



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 210 170**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/50** (2006.01)

**C07F 9/6568** (2006.01)

**C07F 9/6571** (2006.01)

**C07C 45/50** (2006.01)

**B01J 31/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **01940491 .2**

86 Fecha de presentación : **16.05.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1282629**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.02.2003**

54 Título: **Ligandos bidentados útiles en sistemas catalíticos.**

30 Prioridad: **17.05.2000 EP 00304171**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.07.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.11.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.11.2007**

73 Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V.  
Carel van Bylandtlaan 30  
2596 HR Den Haag, NL**

72 Inventor/es: **Drent, Eit;  
Eberhard, Michael, Rolf y  
Pringle, Paul, Gerard**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 210 170 T5

# ES 2 210 170 T5

## DESCRIPCIÓN

Ligandos bidentados útiles en sistemas catalíticos.

5 Esta invención se refiere a un ligando bidentado de fórmula I,



10 en la cual  $V^1$  y  $V^2$  son independientemente P, As, ó Sb;  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  y  $Q^4$  representan grupos hidrocarbilo y Q representa un grupo de puente bivalente. La invención se refiere además a un sistema catalítico que contiene tal ligando bidentado, una fuente de cationes de metal del grupo VIII y una fuente de aniones. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la carbonilación de compuestos etilénicamente o acetilénicamente insaturados, opcionalmente sustituidos, por reacción con monóxido de carbono y un co-reaccionante en presencia de tal sistema catalítico.

15 Una reacción de carbonilación comercialmente importante, que usa hidrógeno como co-reaccionante, es la hidroformilación de alquenos o alquinos, que se hacen reaccionar con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de catalizadores de metal de transición para formar aldehídos y/o alcoholes que tienen un átomo de carbono más que el alqueno o alquino precursor.

20 Dependiendo del catalizador, las condiciones de reacción y los sustratos, la hidroformilación puede transcurrir con selectividades variables para los diversos aldehídos o alcoholes isómeros posibles en rendimientos variables, ya que ocurren reacciones secundarias en un menor o mayor grado. Generalmente se prefiere solamente un producto isómero. Para muchas aplicaciones la presencia de aldehídos o alcoholes ramificados es indeseable. Además, en vista de la degradabilidad biológica se considera ventajoso obtener productos que tengan un alto contenido del isómero lineal. La selectividad para uno de diversos productos isómeros posibles es llamada regioselectividad para la hidroformilación es deseable una regioselectividad para la reacción en el átomo de carbono primario, que da como resultado un producto lineal.

30 Otra reacción de carbonilación comercialmente importante, que usa un alcohol o agua como un co-reaccionante, es la carbonilación de alquenos o alquinos, que se hacen reaccionar con monóxido de carbono y alcohol en presencia de catalizadores de metal del Grupo VIII para formar ésteres, diésteres o ácidos carboxílicos. Un ejemplo de tal carbonilación es la reacción de etileno con monóxido de carbono y butanol para preparar propionatos de butilo.

35 El documento CA-A-2086285 se refiere a la preparación de difosfinas, en donde un alcano, alqueno o areno está disustituido de manera vecinal con dos grupos organofosfino. Se dice que las difosfinas bidentadas son útiles en la preparación de catalizadores para la preparación de policetonas. En el ejemplo 13 se describe la preparación de 2,3-bis(diisobutilfosfino)pentano.

40 El documento WO 9505354 describe la hidroformilación de compuestos etilénicamente insaturados por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un sistema catalítico que comprende un catión de metal del Grupo VIII, a saber paladio catiónico, y un ligando bidentado, a saber una difosfina. En los ejemplos se usan diversas difosfinas bidentadas. Según lo ilustrado por los ejemplos 46 y 47, la hidroformilación de 1-octano con un sistema catalítico que contiene un ligando bidentado da como resultado selectividades aceptables para el producto lineal. Los resultados muestran que el uso de una difosfina bidentada que tiene un grupo de puente orgánico bivalente no sustituido, que conecta ambos átomos de fósforo, es decir 1,2-bis(1,4-ciclooctileno-fosfino)etano da como resultado selectividades superiores para el producto lineal con respecto al uso de una difosfina bidentada que tiene un grupo de puente orgánico bivalente monosustituido, que conecta ambos átomos de fósforo, es decir 1,2-bis(1,4-ciclooctileno-fosfino)propano. Por lo tanto, este documento de patente enseña que los grupos de puente no sustituidos son ventajosos en comparación con los grupos de puente sustituidos.

45 Aunque en el documento WO 9505354 se obtienen buenos resultados con respecto a esta regioselectividad para el producto lineal aún pueden ser mejorados. Esta necesidad existe especialmente con respecto a compuestos etilénicamente insaturados más pequeños, en donde ocurren más fácilmente las reacciones secundarias.

50 Los ejemplos 28 a 36 de la patente EP-A-0495547 describen una carbonilación de etileno con monóxido de carbono y n-butanol en la presencia de difosfinas bidentadas que tienen un grupo de puente orgánico bivalente no sustituido, que conecta ambos átomos de fósforo, es decir 1,3-bis(diisopropilfosfino)propano; 1,3-bis(dietilfosfino)propano; 1,3-bis(di-s-butilfosfino)propano, 1,3-bis-(difenilfosfino)propano. Se obtienen unas selectividades de 98% y unas tasas de conversión en el intervalo de 100 a 1000 moles de propionato de butilo/mol de Pd/hora.

55 Aunque en EP-A-0495547 se obtienen buenos resultados con respecto a la selectividad y la actividad aún pueden ser mejorados.

60 Se ha encontrado ahora de manera sorprendente que, cuando la carbonilación se lleva a cabo en presencia de un sistema catalítico que se caracteriza por una elección específica de ligando bidentado que contiene un grupo de puente polisustituido, se obtienen unas ventajas inesperadas con respecto a la regioselectividad y/o la actividad.

## ES 2 210 170 T5

Por consiguiente, esta invención proporciona un ligando bidentado de fórmula II,



5 en la cual  $M^1$  y  $M^2$  son independientemente P, As, o Sb;  $R^1$  y  $R^2$  en conjunto y  $R^3$  y  $R^4$  juntos representan un grupo cicloalifático bivalente opcionalmente sustituido en el cual las dos valencias libres están enlazadas a  $M^1$  o  $M^2$ , y R representa un grupo de puente alifático bivalente que contiene 2 ó 3 átomos en el puente, que está sustituido con dos o más sustituyentes, en la que en caso de que los sustituyentes estén sustituidos en átomos de carbono del puente  
10 conectados a los átomos  $M^1$  y  $M^2$  y el ligando bidentado tenga átomos de carbono quirales, el ligando se usa en la forma meso R,S.

De manera sorprendente, se encontró que un sistema catalizador que comprende tal ligando bidentado que tiene un grupo de puente alifático bivalente polisustituido resulta en una alta regioselectividad hacia el producto lineal y/o una  
15 actividad superior.

En el ligando bidentado de fórmula II,  $M^1$  y  $M^2$  son preferiblemente iguales y preferiblemente ambos representan átomos de fósforo.

20 Por “puente” se entiende la conexión más corta entre los átomos  $M^1$  y  $M^2$ . Este puente puede ser saturado o no saturado o puede formar parte de una estructura de anillo alifática saturada o no saturada, opcionalmente sustituida, que comprende uno o más anillos. El puente puede contener adicionalmente unos heteroátomos tales como átomos de nitrógeno, azufre, silicio u oxígeno. Preferiblemente por lo menos los átomos del puente conectado a  $M^1$  y  $M^2$  son átomos de carbono, de preferencia todos los átomos del puente son átomos de carbono.

25 El puente que conecta  $M^1$  y  $M^2$  forma parte de un grupo de puente R, que puede ser saturado o insaturado y que puede ser una estructura de anillo alifática saturada o no saturada, opcionalmente sustituida, tal como por ejemplo ciclohexano, ciclohexeno, ciclopentano o ciclopenteno. El grupo de puente puede contener además heteroátomos tales como átomos de nitrógeno, azufre, silicio u oxígeno. Los enlaces insaturados y/o heteroátomos pueden estar presentes en cualquier parte del grupo de puente R, tanto dentro como fuera del puente. Si el grupo de puente R es una estructura de anillo cicloalifática, el anillo puede estar interrumpido por uno o más heteroátomos tales como átomos de nitrógeno, azufre, silicio u oxígeno. La estructura de anillo alifática puede estar además sustituida con cualquier tipo de sustituyente, incluyendo heteroátomos, grupos alquilo, grupos cicloalquilo y grupos arilo, tanto dentro como fuera del  
30 puente.

35 El grupo de puente alifático bivalente R que conecta los átomos  $M^1$  y  $M^2$  contiene 2 ó 3 átomos en el puente. Preferiblemente los átomos del puente son átomos de carbono. Unos grupos de puente alifáticos bivalentes R, que contienen 2 átomos de carbono en el puente, son especialmente preferidos.

40 El puente está sustituido con por lo menos dos sustituyentes. Preferiblemente el puente está sustituido con dos a cuatro sustituyentes y de preferencia con dos a tres sustituyentes. Lo más preferiblemente el puente está sustituido con dos sustituyentes. Los sustituyentes pueden estar sustituidos en cualquier parte del puente, pero están preferiblemente sustituidos sobre átomos de carbono en el grupo de puente conectado a  $M^1$  y  $M^2$ . Un grupo de puente preferido es así un grupo de puente R que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono en el puente, en donde los átomos de carbono del grupo de puente conectado a  $M^1$  y  $M^2$  están ambos sustituidos con por lo menos un sustituyente. Los átomos de  
45 carbono del grupo de puente conectado a  $M^1$  y  $M^2$  están preferiblemente sustituidos con solamente un sustituyente, pero pueden estar sustituidos con dos sustituyentes.

Además de los átomos de carbono conectados a  $M^1$  y  $M^2$ , el grupo de puente puede estar sustituido en otras partes, con cualquier tipo de sustituyente, incluyendo heteroátomos, grupos alquilo, grupos cicloalquilo y grupos arilo.  
50

En caso de que los sustituyentes estén sustituidos en átomos de carbono del puente conectados a los átomos  $M^1$  y  $M^2$ , el ligando bidentado tiene átomos de carbono quirales y se usa en la forma meso R,S.

55 Los sustituyentes en el puente pueden ser independientes o estar conectados. Si los sustituyentes están conectados, la totalidad de los sustituyentes y el puente en conjunto pueden formar un grupo de puente que es una estructura de anillo alifática como se describió anteriormente. Los sustituyentes pueden contener además átomos de carbono y/o heteroátomos.

60 Sustituyentes adecuados incluyen grupos que contienen heteroátomos tales como haluros, azufre, fósforo, oxígeno y nitrógeno. Ejemplos de tales grupos incluyen cloruro, bromuro, yoduro, tiol, y grupos de las fórmulas generales H-O-,  $X^1$ -O-, -S- $X^1$ , -CO- $X^1$ , -NH<sub>2</sub>, -NH $X^1$ , -NX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>, -CO-NX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>, -OH, -PO<sub>4</sub>, -NO<sub>2</sub>, -NOH, -CO, -SO<sub>2</sub>, -SOH, en las cuales  $X^1$  y  $X^2$  independientemente, representan grupos alifáticos, que tienen preferiblemente desde 1 hasta 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo e isopropilo.

65 Preferiblemente los sustituyentes son grupos hidrocarbilo. Los grupos hidrocarbilo propiamente dichos pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Los grupos hidrocarbilo pueden contener átomos de carbono y heteroátomos. Grupos hidrocarbilo adecuados pueden incluir además grupos que contienen heteroátomos tales como los mencionados

anteriormente. Los grupos hidrocarbilo incluyen grupos que contienen carbonos saturados o no saturados, de cadena lineal o ramificada.

Grupos hidrocarbilo aromáticos adecuados incluyen grupos arilo, tales como fenilo o grupos naftilo, alquil-fenilo tales como grupos toliilo. De éstos, se prefiere la sustitución con grupos fenilo.

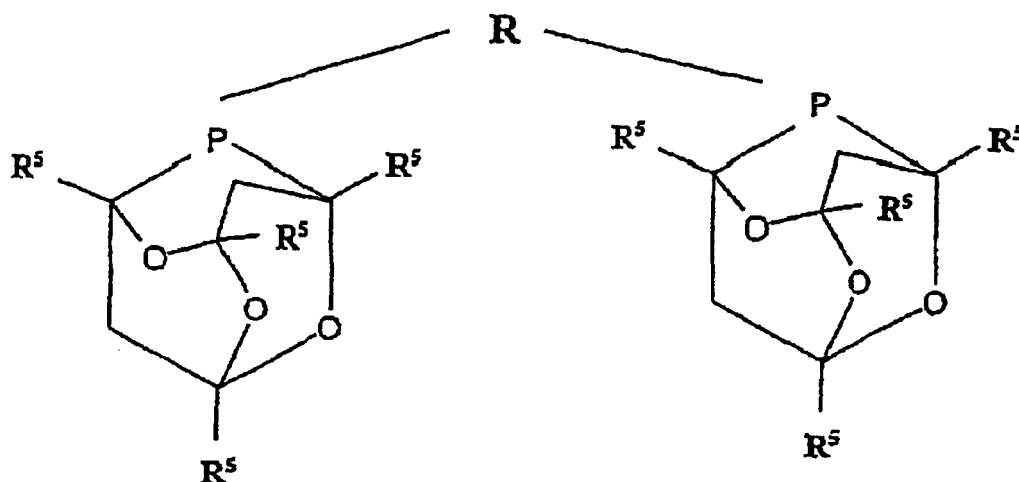
Preferiblemente los grupos hidrocarbilo son grupos alquilo, que tienen preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Se pueden usar grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos. Grupos alquilo adecuados incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo. De manera más conveniente se usan grupos metilo.

Lo más preferiblemente el puente está disustituido, preferiblemente con dos grupos alquilo, más preferiblemente con dos grupos metilo. En una realización ventajosa la sustitución es vecinal.

Ejemplos de grupos de puente alifáticos bivalentes que pueden ser usados incluyen ciclopentano, ciclopenteno, ciclohexano, ciclohexeno, butano, 1-buteno, 2-buteno, pentano, 2-penteno, difeniletano, éter dietílico, 1,2-difenilpropano, 2,3-difenilbutano.

$R^1$  y  $R^2$  juntos y  $R^3$  y  $R^4$  juntos representan un grupo cicloalifático bivalente opcionalmente sustituido.

Una clase especial de grupos cicloalifáticos bivalentes incluye estructuras cíclicas terciarias. Por ejemplo  $R^1$  y  $R^2$  y/o  $R^3$  y  $R^4$  pueden representar un radical bivalente que junto con el átomo de fósforo al cual está unido es un grupo 2-fosfatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decilo sustituido con alquilo o un derivado del mismo en el cual uno o más de los átomos de carbono están reemplazados por heteroátomos. Preferiblemente el ligando que comprende el grupo 2-fosfatriciclo [3.3.1.1{3,7}]decilo sustituido con alquilo es un compuesto de acuerdo con la fórmula III, en la cual los  $R^5$  son grupos alquilo de 1-6 átomos de carbono, preferiblemente metilo.



Ejemplos de ligandos posibles incluyen 2,3-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-[3.3.1.1{3,7}]decil)butano y 2,4-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)pentano. Tales ligandos pueden ser preparados como se describe con más detalles en el documento WO-A-9842717.

Tanto  $R^1$  y  $R^2$  juntos como  $R^3$  y  $R^4$  juntos representan un grupo cicloalifático bivalente opcionalmente sustituido. Este grupo cicloalifático bivalente opcionalmente sustituido comprende preferiblemente por lo menos 5 átomos en el anillo y de preferencia contiene desde 6 hasta 10 átomos en el anillo. Es ventajoso que el grupo cicloalifático sea un grupo cicloalquileno, es decir, que forme con el átomo  $M^1$  o  $M^2$  un grupo bicíclico. Preferiblemente  $M^1$  y  $M^2$  son ambos fósforo y  $R^1$  y  $R^2$  y  $M^1$  juntos y  $R^3$ ,  $R^4$  y  $M^2$  juntos representan ambos un grupo fosfabicicloalquilo. En una realización muy preferida, el grupo cíclico contiene 8 átomos en el anillo y forma un grupo 9- -fosfabiciclononilo junto con un átomo de fósforo. El grupo 9-fosfabiciclononilo puede tener diversas estructuras isómeras. Para los fines de la invención se prefieren los isómeros [3,3,1] y [4,2,1].  $R^1$  y  $R^2$  en conjunto y  $R^3$  y  $R^4$  en conjunto pueden ser iguales o tener cada uno una estructura isómera diferente. Preferiblemente tanto  $R^1$  y  $R^2$  juntos como  $R^2$  y  $R^4$  juntos tienen la estructura [3,3,1]. Unas composiciones de difosfinas bidentadas que tienen una cantidad elevada de ligando de difosfina bidentada que tiene la estructura [3,3,1] para ambos grupos fosfabiciclononilo pueden prepararse como se describe en la solicitud de patente europea no publicada previamente N° 01300866.9.

Los sustituyentes del grupo cicloalifático bivalente formado por  $R^1$  junto con  $R^2$  o  $R^3$  junto con  $R^4$ , si hay, pueden ser grupos alquilo que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono. Como regla general todos los átomos del anillo son

## ES 2 210 170 T5

átomos de carbono, pero no están excluidos unos grupos cíclicos bivalentes que contienen uno o más heteroátomos en el anillo, tales como, por ejemplo, átomos de oxígeno o nitrógeno. Unos ejemplos de grupos cíclicos bivalentes adecuados son 1,4-ciclohexileno, 1,4-cicloheptileno, 1,3-cicloheptileno, 1,2-ciclooctileno, 1,3-ciclooctileno, 1,4-ciclooctileno, 1,5-ciclooctileno, 2-metil-1,5-ciclooctileno, 2,6-dimetil-1,4-ciclooctileno y 2,6-dimetil-1,5-ciclooctileno. Unos grupos cíclicos bivalentes preferidos se seleccionan de 1.4-ciclo-octileno, 1,5-ciclo-octileno y sus derivados (di)-sustituídos con metilo.

Ejemplos de ligandos bidentados preferidos incluyen

2,3-PP'bis(9-fosfabiciclo[3,3,1]nonil)butano,

2,3-PP'bis(9-fosfabiciclo[4,2,1]nonil)butano,

2,3-PP'bis(9-fosfabiciclo[3,3,1]nonil)but-2-eno,

2,3-PP'bis(9-fosfabiciclo[4,2,1]nonil)but-2-eno,

2,3-PP'bis(9-fosfabiciclo[3,3,1]nonil)pentano,

2,4-PP'bis(9-fosfabiciclo[3,3,1]nonil)pentano,

2,3-PP'bis(9-fosfabiciclo[4,2,1]nonil)pentano,

2,4-PP'bis(9-fosfabiciclo[4,2,1]nonil)pentano,

2,3-PP'bis(9-fosfabiciclo[3,3,1]nonil)pent-2-eno,

2,3-PP'bis(9-fosfabiciclo[4,2,1]nonil)pent-2-eno,

1,2-PP'bis(9-fosfabiciclo[3,3,1]nonil)ciclopentano,

1,2-PP'bis(9-fosfabiciclo[4,2,1]nonil)ciclopentano,

1,2-PP'bis(9-fosfabiciclo[3,3,1]nonil)ciclohexano,

1,2-PP'bis(9-fosfabiciclo[4,2,1]nonil)ciclohexano, y mezclas de los mismos.

Estos ligandos pueden prepararse haciendo reaccionar hidruro de P-ciclooctileno (hidruro de fosfabiciclononano) y butil-litio para generar un fosfuro de litio-ciclo-octileno (fosfabiciclononano litiado). Este último fosfuro se hace reaccionar con un grupo alifático sustituido con grupos lábiles adecuados, preferiblemente tosilatos o sulfatos cíclicos, de una manera apropiada. Los grupos alifáticos preferidos son los que tienen una estructura de sulfato cíclico como un grupo lábil, tales como ésteres de alcanodiol cíclicos-sulfatos sustituidos o no sustituidos, también llamados alquilo cíclicos-sulfatos. Por ejemplo, 2,4-PP'bis(9-fosfabiciclo[3,3,1]nonil)-pentano puede prepararse haciendo reaccionar hidruro de fosfabiciclononano y butil-litio para generar el fosfuro de litio correspondiente y haciendo reaccionar subsiguientemente este fosfuro de litio, por ejemplo a 0°C o a temperatura ambiente (25°C) en tetrahidrofurano, con éster de di-p-tosilato de 2,4-pentanodiol. 2,3-PP'bis(9-fosfabiciclo[3,3,1]nonil)butano puede prepararse por ejemplo haciendo reaccionar hidruro de fosfabiciclononano y butil-litio para generar el fosfuro de litio correspondiente y haciendo reaccionar subsiguientemente este fosfuro de litio con éster sulfato cíclico de 2,3-butanodiol (nombre IUPAC: 2,3-butilo cíclico-sulfato, por ejemplo en tetrahidrofurano a una temperatura que varía en el intervalo desde 0°C hasta la temperatura de reflujo.

El hidruro de P-ciclooctileno (hidruro de fosfabiciclononano) puede prepararse convenientemente según lo descrito por Elsner *et al.* (*Chem. Abstr.* 1978, vol. 89, 180154x).

La invención proporciona adicionalmente un sistema catalítico que incluye:

- (a) una fuente de cationes de metal del grupo VIII;
- (b) un ligando bidentado como se describió anteriormente; y
- (c) una fuente de aniones.

En la presente memoria los metales del grupo VIII son definidos como los metales rodio, níquel, paladio y platino. De éstos, se prefieren paladio y platino.

Ejemplos de fuentes de metal adecuadas son los compuestos de platino o paladio tales como sales de paladio o platino y ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácidos sulfónicos, sales de platino o paladio y ácidos carboxílicos con hasta 12 átomos de carbono, complejos de paladio o platino, por ejemplo con monóxido de carbono o acetilacetato, o

## ES 2 210 170 T5

paladio o platino combinado con un material sólido tal como un intercambiador de iones. Acetato de paladio(II) y acetilacetato de platino(II) son ejemplos de fuentes de metal preferidas.

Como fuente de aniones, cualquier compuesto que genere estos aniones puede ser usado. Convenientemente, unos ácidos, o sales de los mismos, son usados como fuente de aniones, por ejemplo cualquiera de los ácidos antes mencionados, los cuales pueden también participar en las sales de los metales del grupo del platino.

En los sistemas catalíticos de la invención, se usan preferiblemente como fuente de aniones unos ácidos que tienen un valor de pKa menor que 6, de preferencia menor que 5, medido en solución acuosa a 18°C.

Ejemplos típicos de aniones adecuados son los aniones de ácidos carboxílicos, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos y ácidos carboxílicos halogenados tales como ácido trifluoroacético.

Ácidos carboxílicos que pueden usarse incluyen ácidos carboxílicos con hasta 12 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido pentanoico, ácido pivalico, ácido propiónico y ácido propenoico.

En particular se prefieren los ácidos sulfónicos, por ejemplo ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido ter-butanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico y ácido 2,4,6-trimetilbencenosulfónico.

También, unos aniones complejos son adecuados, tales como los aniones generales por una combinación de un ácido de Lewis, tales como  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  ó  $\text{GeCl}_2$ , con un ácido prótico, tal como un ácido sulfónico, por ejemplo  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  o  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  o un ácido halogenhídrico tal como  $\text{HF}$  o  $\text{HCl}$ , o una combinación de un ácido de Lewis con un alcohol. Ejemplos de tales aniones complejos son  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SnCl}_3^-$ ,  $[\text{SnCl}_2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3]^-$  y  $\text{PF}_6^-$ .

La invención proporciona adicionalmente un proceso para la carbonilación de compuestos etilénicamente o acetilénicamente insaturados, opcionalmente sustituidos, por reacción con monóxido de carbono y un co-reaccionante en presencia de un sistema catalítico como se describió anteriormente.

El compuesto etilénicamente o acetilénicamente insaturado, usado como material de partida, es preferiblemente un compuesto etilénicamente o acetilénicamente insaturado que tiene desde 2 hasta 20 átomos de carbono por molécula, o una mezcla de los mismos. Pueden comprender uno o más enlaces insaturados por molécula. Se prefieren compuestos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. El compuesto etilénicamente o acetilénicamente insaturado puede comprender adicionalmente grupos funcionales o heteroátomos, tales como nitrógeno, azufre u oxígeno. Ejemplos incluyen ácidos carboxílicos insaturados, ésteres de tales ácidos o nitrilos de alqueno.

En una realización preferida el compuesto etilénicamente o acetilénicamente insaturado es una olefina o mezcla de olefinas. En un proceso preferido de la invención, tales olefinas pueden ser convertidas por reacción con monóxido de carbono y un co-reaccionante con una regioselectividad elevada para el producto lineal. Compuestos etilénicamente o acetilénicamente insaturados adecuados incluyen por ejemplo acetileno, etileno, propileno, buteno, isobuteno, penteno, nitrilos de penteno y 3-pentenoatos de metilo.

En el proceso de la invención, el material de partida insaturado y el producto formado pueden actuar como diluyente de reacción. Por lo tanto no es necesario el uso de un disolvente separado. Convenientemente, sin embargo, la reacción de carbonilación puede llevarse a cabo en presencia adicional de un disolvente. Como tal, se recomiendan hidrocarburos saturados, por ejemplo parafinas e isoalcanos y adicionalmente alcoholes, hidrocarburos saturados y alcoholes teniendo preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono por molécula, tales como butanol, etilhexanol-1, nonanol-1, o en términos generales los alcoholes formados como producto de carbonilación; éteres tales como 2,5,8-trioxanonano (diglima), éter dietílico y anisol, y cetonas, tales como metilbutilcetona. Los disolventes que comprenden o consisten sustancialmente en sulfonas, son también preferidos. Las sulfonas son particularmente preferidas, por ejemplo dialquilsulfonas tales como dimetilsulfona y dietilsulfona y sulfonas cíclicas, tales como sulfolano (tetrahidrotiofeno-2,2-dióxido), 2-metilsulfolano y 2-metil-4-etilsulfolano.

La cantidad en la cual se usa el sistema catalítico no es crítica y puede variar dentro de amplios límites. Usualmente se usan cantidades en el intervalo de  $10^{-8}$  a  $10^{-1}$ , preferiblemente en el intervalo de  $10^{-7}$  a  $10^{-2}$  átomo mol de metal del Grupo VIII por mol de compuesto etilénicamente insaturado. Las cantidades de los participantes en el sistema catalítico se seleccionan convenientemente de tal modo que se usen por mol átomo de metal del grupo del platino de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 6 moles de ligando bidentado, de 0,5 a 15, preferiblemente de 1 a 8 moles de fuente de aniones o una fuente de aniones compleja.

Adicionalmente, la presencia de una pequeña cantidad de promotor de catalizador que comprende una fuente de aniones haluro, tal como, por ejemplo,  $\text{HI}$  o  $\text{HCl}$ , puede tener un efecto favorable significativo por cuanto la reacción de conversión procede a una velocidad elevada, incluso a temperaturas moderadas.

Para la hidroformilación, el co-reaccionante puede ser hidrógeno molecular, o de manera más general una fuente de hidruro. El monóxido de carbono y el hidrógeno pueden ser suministrados en relaciones equimolares o no equimolares, por ejemplo en una relación dentro del intervalo de 5:1 a 1:5, preferiblemente 3:1 a 1:3. Preferiblemente son suministrados en una relación dentro del intervalo de 2:1 a 1:2.

## ES 2 210 170 T5

La carbonilación puede llevarse a cabo convenientemente en condiciones de reacción moderadas. Por lo tanto se recomiendan temperaturas en el intervalo de 50 a 200°C, estando las temperaturas preferidas en el intervalo de 70 a 160°C. Presiones de reacción en el intervalo de 5 a 100 bar son preferidas; unas presiones inferiores o superiores pueden ser seleccionadas, pero no son consideradas como particularmente ventajosas. Además, las presiones superiores requieren unas provisiones de equipos especiales.

El sistema catalítico reivindicado puede ser también útil en reacciones de conversión diferentes a la hidroformilación. En general, el co-reaccionante puede representarse por NuH, en donde Nu representa el resto nucleófilo restante del co-reaccionante después de la retirada de un átomo de hidrógeno. La naturaleza del co-reaccionante determina en gran parte el tipo de producto formado. Preferiblemente el co-reaccionante es un compuesto nucleófilo que tiene un átomo de hidrógeno móvil, tal como un alcohol, un ácido, una amina o agua. Para un alcohol XOH (siendo X la parte que contiene carbono), la porción XO está representada por Nu y por consiguiente el producto es un éster.

Similarmente, el uso de un ácido XCOOH (Nu = XCOO) introducirá un grupo anhídrido en el producto de la reacción de monocarbonilación; el uso de amoníaco (Nu = X<sub>2</sub>N) introducirá un grupo amida; el uso de un tiol XSH (Nu = XS) introducirá un grupo tioéster; y el uso de agua (Nu = OH) introducirá un grupo carboxi.

Los co-reaccionantes preferidos son agua, alcohol e hidrógeno.

Los alcoholes preferidos son alcoholes con 1 a 20, preferiblemente con 1 a 6 átomos de carbono por molécula y alcanodiolos con 2-20, más preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono por molécula. Los alcoholes pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Alcoholes adecuados en el proceso de la invención incluyen metanol, etanol, etanodiol, n-propanol, 1,3-propanodiol, isopropanol, butanol, isobutanol, ter-butanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol y fenol.

La invención será ilustrada por los siguientes ejemplos no limitativos.

### Ejemplo 1

El Ejemplo 1 se llevó a cabo en un autoclave de 250 ml, agitado magnéticamente. El autoclave se cargó con 10 ml de propeno, 40 ml de anisol y 10 ml de sulfolano, 0,25 mmol de acetilacetoacetato de platino (II), 0,3 mmol de meso (R,S)-2,3-bis[(ciclooctileno)fosfino]butano, 0,3 mmol de SnCl<sub>2</sub> y 0,3 mmol de HCl. Después de ser llenado, el autoclave se presurizó con monóxido de carbono e hidrógeno hasta una presión parcial de 30 bares de cada uno. Subsiguientemente, el reactor se cerró herméticamente y el contenido se calentó hasta 100°C y mantuvo a esa temperatura hasta completar sustancialmente la reacción. La conversión completa de propileno ocurrió en 0,5 hora, la velocidad inicial de carbonilación fue 1000 moles de CO/átomo gramo de platino/hora. La velocidad inicial de carbonilación se definió como la velocidad media de consumo de monóxido de carbono durante el primer 30% de conversión de propileno. Después del enfriamiento, se tomó una muestra del contenido del reactor y se analizó por Cromatografía gas-líquido. La selectividad para el producto lineal n-butiraldehído fue 99,0%.

### Ejemplo comparativo A

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que en vez de 0,3 mmol de meso 2,3-bis[(ciclooctileno)fosfino]butano, se usó como ligando 0,3 mmol de 1,2-bis[(ciclooctileno)fosfino]etano. Se observó una velocidad de reacción similar. Después del análisis por Cromatografía de gas-líquido, se encontró que la selectividad para el producto lineal n-butiraldehído era 95,5%.

### Ejemplo 2

El Ejemplo 2 se llevó a cabo en un autoclave de 250 ml, agitado magnéticamente. El autoclave se cargó con 50 ml de butanol, 0,25 mmol de acetato de paladio(II), 0,33 mmol de meso (R,S) 2,3-PP'bis(fosfabciclo[3.3.1]nonil)-butano, 0,75 ml de ácido propiónico y 0,025 mmol de HI. Después de ser llenado, el autoclave se presurizó con monóxido de carbono hasta una presión parcial de 10 bares. Subsiguientemente, el reactor se cerró herméticamente y el contenido se calentó hasta 115°C y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora. La velocidad inicial de carbonilación fue de 1490 moles de CO/átomo gramo de paladio/hora. La velocidad inicial de carbonilación se definió como la velocidad media de consumo de monóxido de carbono durante el primer 30% de conversión de etileno. Después del enfriamiento, se tomó una muestra del contenido del reactor y se analizó por Cromatografía de gas-líquido. La conversión fue esencialmente 100%. La selectividad para propionato de butilo fue 99%.

### Ejemplo comparativo B

Se repitió el Ejemplo 2 excepto que en vez de 0,33 mmol de meso (R,S) 2,3-PP'bis(fosfabciclo[3.3.1]nonil)-butano, se usó como ligando 0,4 mmol de 1,2-PP'bis(9-fosfabciclononil)etano. La velocidad inicial de carbonilación fue 840 moles de CO/átomo gramo de paladio/hora. La conversión fue esencialmente 100%. Se observó una selectividad similar para propionato de butilo.

## ES 2 210 170 T5

### Ejemplo 3

El Ejemplo 3 se llevó a cabo en un autoclave de 250 ml, agitado magnéticamente. El autoclave se cargó con 30 ml de butanol-1, 0,25 mmol de acetilacetonato de platino(II), 0,3 mmol de meso (R,S) 2,3-PP'bis(fosfabciclo[3.3.1]nonil) butano, 30 ml de diglima, 0,3 mmol de ácido fosfórico. Después de ser llenado, el autoclave se presurizó con monóxido de carbono hasta una presión parcial de 30 bares y acetileno hasta una presión parcial de 1,5 bares. Subsiguientemente, el reactor se cerró herméticamente y su contenido se calentó a 125°C y se mantuvo a esa temperatura durante 5 horas. La velocidad inicial de carbonilación fue 2500 moles de CO/átomo gramo de platino/hora. La conversión fue esencialmente 100%. La selectividad para acrilato de butilo fue 98%.

### Ejemplo comparativo C

Se repitió el Ejemplo 2, excepto que en vez de 0,33 mmol de meso (R,S) 2,3-PP'bis(fosfabciclo[3.3.1]nonil)-butano, se usó 0,4 mmol de 1,2-PP'bis(9-fosfabciclononil)etano como ligando. La velocidad inicial de carbonilación fue 1270 moles de CO/átomo gramo de platino/hora. La conversión fue 80%. La selectividad para acrilato de butilo fue 98%.



# ES 2 210 170 T5

## REIVINDICACIONES

1. Ligando bidentado de fórmula II,

5



10 en la cual  $M^1$  y  $M^2$  son independientemente P, As ó Sb;  $R^1$  y  $R^2$  juntos y  $R^3$  y  $R^4$  juntos representan un grupo cicloalifático bivalente opcionalmente sustituido mediante el cual las dos valencias libres están enlazadas a  $M^1$  o  $M^2$ , y R representa un grupo de puente alifático bivalente que contiene 2 ó 3 átomos en el puente, que está sustituido con dos o más sustituyentes, en el que en caso de que los sustituyentes estén sustituidos en átomos de carbono del puente conectados a los átomos  $M^1$  y  $M^2$  y el ligando bidentado tenga átomos de carbono quirales, el ligando se usa en la forma meso R,S.

15

2. Un ligando bidentado según la reivindicación 1, en el cual tanto  $M^1$  como  $M^2$  son átomos de fósforo.

3. Un ligando bidentado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el cual los sustituyentes están sustituidos en los átomos de carbono del grupo de puente conectados a los átomos  $M^1$  y  $M^2$ .

20

4. Un ligando bidentado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el cual los sustituyentes son grupos alquilo.

25

5. Un ligando bidentado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el cual  $R^1$  y  $R^2$  y  $R^3$  y  $R^4$  juntos representan un grupo cicloalquileo sustituido o no sustituido bivalente que tiene de 6 hasta e incluyendo 9 átomos en el anillo, mediante el cual las dos valencias libres están enlazadas a  $M^1$  o  $M^2$ .

6. Un sistema catalítico que incluye:

30

(a) una fuente de cationes de metal del grupo VIII;

(b) un ligando bidentado según cualquiera de las reivindicaciones 1-5; y

(c) una fuente de aniones.

35

7. Un proceso para la carbonilación de compuestos etilénicamente o acetilénicamente insaturados, opcionalmente sustituidos, por reacción con monóxido de carbono y un co-reaccionante en presencia de un sistema catalítico según la reivindicación 6.

40

8. Un proceso según la reivindicación 7, en el cual se usa hidrógeno como correctivo.

9. Un proceso según la reivindicación 7, en el cual se usa como co-reaccionante un compuesto nucleófilo que tiene un átomo de carbono móvil.

45

50

55

60

65