

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 829**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014** **E 20184969 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2023** **EP 3741769**

54 Título: **Preparación de precursor de catalizador de telomerización de butadieno**

30 Prioridad:

13.12.2013 US 201361915781 P

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

16.11.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAUNAY, HELENE N.;
KLINKENBERG, JESSICA L.;
BRIGGS, JOHN R.;
HOUSE, SARAH E.;
VAN ENGELEN, MARCEL C.;
WRIGHT, LARRY G.;
BAR, GEORG;
HENSEN, WILMA;
FUERTES CABELLO, JULIA y
LENGYEL, ISTVAN**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 953 829 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

Preparación de precursor de catalizador de telomerización de butadieno

5 **Campo de la invención**

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional estadounidense n.º 61/915.781, presentada el 13 de diciembre de 2013.

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

La Patente de Estados Unidos (US) 8.558.030 B2 describe un proceso para telomerizar butadieno que incluye poner en contacto butadieno y un compuesto orgánico de hidroxilo representado por la fórmula ROH, donde R es un hidrocarbilo C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido y el compuesto orgánico de hidroxilo no es glicerol en un fluido de
15 reacción en presencia de un catalizador de paladio y un ligando de 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, al menos dos grupos Ar son arilos sustituidos en orto-hidrocarbilo. El ligando de fosfina tiene un total de 2, 3, 4, 5 o 6 hidrocarbilo 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.

20 Un artículo titulado "General Routes to alkyl phosphatrimethoxyadamantane ligands" ("Rutas generales para ligandos de alquilfosfatrimethoxyadamantano") tomado de Organometallics, American Chemical Society 2008, 27, 3216-3224 se refiere a rutas para preparar ligandos de alquilfosfatrimethoxyadamantano.

25 Un proceso típico para preparar un precursor de catalizador utilizado en la telomerización de butadieno para producir 1-octeno implica la disolución por lotes de un equivalente de acetilacetato de paladio ([Pd(acac)₂]) y dos equivalentes de una triarilfosfina (PARs) (por ejemplo, trifenilfosfina (TPP) o tris(5-cloro-2-metoxifenil)fosfina (TCMPP)) en metanol. Este precursor se estabiliza con ácido acético que también se agrega durante la preparación de la solución de precatalizador, dando como resultado una sal que es soluble en metanol y en un estado de oxidación +2. En condiciones de reacción de
30 telomerización, el precursor del catalizador que contiene paladio (Pd) (II) parece reducirse mediante un promotor de metóxido de sodio en metanol en presencia de 1,3-butadieno a un complejo de bisfosfina de paladio (0) designado como [Pd(PPh₃)₂]. La adición posterior de 1,3-butadieno da como resultado la formación de un complejo de (PPh₃)_{1.5}-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 aquellas en el intervalo de 25 ° centígrados (°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, da como resultado un período de inducción antes de que la reacción de telomerización alcance la velocidad máxima. Existe el deseo de reducir, preferiblemente reducir sustancialmente, y más preferiblemente eliminar, el período de inducción.

40 Hausoul y col. 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, señala que la telomerización de 1,3-dienos catalizada por Pd es una importante transformación atómica eficiente que proporciona una ruta económicamente atractiva para la producción de productos químicos C₈ a granel tales como 1-octanol y 1-octeno. Hausoul informa sobre la preparación de complejos catalíticos que incluyen ligandos de fosfina tales como PPh₃ (trifenilfosfina), TOMPP (tris(2-metoxifenil)fosfina) y TPPTS (sal trisódica de 3,3',3"-fosfinidinatris(ácido bencenosulfónico)). La preparación utiliza una mezcla de disolventes tal como una mezcla 1:1 en volumen de diclorometano y metanol.

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

55 Behr y col., en "Octadienyl-Bridged Bimetallic Complexes of Palladium as Intermediates in Telomerization Reactions of Butadiene", Organometallics 1986, 5, 514-518, analiza la preparación de los compuestos del título utilizando un disolvente tal como metanol, THF o benceno.

60 Hausoul y col., 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 diversos sistemas catalizadores con énfasis en Pd/TOMPP (tris(2-metoxifenil)fosfina). -

Vollmüller y col., 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, N.º 1, páginas 29-33, detalla el uso de metanol en argón para preparar un precursor de catalizador a partir de trifenilfosfina y acetato de paladio (II).

65 Jackstell y col., 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.

Vollmüller y col., 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)-éter dialílico, $\text{Ar}_3\text{P}-\text{Pd}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{O}$, como catalizadores para dimerizar 1,3-dieno, concretamente 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 y col. establece que no es necesario activar el catalizador (p. ej., mediante disociación de ligandos, reducción, etc.) antes de entrar en el ciclo del catalizador, pero no analiza la estabilidad del precatalizador.

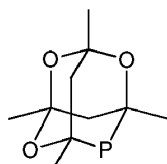
Hausoul y col., en "Mechanistic study of the Pd/TOMPP-Catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene: Influence of Aromatic Solvents on Bis-Phosphine Complex Formation and Regio Selectivity", *Organometallics*, 2013, 32, páginas 5047-5057, informa sobre la telomerización catalizada por Pd/TOMPP de 1,3-butadieno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

La memoria descriptiva de patente europea (EP) 0 561 779 B1 (Bohley y col.) se refiere a un proceso para producir 1-octeno. El proceso comprende: i) hacer reaccionar 1,3-butadieno con un alcohol alifático primario (p. ej., metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol y glicerol) o un compuesto de hidroxilo aromático de fórmula R-H (p. ej., fenol, alcohol bencílico, cresoles, xilenoles, naftol, 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 2,7-octadieno 1-sustituido de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$ en la que R representa el residuo del alcohol alifático primario o del compuesto de hidroxilo aromático; ii) someter el 2,7-octadieno 1-sustituido a hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación para formar un octano 1-sustituido de fórmula $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$; y iii) descomponer el octano 1-sustituido en presencia de un catalizador adecuado para formar 1-octeno. Tanto los compuestos de paladio (II) como los complejos de paladio (0) pueden usarse como catalizador. Parece ser ventajoso un promotor de catalizador tal como una sal de metal alcalino o alcalinotérreo. El documento '779 enseña que cualquier disolvente que solubilice 1,3-butadieno, el compuesto que contiene hidrógeno activo y los componentes catalizador, ligando y promotor opcional puede usarse en el proceso. Son disolventes inertes adecuados (ciclo)-alcanos, compuestos aromáticos, un disolvente polar tal como un alcohol terciario, una amida, un compuesto de nitrilo, una cetona, un compuesto de éster, un compuesto de éter, dimetilsulfóxido, sulfolano y agua. Aunque la temperatura no es crítica, normalmente se encuentra entre la temperatura ambiente y 150 °C, preferiblemente entre 50 y 100 °C y más preferiblemente entre 70 y 100 °C. La presión no es crítica, pero generalmente se encuentra entre 1 y 40 bar, preferiblemente entre 5 y 30 bar y con la máxima preferencia entre 10 y 20 bar.

En algunos aspectos, esta invención es un proceso para preparar un precursor de catalizador de telomerización utilizado en la telomerización de butadieno que comprende disolver un equivalente de acetilacetato de paladio y de uno a tres equivalentes de una fosfina en una mezcla de disolventes que comprende metanol y 1-metoxi-2,7-octadieno en condiciones suficientes para producir una solución de precursor de catalizador que comprende un complejo de arilfosfina-paladio octadienilo representado formuladamente como $[(\text{Ar}_n\text{PR}_{(3-n)})_x\text{PdY}]$ o como $[(\text{Ar}_n\text{PR}_{(3-n)})_x\text{PdY}]^+$ en donde R es un resto alquilo o alquilo que contiene heteroátomos con 1 a 12 átomos de carbono, Ar es un resto arilo o un resto arilo sustituido, $x = 1$ o 2, $n = 1, 2$ o 3, e Y es un ligando derivado de metoxioctadieno y en donde los ligandos ilustrativos incluyen 1-metoxi-2,7-octadieno (MOD-1) cuando no hay carga u octadienilo cuando está presente una carga positiva. Sorprendentemente, el precursor del catalizador resultante de este proceso entra directamente en el ciclo catalítico de un reactor de telomerización sin ninguna etapa de activación o período de inducción. La eliminación de la etapa de activación equivale a aumentos en la conversión y la capacidad. Además, este precursor de catalizador es más estable que un precursor de catalizador preparado en ausencia de 1-metoxi-2,7-octadieno (MOD-1). En condiciones normales de almacenamiento del precatalizador (contenido de Pd del 0,1 % en peso al 1 % en peso, temperatura dentro de un intervalo de 0 °C a 100 °C, preferiblemente de 5 °C a 60 °C y presión dentro de un intervalo de 0 psig (0 kPa) a 30 psig (206,8 kPa), los complejos de Pd(II) se reducen lentamente a complejos de Pd(0) neutros tales como $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ o $\text{Pd}(\text{TCMPP})_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{Me})_2$. Estos complejos de Pd son sustancialmente menos solubles en metanol que el complejo de Pd formado inicialmente y pueden precipitar en las superficies de los equipos de proceso con los que entran en contacto, lo que lleva a la obstrucción. La adición de MOD-1 transmite un grado de resistencia a la formación de dichos complejos insolubles, mejorando de esta manera la operabilidad y la confiabilidad del proceso en relación con la preparación de precursor de catalizador con solo metanol como disolvente.

En algunos aspectos, esta invención es un proceso para preparar un precursor de catalizador de telomerización utilizado en la telomerización de butadieno que comprende disolver un equivalente de acetilacetato de paladio y de uno a tres equivalentes, preferiblemente de uno a dos equivalentes, de un ligando de fosfina terciario en un disolvente que comprende metanol y, opcionalmente, 1-metoxi-2,7-octadieno en condiciones suficientes para producir una solución de precursor de catalizador en donde el ligando de fosfina terciario se representa formuladamente como R^1PR^2 y en donde R^1 es un resto arilo o un resto arilo sustituido o un resto alquilo o un resto alquilo que contiene heteroátomos en donde el heteroátomo es oxígeno con 1 a 12 átomos de carbono, y R^2 es independientemente un grupo oxaadamantilo heterocíclico.

Grupos oxaadamantilo heterocíclicos que contienen fosfina (PR^2) se representan adecuadamente de forma esquemática como se muestra a continuación, en donde R^1 es como se ha definido anteriormente:



Un ligando de oxaadamantilo heterocíclico ilustrativo es 1,3,5,7-tetrametil-6-fenil-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMPTPA):

- En algunos aspectos, las condiciones suficientes para producir una solución de precursor de catalizador incluyen una temperatura dentro de un intervalo de 0 grados centígrados (°C) a 100 °C, preferiblemente de 5 °C a 60 °C.

En algunos aspectos, el número de equivalentes de una fosfina es uno o dos.

- En algunos aspectos, la mezcla de disolventes tiene un contenido de 1-metoxi-2,7-octadieno dentro de un intervalo del 0,1 por ciento en peso (% en peso) al 50 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de disolventes. En aspectos relacionados, la mezcla de disolventes tiene un contenido de 1-metoxi-2,7-octadieno dentro de un intervalo del 10 % en peso al 25 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de disolventes.

- En algunos aspectos, la solución de precursor de catalizador tiene una concentración de paladio que varía del 0,02 % en peso al 2 % en peso, preferiblemente del 0,02 % en peso al 1,5 % en peso, más preferiblemente del 0,1 % en peso al 1 % en peso y aún más preferiblemente del 0,25 % en peso al 0,6 % en peso, como metal de paladio, basándose en el peso total de la solución de precursor de catalizador.

- En algunos aspectos, las condiciones suficientes para producir el precursor mencionado anteriormente incluyen concentraciones de MOD-1 de 1 equivalente por paladio a 500 equivalentes por paladio, temperaturas que varían de 0 °C a 100 °C y tiempos de reacción que varían de 1 hora a 1000 horas. Como norma general, con un aumento en la temperatura o la concentración de MOD-1, o en ambos, la formación de precursor se vuelve más rápida. Se puede ajustar uno o ambos para proporcionar un tiempo conveniente para la conversión. En general, para operación comercial, es conveniente que el precursor se forme en 2-100 horas, aunque esto no es absolutamente necesario. Se pueden lograr tiempos de reacción de 100 horas o menos a temperaturas de 30 °C a 60 °C, con concentraciones de MOD-1 del 10-50 % en peso (aproximadamente 75-400 equivalentes molares basándose en paladio al 0,1 por ciento en peso). Los procesos de los diversos aspectos de esta invención tienen utilidad porque producen un precursor de catalizador que requiere poco, preferiblemente ningún, tiempo de inducción antes de entrar en la reacción de telomerización.

- Los ligandos adecuados para usar en el proceso y en la fabricación del precursor de catalizador incluyen arilfosfinas terciarias, representadas de manera formulada como $\text{Ar}_n\text{PR}_{(3-n)}$, donde $n = 1-3$, y Ar se selecciona independientemente de un grupo que consiste en grupos aromáticos sustituidos o no sustituidos. Los sustituyentes ilustrativos para grupos aromáticos sustituidos incluyen grupos alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, alcoxi, halo, sililo y amino. Las arilfosfinas terciarias pueden estar fusionadas con otros anillos alifáticos o aromáticos carbocíclicos o heterocíclicos sustituidos o no sustituidos. R se selecciona del grupo de alquilo sustituido o no sustituido y puede contener heteroátomos adicionales, tales como oxígeno, nitrógeno, silicio y azufre. En el caso de que $n = 1$, los grupos R pueden conectarse para formar anillos carbocíclicos o heterocíclicos o anillos policarbocíclicos o poliheterocíclicos. Además, los grupos R y Ar pueden conectarse para formar anillos.

- Otros ligandos adecuados incluyen fosfinas terciarias representadas formuladamente como 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 y R^2 es independientemente un grupo oxaadamantilo heterocíclico. Los sustituyentes ilustrativos para grupos aromáticos sustituidos incluyen grupos alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, alcoxi, halo, sililo y amino. Cuando R^1 es un grupo alquilo, los grupos adecuados incluyen grupos $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ primarios, secundarios o terciarios (de uno a doce átomos de carbono), cada uno de los cuales puede contener un heteroátomo tal como oxígeno, nitrógeno, silicio y azufre. Al preparar soluciones de precursores de catalizadores, esos otros ligandos adecuados se benefician del uso de una mezcla de disolventes que contiene MOD-1, pero algunos de ellos reaccionan lo suficientemente rápido sin MOD-1 como para que su rendimiento sea aceptable.

- Preparar una solución de precursor de catalizador reuniendo, como mínimo, una fuente de Pd, preferiblemente acetilacetato de paladio, uno o más equivalentes de un ligando de fosfina terciario, un alcohol, preferiblemente metanol, y metoxioctadieno, preferiblemente 1-metoxi-2,7-octadieno, en condiciones suficientes para producir una cantidad de precursor de catalizador que contenga o comprenda paladio, ligando de arilfosfina terciario y un ligando derivado del metoxioctadieno y que puede representarse formuladamente como $[(\text{Ar}_n\text{PR}_{(3-n)})_x\text{PdY}]^{0+}$, donde $n = 1-3$, y $x = 1$ o 2 , e Y es un ligando derivado de metoxioctadieno. En algunos aspectos de esta invención, el ligando Y puede ser octadienilo. Las condiciones incluyen las indicadas anteriormente.

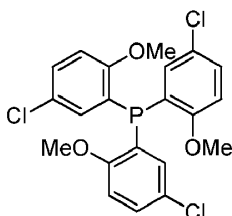
- Al preparar la solución de precursor de catalizador, las cantidades adecuadas de metoxioctadieno varían de aproximadamente el 0,1 % en peso (aproximadamente 1 equivalente molar al 0,1 % en peso de paladio) al 50 % en peso (aproximadamente 400 equivalentes molares al 0,1 por ciento en peso de paladio), en cada caso el porcentaje en peso se basa en el peso total de la solución de precursor de catalizador. La mezcla de disolventes tiene un contenido

de 1-metoxi-2,7-octadieno que está preferiblemente dentro de un intervalo del 10 por ciento en peso al 50 por ciento en peso, basándose en el peso total de la mezcla de disolventes. Como mínimo, la cantidad es suficiente para convertir al menos algunos de los componentes mínimos anteriores utilizados en la formación de la solución de precursor de catalizador en el precursor de catalizador, prefiriéndose una cantidad suficiente para convertir todos estos componentes en el precursor de catalizador. En este último caso, usar una cantidad de metoxioctadieno que sea al menos una cantidad estequiométrica molar equivalente a la cantidad de paladio. Por ejemplo, si el Pd constituye el 0,1 % en peso de la solución de catalizador, entonces el metoxioctadieno debe estar presente en una cantidad de al menos el 0,1 % en peso, basándose cada % en peso en el peso total de la solución de catalizador. Pueden usarse, y frecuentemente se usan, cantidades mayores de metoxioctadieno en relación con la cantidad de Pd para, entre otras cosas, conducir a la formación de precursores de catalizador modificados con MOD-1 a una velocidad más rápida que la que se puede lograr con cantidades estequiométricas molares equivalentes. Procedimiento Experimental General Para la conversión de unidades 1 galón = 3,78 litros y 1 bar = 100000 Pa.

En un procedimiento general para realizar la reacción de telomerización, colocar din-butil éter (patrón interno de GC) (Bu_2O), metanol, disolvente de metilciclohexano (MeCy), una solución madre de precatalizador preparada como se detalla a continuación (1 mililitro (ml)) y 0,5 ml de una solución 0,01932 molar de metóxido de sodio (a veces denominado metilato de sodio) (NaOMe) en metanol en un frasco de Fischer-Porter. Salvo que se indique lo contrario, efectuar las reacciones con MeOH presente a un nivel 14 molar, ajustando los otros componentes (también conocidos como "reactivos") en el frasco para tener en cuenta los cambios en la química de reacción. Sellar el frasco con una válvula equipada con una abertura de tabique. Fuera de una caja de guantes, destilar aproximadamente 5 ml de butadieno en una jeringa hermética a gases, determinando la cantidad real de butadieno en la jeringa pesando la jeringa antes y después de inyectar el butadieno en el frasco a través del tabique con la aguja de la jeringa colocada bajo la superficie del contenido del frasco. Colocar la botella que contiene butadieno en un baño de aceite precalentado (40 °C, 60 °C o 70 °C como se muestra a continuación) equipado con una barra agitadora magnética y dejar que el contenido de la botella reaccione durante un periodo de tiempo seleccionado (p. ej., 4 horas). Muestrear el contenido de la botella a los 30 minutos, 1 hora, 2 horas y 4 horas después de iniciar la reacción para desarrollar un perfil de conversión frente al tiempo y determinar si hay un período de inducción o no. Utilizar una aguja de 24 pulgadas (61 cm) equipada con una válvula hermética a gases para extraer las muestras del frasco para utilizarlas en el análisis de cromatografía de gases.

Ejemplo (Ej.) 1: Preparación de la solución madre de precatalizador de TCMPP

Utilizando una caja de guantes, disolver 0,0147 gramos (g) (0,0000483 moles) de acetilacetato de paladio [$\text{Pd}(\text{acac})_2$], 0,0440 g (0,0000966 mol) de ligando, 0,134 g (0,00096 mol) de MOD-1 y 0,25 ml de una solución madre de ácido acético (AcOH) en metanol (0,1932 M) en aproximadamente 24,75 ml de metanol hasta un volumen total de 25 ml y dejar la solución madre de precatalizador resultante en agitación a temperatura ambiente (nominalmente 25 °C) durante al menos tres días antes de su uso. El ligando se representa esquemáticamente como:



Ejemplo comparativo (Ej. C.) A:

Preparar una solución madre de precatalizador como en el Ej. 1, pero omitir el MOD-1. Ej. 2:

Llevar a cabo una reacción de telomerización a 40 °C utilizando la solución madre de precatalizador preparada en el Ej. 1. En la Tabla 1 a continuación se muestran los resultados analíticos.

Tabla 1

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	43,2/44,1	97,3/97,2	42,0/42,9
1 hora	47,8/49	97,3/97,2	46,5/47,7
2 horas	53,2/54,5	97,3/97,5	51,7/53,1
4 horas	61,4/69,3	97,2/97,3	59,7/67,4

Ej. C. B:

Replicar el Ej. 2 pero con una alícuota de la solución madre de precatalizador preparada en el Ej. C. A. En la Tabla 2 a continuación se muestran los resultados analíticos.

Tabla 2

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	17,2	96,6	16,6
1 hora	22,9	97,0	22,2
2 horas	20,2	96,7	19,5
4 horas	26,9	96,8	26,0

Ej. C. C:

Replicar el Ej. 1 pero cambiar la cantidad de MOD-1 de 10 equivalentes a aproximadamente 1200 equivalentes por paladio y utilizar un equivalente molar de TCMPP por equivalente molar de Pd(acac)₂.

Ej. C. D: Replicar el Ej. 3, pero omitir el MOD-1. Ej. C. E

Llevar a cabo una reacción de telomerización a 70 °C con una alícuota de la solución de precatalizador preparada en el Ej. C. C. En la Tabla 3 a continuación se muestran los resultados analíticos.

Tabla 3

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	30,9	92,1	28,4
1 hora	48,9	96,6	47,2
2 horas	68,8	96,6	66,5
4 horas	69,8	96,5	67,4

Ej. C. F:

Llevar a cabo una reacción de telomerización a 70 °C con una alícuota de la solución de precatalizador preparada en el Ej. C. D. En la siguiente Tabla 4 se muestran los resultados analíticos.

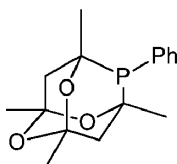
Tabla 4

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	60,5/44,8	96,5/96,1	58,3/43,1
1 hora	65,9/44,6	96,3/96	63,4/42,8
2 horas	72,3/45,5	96,2/96	70,0/43,7
4 horas	77,5/44,9	96,2/96	74,6/43,1

Estos ejemplos comparativos se incluyen para demostrar las condiciones en las que la modificación con MOD-1 del precatalizador es ineficaz. En estos ejemplos, el precatalizador modificado con MOD-1 es menos eficaz y convierte menos butadieno que el contraejemplo no modificado. Es probable que exista una inhibición significativa de MOD-1 dentro de este régimen de más de 1000 equivalentes de MOD-1 a paladio.

Ej. 3:

Replicar el Ej. 1, pero usar el ligando 1,3,5,7-tetrametil-6-fenil-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMPTPA) representado esquemáticamente a continuación en lugar de TCMPP.



Preparar dos soluciones madre de precatalizador a partir de esta solución:

Ej. 3.1:

Para la primera solución madre de precatalizador, tomar 5 ml de la solución de 25 ml y añadir (0,0170 g, 0,000122 moles) de MOD-1 para obtener una solución madre de precatalizador.

Ej. 3.2:

Para la segunda solución madre de precatalizador, usar alícuotas de la solución madre del Ej. 3 tal como se prepararon.

Ej. 4:

Llevar a cabo una reacción de telomerización a 40 °C utilizando una alícuota de la solución madre de precatalizador preparada en el Ej. 5.1. En la Tabla 5 a continuación se muestran los resultados analíticos.

Tabla 5

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	13,4	93,6	12,5
1 hora	33,1	95,5	31,6
2 horas	45,1	95,3	42,9
4 horas	56,9	95,1	54,1

Ej. C. G:

Replicar el Ej. 4, pero usar una alícuota de la solución madre de precatalizador del Ej. 3.2. En la Tabla 6 a continuación se muestran los resultados analíticos.

Tabla 6

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	1,9	61,6	1,2
1 hora	2,0	65,8	1,3
2 horas	4,8	84,1	4,0
4 horas	44,0	95,2	41,9

Ej. 5.

Usar la solución madre de precatalizador del Ej. 3.1 pero cambiar el procedimiento general para incluir 1,0 ml de la solución madre de metóxido de sodio y 12 ml de metanol. Ejecutar la reacción de telomerización a 40 °C. En la Tabla 7 a continuación se muestran los resultados analíticos.

Tabla 7

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	41,1	96,0	39,5
1 hora	51,5	95,7	49,2
2 horas	65,1	95,3	62,0

4 horas	76,7	95,1	72,9
---------	------	------	------

Ej. C. H:

- 5 Replicar el Ej. 5 pero usar la solución madre de precatalizador del Ej. 3.2. En la Tabla 8 a continuación se muestran los resultados analíticos.

Tabla 8

10	Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
	30 min	3,1	76,3	2,4
15	1 hora	7,3	88,2	6,4
	2 horas	9,6	90,3	8,7
	4 horas	65,3	95,1	62,1

20 Ej. 6:

Replicar el Ej. 1, pero usar el ligando TMPTPA a la mitad de la concentración molar del ligando.

Ej. C. I:

- 25 Replicar el Ej. 6 pero sin la adición de MOD-1.

Ej. 7:

- 30 Llevar a cabo una reacción de telomerización a 40 °C utilizando una alícuota de la solución madre de precatalizador del Ej. 6. En la Tabla 9 a continuación se muestran los resultados analíticos.

Tabla 9

35	Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
	30 min	64,1	94,7	60,7
40	1 hora	77,9	95,2	74,9
	2 horas	84,1	95,1	80,0
	4 horas	90,0	95,0	85,5

45 Ej. C. J:

Llevar a cabo una reacción de telomerización a 40 °C con una alícuota de la solución de precatalizador del Ej. C. I. En la siguiente Tabla 10 se muestran los resultados analíticos.

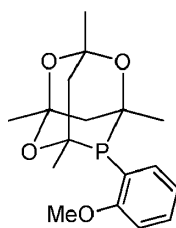
Tabla 10

50	Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
	30 min	33,6	92,9	31,2
55	1 hora	54,3	94,6	51,4
	2 horas	71,0	95,0	67,4
	4 horas	81,3	94,7	77,0

60 Ej. 8:

Replicar el Ej. 1, pero cambiar el ligando a 1,3,5,7-tetrametil-6-(2-metoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMPTPA-OMe), representado esquemáticamente a continuación, cambiar la cantidad de equivalentes de MOD-1 a 10 y reducir los equivalentes molares de TMPTPA-OMe a la mitad (un equivalente por Pd):

65



Ej. C. K:

Replicar el Ej. 8, pero omitir el MOD-1.

Ej. 9:

Llevar a cabo una reacción de telomerización a 40 °C con una alícuota de la solución de precatalizador preparada en el Ej. 8. En la Tabla 11 a continuación se muestran los resultados analíticos.

Tabla 11

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	15,2	95,1	14,5
1 hora	36,3	96,4	35,0
2 horas	63,6	96,7	61,5
4 horas	81,2	96,7	78,5

Ej. C. L:

Llevar a cabo una reacción de telomerización a 40 °C con una alícuota de la solución de precatalizador preparada en el Ej. C. K. En la siguiente Tabla 12 se muestran los resultados analíticos.

Tabla 12

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	1,5	74,0	1,1
1 hora	4,6	89,9	4,1
2 horas	18,2	95,4	17,4
4 horas	50,7	96,5	48,9

Ej. 10:

Llevar a cabo una reacción de telomerización a 70 °C con una alícuota de la solución de precatalizador preparada en el Ej. 8. En la Tabla 13 a continuación se muestran los resultados analíticos.

Tabla 13

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad de MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	70,9	94,9	67,3
1 hora	83,4	95,0	79,2
2 horas	90,2	94,9	85,6
4 horas	93,0	94,9	88,3

Ej. C. M:

Llevar a cabo una reacción de telomerización a 70 °C con una alícuota de la solución de precatalizador preparada en Ej. C. K. En la siguiente Tabla 14 se muestran los resultados analíticos.

Tabla 14

Tiempo	Conversión de butadieno (%)	Selectividad MOD-1 (%)	Rendimiento MOD-1 (%)
30 min	55,5	94,5	52,4

1 hora	73,6	94,5	69,6
2 horas	89,0	94,5	84,1
4 horas	95,3	94,5	90,1

A partir de la revisión de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores, surgen varios puntos reseñables. En primer lugar, la adición de MOD-1 a metanol para crear una mezcla de disolventes da como resultado al menos una disminución sustancial en la duración y, en algunos casos, la eliminación de un período de inducción antes de que el precursor del catalizador esté listo para participar activamente en la telomerización. En segundo lugar, el uso de una mezcla de disolventes (metanol y MOD-1) en la preparación del precursor de catalizador de telomerización da como resultado un aumento en la conversión global de butadieno a una temperatura de reacción inferior a 70 °C en relación con la conversión obtenida con un precursor de catalizador de telomerización preparado en ausencia de MOD-1 (solo metanol) de al menos el 10 %. En tercer lugar, el precursor de catalizador de telomerización es estable porque no forma sólidos que precipitan de la solución en las condiciones establecidas en los ejemplos (Ej. 1-12), mientras que en las mismas condiciones, salvo por el uso de metanol en lugar de una mezcla de metanol y MOD-1, una cantidad visualmente perceptible de precursor de catalizador de telomerización precipita eficazmente de la solución. La estabilidad mejorada del precursor de catalizador de telomerización de la invención tiene un beneficio económico ya que se puede disminuir la cantidad de ligando usado en su preparación.

Ej. 11: Preparación de catalizadores modificados con MOD-1

Usar un reactor de laboratorio de 1 galón para preparar la solución de precatalizador. Opere el reactor con una temperatura de punto de referencia de la camisa del reactor de 35 °C y una temperatura de punto de referencia del condensador de metanol de 5 °C. Cargar el reactor con 53,9 g de TCMPP y 17,9 g de Pd(acac)₂ y después purgar el reactor con N₂ a 0,5 scfh (14,2 litros/hora). Cargar el depósito de disolvente con 1480,5 g de metanol y rociar el depósito con N₂. Transferir 419 g de metanol al reactor a 18 ml/min durante 30 min. Iniciar la agitación del contenido del reactor a 580 rpm. Transferir 838 g adicionales de metanol al reactor a 152 ml/min durante 7 min. Añadir solución acuosa de ácido acético (3,71 g de ácido acético + 1,59 g de agua) al reactor con agitación continua. Añadir el metanol restante (223,5 g) al reactor a 151 ml/min durante 6 min, seguido de 493,5 g de MOD-1. Reducir la velocidad de purga del reactor de N₂ a 0,15-0,25 scfh (4,3-7,1 litros/hora). La composición general del precatalizador se designa como: Relación molar de Pd/TCMPP/ácido acético de 1,00/2,01/1,04 y concentración de paladio del 0,31 % en peso. Dejar la solución de precatalizador en agitación a 35 °C durante 22 días a 580 rpm, tomando muestras de la solución de precatalizador los días 1, 8, 15 y 22 para evaluar la actividad de telomerización. La observación visual no muestra evidencia de precipitación de sólidos durante un período de 578 horas.

Tomar muestras del contenido del reactor el día 1 usando jeringas herméticas a gases Pressure-lok™ y transferir las muestras a una caja de guantes mantenida a menos de 1 ppm de oxígeno. Determinar periódicamente la composición de dichas muestras por espectroscopía de P³¹ RMN (400 megahercios (MHz) a -40 °C durante un tiempo de adquisición de dos a cuatro horas, añadiendo aproximadamente un 10 % de D₄-metanol como disolvente de bloqueo). Controlar la temperatura del contenido del reactor mediante un baño de disolvente calentado o mediante el acondicionador de aire de la caja de guantes. Realizar periódicamente mediciones de la temperatura durante la escala de tiempo de las reacciones para confirmar que la temperatura está controlada a ±1 °C. En algunos casos, añadir un patrón interno, óxido de trifenilfosfina, para poder determinar las concentraciones absolutas. Consultar la siguiente Tabla 15 para los datos de composición de P³¹ RMN.

Tabla 15

Tiempo (h)	Fracción molar de fósforo por especie*					
	TCMPP	Óxido de TCMPP	Fosfonio	Precatalizador inicial	Catalizador modificado con MOD-1	Otro no identificado
0	0,02	0,04	0,00	0,91	0,00	0,03
16	0,01	0,04	0,02	0,77	0,15	0,01
23	0,02	0,03	0,05	0,66	0,24	0,00
49	0,00	0,06	0,13	0,12	0,68	0,00
64	0,00	0,03	0,16	0,00	0,82	0,00
333	0,00	0,07	0,13	0,00	0,77	0,03

*TCMPP si es ligando libre, óxido de TCMPP es el óxido de fosfina, fosfonio es [(2-OMe, 5-Cl-C₆H₃)₃P(CH₂CH=CHCH₂CH₂CH₂CH=CH₂)]⁺, precatalizador inicial es {(2-OMe, 5-Cl-C₆H₃)₃P}₂Pd(acetoato de acetilo)]⁺, catalizador modificado con MOD-1 es [(Ar_nPR_(3-n))_xPdY],

Este Ej. 11 (con adición de MOD-1) muestra que el precatalizador inicial se convierte en un catalizador modificado con MOD-1 durante unas 70 horas, después de lo cual no se producen más cambios significativos. No hay evidencia perceptible que muestre la formación de [Pd(TCMPP)₂(CH₂=C((C=O)Me)₂].

La siguiente Tabla 16 muestra la actividad del catalizador y la selectividad del catalizador modificado con MOD-1 en comparación con el rendimiento del catalizador de control que no se trató con MOD-1.

Tabla 16

Tiempo de reacción	Conversión de butadieno (%)	Conversión de butadieno (%) después del envejecimiento del catalizador con MOD-1 para			
	Control: Sin pretratamiento con MOD-1 el día 1	1 día	8 días	15 días	22 días
12-15 min	3,3	20,1	58,2	65,5	66,3
45 min	24,5	52,0	67,0	74,5	72,7
80-90 min	50,8	67,7	73,7	77,2	80,2
130-150 minutos	67,9	79,9	81,6	83,4	82,0
220-240 minutos	76,9	84,3	85,6	86,7	84,8
Selectividad de MOD-1 final (%)	96,4	95,8	93,3	96,6	96,3

Estos datos muestran que el precatalizador se convierte en un nuevo complejo estable, $[(Ar_nPR_{(3-n)})_xPdY]$, que muestra una actividad mejorada a 60 °C en la telomerización, con una disminución en el periodo de inducción.

Ej. C. K-O: Precipitación de sólidos de soluciones de precatalizador no modificadas

Replicar el Ej. 11 con cambios en el complejo de paladio como se muestra en la Tabla 17 a continuación y eliminación de MOD-1. Un examen visual de las soluciones de catalizador muestra que los sólidos $[Pd(TCMP)_2(CH_2=C\{(C=O)Me\}_2)]$ comienzan a precipitar de la solución a las 338 horas en el reactor de 1 galón a 20 °C con una concentración inicial de paladio de aproximadamente el 0,31 por ciento en peso. A una escala más pequeña en la caja de guantes y en condiciones similares, la precipitación de la solución comienza aproximadamente a las 310 horas (Ej. C. L). La siguiente Tabla 17 muestra los tiempos de precipitación del catalizador que no han sido modificados por la adición de MOD-1.

Tabla 17

Experimento	Temperatura (°C)	Concentración inicial de paladio (% en peso como Pd)	Momento de la primera evidencia de precipitación (h)	Concentración de $[Pd(TCMP)_2(CH_2=C\{(C=O)Me\}_2)]$ en el momento de la precipitación (% en peso)
Ej. C. K	31	0,305	76	0,79
Ej. C. L	30	0,305	115	0,57
Ej. C. M	20	0,305	310	0,68
Ej. C. N	31	0,153	82	0,70
Ej. C. O	31	0,102	120	0,64

El Ej. C. K-O muestra que, en ausencia de modificación con MOD-1, se produce la precipitación de sólidos, de modo que el precatalizador formado inicialmente se convierte en una especie nueva, en gran parte insoluble, $[Pd(TCMP)_2(CH_2=C\{(C=O)Me\}_2)]$. Las especies insolubles pueden, a su vez, ensuciar el equipo de proceso.

Ej. C. P:

Añadir un 2 % en peso de $[Pd(TCMP)_2(CH_2=C\{(C=O)Me\}_2)]$ a una solución de precatalizador recién preparada y agitar durante media hora en una caja de guantes para permitir la disolución del sólido y lograr el equilibrio sólido-líquido. El análisis inmediato por P^{31} RMN muestra una concentración de complejo de paladio (0) en solución a temperatura ambiente (nominalmente 20 °C) del 0,08 % en peso.

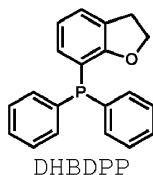
Ej. 12

En una caja de guantes, disolver el ácido acético glacial desgasificado (AcOH) (55,3 µl) en MeOH desgasificado hasta un volumen de 5 ml (AcOH 0,1932 M en MeOH) para formar una solución de AcOH. Disolver acetilacetato de paladio (II) ($Pd(acac)_2$) (0,0110 g, 0,0000362 moles), 2,3-(dihidrobenzofuran-7-il)difenilfosfina (DHBDDP, ilustrada a continuación) (0,0220 g, 0,0000724 moles) y 0,1875 ml de la solución de AcOH en 15,0 ml de MeOH y 3,6 ml de MOD-1 para formar una solución madre de precatalizador. Dejar la solución de precatalizador en agitación durante 6 días a 25 °C antes de usar.

Añadir dibutil éter (Bu_2O , 5 ml), MeOH 12,8 M (10,96 ml), metilciclohexano desgasificado anhidro (MeCy, 1,6 ml), la solución madre de precatalizador (1 ml) y una porción de una solución de metóxido de sodio (NaOMe) (1,0 ml) en MeOH (0,01932 M) a una frasco Fisher-Porter. Sellar el frasco Fisher-Porter con una válvula equipada con una abertura de tabique.

Utilizar el Procedimiento Experimental General mencionado anteriormente, una temperatura de 40 °C, un tiempo de reacción de 4 horas y muestreo a los 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos y 240 minutos seguido de análisis

por GC para evaluar el rendimiento del precatalizador modificado con MOD-1. Consultar la siguiente Tabla 18 para obtener un resumen de dicho rendimiento.



Ej. C. Q

Replicar el Ej. 12, pero eliminar la adición de MOD-1 y cambiar las cantidades de acetilacetato de paladio (II) ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) a 0,0980 g (0,00003217 mol), DHBDPP a 0,0196 g (0,00006441 mol) y solución de AcOH a 0,167 ml de AcOH en 16,5 ml de MeOH.

Ej. 13:

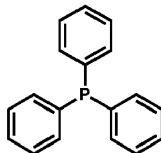
Replicar el Ej. 12, pero cambiar la temperatura del baño de aceite a 60 °C.

Ej. C. R:

Replicar el Ej. C. Q, pero cambiar la temperatura del baño de aceite a 60 °C.

Ej. 14:

Replicar el Ej. 12, pero con los siguientes cambios: al preparar la solución de precatalizador, usar las siguientes cantidades: 0,0147 g (0,0000483 mol) de $\text{Pd}(\text{acac})_2$, 0,250 ml de solución madre de AcOH, 20 ml de MeOH y 4,75 ml de MOD-1; sustituir trifenilfosfina (TPP, mostrada esquemáticamente a continuación) (0,0253 g, 0,0000965 moles) por DHBDPP; permitir que el precatalizador envejezca durante 7 días antes de usarlo; y, al cargar el frasco Fisher-Porter, usar 0,5 ml de una solución de metóxido de sodio en MeOH (0,01932 M) y 11,46 ml de MeOH.



TPP

Ej. C. S:

Replicar el Ej. 1, pero con los siguientes cambios: al preparar la solución de precatalizador, usar las siguientes cantidades: 0,0147 g (0,0000483 moles) de $\text{Pd}(\text{acac})_2$, 0,250 ml de solución madre de AcOH y 24,75 ml de MeOH. Sustituir TPP (0,0253 g, 0,0000965 moles) por DHBDPP. Al cargar el frasco Fisher-Porter, usar 0,5 ml de una solución de metóxido de sodio en MeOH (0,01932 M) y 11,46 ml de MeOH.

Ej. 15:

Replicar el Ej. 14, pero calentar el baño de aceite a 60 °C.

Ej. C. T:

Replicar el Ej. C. S, pero calentar el baño de aceite a 60 °C.

Tabla 18

Ej.*	Ligando	MOD-1 comercial	[MeOH]	NaOMe: Pd	L: Pd	Conversión de butadieno (%)				Selectividad de MOD-1 final (%)
						30 min	1 h	2 h	4 h	
Ej. 12	DHDDPP	Sí	12,7	10:1	2:1	17,1	30,0	45,4	62,0	96,6
Ej. C. Q	DHDDPP	N	12,7	10:1	2:1	7,1	19,0	37,7	60,4	96,6
Ej. 13	DHDDPP	Sí	12,7	10:1	2:1	38,4	55,4	74,3	83,8	95,0

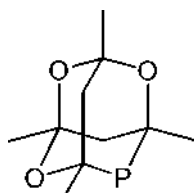
Ej. C. R	DHDDPP	N	12,7	10:1	2:1	17,4	36,7	65,3	83,4	95,2
Ej. 14	TPP	Sí	12,7	5:1	2:1	7,0	13,4	24,7	43,2	95,6
Ej. C. S	TPP	N	12,7	5:1	2:1	2,7	6,8	18,2	38,6	95,0
Ej. 15	TPP	Y	12,7	5:1	2:1	25,2	40,6	62,5	80,7	93,2
Ej. C. T	TPP	N	12,7	5:1	2:1	8,0	31,2	62,0	80,5	92,8

Los datos de la Tabla 18 ilustran varios puntos. En primer lugar, la adición de MOD-1 a las soluciones de precatalizador de DHDDPP y TPP genera complejos catalíticamente competentes que dan como resultado una tasa inicial de conversión de butadieno mucho más rápida que las soluciones de precatalizador que no contienen MOD-1 (comparar los puntos temporales a los 30 min para todos los ejemplos de la Tabla 18). En segundo lugar, la adición de MOD-1 a las soluciones de precatalizador de DHDDPP y TPP da como resultado una mayor conversión general en productos después del tiempo de reacción de 4 horas. En tercer lugar, la modificación MOD-1 del precatalizador no afecta a la selectividad del proceso. Por lo tanto, la modificación de las soluciones de precatalizador de DHDDPP y TPP con MOD-1 finalmente da como resultado un mayor rendimiento del producto deseado para todos los casos demostrados.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un precursor de catalizador de telomerización utilizado en la telomerización de butadieno que comprende disolver un equivalente de acetilacetonato de paladio y de uno a tres equivalentes de un ligando de fosfina terciario en un disolvente que comprende metanol y, opcionalmente, 1-metoxi-2,7-octadieno para producir una solución de precursor de catalizador en donde el ligando de fosfina terciario se representa formuladamente como R^1PR^2 y donde R^1 es un resto arilo o un resto arilo sustituido o un resto alquilo o un resto alquilo que contiene heteroátomos con 1 a 12 átomos de carbono, y R^2 es independientemente un grupo oxaadamantilo heterocíclico.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde los grupos oxaadamantilo heterocíclicos que contienen fosfina se representan esquemáticamente como se muestra a continuación:



3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde el ligando de oxaadamantilo heterocíclico es 1,3,5,7-tetrametil-6-fenil-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMPTPA) o 1,3,5,7-tetrametil-6-(2-metoxifenil)-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (TMPTPA-OMe).

4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las condiciones incluyen una temperatura dentro de un intervalo de 0 grados centígrados a 100 grados centígrados.

5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde las condiciones incluyen una temperatura dentro de un intervalo de 5 grados centígrados a 60 grados centígrados.

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el número de equivalentes de un ligando de fosfina terciario es uno o dos.

7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente comprende 1-metoxi-2,7-octadieno y forma una mezcla de disolventes.

8. El proceso de la reivindicación 7, en donde la mezcla de disolventes tiene un contenido de 1-metoxi-2,7-octadieno dentro de un intervalo del 0,1 por ciento en peso al 50 por ciento en peso, basándose en el peso total de la mezcla de disolventes.

9. El proceso de la reivindicación 7 u 8, en donde la mezcla de disolventes tiene un contenido de 1-metoxi-2,7-octadieno dentro de un intervalo del 10 por ciento en peso al 25 por ciento en peso, basándose en el peso total de la mezcla de disolventes.

10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución de precursor de catalizador tiene una concentración de paladio que varía del 0,02 por ciento en peso al 2 por ciento en peso, como metal de paladio, basándose en el peso total de la solución de precursor de catalizador.

11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución de precursor de catalizador tiene una concentración de paladio que varía del 0,1 por ciento en peso al 1 por ciento en peso, como metal de paladio, basándose en el peso total de la solución de precursor de catalizador.