

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 109**

51 Int. Cl.:

C07C 2/40 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07C 41/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2016 PCT/US2016/025472**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016 WO16164258**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2016 E 16716766 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3280690**

54 Título: **Catalizador de telomerización de butadieno y preparación del mismo**

30 Prioridad:

10.04.2015 US 201562145650 P

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

26.12.2019

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**KLINKENBERG, JESSICA L. y
BRIGGS, JOHN R.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 736 109 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

Catalizador de telomerización de butadieno y preparación del mismo

Esta invención se refiere en general a la preparación de un precursor de un catalizador para la telomerización de butadieno.

5 Debido a que el octano tiene usos importantes y comercialmente valiosos en la industria del combustible gasolina, se han buscado durante mucho tiempo mejores procedimientos para producir su material de partida conveniente, 1-octeno. Una de las etapas para producir 1-octeno es la telomerización del butadieno. Ejemplos de procedimientos para telomerizar butadieno incluyen el descrito en la Patente de Estados Unidos (EE.UU.) 8.558.030, que es un procedimiento que incluye poner en contacto butadieno y un compuesto orgánico hidroxílico representado por la fórmula ROH, en la que R es un hidrocarbilo de C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido y el compuesto orgánico hidroxílico no es glicerol, en un fluido de reacción en presencia de un catalizador de paladio y un ligando tipo fosfina representado por la fórmula PAr₃, en donde cada Ar es independientemente un arilo sustituido o no sustituido que tiene un átomo de hidrógeno en al menos una posición orto, y al menos dos grupos Ar son arilos orto-hidrocarboxil sustituidos. El ligando tipo fosfina tiene un total de 2, 3, 4, 5 ó 6 hidrocarboxilos de C₁-C₂₀ sustituidos o no sustituidos y, opcionalmente, dos sustituyentes adyacentes en un grupo Ar pueden unirse para formar un anillo de 5 a 7 miembros.

Un procedimiento típico para preparar un precursor de catalizador utilizado en la telomerización del butadieno para producir 1-octeno implica la disolución discontinua o un equivalente de acetilacetato de paladio ([Pd(acac)₂]) y dos equivalentes de una triarilfosfina (PAr₃) (por ej., trifenilfosfina (TPP) o tri(5-cloro-2-metoxifenil)fosfina (TCMPP) en metanol. Este precursor se estabiliza con ácido acético que también se agrega durante la preparación de la disolución de pre-catalizador, lo que resulta en una sal que es soluble en metanol y está en un estado de oxidación +2. En condiciones de reacción de telomerización, el precursor de catalizador que contiene paladio (Pd)(II) parece ser reducido por un promotor tipo metóxido de sodio en metanol en presencia de 1,3-butadieno a un complejo tipo bisfosfina paladio(Pd(0)) designado como [Pd(PPh₃)₂]. La adición posterior de 1,3-butadieno da como resultado la formación de un complejo (PPh₃)_{1 ó 2}-Pd(octadienilo). La reacción adicional con metanol conduce a la formación de 1-metoxi-2,7-octadieno (MOD-1) o 3-metoxi-1,7-octadieno (MOD-3). A bajas temperaturas, tales como las que se encuentran dentro de un intervalo de 25 grados Celsius (°C) a 60°C, la reacción puede incluir un período de inducción debido a la reducción de las especies de Pd(II) a un complejo de Pd(0) activo. Esta reducción puede ocurrir más lentamente que la reacción de telomerización, y por lo tanto, el periodo de inducción puede ocurrir antes de que la reacción de telomerización pueda alcanzar su velocidad máxima. Los expertos en la técnica pueden, por lo tanto, desear reducir, preferiblemente reducir sustancialmente, y más preferiblemente eliminar, este período de inducción. Hausoul, *et al.*, en "Facile Access to Key Reactive Intermediates in the Pd/PR₃-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene," *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 7971-7975, indica que la telomerización de 1,3-dienos catalizada por Pd es una importante transformación eficiente en átomos que proporciona una ruta económicamente atractiva para la producción de productos químicos base de C₈ tales como 1-octanol y 1-octeno. Hausoul informa sobre la preparación de complejos catalizadores que incluyen ligandos tipo fosfina tales como PPh₃ (trifenilfosfina), TOMPP (tris(2-metoxifenil)fosfina) y TPPTS (sal trisódica de 3,3',3"-fosfinidinatris(ácido bencenosulfónico)). La preparación usa una mezcla de disolventes, tal como una mezcla de 1:1 en volumen de diclorometano y metanol.

Benn, *et al.*, en "Intermediates in the Palladium-Catalyzed Reactions of 1,3-Dienes. 2. Preparation and Structure of (η¹,η³-Octadiendiyl)palladium Complexes," *Organometallics* 1985, 4, 1945-1953, informa de la preparación de una serie de complejos de (η¹,η³-Octadiendiil)paladio, [Pd(L)(η¹,η³-C₈H₁₂)] y [Pd(L)(η¹,η³-Me₂C₈H₁₀)], haciendo reaccionar bis(η³-2-metilalil)paladio con ligandos donores y butadieno o isopreno, y tetrahidrofurano (THF) como disolvente.

Behr, *et al.*, en "Octadienyl-Bridged Bimetallic Complexes of Palladium as Intermediates in Telomerization Reactions of Butadiene," *Organometallics* 1986, 5, 514-518, trata la preparación de los compuestos del título usando un disolvente tal como metanol, THF o benceno.

45 Hausoul, *et al.*, en "Mechanistic Study of the Pd/TOMPP-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene with Biomass-Based Alcohols: On the Reversibility of Phosphine Alkylation", *ChemCatChem* 2011, 3, 845-852, describe el ensayo de varios sistemas de catalizadores, con énfasis en Pd/TOMPP (tris(2-metoxifenil)fosfina).

Vollmüller, *et al.*, en "Palladium-Catalyzed Reactions for the Synthesis of Fine Chemicals, 16, Highly Efficient Palladium-Catalyzed Telomerization of Butadiene with Methanol", *Adv. Synth. Catal.* 2001, 343, 1, 29-33, detalla el uso de metanol en argón para preparar un precursor de catalizador a partir de trifenilfosfina y acetato de paladio(II).

Jackstell, *et al.*, en "An Industrially Viable Catalyst System for Palladium-Catalyzed Telomerizations of 1,3-Butadiene with Alcohols", *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 3891-3900, describe el uso de metanol en la preparación de precursores de catalizadores.

55 Vollmüller, *et al.*, en "Palladium-Catalyzed Reactions for the Synthesis of Fine Chemicals, 14, Control of Chemo- and Regioselectivity in the Palladium-Catalyzed Telomerization of Butadiene with Methanol", *Catalysis and Mechanism* 2000, 8, 1825-1832, utiliza complejos de mono(fosfano)paladio(0)-dialil éter, Ar₃P-Pd(CH₂=CHCH₂)₂O, como catalizadores para dimerizar 1,3-dienos, específicamente butadieno, en presencia de un nucleófilo, en este caso metanol. MOD-1 es un producto primario, pero MOD-3 y otros materiales están presentes como subproductos.

Vollmüller, et al., afirman que el catalizador no necesita ser activado (por ej., por disociación del ligando, reducción, etc.) antes de entrar en el ciclo del catalizador, pero no analiza la estabilidad del pre-catalizador.

Hausoul, *et al.*, en "Mechanistic study of the Pd/TOMPP-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene: Influence of Aromatic Solvents on Bis-Phosphine Complex Formation and Regio Selectivity," *Organometallics*, 2013, 32, 5047-5057, informa sobre la telomerización catalizada por Pd/TOMPP de 1,3-butadieno con fenoles tales como p-cresol, guaiacol y cresol.

La Memoria Descriptiva de Patente Europea (EP) 0 561 779 B1 (Bohley, et al.) se refiere a un procedimiento para producir 1-octeno. El procedimiento comprende: (1) hacer reaccionar 1,3-butadieno con un alcohol alifático primario (por ej., metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol y glicerol) o un compuesto hidroxílico aromático que tiene la fórmula R-OH (por ej., fenol, alcohol bencílico, cresoles, xilenoles, naftol y compuestos polihídricos tales como resorcinol, hidroquinona y pirocatecol, así como compuestos aromáticos sustituidos con alquilo, alcoxi y/o halógeno, tales como metoxifenol y p-clorofenol), en presencia de un catalizador de telomerización que comprende paladio y un compuesto ligando de fósforo terciario, para formar un 1-sustituido-2,7-octadieno de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$ en la cual R representa el residuo del alcohol alifático primario o del compuesto hidroxil-aromático; (2) someter el 1-sustituido-2,7-octadieno a hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación para formar un octano 1-sustituido de fórmula $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$; y (3) descomponer el octano 1-sustituido en presencia de un catalizador adecuado para formar 1-octeno. como catalizador se pueden usar tanto los compuestos de paladio (II) como los complejos de paladio (0). Un promotor catalítico tal como una sal de metal alcalino o alcalinotérreo parece ser ventajoso. Bohley, et al., enseñan que en el procedimiento se puede usar cualquier disolvente que solubilice el 1,3-butadieno, el compuesto que contiene hidrógeno activo, y el catalizador, el ligando y los componentes promotores opcionales. Los disolventes inertes adecuados son un (ciclo)-alcano, un compuesto aromático, un disolvente polar tal como un alcohol terciario, una amida, un compuesto tipo nitrilo, una cetona, un compuesto tipo éster, un compuesto tipo éter, dimetilsulfóxido, sulfolano y agua. Aunque no se afirma que la temperatura sea crítica, varía de temperatura ambiente a aproximadamente 150°C, preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C, y más preferiblemente de aproximadamente 70°C a aproximadamente 100°C. Similarmente, la presión no es crítica, pero generalmente está entre 1 y 40 bares, preferiblemente entre 5 y 30 bares, y lo más preferiblemente entre 10 y 20 bares.

La Solicitud de Patente de EE.UU. número de serie 61/915.781 en tramitación con la presente, presentada el 13 de diciembre de 2013, número de registro No. 75444, describe un procedimiento para preparar un precursor de catalizador de telomerización que comprende disolver un equivalente de acetilacetato de paladio y de 1 a 3 equivalentes de un ligando tipo fosfina terciaria, en condiciones suficientes para formar un precursor de catalizador. El ligando tipo fosfina terciaria puede, en una realización, definirse por la fórmula R_1PR_2 , en donde R_1 es un resto arilo o un resto arilo sustituido o un resto alquilo o un resto alquilo que contiene heteroátomos; P es fósforo; y R_2 es independientemente un grupo oxaadamantilo heterocíclico.

En una realización, la invención proporciona una composición catalítica útil para catalizar la telomerización de butadieno, que comprende un complejo que comprende paladio, un ligando tipo 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano y un ligando seleccionado de un ligando tipo metoxioctadieno, un ligando tipo octadienilo y un ligando tipo octadienilo protonado. En ciertas realizaciones particulares, el complejo está en disolución en un alcohol alifático primario.

En otra realización, la invención proporciona un procedimiento para preparar una composición catalítica útil para catalizar la telomerización de butadieno que comprende disolver como reactivos una fuente de paladio, 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, y un compuesto tipo metoxioctadieno en un alcohol alifático primario, en donde la relación de equivalentes de paladio a equivalentes de 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano varía de más que 1:1 a 1:1,3, en condiciones suficientes para formar una composición catalítica que comprende un complejo de paladio, un ligando tipo 1,3,5,7-tetrametilo-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, y un ligando seleccionado de un ligando tipo metoxioctadieno, un ligando tipo octadienilo y un ligando tipo octadienilo protonado, en el alcohol alifático primario.

En aún otra realización, la invención proporciona un procedimiento para telomerizar butadieno que comprende poner en contacto butadieno y una composición catalítica que comprende un complejo de paladio, un ligando tipo 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, y un ligando seleccionado de un ligando tipo metoxioctadieno, un ligando tipo octadienilo y un ligando tipo octadienilo protonado, en condiciones suficientes para telomerizar al menos una parte del butadieno.

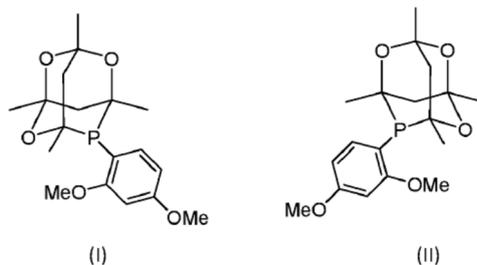
La presente invención proporciona una composición de catalizador; un procedimiento para preparar la composición de catalizador; y un procedimiento que usa la composición de catalizador; todo lo cual se relaciona en general con conseguir la telomerización del butadieno. Tal telomerización es una primera etapa importante en la preparación del compuesto químico 1-octeno comercialmente valioso, que se puede usar, en aplicaciones particulares, como intermediario en la preparación de una amplia variedad de otros productos químicos.

Las composiciones de la presente invención se pueden preparar mediante un procedimiento que comprende reunir, como mínimo, los siguientes componentes: (1) una fuente de paladio; (2) de más que 1 a 1,3 equivalentes (basados

en 1 equivalente de paladio) de 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano; (3) un compuesto tipo metoxioctadieno; y (4) un alcohol alifático primario. En ciertas realizaciones, en el procedimiento para preparar las composiciones de catalizador de la invención también pueden incluirse lo que puede denominarse un quinto componente opcional, (5) un promotor, y/o lo que se puede denominar un sexto componente opcional, (6) un ácido carboxílico (sin referencia al orden real de adición y/o si se agregan ambos componentes opcionales),

La selección de la fuente de paladio se realiza preferiblemente a partir de compuestos de Pd(II) y compuestos de Pd(0). Los compuestos de Pd(II) pueden incluir, en un ejemplo no limitante, acetilacetato de paladio, formiato de paladio, acetato de paladio, propionato de paladio, octanoato de paladio, carbonato de paladio, hidróxido de paladio, citrato de paladio y combinaciones de los mismos. De éstos, el acetilacetato de paladio es particularmente preferido, ya que ofrece la ventaja de un costo relativamente bajo, una reactividad relativamente alta y una disponibilidad comercial conveniente. También pueden seleccionarse compuestos de Pd(0) que darán lugar a especies activas de paladio, incluyendo, pero no limitándose a, fosfinas de paladio, alquenos de paladio, dienos de paladio, nitrilos de paladio y combinaciones de los mismos. Ejemplos de éstos pueden incluir tetrakis(trifenilfosfina)paladio, bis(1,5-ciclooctadieno)paladio, bis(dibencilideno-acetona)paladio, y combinaciones de los mismos. También se pueden seleccionar combinaciones de compuestos de Pd(II) y Pd(0).

De particular importancia en la presente invención es el hecho de que el procedimiento incluye poner en contacto un compuesto específico tipo fosfina terciaria, que es 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, denominado en la presente memoria TMPTPA-di-OMe. Este compuesto tipo oxafosfaadamantano se puede representar esquemáticamente por las dos estructuras enantiómeras, denominadas estructuras (I) y (II), a continuación:



Este ligando se puede preparar, por ejemplo, mediante la reacción de acoplamiento cruzado de la fosfina secundaria 1,3,5,7-tetrametil-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano con el correspondiente 2,4-dimetoxihalobenceno, que se puede lograr a través de, por ej., un acoplamiento de Suzuki. Un acoplamiento de Suzuki se puede llevar a cabo combinando un bromuro de arilo, tal como dimetoxi-bromobenceno, con la fosfina secundaria y una base, tal como carbonato de potasio, en un disolvente, tal como una mezcla de xilenos. Esto puede agitarse bajo una atmósfera inerte y calentarse a una temperatura de aproximadamente 110°C, durante un período de tiempo que permita completar satisfactoriamente la reacción de acoplamiento cruzado carbono-fósforo. Después de esto, el producto del mismo puede diluirse y purificarse por cromatografía en columna, o recristalizarse para formar un sólido. Aunque los expertos en la técnica normalmente estarán familiarizados con esta reacción, al lector, para mayor detalle, se le refiere a, por ejemplo, Brenstrum, *et al.*, "Phosphaadamantanes as Ligands for Palladium Catalyzed Cross-Coupling Chemistry: Library Synthesis, Characterization, and Screening in the Suzuki Coupling of Alkyl Halides and Tosylates Containing 6-Hydrogens with Boronic Acids and Alkylboranes," *J. Org. Chem.* 2004, 69, 7635-7639.

En otra realización, el compuesto 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano deseado puede prepararse mediante la reacción de 2,4-dimetoxifenilfosfina con pentanodiona. Este enfoque se ilustra con mayor detalle en, por ejemplo, Epstein y Buckler, "A Novel Phosphorus Heterocyclic System from the Reactions of Phosphine and Primary Phosphines with 2,4-Pentanedione", *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 3279-3282, que se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad. En una realización de este procedimiento, la pentanodiona puede ponerse en contacto con ácido clorhídrico (HCl) en una botella de presión, y luego evacuarse la botella sucesivamente, llenarse con nitrógeno y llenarse con 2,4-dimetoxifenilfosfina. Finalmente, se agita bajo presión hasta que se forma un precipitado, y luego el precipitado se diluye, se filtra y se seca para recristalizarlo. La 2,4-dimetoxifenilfosfina se puede preparar por reacción de dicloro(2,4-dimetoxifenil)fosfina con hidruro de litio y aluminio. La dicloro(2,4-dimetoxifenil)fosfina puede, a su vez, prepararse mediante una alquilación de Friedel Crafts catalizada por ZnCl₂ de tricloruro de fósforo con 1,3-dimetoxibenceno. Aunque los expertos en la técnica estarán muy familiarizados con las preparaciones antes mencionadas, para más detalle al lector se le dirige a, por ej., Protopopov y Kraft, "Reactions of Phenol Ethers with Phosphorus Trichloride 11: Reaction of *m*-Dimethoxybenzene with Phosphorus Trichloride," *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1964, 34, 1446-1449.

Los expertos en la técnica podrán discernir métodos y medios adicionales para preparar u obtener de otro modo el 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, que es un requisito para comenzar el procedimiento de la invención como se define en la presente memoria. Se observa que se supone que los dos métodos generalizados anteriores para su preparación producen mezclas racémicas, y tales mezclas racémicas se consideran adecuadas para su uso en la presente invención sin, en principio, procesamiento adicional.

Los alcoholes alifáticos primarios adecuados pueden incluir, por ejemplo, alcoholes mono o polihídricos, que contienen grupos OH primarios y que pueden ser compuestos saturados lineales o ramificados que tienen hasta 20 átomos de carbono. Tales alcoholes también pueden incluir alcoholes insaturados, tales como alcoholes alílicos. En particular, se prefieren los alcoholes alifáticos primarios que tienen hasta 8 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, combinaciones de los mismos, y similares. Más preferiblemente, el alcohol alifático primario seleccionado es metanol o etanol, y lo más preferiblemente es metanol.

Al llevar a cabo el procedimiento de la invención, se incluye un compuesto de metoxioctadieno como material de partida. Este metoxioctadieno puede seleccionarse preferiblemente de 1-metoxi-2,7-octadieno, 3-metoxi-1,7-octadieno, y combinaciones de los mismos. De éstos, el 1-metoxi-2,7-octadieno es el más preferido.

Como se indicó anteriormente, en ciertas realizaciones de la invención también se puede incluir un promotor, (5), en la preparación de las composiciones de catalizadores de la invención. El promotor puede servir para aumentar la velocidad de reacción inicial y/o reducir el período de inducción cuando la composición de catalizador se usa para catalizar la telomerización de butadieno. Tale promotor puede seleccionarse de, en realizaciones no limitantes, alcóxidos, enolatos, fenóxidos, borohidruros e hidrazidas, todos de metales alcalinos; metales alcalinotérreos y amonios cuaternarios; sales de metales alcalinos; y combinaciones de los mismos.

También, como se indicó anteriormente, otro componente que puede incluirse en las composiciones de la invención en ciertas realizaciones es un ácido carboxílico, (6). El ácido carboxílico se puede seleccionar de, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos que tienen hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Tal ácido carboxílico puede incluir, en realizaciones no limitantes, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido benzoico, y ácido bencílico. Se prefieren los ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. También pueden seleccionarse ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico y ácidos tolueno-carboxílicos, y ácidos dibásicos tales como ácido adípico y los ácidos ftálicos. Finalmente, también se pueden emplear combinaciones de cualquiera de los anteriores en las composiciones y procedimientos de la invención para prepararlos.

La proporcionalidad de los componentes requiere que, en el procedimiento de preparación del catalizador de la invención, la relación de equivalentes del paladio a los equivalentes del 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano especificado, agregado al alcohol alifático primario, varía de más que 1:1 a 1:1,3, y preferiblemente de 1:1,2 a 1:1,3. Estos límites se definen en la presente memoria con una cifra significativa (es decir, decimal), pero se entenderá que se pueden inferir cifras significativas adicionales, en particular con respecto a la frase "mayor que 1:1", por ej., esto puede leerse como inclusivo de 1:1,11, 1:1,12, 1:1,13, etc. De manera similar, el límite "1:1,3" se puede leer como inclusivo de 1:1,31, 1:1,32, 1:1,33, etc. Dentro de estos intervalos, el procedimiento da como resultado una composición que exhibe una estabilidad de almacenamiento y solubilidad sorprendentemente mejores en el alcohol alifático primario, que es significativamente mayor que las mismas propiedades que exhiben ciertos otros catalizadores que contienen ligandos tipo oxafosfaadamantano. Se observa que, cuando se preparan con materiales de partida para el complejo que están fuera del intervalo de relaciones de equivalentes definidos (de más que 1:1 a 1:3), sorprendentemente no se obtiene una estabilidad de almacenamiento significativa (es decir, más que 3 días) y/o una solubilidad (es decir, que no se produce una cantidad sustancial de precipitado, definiéndose en la presente memoria "sustancial" como más que 0,5 por ciento en peso (% en peso), basado en el peso total de la disolución. No obstante, el efecto catalítico en la telomerización de butadieno usualmente se experimentará cuando las composiciones de catalizador se preparen en base a relaciones de equivalentes fuera del intervalo mayor que 1:1 a 1:1,3. Además, se observa que, ya sea que la preparación incluya equivalentes dentro o fuera de este intervalo, el propio complejo presentará con mayor frecuencia una estequiometría de paladio a ligando 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxi-fenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano de aproximadamente 1:1. Se observa además que en la presente invención la formación de complejos es una reacción de equilibrio.

Además, se prefiere que la concentración total de metal de paladio varíe de aproximadamente 0,02% en peso a aproximadamente 2% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,02% en peso a aproximadamente 1,5% en peso, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 0,6% en peso, basado en el peso total de la disolución. En realizaciones preferidas, la concentración de paladio en la disolución puede variar hasta aproximadamente 20.000 partes por millón en peso (ppmw), aunque es más preferido un máximo de aproximadamente 10.000 ppmw. La concentración mínima de paladio es preferiblemente al menos aproximadamente 500 ppmw, más preferiblemente al menos aproximadamente 2.500 ppmw, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 3.000 ppmw. Por lo tanto, se observará que la concentración de paladio puede variar preferiblemente de al menos aproximadamente 500 ppmw, más preferiblemente de al menos aproximadamente 1.500 ppmw, y lo más preferiblemente de al menos aproximadamente 3.000 a aproximadamente 20.000 ppmw, más preferiblemente al menos aproximadamente 10.000 ppmw. Estos niveles preferidos tienen en cuenta el hecho de que, como la composición, más típicamente en forma de una disolución del complejo catalizador, entra al reactor de telomerización para participar en una telomerización de butadieno, se diluirá cuando se mezcle con butadieno y, típicamente, metanol. El objetivo, por lo tanto, es usar una cantidad de paladio para formar el complejo que sea suficiente para garantizar que la concentración de paladio en el reactor varíe preferiblemente entre aproximadamente 0,1 ppmw, más preferiblemente de aproximadamente 3 ppmw, y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 ppmw, a

aproximadamente 50 ppmw, y más preferiblemente a aproximadamente 25 ppmw. Estas concentraciones de paladio ayudan a asegurar que la eficiencia global del catalizador sea aceptable y, en realizaciones preferidas, dentro de un intervalo de eficiencia preferido para el tren de producción de 1-octeno a escala comercial en el que se empleará el catalizador más deseablemente.

5 También se prefiere que el compuesto tipo metoxioctadieno seleccionado se agregue en una cantidad que varíe desde aproximadamente el 0,1% en peso (es decir, aproximadamente 1 equivalente molar al 0,1% en peso de paladio) hasta aproximadamente el 50% en peso, (es decir, aproximadamente 400 equivalentes molares al 0,1% en peso de paladio). Se pueden emplear cantidades proporcionalmente más altas del compuesto tipo metoxioctadieno cuando se desean concentraciones más altas de paladio, por ej., hasta aproximadamente 2% en peso de paladio. En cada caso, el porcentaje en peso se basa en el peso total de la disolución. El objetivo es incluir en la disolución una cantidad del compuesto tipo metoxioctadieno que sea eficaz de tal manera que sustancialmente todo, es decir, al menos el 90% en peso, y más preferiblemente al menos el 95% en peso, del paladio en la misma forme un complejo con tanto el ligando 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano como con el ligando derivado del compuesto tipo metoxioctadieno. Para lograr esto, entonces, la cantidad del metoxioctadieno se incluye preferiblemente en el procedimiento de preparación en al menos una cantidad estequiométrica molar equivalente, basada en la cantidad de paladio. Sin embargo, una mayor cantidad del compuesto tipo metoxioctadieno tenderá a aumentar la velocidad a la que se forma la composición de catalizador de la invención. Por lo tanto, el compuesto tipo metoxioctadieno se agrega preferiblemente en una cantidad de al menos 5% en peso, y más preferiblemente de 5% en peso a 25% en peso, basado en el peso total de la disolución. A diferencia de la relación de equivalentes de paladio a 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, que es importante para garantizar que el producto de la invención pueda formar una composición de catalizador estable durante el almacenamiento y con mejor solubilidad, los intervalos operables de la relación de paladio/compuesto tipo metoxioctadieno son por tanto obviamente mucho más amplios, aunque los efectos de la velocidad pueden ser desde luego muy importantes en el diseño global de un tren de producción de 1-octeno.

25 El promotor opcional, (5), cuando se incluye, se agrega preferiblemente a la disolución en una cantidad suficiente para lograr una relación molar de paladio a promotor que varíe de 1:0,01, más preferiblemente de 1:0,5 hasta 1:1000, preferiblemente hasta 1:800, y más preferiblemente hasta 1:600. Lo más preferiblemente, la relación molar de paladio a promotor varía de 1:2 a 1:10.

30 El ácido carboxílico, (6), cuando se incluye, se agrega preferiblemente a la disolución de catalizador en una cantidad que varía de 1 a 5 equivalentes, basados en 1 equivalente del paladio. Este compuesto tipo ácido carboxílico puede, en algunas realizaciones, servir como la fuente, o una fuente, del protón que forma el ligando tipo octadienilo protonado. Dicho protón puede también o alternativamente ser suministrado por el alcohol alifático primario. Cuando se emplee, los expertos en la técnica podrán discernir indirectamente la identidad del contra-anión en disolución a través de medios tales como la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS), la espectrometría de masas de ionización por electropulverización (ESI-MS) y el análisis elemental (EA). Basado en el conocimiento de la existencia del complejo catalizador.

40 Los componentes mencionados anteriormente se ponen en contacto en condiciones suficientes para formar una cantidad de una composición de catalizador que comprende paladio y, complejados con el mismo en disolución, dos ligandos. Estos ligandos son el ligando 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, y un ligando derivado del compuesto tipo metoxioctadieno. El orden de adición de estos componentes es algo intercambiable, aunque generalmente se prefiere poner en contacto primero el paladio (es decir, generalmente la fuente de paladio) y el 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano en disolución, seguido por el compuesto tipo metoxioctadieno. Cuando se incluye un ácido carboxílico, éste se añade preferiblemente a continuación, seguido por el promotor, cuando el mismo también tiene que incluirse.

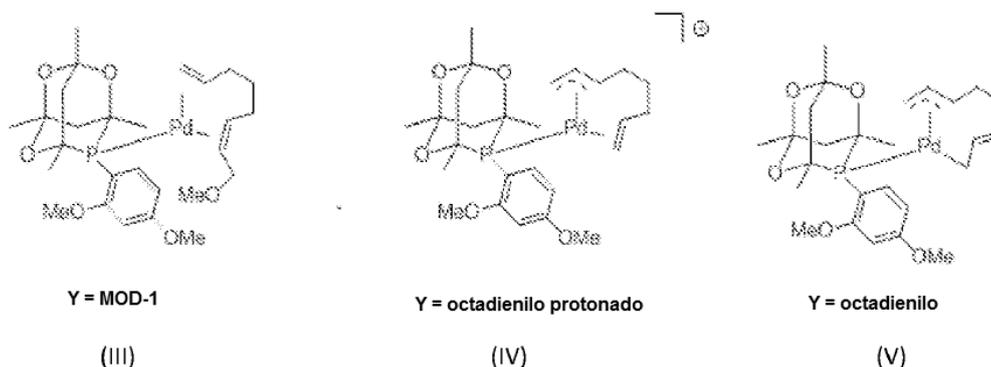
45 Las condiciones para este contacto pueden incluir una temperatura que varía de aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente 5°C a aproximadamente 60°C. La presión, aunque generalmente no se considera crítica, puede variar preferiblemente desde la atmosférica (1,0 atmósfera estándar, atm, aproximadamente 101,3 kilopascales (kPa)) o ligeramente más baja (por ej., la atmósfera predominante es más típicamente de aproximadamente 0,9 atm, aproximadamente 95,0 kPa) a superatmosférica, por ej., hasta 10,0 atm, aproximadamente 1.013,3 kPa). Se prefiere una presión cerca de la o la atmosférica, por razones de simple conveniencia. Los expertos en la técnica podrán determinar y optimizar fácilmente las condiciones de presión y temperatura para el procedimiento de la invención y, por lo tanto, para la preparación de las composiciones de catalizador de la invención basadas en esta información.

55 Los tiempos de reacción pueden variar deseablemente desde aproximadamente 1 hora (h) hasta aproximadamente 1000 h, preferiblemente desde aproximadamente 2 h hasta aproximadamente 100 h, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 24 h hasta aproximadamente 72 h. Como regla general, con un aumento en la temperatura y en la concentración del compuesto tipo metoxioctadieno o en ambas, la formación del complejo de paladio deseado en disolución, que contiene el ligando tipo oxafosfaadamantano deseado y un ligando obtenido a partir del compuesto tipo metoxioctadieno, como se explica más adelante, es más rápida. Los expertos en la técnica reconocerán que la temperatura o la concentración del compuesto tipo metoxioctadieno, o ambas, pueden por lo tanto ajustarse para proporcionar un tiempo conveniente y/o comercialmente deseable para ello. Para una operación comercial, es

5 deseable preparar la composición deseada en un período de tiempo comprendido desde aproximadamente 2 horas a aproximadamente 100 horas. Pueden alcanzarse tiempos de reacción significativamente menores que aproximadamente 100 h a temperaturas que varían de aproximadamente 30°C a aproximadamente 60°C, con concentraciones del compuesto tipo metoxioctadieno que varían de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 50% en peso, basadas en el peso total de la disolución, es decir, de aproximadamente 75 equivalentes molares a aproximadamente 400 equivalentes molares, basados en paladio al 0,1% en peso.

10 Una vez realizado el proceso descrito anteriormente, se habrá formado un complejo en disolución. Este complejo comprende paladio, un ligando que es 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, y uno de los tres posibles ligandos derivados de la presencia del compuesto tipo metoxioctadieno en disolución en el alcohol alifático primario. El complejo global puede representarse utilizando la fórmula general $[(\text{TMPTA-di-OMe})\text{Pd}(\text{Y})]$, en la que TMPTA-di-OMe es 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4)-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano; Pd es paladio; e Y puede ser, como producto final, un ligando tipo octadienilo o un ligando tipo octadienilo protonado, o Y puede ser, como producto intermedio, un ligando tipo metoxioctadieno, cuya naturaleza exacta dependerá del compuesto tipo metoxioctadieno de partida seleccionado. Si el compuesto tipo metoxioctadieno de partida es 1-metoxi-2,7-octadieno, entonces el ligando derivado del mismo será 1-metoxi-2,7-octadieno, y cuando el compuesto tipo metoxioctadieno de partida sea 3-metoxi-1,7-octadieno, entonces el ligando derivado del mismo será 3-metoxi-1,7-octadieno. Con el tiempo y bajo las condiciones de proceso descritas anteriormente, estos dos ligandos intermedios se transformarán para formar un ligando tipo octadienilo o un ligando tipo octadienilo protonado.

20 También se observa que, cuando Y es un ligando seleccionado de uno de los ligandos tipo metoxioctadieno o ligando tipo octadienilo (no protonado), el complejo es neutro (no cargado). Cuando Y es un ligando tipo octadienilo protonado, el complejo es catiónico (cargado positivamente). Las estructuras representativas de estas composiciones se muestran como (III), (IV) y (V) a continuación.



25 Por lo tanto, debe entenderse además que, cuando se selecciona 1-metoxi-2,7-octadieno como el compuesto tipo metoxioctadieno de partida, la composición del complejo resultante tendrá la fórmula $[(\text{TMPTA-di-OMe})\text{Pd}(\text{Y})]^+$. La composición cargada resultante, que contendrá el ligando tipo octadienilo protonado, es una especie pi-alil-olefina. En otra realización, cuando se selecciona el 1-metoxi-2,7-octadieno como el compuesto tipo metoxioctadieno para comenzar, la composición del complejo tendrá la fórmula $[(\text{TMPTA-di-OMe})\text{Pd}(\text{Y})]$. La composición neutra resultante, que contendrá el ligando tipo octadienilo (no protonado), es un complejo pi-alil-alquilo. Los mismos dos ligandos (octadienilo y octadienilo protonado) pueden resultar cuando para comenzar se selecciona 3-metoxi-1,7-octadieno como el compuesto tipo metoxioctadieno. Cuando se selecciona un compuesto tipo metoxioctadieno de cualquier tipo, pero el complejo todavía está en su forma intermedia, la composición resultante incluirá el ligando específico tipo metoxioctadieno *per se*, y se caracterizará simplemente como un complejo de dieno. Si bien no se desea limitarse a ninguna teoría, se sugiere que las diversas realizaciones de la presente invención pueden incluir aquellas en las que uno, o dos, o los tres ligandos Y pueden estar presentes simultáneamente en la disolución, cada uno como un ligando en su propio complejo con paladio y el ligando tipo oxafofaadamantano dado. Cada una de estas realizaciones es por separado o en cualquier combinación de las mismas útil como una composición de catalizador de la presente invención, siempre que, como se trató anteriormente, se aplique la relación de equivalentes de Pd a TMPTA-di-OMe requerida durante la formación de la misma.

40 La preparación exitosa de las composiciones de catalizadores de la invención puede confirmarse mediante el análisis de las composiciones usando cualquiera de una variedad de técnicas analíticas estándar. Particularmente útiles y convenientes pueden ser técnicas bien conocidas tales como la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), la espectrometría de masas de ionización por electropulverización (ESI-MS) y combinaciones de las mismas. Los expertos en la técnica estarán bien al corriente de los métodos mediante los cuales estos instrumentos pueden aplicarse con éxito en el proceso de identificación.

45 Una ventaja particular de la presente invención es que sus composiciones pueden, en ciertas realizaciones particulares en las que el complejo está en disolución, exhibir una solubilidad y estabilidad durante el almacenamiento sorprendentemente mejoradas en la mayoría de las condiciones de almacenamiento convencionales. Tales

condiciones pueden incluir temperaturas que varían de aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente 5°C a aproximadamente 60°C, y presiones que varían desde aproximadamente 0 kPa (aproximadamente 0 libras manométricas por pulgada cuadrada, psig) hasta aproximadamente 206,8 kPa (aproximadamente 30 psig). La mejor solubilidad y la mejor estabilidad durante el almacenamiento son ambas inesperadas porque, como es bien sabido por los expertos en la técnica, los complejos de Pd(II) se reducen lentamente, pero de manera predecible, en tales condiciones para formar complejos neutros de Pd(0), tales como Pd(PPh₃)₃ o Pd(TCMPP)₂(CH₂=C{(C=O)Me}₂). Estos complejos de Pd(0) resultantes son típica y sustancialmente menos solubles en un alcohol alifático primario, tal como el metanol, que, por ejemplo, los complejos de Pd(II) y, si se utilizan como fuente de paladio inicial o se forman como resultado de una reducción progresiva, pueden precipitar sobre las superficies de los equipos de proceso con las que entran en contacto. Tal precipitación puede llevar a un taponamiento y, por lo tanto, a la interrupción de los procesos, tales como la telomerización de butadieno, en los que las composiciones se utilizan con fines catalíticos. Sin desear limitarse a ninguna teoría, se sugiere que la inclusión del compuesto tipo metoxioctadieno en el procedimiento de la invención, y por lo tanto de cualquiera de sus formas de ligando, como se trató anteriormente, en las composiciones de la invención, particularmente cuando el procedimiento se lleva a cabo usando la proporción preferida de intervalos de equivalentes, imparte un grado de resistencia a la formación de tales complejos insolubles de materiales Pd(II), y/o realmente oxida los materiales de Pd(0) para convertirlos nuevamente en materiales de Pd(II) más solubles. El resultado es, entonces, una mejor operabilidad y mejor fiabilidad del procedimiento cuando las composiciones se almacenan y/o se usan en, por ejemplo, una reacción de telomerización.

Para los fines del presente documento, la combinación del metal de paladio (que, durante la formación de las composiciones, surge de la fuente de paladio) y el ligando tipo 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano en el alcohol alifático primario forma una disolución. Esta disolución puede denominarse generalmente un "precursor del catalizador", mientras que la adición del compuesto tipo metoxioctadieno posteriormente, para formar un ligando tipo metoxidieno, octadienilo u octadienilo protonado en un complejo adicional con el mismo, pero sin referencia al orden de adición o de la complejación resultante, puede ser en general entendida como que sirve para convertir el "precursor del catalizador" para formar un "catalizador". Tal "composición de catalizador" puede denominarse alternativamente una "disolución de catalizador", ya que puede formarse mediante la disolución de su fuente de paladio requerida y las fuentes del ligando tipo oxafosfaadamantano y uno de los ligandos generados con metoxioctadieno en el alcohol alifático primario. Con frecuencia lo más conveniente es usar el catalizador en esta forma, es decir, como una disolución, sin procesamiento adicional. Sin embargo, se entenderá que el complejo, después de su formación inicial en disolución en el procedimiento de la invención, se puede separar de cualquier disolvente tal que forme un sólido en partículas que es típicamente de color blanco apagado. Este sólido en partículas, después del análisis (mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H o ³¹P o espectrometría de masas de ionización por electropulverización (ESI-MS)), se mostrará que exhibe la estequiometría 1:1 esperada de paladio para cada ligando. Además, cuando se redisuelve en un alcohol alifático primario, la disolución de catalizador resultante exhibirá la mejora de la invención en cuanto a solubilidad y estabilidad durante el almacenamiento, siempre que también se incluya en la disolución un ligero exceso del ligando TMPTA-di-OMe (de más que 0,1 a 0,3 equivalentes, es decir, que el complejo puede volver a formarse a partir de una relación de equivalentes de paladio a TMPTA-di-OMe que varía de más que 1:1,1 a 1:1,3).

Las composiciones y procedimientos de esta invención tienen una utilidad particular en que son, y/o dan como resultado, un catalizador que requiere poco, o preferiblemente esencialmente ningún, tiempo de inducción antes de entrar en la reacción en la que se puede telomerizar butadieno. Dicha telomerización se produce como resultado de la formación de un fluido de reacción, es decir, del contacto entre la composición de catalizador de la invención y el butadieno, típicamente 1,3-butadieno, y deseablemente forma un compuesto tipo metoxioctadieno. Por lo tanto, se entenderá que "fluido de reacción" incluye el butadieno, diluyentes (si los hay, típicamente metanol) y el catalizador (que puede estar en forma de disolución en un alcohol alifático primario), pero puede además incluir, ya sea como parte de la disolución de catalizador o añadido al fluido de reacción por separado, un ácido carboxílico y/o promotor.

La reacción de telomerización en sí misma se lleva a cabo ventajosamente en un reactor sellado a una presión al menos igual a la suma de las presiones de vapor de los componentes del fluido de reacción, y las temperaturas de reacción preferidas varían preferiblemente de 25°C a 120°C. La presión puede incrementarse por encima de la suma de las presiones de vapor presurizando un gas inerte, tal como el nitrógeno, en el reactor, y es preferiblemente mayor que 0,1 megapascales (MPa) (aproximadamente 15 libras por pulgada cuadrada, psi), y aún más preferiblemente mayor que 0,4 MPa (aproximadamente 58 psi), a preferiblemente menor que 4 MPa (aproximadamente 584 psi), más preferiblemente menor que 3 MPa (aproximadamente 438 psi), y aún más preferiblemente menor que 2 MPa (aproximadamente 292 psi).

Los siguientes ejemplos pretenden ser ilustrativos de la presente invención y no pretenden ser, ni deben considerarse como que son, limitantes de su alcance de ninguna manera. También se proporcionan ejemplos comparativos para mejorar la comprensión del lector de ciertos aspectos de la presente invención.

Ejemplo 1

Relación de equivalentes Pd a TMTPA-di-OMe 1:1.

5 En la caja de guantes, disuélvase 94 mililitros (mL) de metanol (MeOH), 29 mL de 1-metoxi-2,7-octadieno (MOD-1) y 91 microlitros (μ L) de ácido acético (AcOH) para preparar una disolución madre que tiene 25 por ciento en peso (%) en peso) de MOD-1 y 75% en peso de metanol.

Disuélvase acetilacetato de paladio(II) ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) (0,0196 gramos (g), 0,000064 moles (mol)), 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMTPA-di-OMe) (0,0227 g, 0,000064 mol), y 5 mL de la disolución madre que tiene 25% en peso de MOD-1 descrita anteriormente, para formar una disolución de catalizador de la invención. Permítase mantener en agitación el catalizador durante 3 días a 20°C antes de usarlo.

10 Agréguese dibutil éter (Bu_2O , 5 mL) (patrón GC), MeOH (13,35 mL), metilciclohexano (MeCy, 1 mL) (un relleno líquido que se aproxima a las condiciones en un reactor de planta), el catalizador (0,15 mL) y una porción de una disolución de metóxido de sodio (NaOMe) en MeOH (19,32 milimolar (mM), 0,5 mL) a una botella de Fisher-Porter. Séllese la botella con una válvula equipada con un puerto septum. Destílese el butadieno (aproximadamente 5 mL) en una jeringa hermética los gases, y determínese la masa de butadieno pesando la jeringa antes y después de la adición al reactor.

15 Inyéctese el butadieno en la botella de Fisher-Porter con la aguja colocada debajo de la superficie de la disolución. Colóquense los recipientes de reacción en baños de aceite precalentados. Retírese partes alícuotas de reacción de 1 mL a los tiempos de 30 minutos (min), 1 hora (h), 2 h, y 4 h por medio de una aguja de 60.96 cm (24 pulgadas (24")) equipada con una válvula hermética a los gases, y sométase cada alícuota a análisis por cromatografía de gases (GC).

20 Realícense los análisis de GC en un cromatógrafo AGILENT™ 7890A (AGILENT es una marca comercial de Agilent Technologies) utilizando una columna DB-1701 con flujo de gas constante. Utilícese dibutil éter como patrón interno y determínense los factores de respuesta basados en materiales de composición conocida.

Método GC:

25 Columna: LTM-DB-1701; Longitud: 30 metros (m); Diámetro: 320 micrómetros (μm); Espesor de la película: 1,0 μL ; Modo: flujo constante; Flujo inicial por la columna: 1,27 mililitros por minuto (mL/min).

Entrada frontal: Modo: división; Temp. inicial: 250°C; Presión: 0,461 bares (6,7 libras por pulgada cuadrada (psi));

Relación de división: 50:1.

Detector: FID; Temp.: 260°C; Flujo de H_2 : 40 mL/min; Flujo de aire: 400 mL/min; Gas de reposición: He.

Horno: 250°C.

30 Columna de baja masa térmica (LTM): temperatura inicial: 50°C y mantenerla durante 2 min; Rampa a 7,5 °C/ min. Tiempo total de análisis: 22 min.

Obsérvese que no precipite ningún sólido en la composición del catalizador después de almacenarla durante más que 4 semanas.

Ejemplo 2

35 Después de 2 semanas de almacenar la composición de catalizador del Ejemplo 1, llévese a cabo una reacción de telomerización de butadieno usándolo, por duplicado, a 70°C. La conversión en función del tiempo se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Reacción de telomerización realizada por duplicado a 70°C. Pd:TMTPA-di-OMe = 1:1.

Tiempo (min)	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento de MOD-1 (%)
30	49,2/54,8	94,3/94,0	46,4/51,5
60	68,0/72,5	94,6/94,4	64,3/68,4
120	84,6/86,0	94,8/94,6	80,2/81,4
240	91,8/90,0	94,8/94,5	87,0/85,0

Ejemplo 3

Relación de equivalentes Pd a TMTPA-di-OMe 1:1,2.

Prepárese el catalizador como en el Ejemplo 1, pero con 0,0273 g (0.000073 mol) de TMTPA-di-OMe. Obsérvese que el catalizador no muestre precipitación de sólidos después de almacenarlo durante más que 4 semanas.

5 Ejemplo 4

Después de 4 semanas de almacenamiento del catalizador, úsese la composición de catalizador del Ejemplo 3 para llevar a cabo una reacción de telomerización a 70°C. La conversión en función del tiempo se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Reacción de telomerización realizada por duplicado a 70°C. Pd:TMTPA-di-OMe = 1:1,2.

Tiempo (min)	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento de MOD-1 (%)
30	62,6/55,6	93,5/94,0	58,5/52,3
60	72,1/66,0	93,7/94,1	67,6/62,1
120	83,6/79,2	93,8/94,2	78,4/74,6
240	87,7/83,2	93,9/94,2	82,4/78,4

10 Ejemplo 5

Relación de equivalentes Pd a TMTPA-di-OMe 1:1,3.

Prepárese otro catalizador disolviendo Pd(acac)₂ (0,3200 g, 0,0011 mol), TMTPA-di-OMe (0,5000 g, 0,0014 mol), ácido acético al 70% en agua (0,6400 g, 0,0011 mol), MOD-1 (9,1100 g, 0,0650 mol) en MeOH (27,34 g, 34,5 mL). Agítase este catalizador durante más que 3 días. Disuélvase 0,75 g de NaOMe en 300 mL de MeOH para obtener una disolución madre del promotor NaOMe. Llévase a cabo una reacción de telomerización en un reactor Parr a 80°C con 345 mL de MeOH, 198 g de C4 bruto (49,4% en peso de butadieno, siendo el resto principalmente butanos y butenos), 8,4 mL de la disolución madre de NaOMe, 15,6 mL de heptano, 12,6 mL de una disolución de ácido dietilhidroxámico (DEHA) en MeOH (0,021 M) y 2,1 mL del catalizador. Obsérvese que el catalizador no muestra ningún sólido precipitado después de almacenarlo durante más que 4 semanas.

20 Ejemplo 6

Utilícese la composición de catalizador del Ejemplo 5 en una telomerización de butadieno a 80°C. La conversión de butadieno en función del tiempo se muestra a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Telomerización en un reactor Parr a 80°C. Pd:TMTPA-di-OMe = 1:1,3.

Tiempo (min)	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento de MOD-1 (%)
5	36,1	90,9	32,8
30	62,3	92,4	57,6
60	82,0	92,3	75,7
90	90,1	92,5	83,3
120	93,4	92,5	86,4
150	95,2	92,5	88,1

25 Ejemplo 7

Relación de equivalentes Pd a TMTPA-di-OMe 1:1,2.

Prepárese el catalizador como en el Ejemplo 1, pero con 0,0768 g (0,00020 mol) de TMTPA-di-OMe, 0,0510 g de Pd(acac)₂ (0,00017 mol), 9,1 µL de ácido acético (0,00017 mol), 2,148 g de 1-metoxi-2,7-octadieno, y 6,315 g de metanol. Obsérvese que no hay ningún sólido precipitado en el catalizador después del almacenamiento durante más que 4 semanas a 40°C.

30

Ejemplo 8

Utilícese el catalizador del Ejemplo 7 para una reacción de telomerización a 60°C. La conversión en función del tiempo se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Reacción de telomerización realizada por duplicado a 60°C. Pd:TMTPA-di-OMe = 1:1,2.

Tiempo (min)	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento de MOD-1 (%)
30	45,7/37,6	96,0/95,7	43,9/36,0
60	57,1/58,0	95,5/95,6	54,5/55,4
120	69,5/74,6	95,4/95,4	66,3/71,2
240	80,7/84,0	95,3/95,3	76,9/80,1

5

Ejemplo comparativo A

Relación de equivalentes Pd a TMTPA-di-OMe 1:1,4.

Prepárese el catalizador como en el Ejemplo 1, pero con 0,0307 g (0,000086 mol) de TMTPA-di-OMe. Después de 1 semana de almacenamiento del catalizador, obsérvese la precipitación de un sólido blanco, que muestra que esta relación de equivalentes produce un producto inestable.

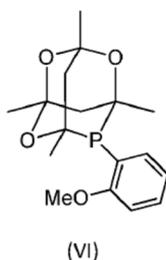
10

Ejemplo comparativo B

Relación de equivalentes Pd a TMTPA-OMe 1:2.

Prepárese un catalizador comparativo utilizando un oxafosfaadamantano diferente pero similar para el catalizador, es decir, 1,3,5,7-tetrametil-6-(2-metoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMTPA-OMe), en lugar del 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMTPA-di-OMe) que se usa para formar el catalizador de la invención. El ligando TMTPA-OMe puede representarse esquemáticamente como la estructura (VI):

15



Para lograr esto, disuélvase Pd(acac)₂ (0,7100 g, 0,0024 mol), TMTPA-OMe (1,5000 g, 0,0047 mol), ácido acético al 70% en agua (0,1410 g, 0,0024 mol) y MOD-1 (19,990 g, 0,1426 mol) en MeOH (60,000 g, 76,00 mL). Agítase esta disolución de catalizador durante más que 3 días. Obsérvese la precipitación de un sólido blanco.

20

Ejemplo comparativo C

Relación de equivalentes Pd a TMTPA-OMe 1:1.

Prepárese otro catalizador comparativo disolviendo Pd(acac)₂ (0,7100 g, 0,0024 mol), TMTPA-OMe (0,7500 g, 0,0024 mol), ácido acético al 70% en agua (0,1410 g, 0,0024 mol) y MOD-1 (19,990 g, 0,1426 mol) en MeOH (60,000 g, 76,00 mL). Agítase este catalizador durante más que 3 días. Obsérvese la precipitación de un sólido negro.

25

Ejemplo comparativo D

Relación de equivalentes Pd a TMTPA-OMe 1:1,4.

En una caja de guantes, disuélvase 94 mL de metanol (MeOH), 29 mL de 1-metoxi-2,7-octadieno (MOD-1) y 91 µL de ácido acético (AcOH) para preparar una disolución madre que tiene 25 por ciento en peso de MOD-1 y 75% en peso de metanol.

30

Disuélvase acetilacetato de paladio(II) (Pd(acac)₂) (0,0196 g, 0,000064 mol), 1,3,5,7-tetrametil-6-(2-metoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMTPA-OMe) (0,0291 g, 0,000090 mol), y 5 mL de la disolución madre que tiene 25% en peso de MOD-1, como se describió en el Ejemplo Comparativo C, para formar un catalizador. Permítase mantener

en agitación el catalizador durante 3 días a 20°C. Obsérvese la precipitación de sólidos negros.

Ejemplo comparativo E

Relación de equivalentes Pd a TMTPA-OMe 1:1,8.

5 Repítase la preparación del pre-catalizador como se describe en el Ejemplo Comparativo D, pero aumentando la cantidad de TMTPA-OMe (0,0374 g, 0,000118 mol). Obsérvese la precipitación de sólidos blancos.

10 Los ejemplos anteriores y los ejemplos comparativos ilustran la mejor estabilidad durante el almacenamiento de las composiciones de la invención en comparación con las composiciones que comprenden un complejo que tiene un ligando diferente pero similar (un ligando tipo 1,3,5,7-tetrametil-6-(2-metoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMTPA-OMe) en lugar de un ligando tipo 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-di-metoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMTPA-di-OMe), que difieren entre sí solo en la presencia o ausencia de un único grupo metoxi en el grupo fenilo), o en comparación con composiciones que comprenden el mismo ligando pero en una relación de equivalentes Pd a TMTPA-di-OMe que está fuera del intervalo mayor que 1:1 a 1:1,3 que produce un producto más estable durante el almacenamiento y más soluble. En cada una de estas comparaciones, se encuentra un precipitado visiblemente discernible en el funcionamiento de los comparativos, ya sea de forma inmediata o tras reposar durante un período de tiempo relativamente corto, según lo especificado, y por lo tanto, no se intenta la telomerización con el mismo. En 15 marcado contraste, las telomerizaciones llevadas a cabo usando las composiciones de catalizador de la invención son muy exitosas.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición de catalizador útil para catalizar la telomerización de butadieno, que comprende un complejo que comprende paladio, un ligando tipo 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, y un ligando seleccionado de un ligando tipo metoxioctadieno, un ligando tipo octadienilo y un ligando tipo octadienilo protonado.
- 2.** La composición según la reivindicación 1, en la que el ligando tipo metoxioctadieno se selecciona de 1-metoxi-2,7-octadieno y 3-metoxi-1,7-octadieno.
- 3.** La composición según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en la que el complejo se disuelve en un alcohol alifático primario.
- 10 **4.** La composición según la reivindicación 3, en la que el alcohol alifático primario se selecciona de metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y combinaciones de los mismos.
- 5.** La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición comprende además al menos uno de: (a) el contra-anión de un ácido carboxílico; (2) un promotor seleccionado de alcóxidos, enolatos, fenóxidos, borohidruros e hidrazidas, todos de metales alcalinos; metales alcalinotérreos y amonios cuaternarios; sales de metales alcalinos; y combinaciones de los mismos; y (3) combinaciones de los mismos.
- 15 **6.** Un procedimiento para preparar una composición de catalizador útil para catalizar la telomerización de butadieno, que comprende disolver como reactivos una fuente de paladio, 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, y un compuesto tipo metoxioctadieno, en un alcohol alifático primario, tal que la relación de equivalentes de paladio a equivalentes de 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenilo)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano varía de más que 1:1 a 1:1,3, en condiciones suficientes para formar una composición de catalizador que comprende un complejo que comprende paladio, un ligando tipo 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano, y un ligando seleccionado de un ligando tipo metoxioctadieno, un ligando tipo octadienilo, o un ligando tipo octadienilo protonado, en el alcohol alifático primario.
- 20 **7.** El procedimiento según la reivindicación 6, en el que
- 25 (a) la fuente de paladio se selecciona entre acetilacetato de paladio, formiato de paladio, acetato de paladio, propionato de paladio, octanoato de paladio, carbonato de paladio, hidróxido de paladio, citrato de paladio, tetrakis(trifenilfosfina)paladio, bis(1,5-ciclooctadieno)paladio, bis(dibencilidenoacetona)paladio, y combinaciones de los mismos;
- (b) el compuesto de metoxioctadieno se selecciona de 1-metoxi-2,7-octadieno, 3-metoxi-1,7-octadieno, y combinaciones de los mismos;
- 30 (c) el alcohol alifático primario se selecciona de metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y combinaciones de los mismos; o
- (d) una combinación de los mismos.
- 8.** El procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, en el que el procedimiento comprende añadir: (a) un ácido carboxílico; (b) un promotor seleccionado de alcóxidos, enolatos, fenóxidos, borohidruros e hidrazidas, todos de metales alcalinos; metales alcalinotérreos y amonios cuaternarios; sales de metales alcalinos; o una combinación de los mismos; o (c) una combinación de los mismos.
- 35 **9.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la relación de equivalentes de la fuente de paladio a los equivalentes de 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano varía de 1:1,2 a 1:1,3.
- 40 **10.** Un procedimiento para telomerizar butadieno, que comprende poner en contacto butadieno y una composición de catalizador que comprende un complejo que comprende paladio, un ligando tipo 1,3,5,7-tetrametil-6-(2,4-dimetoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano y un ligando seleccionado de un ligando tipo metoxioctadieno, un ligando tipo octadienilo, o un octadienilo protonado, en condiciones suficientes para telomerizar al menos una porción del butadieno.
- 45