorometano, 1:1,  $R_f = 0,57$ ) proporciona 3,6 g (1,41 mmol; 87 %) del tetrafosfito. Análisis (calculado para  $C_{162}H_{230}O_{16}P_4 = 2557,44$  g/mol): C 76,26 (76,08); H 9,05 (9,06); P 4,93 (4,84) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 130,7 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,37 (72 H); 1,39 (36 H); 1,47 (72 H); 1,91 (6 H); 3,16 (4 H); 3,92 (4 H), 7,00...7,47 (36 H) ppm. ESI-TOF HRMS: m/e 518,37751; 647,46192; 1135,27566.

**Compuesto intermedio IV:**

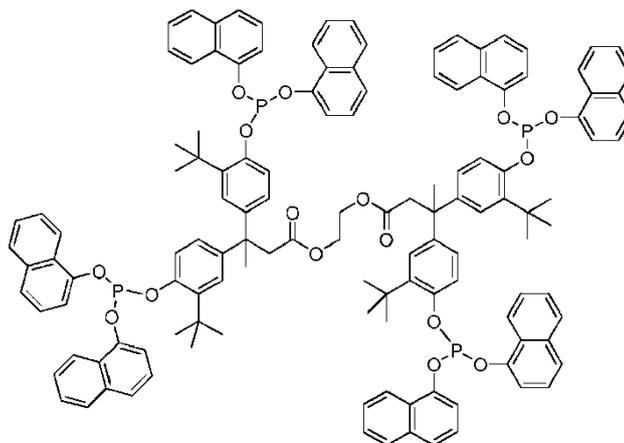
Una solución de tricloruro de fósforo (0,66 g; 4,81 mmol) en THF (3 ml) se reúne a 0 °C mediando agitación gota a gota con una mezcla de Hostonox 03 (bis[3,3-bis(3-terc.-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno) (0,796 g; 1,001 mmol), trietilamina (1,12 ml) y THF (30 ml). Se deja agitar durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra, se concentra por evaporación en vacío el material filtrado y se seca el residuo obtenido durante 2 h a 50 °C / 0,1 mbar. El producto se disuelve en tolueno (15 ml), la solución se filtra a través de una fritada de G4 y de nuevo se concentra por evaporación hasta sequedad. Rendimiento: 0,935 g (0,78 mmol; 78 %). El producto así obtenido se siguió utilizando directamente.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 185,8 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,35 (36 H); 1,89 (6 H); 3,13 (4 H); 3,89 (4 H), 7,08...7,43 (12 H) ppm.

**Ligando V:**



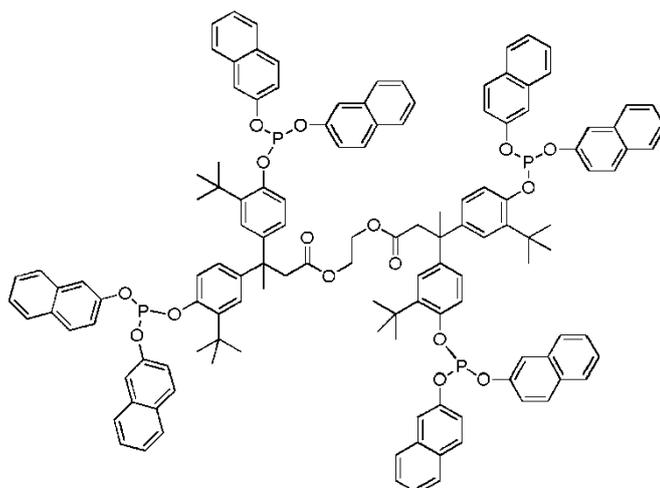
Una solución del Compuesto intermedio IV (0,441 g; 0,367 mmol) en tolueno (5 ml) se reúne a 0 °C gota a gota mediando agitación con una solución de 2-fenilfenol (0,5 g; 2,938 mmol) en una mezcla de tolueno (7 ml) y trietilamina (3,7 ml). Se deja agitar durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra, se concentra por evaporación en vacío el material filtrado y se seca el residuo obtenido durante 2 h a 50 °C / 0,1 mbar. La purificación por cromatografía en columna (en diclorometano,  $R_f = 0,82$ ) proporciona 0,541 g (0,239 mmol; 65 %) del tetrafosfito. Análisis (calculado para  $C_{146}H_{134}O_{16}P_4 = 2268,54$  g/mol): C 77,34 (77,30); H 5,98 (5,96); P 5,85 (5,46) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 129,9 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,16 (36 H); 1,85 (6 H); 3,06 (4 H); 3,89 (4 H), 6,76...7,44 (84 H) ppm. ESI-TOF HRMS: m/e 2290,8538 ( $M+Na$ )<sup>+</sup>.

10 **Ligando VI:**



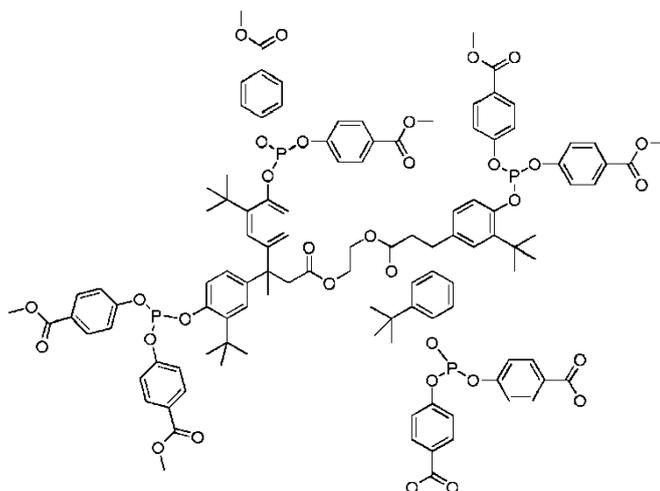
Una solución del Compuesto intermedio IV (0,612 g; 0,511 mmol) en tolueno (5 ml) se reúne a 0 °C gota a gota mediando agitación con una solución de 1-naftol (0,589 g; 4,084 mmol) en una mezcla de tolueno (12 ml) y trietilamina (5,2 ml). Se deja agitar durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra, se concentra por evaporación en vacío el material filtrado y se seca el residuo obtenido durante 2 h a 50 °C / 0,1 mbar. La purificación por cromatografía en columna (en diclorometano,  $R_f = 0,77$ ) proporciona 0,629 g (0,305 mmol; 60 %) del tetrafosfito. Análisis (calculado para  $C_{130}H_{118}O_{16}P_4 = 2060,24$  g/mol): C 75,67 (75,79); H 5,99 (5,77); P 6,01 (6,01) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 131,3 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,33 (36 H); 1,89 (6 H); 3,11 (4 H); 3,87 (4 H), 6,98...8,19 (84 H) ppm. ESI-TOF HRMS: m/e 2082,72565 ( $M+Na$ )<sup>+</sup>.

20 **Ligando VII:**



5 Una solución del Compuesto intermedio IV (0,612 g; 0,511 mmol) en tolueno (5 ml) se reúne a 0 °C gota a gota mediando agitación con una solución de 1-naftol (0,589 g; 4,084 mmol) en una mezcla de tolueno (12 ml) y trietilamina (5,2 ml). Se deja agitar durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra, se concentra por evaporación en vacío el material filtrado y se seca el residuo obtenido durante 2 h a 50 °C / 0,1 mbar. La purificación por cromatografía en columna (en diclorometano,  $R_f = 0,82$ ) proporciona 0,57 g (0,277 mmol; 54 %) del tetrafosfito. Análisis (calculado para  $C_{130}H_{118}O_{16}P_4 = 2060,24$  g/mol): C 75,47 (75,79); H 5,50 (5,77); P 6,23 (6,01) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 129,5 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,34 (36 H); 1,90 (6 H); 3,13 (4 H); 3,89 (4 H), 7,05...7,87 (84 H) ppm. ESI-TOF HRMS:  $m/e$  2082,72637 ( $M+Na$ ) $^+$ .

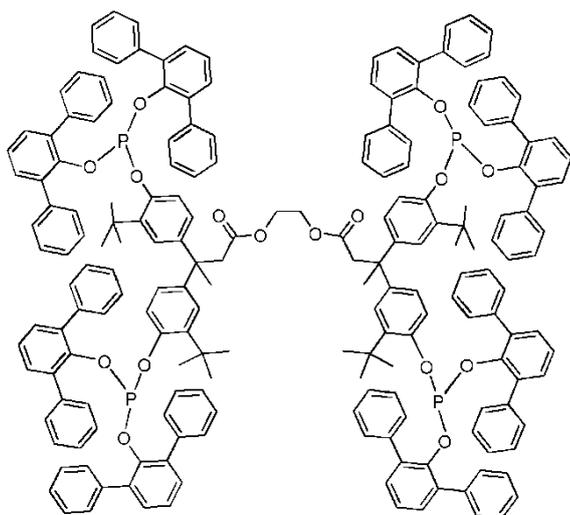
10 **Ligando VIII:**



15 Una solución del Compuesto intermedio IV (0,734 g; 0,613 mmol) en tolueno (6 ml) se reúne a 0 °C gota a gota mediando agitación con una solución del éster metílico de ácido 4-hidroxibenzoico (0,746 g; 4,901 mmol) en una mezcla de tolueno (14 ml) y trietilamina (6,2 ml). Se deja agitar durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra, se concentra por evaporación en vacío el material filtrado. El residuo obtenido se seca en primer lugar durante 2 h a 50°C / 0,1 mbar y luego se recoge en acetonitrilo seco hirviendo (10 ml). El almacenamiento de la solución a -23 °C proporciona 0,847 g (0,399 mmol; 65 %) del tetrafosfito. Análisis (calculado para  $C_{114}H_{118}O_{32}P_4 = 2124,05$  g/mol): C 64,50 (64,46); H 5,50 (5,60); P 5,85 (5,83) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 128,4 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,29 (36 H); 1,88 (6 H); 3,13 (4 H); 3,89 (4 H), 3,91 (24 H); 6,87...8,06 (44 H) ppm. ESI-TOF HRMS:  $m/e$  2146,64606 ( $M+Na$ ) $^+$ .

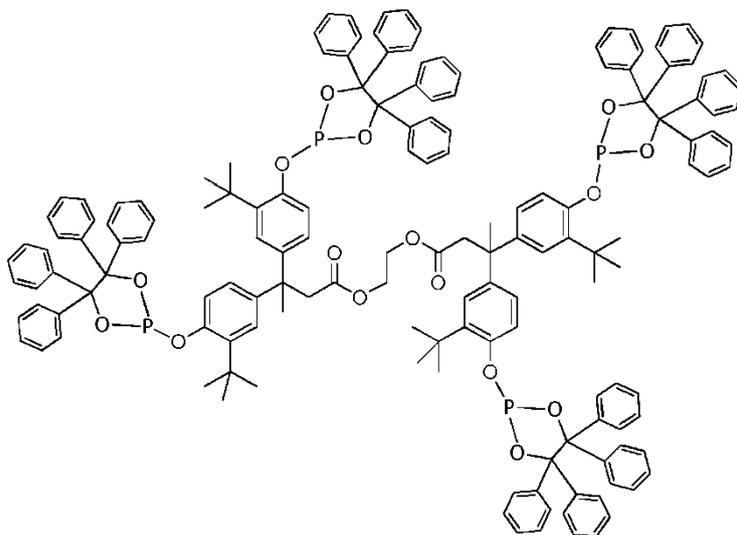
20

**Ligando IX:**



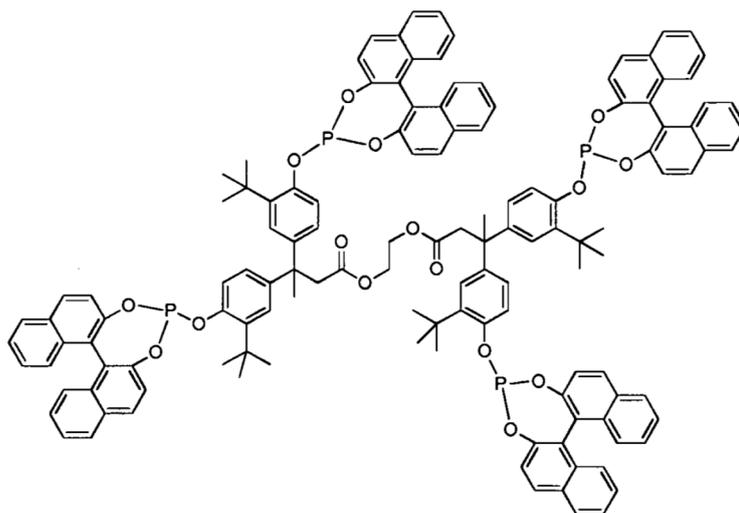
Una solución del Compuesto intermedio IV (0,573 g; 0,478 mmol) en tolueno (4 ml) se reúne a 0 °C gota a gota  
mediando agitación con una solución de 2,6-difenilfenol (0,942 g; 3,826 mmol) en una mezcla de tolueno (12 ml) y  
5 trietilamina (5,9 ml). Se agita en primer lugar durante una noche a la temperatura ambiente, a continuación durante 4  
h a 70 °C y todavía durante 2 h a una temperatura del baño de 100 °C. Se filtra y el material filtrado se concentra  
por evaporación por evaporación en vacío. El residuo obtenido se seca durante 2 h a 50°C / 0,1 mbar. La  
purificación por cromatografía en columna (en una mezcla de hexano y diclorometano (1:1),  $R_f = 0,16$ ) proporciona  
0,392 g (0,136 mmol; 28 %) del tetrafosfito. Análisis (calculado para  $C_{194}H_{166}O_{16}P_4 = 2877,32$  g/mol): C 80,81  
(80,98); H 5,92 (5,81); P 4,19 (4,31) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 142,4 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,05 (36 H); 1,82 (6 H);  
10 3,04 (4 H); 4,04 (4 H); 5,79...7,64 (116 H) ppm. ESI-TOF HRMS: m/e 2900,11232 (M+Na) $^+$ .

**Ligando X:**



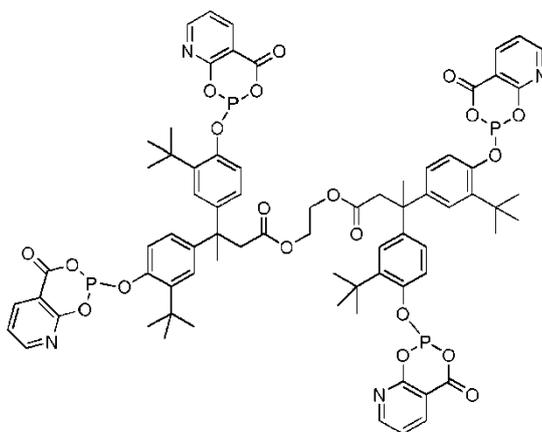
Una solución agitada de 2-cloro-4,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-dioxafosfolano (1,074 g; 2,493 mmol) en THF (6 ml) se reúne  
15 a 0 °C gota a gota con una solución de Hostanox 03 (0,451 g; 0,567 mmol) en trietilamina (0,71 ml) y THF (7 ml). Se  
agita en primer lugar durante una noche a la temperatura ambiente y a continuación 10 h a 70 °C. Se filtra y el  
material filtrado se concentra por evaporación por evaporación en vacío. El residuo obtenido se seca durante 2 h a  
50°C / 0,1 mbar y a continuación se cristaliza en acetonitrilo. Rendimiento: 0,66 g (0,278 mmol; 49 %) de un  
producto al 92 % (Balance P-RMN).  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 138,5 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,20 (36 H); 1,90 (6 H);  
20 3,15 (4 H); 3,91 (4 H); 6,92...7,63 (92 H) ppm. ESI-TOF HRMS: m/e 2393,91863 (M+Na) $^+$ .

**Ligando XI:**



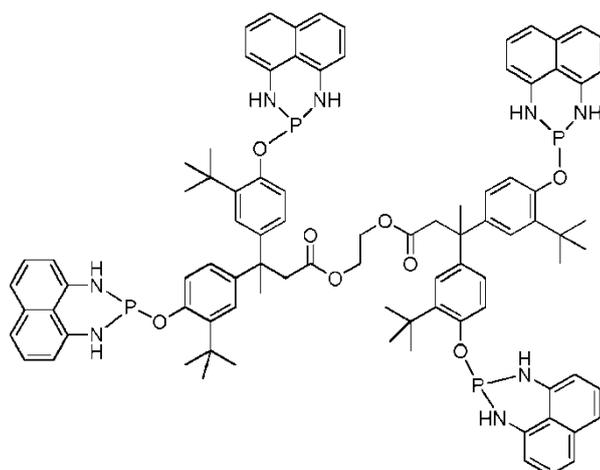
5 Una solución agitada de *R*-4-clorodinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafosfepina (1,143 g; 3,259 mmol) en THF (8 ml) se reúne a 0 °C gota a gota con una solución de Hostanox 03 (0,589 g; 0,741 mmol) en trietilamina (0,93 ml) y THF (9 ml). Se agita durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra y el material filtrado se concentra por evaporación en vacío. El residuo obtenido se seca durante 2 h a 50°C / 0,1 mbar. La purificación por cromatografía en columna (en diclorometano,  $R_f = 0,71$ ) proporciona 1,128 g (0,550 mmol; 74 %) del tetrafosfito. Análisis (calculado para  $C_{130}H_{110}O_{16}P_4 = 2052,15$  g/mol): C 75,90 (76,09); H 5,56 (5,40); P 6,14 (6,04) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 145,6 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,34 (36 H); 1,91 (6 H); 3,16 (4 H); 3,93 (4 H); 7,07...8,08 (60 H) ppm.

**Ligando XII:**



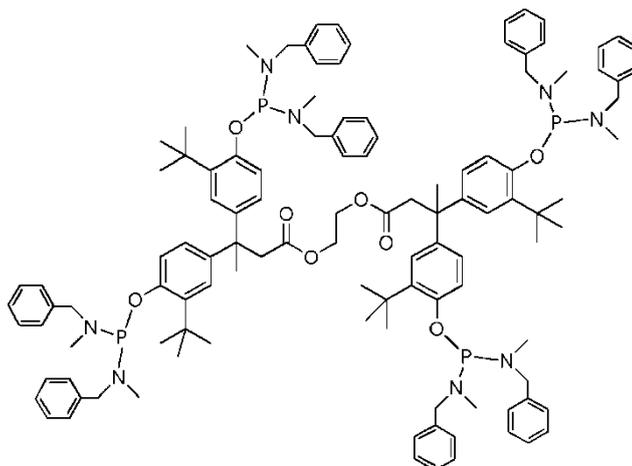
10 Una solución del Compuesto intermedio IV (1,121 g; 0,936 mmol) en tolueno (7 ml) se reúne a 0 °C gota a gota mediando agitación con una solución de ácido 2-hidroxinicotínico (0,506 g; 3,742 mmol) en una mezcla de tolueno (13 ml) y trietilamina (5,6 ml). Se agita durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra y el material filtrado se concentra por evaporación en vacío. El residuo obtenido se seca durante 2 h a 50°C / 0,1 mbar y se utiliza tal como se ha obtenido. Rendimiento: 0,67 g (0,458 mmol; 49 %). Análisis (calculado para  $C_{74}H_{74}N_4O_{20}P_4 = 1463,30$  g/mol): C 60,92 (60,74); H 5,02 (5,10); P 8,57 (8,47) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 115,1 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,18 (36 H); 1,84 (6 H); 3,08 (4 H); 3,85 (4 H); 7,00...8,63 (24 H) ppm.

**Ligando XIII:**



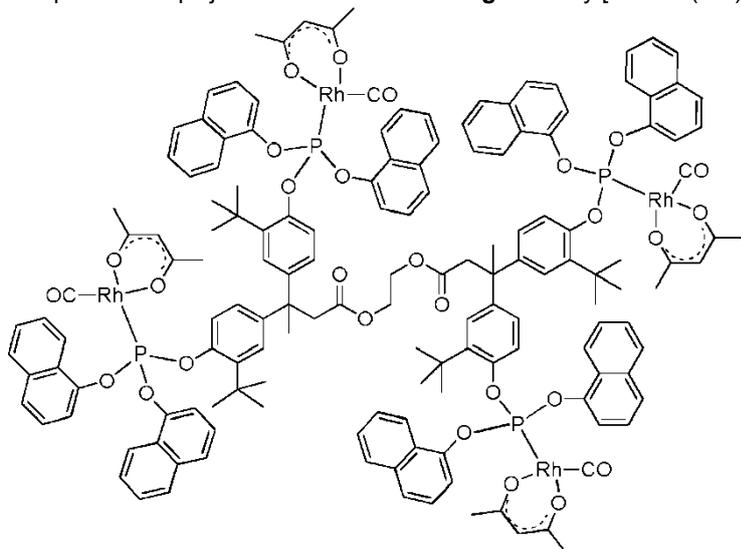
5 Una solución del Compuesto intermedio IV (1,356 g; 1,144 mmol) en tolueno (9 ml) se reúne a 0 °C gota a gota mediando agitación con una mezcla von 1,8-diaminonaftaleno (0,724 g; 4,577 mmol), tolueno (18 ml) y trietilamina (7,1 ml). Se agita durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra y el material filtrado se concentra por evaporación en vacío. El residuo obtenido se seca durante 2 h a 50°C / 0,1 mbar y se utiliza tal como se ha obtenido. Rendimiento: 0,500 g (0,325 mmol; 28 %). Análisis (calculado para  $C_{90}H_{94}N_8O_8P_4 = 1539,68$  g/mol): C 70,46 (70,21); H 6,15 (6,15); P 7,95 (8,05) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 82,2 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,04 (36 H); 1,82 (6 H); 3,08 (4 H); 3,65 (4 H); 5,72 (m, 8 H); 6,51...7,25 (36 H) ppm. ESI-TOF HRMS: m/e 1577,57657 (M+Na)<sup>+</sup>.

**Ligando XIV:**



10  
15  
20 Una solución del Compuesto intermedio IV (1,585 g; 1,323 mmol) en tolueno (20 ml) se reúne a 0 °C gota a gota mediando agitación con una solución de N-bencilmetilamina (1,282 g; 10,581 mmol) en una mezcla de tolueno (17 ml) y trietilamina (13,4 ml). Se agita durante una noche a la temperatura ambiente, se filtra y el material filtrado se concentra por evaporación en vacío. El residuo obtenido se seca durante 2 h a 50°C / 0,1 mbar y a continuación se mezcla agitando con éter dietílico (10 ml). La filtración y la concentración por evaporación en vacío del material filtrado proporcionan el producto como un material sólido de color blanco. Rendimiento: 1,62 g (0,863 mmol; 65 %). Análisis (calculado para  $C_{114}H_{142}N_8O_8P_4 = 1876,29$  g/mol): C72,83 (72,97); H7,65 (7,63); N6,08 (5,97); P 6,76 (6,60) %.  $^{31}P$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 128,9 (s) ppm.  $^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 1,47 (36 H); 1,97 (6 H); 2,68 (d,  $^3J_{HP} = 6,9$  Hz; 24 H), 3,21 (4 H); 3,97 (4 H); 4,23 (dd,  $^3J_{HP} = 8,5$  Hz;  $^2J_{HH} = 14,7$  Hz; 8 H); 4,40 (dd,  $^3J_{HP} = 8,5$  Hz;  $^2J_{HH} = 14,7$  Hz; 8 H); 7,05...7,39 (52 H) ppm.

Compuesto complejo con rodio a base del **Ligando VI** y [acacRh(CO)<sub>2</sub>]:



A una solución agitada de [acacRh(CO)<sub>2</sub>] (acac = acetilacetato) (0,174 g; 0,672 mmol) en tolueno (2 ml) se le añade a la temperatura ambiente gota a gota una solución del Ligando VI (0,315 g; 0,153 mmol) en tolueno (6 ml). Se agita durante una noche y el disolvente se elimina en vacío. El residuo obtenido se agita en hexano hirviendo (10 ml). La filtración y la concentración por evaporación en vacío del material filtrado proporcionan un material sólido de color amarillo. Rendimiento: 0,322 g (0,108 mmol; 70 %). Análisis (calculado para C<sub>154</sub>H<sub>146</sub>O<sub>28</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>4</sub> = 2980,36 g/mol): C 62,10 (62,06); H 4,81 (4,94); P 4,12 (4,16); Rh 13,96 (13,81) %. <sup>31</sup>P-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 121,1 (d, J<sub>PRh</sub> = 291 Hz) ppm.

#### 10 Realización de los ensayos de catálisis

La hidroformilación se llevó a cabo en un autoclave de 200 ml equipado con un sistema de mantenimiento constante de la presión, medición del flujo gaseoso, agitador para gasificación y pipeta a presión de la entidad Premex Reactor AG, Lengau, Suiza. Para la minimización de una influencia de la humedad y del oxígeno, el tolueno usado como disolvente se trató con sodio-cetilo y se destiló bajo argón. Los substratos, empleados como substrato, 1-octeno (de Aldrich), *cis/trans*-2-penteno (de Aldrich) y n-octenos (de Evonik Industries, mezclas de isómeros de octeno a base de 1-octeno ~3 %; *cis+trans*-2-octeno: ~49 %; *cis+trans*-3-octeno: ~29 %; *cis+trans*-octeno-4: ~16 %; octenos isómeros estructural: ~3 %) se calentaron a reflujo durante varias horas sobre sodio y se destilaron bajo argón.

Para los ensayos se mezclaron en un autoclave bajo una atmósfera de argón unas soluciones del compuesto precursor del catalizador y del ligando. Como compuesto precursor del catalizador pasó a emplearse [(acac)Rh(COD)] (Umicore, acac = anión de acetilacetato; COD = 1,5-ciclooctadieno) Para los ensayos con una concentración de 100 ppm de rodio se añadieron al autoclave 10 ml de una solución 4,31 milimolar, para ensayos con una concentración variada de rodio se añadió el mismo volumen correspondiendo a soluciones concentradas al autoclave. A continuación la correspondiente masa del ligando de Hostonox, por regla general 1 equivalente por rodio, disuelto en 10 ml de tolueno y se añadió a la mezcla. Por medio de la adición de más cantidad de tolueno el volumen inicial de la solución de catalizador se ajustó a 41,0 ml. En una pipeta resistente a la compresión se introdujo y relleno como olefina: n-octenos (10,70 g; 95,35 mmol), 1-octeno (10,54 g; 93,92 mmol) o 2-penteno (9,75 g; 139,00 mmol). El autoclave fue calentado a una presión gaseosa total (gas de síntesis: Linde; H<sub>2</sub> (99,999 %): CO<sub>2</sub> (99,997 %) = 1:1) de a) 42 bares para una presión final de 50 bares, b) 12 bares para la presión final de 20 bares mediante agitación (1.500 rpm). Después de haberse alcanzado la temperatura de reacción de 120 °C la presión del gas de síntesis se aumentó a a) 48,5 bares a una presión de 50 bares, b) 19,5 bares para una presión final de 20 bares y la (mezcla de) olefinas se comprimió con una sobrepresión de aproximadamente 3 bares en el autoclave que se había ajustado en la pipeta de presión. La reacción se realizó a una presión constante en cada caso de 50 bares o respectivamente 20 bares (regulador de contrapresión de la entidad Bronkhorst, Holanda) durante 4 h. El autoclave, después de haber transcurrido el período de tiempo de reacción se enfrió a la temperatura ambiente, se descomprimió mediante agitación y se barrió con argón. En cada caso 1 ml de las mezclas de reacción se sacó inmediatamente después de haber desconectado el agitador, se diluyó con 5 ml de pentano y se analizó por cromatografía de gases: HP 5890 Series II plus, PONA, 50 m x 0,2 mm x 0,5 µm.

## ES 2 648 897 T3

### Resultados de los ensayos de catálisis

#### 2-Penteno

Ligando	L/Rh	Rend. (%)	Sel. para n (%)
I	0,5	99	52,3
II	1	98	42,8
III	1	99	39,0
III	0,5	99	39,8
V	1	99	40,7
VI	1	99	47,1
VII	1	99	46,0
VII	0,2	97	50,1

**Condiciones de reacción:** T = 120 °C, p = 20 bar de CO/H<sub>2</sub>, t = 4 h, [Rh] = 100 ppm-m, Disolvente tolueno

#### n-Octeno

Ligando	P (bares)	[Rh] ppm-m	L/Rh	Rend. (%)	Sel. para n (%)
I	50	100	0,2	94	29,4
I	50	100	0,5	93	27,7
II	20	100	1	83	33,1
II	50	100	1	93	26,7
III	50	100	0,2	98	26,3
III	50	100	0,5	96	24,3
III	20	100	1	94	29,8
III	50	100	1	96	21,7
III	50	80	1	98	22,7
III	50	60	1	97	23,1
III	50	40	1	96	24,3
III	50	10	1	95	27,4
III	50	100	2	99	19,9
III	50	100	5	98	16,5

Ligando	P (bares)	[Rh] ppm-m	L/Rh	Rend. (%)	Sel. para n (%)
<b>V</b>	50	100	1	98	19,3
<b>VI</b>	50	100	1	98	19,8
<b>VII</b>	50	100	1	95	16,9
<b>VII</b>	20	100	0,2	97	16,9

Condiciones de reacción: T = 120 °C, t = 4 h, Disolvente tolueno

**1-Octeno** con el **Ligando III**, 100°C, 50 bares, 40 ppm de rodio, Ligando: Rh = 1 : 1, tolueno como disolvente, Tiempo de reacción 4 h.

Empleo de 1-Octeno: 93,92 mmol; Rendimiento de aldehído: 98,4%. Selectividad para n: 47,2%

- 5 Es especialmente interesante el hecho de que el catalizador es estabilizado de manera inesperada con la nueva clase de ligandos. Solamente 0,2 equivalentes del ligando, es decir solamente 0,8 átomos de P por cada átomo de rodio son suficientes para formar un catalizador muy activo, que en las condiciones de reacción no tiende a la descomposición térmica. En particular no separan Rh(0)-carbonilos, lo cual es un procedimiento conocido para la inactivación de procesos de hidroformilación. La posible baja dosificación del ligando abre el camino para el aumento de la selectividad hasta por encima de 50 % en el caso del empleo olefinas internas de cadena corta, tales como p.ej. el 2-penteno. Una dosificación más alta del ligando es, además de ello, asimismo perjudicial. Con 5 equivalentes, es decir con 20 átomos de P por cada átomo de rodio es posible asimismo una catálisis efectiva. Los ligandos que aquí se describen permiten el empleo de muy pequeñas concentraciones de rodio. Incluso en el caso de 10 ppm de Rh, es posible una conversión casi completa y quimioselectiva de los n-octenos.

#### Descripción del ensayo en autoclaves

- 15 Los ensayos se llevaron a cabo en unos autoclaves con una capacidad de 100 ml de la entidad Parr Instruments. Los autoclaves están equipados con un sistema de calefacción eléctrica. El mantenimiento constante de la presión se efectúa por medio de unos aparatos medidores del caudal másico y reguladores de la presión. Durante el período de tiempo de ensayo se puede inyectar a través de una bomba inyectora una cantidad exactamente definida de eductos en las condiciones de reacción. A través de unas conducciones capilares y unas válvulas para HPLC (cromatografía de fase líquida de alto rendimiento) se pueden extraer muestras durante el período de tiempo de ensayo e investigarlas mediante una analítica tanto por GC (cromatografía de gases), como también por LC-MS (cromatografía de líquidos con espectrómetro de masas).

#### Ejemplo 1

- 25 En un autoclave con una capacidad de 100 ml de la entidad Parr Instruments se hidroformilaron a 120 °C y 20 bares 6,6 g de cis-2-buteno. Como compuesto precursor se dispusieron previamente 0,0124 g de Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> en 42,39 g de tolueno secado. Como ligando se emplearon 0,0585 g del Ligando III en la solución de tanda de catalizador (Ligando:Rh = 0,48 (molar)). Se añadieron 0,0108 g del di-éster 4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinílico) de ácido sebácico como estabilizador y 1,8295 g de mesitileno como patrón de GC. El educto se añadió dosificadamente después de haberse alcanzado la temperatura de reacción prevista. Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de un sistema de regulación del gas de síntesis con un aparato medidor del caudal de paso másico. Después de un período de tiempo de reacción de 12 horas se formaron 23,0 % en moles de pentanal, 29,7 % en moles de 2-metilbutanal y 3,14 % en moles de n-butano. La regioselectividad para n-pentanal es de 43,6 %.

#### Ejemplo 2

- 35 En un autoclave con una capacidad de 100 ml de la entidad Parr Instruments se hidroformilaron a 120 °C y 20 bares 6,5 g de cis-2-buteno. Como compuesto precursor se dispusieron previamente 0,0133 g de Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> en 41,95 g de tolueno secado. Como ligando se emplearon 0,1202 g del Ligando III (Ligando:Rh = 0,91 (molar)) en la solución de tanda de catalizador. Se añadieron 0,0236 g del di-éster 4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinílico) de ácido sebácico como estabilizador y 1,7899 g de mesitileno como patrón de GC. El educto se añadió dosificadamente después de haberse alcanzado la temperatura de reacción prevista.

- 40 Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de un sistema de regulación del gas de síntesis con un aparato medidor del caudal de paso másico. Después de un período de tiempo de reacción de 12 horas se formaron 33,5 % en moles de pentanal, 47,5 % en moles de 2-metilbutanal, 2,89 % en moles de n-pentanol y 1,77 % en moles de n-butano. La regioselectividad para n-pentanal es de 41,4 %.

#### Ejemplo 3

En un autoclave con una capacidad de 100 ml de la entidad Parr Instruments se hidroformilaron a 120 °C y 20 bares 6,2 g de cis-2-buteno. Como compuesto precursor se dispusieron previamente 0,0123 g de Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> en 45,00 g de tolueno secado. Como ligando se emplearon 0,0420 g del Ligando I (Ligando:Rh = 0,53 (molar)) en la solución de tanda de catalizador. Se añadieron 0,0117 g del di-éster 4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinílico) de ácido sebácico como estabilizador y 1,7348 g de mesitileno como patrón de GC. El educto se añadió dosificadamente después de haberse alcanzado la temperatura de reacción prevista

Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de un sistema de regulación del gas de síntesis con un aparato medidor del caudal de paso másico. Después de un período de tiempo de reacción de 12 horas se formaron 44,0 % en moles de pentanal, 38,5 % en moles de 2-metilbutanal, 1,24 % en moles de n-pentanol y 1,31 % en moles de n-butano. La regioselectividad para n-pentanal es de 53,3 %.

#### Ejemplo 4

En un autoclave con una capacidad de 100 ml de la entidad Parr Instruments se hidroformilaron a 120 °C y 20 bares 6,3 g de cis-2-buteno. Como compuesto precursor se dispusieron previamente 0,0123 g de Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> en 44,19 g de tolueno secado. Como ligando se emplearon 0,0784 g del Ligando I (Ligando:Rh = 1,0 (molar)) en la solución de tanda de catalizador. Se añadieron 0,0230 g del di-éster 4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinílico) de ácido sebácico como estabilizador y 1,6984 g de mesitileno como patrón de GC. El educto se añadió dosificadamente después de haberse alcanzado la temperatura de reacción prevista.

Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de un sistema de regulación del gas de síntesis con un aparato medidor del caudal de paso másico. Después de un período de tiempo de reacción de 12 horas se formaron 16,6 % en moles de pentanal, 15,5 % en moles de 2-metilbutanal y 0,44 % en moles de n-butano. La regioselectividad para n-pentanal es de 51,7 %.

#### Ejemplo 5

En un autoclave con una capacidad de 100 ml de la entidad Parr Instruments se hidroformilaron a 120 °C y 50 bares 6,5 g de cis-2-buteno. Como compuesto precursor se dispusieron previamente 0,0119 g de Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> en 42,54 g de tolueno secado. Como ligando se emplearon 0,0550 g del Ligando III (Ligando:Rh = 0,47 (molar)) en la solución de tanda de catalizador. Se añadieron 0,0121 g del di-éster 4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinílico) de ácido sebácico como estabilizador y 0,4836 g de 1,2,4,5-tetraisopropilbenceno (TIPB) como patrón de GC. El educto se añadió dosificadamente después de haberse alcanzado la temperatura de reacción prevista.

Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de un sistema de regulación del gas de síntesis con un aparato medidor del caudal de paso másico. Después de un período de tiempo de reacción de 12 horas se formaron 34,4 % en moles de pentanal, 63,1 % en moles de 2-metilbutanal y 0,57 % en moles de n-butano. La regioselectividad para n-pentanal es de 35,2 %.

#### Ejemplo 6

En un autoclave con una capacidad de 100 ml de la entidad Parr Instruments se hidroformilaron a 120 °C y 50 bares 6,3 g de cis-2-buteno. Como compuesto precursor se dispusieron previamente 0,0124 g de Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> en 44,64 g de tolueno secado. Como ligando se emplearon 0,1185 g del Ligando III (Ligando:Rh = 0,97 (molar)) en la solución de tanda de catalizador. Se añadieron 0,0228 g del di-éster 4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinílico) de ácido sebácico como estabilizador y 0,5083 g de 1,2,4,5-tetraisopropilbenceno (TIPB) como patrón de GC. El educto se añadió dosificadamente después de haberse alcanzado la temperatura de reacción prevista.

Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de un sistema de regulación del gas de síntesis con un aparato medidor del caudal de paso másico. Después de un período de tiempo de reacción de 12 horas se formaron 29,6 % en moles de pentanal, 59,1 % en moles de 2-metilbutanal, 2,71 % en moles de n-pentanol y 0,57 % en moles de n-butano. La regioselectividad para n-pentanal es de 33,4 %.

#### Ejemplo 7

En un autoclave con una capacidad de 100 ml de la entidad Parr Instruments se hidroformilaron a 120 °C y 50 bares 6,3 g de cis-2-buteno. Como compuesto precursor se dispusieron previamente 0,0126 g de Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> en 41,34 g de tolueno secado. Como ligando se emplearon 0,0376 g del Ligando I (Ligando:Rh = 0,47 (molar)) en la solución de tanda de catalizador. Se añadieron 0,0108 g del di-éster 4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinílico) de ácido sebácico como estabilizador y 0,4977 g de 1,2,4,5-tetraisopropilbenceno (TIPB) como patrón de GC. El educto se añadió dosificadamente después de haberse alcanzado la temperatura de reacción prevista.

Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de un sistema de regulación del gas de síntesis con un aparato medidor del caudal de paso másico. Después de un período de tiempo de reacción de 12 horas se formaron 35,5 % en moles de pentanal, 56,1 % en moles de 2-metilbutanal, 2,07 % en moles de n-pentanol y 0,51 % en moles de n-butano.

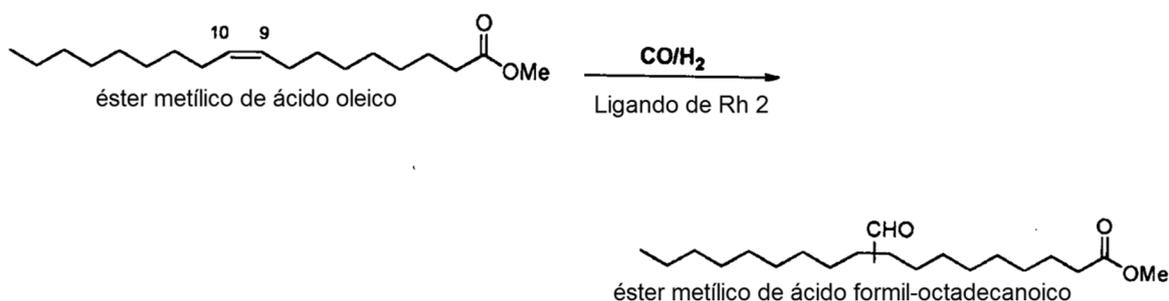
La regioselectividad para n-pentanal es de 38,8 %.

#### Ejemplo 8

5 En un autoclave con una capacidad de 100 ml de la entidad Parr Instruments se hidroformilaron a 120 °C y 50 bares 6,1 g de cis-2-buteno. Como compuesto precursor se dispusieron previamente 0,0120 g de Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> en 43,19 g de tolueno secado. Como ligando se emplearon 0,0775 g del Ligando I (Ligando:Rh = 1,01 (molar)) en la solución de tanda de catalizador. Se añadieron 0,0233 g del di-éster 4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinílico) de ácido sebácico como estabilizador y 0,4961 g de 1,2,4,5-tetraisopropilbenceno (TIPB) como patrón de GC. El educto se añadió dosificadamente después de haberse alcanzado la temperatura de reacción prevista.

10 Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de un sistema de regulación del gas de síntesis con un aparato medidor del caudal de paso másico. Después de un período de tiempo de reacción de 12 horas se formaron 6,59 % en moles de pentanal, 18,2 % en moles de 2-metilbutanal y 0,13 % en moles de n-butano. La regioselectividad para n-pentanal es de 26,6 %.

#### Ejemplo 9

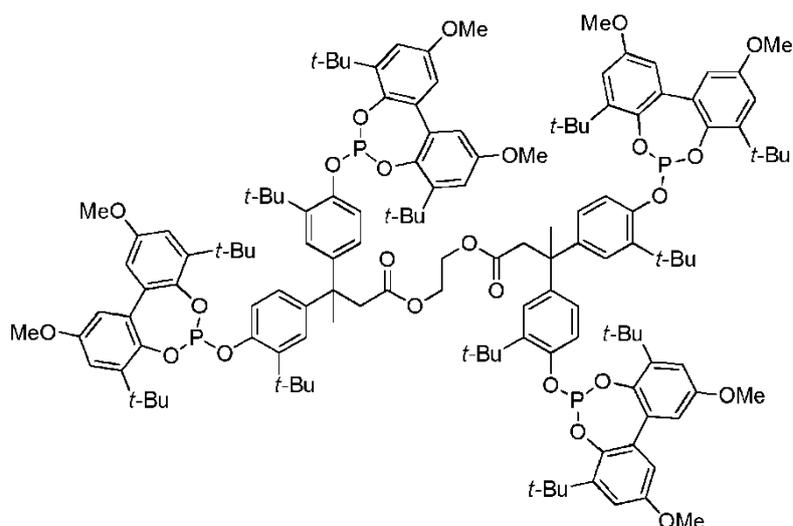


15 El [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] (1,4 mg, 5,43 μmol) se pesó inicialmente bajo argón en un recipiente de Schlenk y se disolvió en 5 ml tolueno. 1 ml esta solución con el éster metílico de ácido oleico (de Sigma Aldrich) (1,0 mmol, 0,296 g), el Ligando II (6,9 μmol para Rh:L = 1:6,25 y 27,5 μmol para Rh:L = 1:25), octadecano (0,100 g) y 9 ml tolueno se cargaron en un autoclave con una capacidad de 25 ml. El autoclave se aseguró tres veces con nitrógeno (10 bares), una vez con un gas de síntesis (CO:H<sub>2</sub> = 1:1, 10 bares) y luego se calentó a 80 °C y la presión se ajustó a 20 bares.

20 Después de un período de tiempo de reacción de 6 h el autoclave se enfrió. A continuación la presión se descargó a la temperatura ambiente y se barrió dos veces con nitrógeno. Desde el autoclave se extrajo una muestra para el análisis por GC/MS. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el aceite de color amarillo se analizó por medio de una RMN.

Rh:L	Rh:Fósforo	Conversión [%]	Rendimiento [%] (Éster metílico de ácido formil-octadecanoico)
1:6,25	1:25	98,0	81,9
1:25	1:100	98,6	85,5

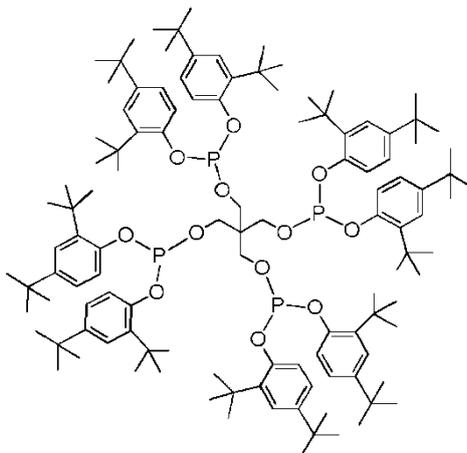
Ligando II:



Con ayuda del ejemplo del éster metílico de ácido oleico se pudo mostrar que con el ligando conforme al invento se hidroformilan también olefinas de cadena larga y que se toleran grupos funcionales y que el producto, el éster metílico de ácido formil-octadecanoico, se puede obtener con muy buenos rendimientos.

#### 5 Ensayo comparativo

Con finalidades comparativas se llevaron a cabo unos experimentos con los siguientes ligandos comparativos que no son conformes al invento.



10 El ligando comparativo se produjo de manera análoga a la prescripción en el documento de patente EP0518241, fórmula 35.

Las condiciones de ensayo corresponden a las que se usaron también en el caso de los ligandos conformes al invento.

2-Penteno:

15            20 bares, 120 °C, 4 h, L/Rh 1:1 ⇒ Rendimiento 17 %  
               20 bares, 120 °C, 4 h, L/Rh 0,5:1 ⇒ Rendimiento 43 %

n-Octeno:

              50 bares, 120 °C, 4 h, L/Rh 1:1 ⇒ Rendimiento 6 %  
 20            20 bares, 120 °C, 4 h, L/Rh 1:1 ⇒ Rendimiento 10 %

En el caso del ligando comparativo empleado se trata asimismo de un tetrafosfito. En este caso, sin embargo, en condiciones de ensayo comparables se consiguen unos rendimientos manifiestamente peores que los que se consiguen con los ligandos conformes al invento. Así, con el ligando comparativo se consiguieron solamente unos rendimientos de como máximo 43 % en el producto diana, es decir el aldehído, al contrario de lo cual en el caso de la utilización de los ligandos conformes al invento se pudieron conseguir en todos los casos unos rendimientos de > 90 %. La misión técnica se cumplió por consiguiente mediando utilización de los ligandos conformes al invento.

#### Ensayos de retención en ligandos

Las técnicas fundamentales en el sector de la filtración con membranas las describen Melin / Rautenbach: Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer, Berlin Heidelberg 2004.

La nanofiltración es un procedimiento de separación con membranas ejecutado bajo presión. El límite de separación (en inglés: molecular weight cut-off, MWCO; compárese. Y.H. See Toh, X.X. Loh, A. Bismarck, A.G. Livingston, in search of a standard method for the characterisation of organic solvent nanofiltration membranes (en la búsqueda de un método patrón para la caracterización de membranas de nanofiltración con disolventes orgánicos), J. Membr. Sci, 291(2007)120-125]) está situado en el intervalo de 150 g/mol hasta 2.000 g/mol. A través de este valor se puede delimitar la nanofiltración de otros procedimientos de separación con membranas tales como la microfiltración y la ultrafiltración. El límite de separación es definido como la masa molar de un sistema indicador preferiblemente inerte (p.ej. patrones de poliestireno o patrones de alcanos en el caso de Toh, Loh, Bismarck y Livingston) en el que una membrana tiene una retención de 90 %. El exacto límite de separación de una membrana de nanofiltración es determinado por la membrana empleada y por el respectivo disolvente así como por las condiciones del proceso tales como la presión y la temperatura. En el caso de la nanofiltración se emplean unas membranas densas o porosas. Las membranas de nanofiltración se distinguen por una pequeña retención para sustancias orgánicas de bajo peso molecular.

La retención R de una membrana es determinada a través de las concentraciones locales de un componente i de la corriente que no permea (material retenido) así como de la corriente que permea a través de la membrana (material permeado). Si el material retenido y el material permeado se mezclan a fondo idealmente a lo largo de la membrana, entonces las concentraciones locales del material retenido y del material permeado corresponden a la respectiva concentración del material retenido o respectivamente del material permeado que resultan en la suma. La retención R de una membrana para un componente i contenido en la corriente de materiales aportada se definen en la siguiente manera:

$$R = 1 - C_{Pei}/C_{Rei}$$

En este caso  $C_{Pei}$  es la concentración del componente i en el material permeado (Pe) y  $C_{Rei}$  es la concentración del componente i en el material retenido (Re). En un caso límite de una retención completa del componente i a través de la membrana son  $C_{Pei} = 0$  y  $R = 1$ . En el caso de una permeación preferida del componente i son  $C_{Pei} > C_{Rei}$ , y  $R < 0$

Para la misión de separación aparecen como apropiadas unas membranas que tienen una capa activa para separación constituida a base de un material seleccionado entre un acetato de celulosa, un triacetato de celulosa, un nitrato de celulosa, una celulosa generada, unas poliimidadas, unas poliamidas, unas poli(éter-éter-cetonas), unas poli(éter-éter-cetonas) sulfonadas, unas poliamidas aromáticas, unas poli(amido amidas), unos poli(bencimidazoles), unas poli(bencimidazonas), un poli(acrilonitrilo), unas poli(aril-éter-sulfonas), unos poliésteres, unos policarbonatos, un poli(tetrafluoroetileno), un poli(fluoruro de vinilideno), un polipropileno, un poli(dimetilsiloxano), siliconas, unos poli(fosfazenos), unos poli(sulfuros de fenilo), unos poli(bencimidazoles), un nylon 6.6, unas polisulfonas, unas polianilinas, unos poliuretanos, un copolímero de acrilonitrilo y metacrilato de glicidilo (PANGMA), unos poli(trimetilsililpropinos), unos poli(metilpentinos), un poli(viniltrimetilsilano), unos óxidos de aluminio alfa-, unos óxidos de titanio unos óxidos de aluminio gamma, un poli(óxido de fenileno), unos óxidos de silicio, unos óxidos de zirconio, unas membranas cerámicas hidrofugadas con silanos, tal como se han descrito en el documento DE10308111, unos polímeros con microporosidad intrínseca (PIM) tales como el PIM-1 y otros, tal como se describen p.ej. en EP0781166 y en "Membranes" [membranas] de I. Cabasso, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley and Sons, Nueva York, 1987 Las sustancias más arriba mencionadas pueden presentarse reticuladas, en particular en la capa activa para separación eventualmente, por adición de sustancias auxiliares o como las denominadas Mixed Matrix Membranes [membranas de matriz mixta] con unos materiales de carga tales como p.ej. Carbon Nano Tubes, Metal Organic Frameworks oder Hollow Spheres [nano tubos de carbono, armazones orgánicos metálicos o esferas huecas] así como partículas de óxidos inorgánicos o fibras inorgánicas tales como p.ej. fibras cerámicas o de vidrio.

De manera preferida se emplean unas membranas, que como la capa activa para separación tienen una capa polimérica a base de un poli(dimetilsiloxano), una poliimida, una poli(amido-amida), un copolímero de acrilonitrilo y metacrilato de glicidilo (PANGMA), una poliamida o una poli(éter-éter-cetona), que están constituidas a base de polímeros con una microporosidad intrínseca (PIM) tales como el PIM-1 o estando constituida la capa activa para separación por medio de una membrana cerámica hidrofugada. De manera muy especialmente preferida se emplean unas membranas a base de unas siliconas o una poli(amido-imida). Tales membranas son obtenibles comercialmente.

Ejemplo de un ensayo de retención en ligandos con el ligando III:

5 Los ensayos de filtración se llevaron a cabo en una celda de separación agitada Dead-End Trennzelle de la entidad Evonik Membrane Extraction Technology Limited del tipo METCELL®. Se utilizó una membrana de nanofiltración organófila de la entidad GMT Membrantechnik GmbH del tipo ONF-2. El área de la superficie de la membrana es de 54 cm<sup>2</sup>. La superficie activa de membrana está construida de modo orientado hacia la alimentación. El material permeado fluye a través de la placa de metal sinterizado de las celdas de separación pasando por la salida para material permeado.

10 El ligando III fue disuelto con una concentración de 4,0 mg/ml en 250 ml de tolueno secado en un aparato de Schlenk asegurado y fue transferido en condiciones inertes a la celda de separación. La filtración se llevó a cabo a 20 °C y con una presión de nitrógeno de 10 bares.

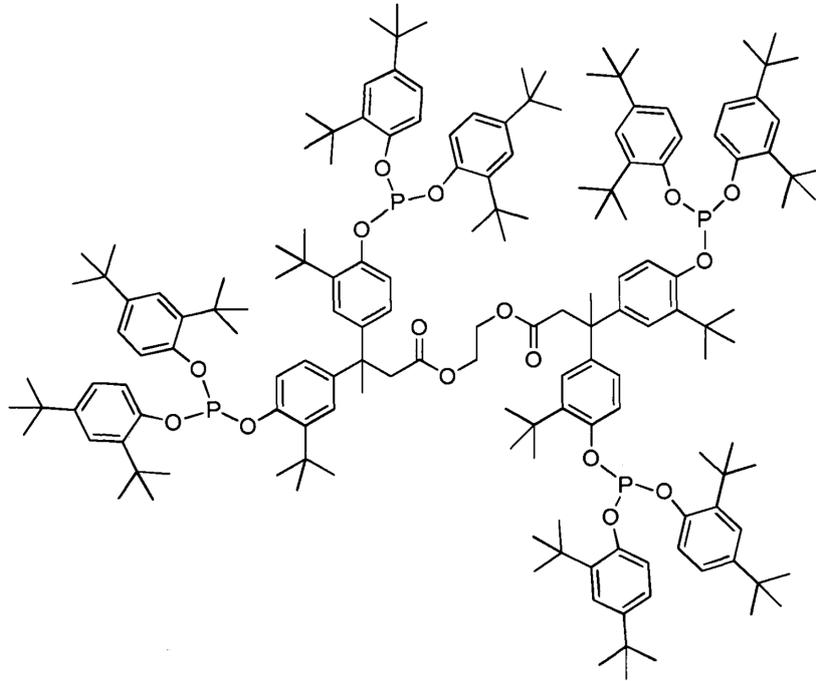
15 Del material permeado producido se desecharon en primer lugar 25,0 g como fracción previa. En la subsiguiente muestra del material permeado de 18,3 g no se puede detectar ningún ligando. El límite de detección está situado en 0,1 ml/g. Otros 86,8 g del material permeado fueron desechados y después de ello se midió otra muestra de material permeado de 12,7 g. También en esta muestra la concentración del ligando está situada por debajo del límite de detección. Esto significa que el ligando es retenido completamente. El catalizador fue concentrado hasta llegar a una concentración de 12,91 mg/ml. Esta concentración corresponde al factor volumétrico de concentración.

20 En el documento WO 2011/107441 A1 se describe la separación de la composición activa catalíticamente mediante una nanofiltración orgánica y una devolución a la reacción de hidroformilación. La composición activa catalíticamente contiene en este caso unos ligandos modificados con POSS. Esta composición activa, por lo tanto el ligando y el compuesto complejo metálico fue retenida bien, pero no completamente.

25 En el ejemplo conforme al invento que se ha descrito más arriba se pudo mostrar que en el caso de los ligandos modificados con bis [3,3-bis(3-terc.-butil-4-hidrofénil)butirato] de etileno se efectuó una retención completa ya sin fijación al compuesto complejo metálico, es decir en forma libre y no como una composición activa catalíticamente. Este tipo de ligando constituye por lo tanto, como consecuencia de ello, un mejoramiento en comparación con el estado de la técnica y cumple por consiguiente la misión técnica.

REIVINDICACIONES

1. Un ligando que tiene la estructura III siguiente:



III