



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 333**

51 Int. Cl.:

B01J 37/16 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 31/30 (2006.01)

C07F 15/04 (2006.01)

C07C 253/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04702233 .0**

86 Fecha de presentación : **14.01.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1587621**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2005**

54 Título: **Proceso para la preparación de un catalizador de níquel y un ligando de fósforo para hidrocianación de olefina.**

30 Prioridad: **14.01.2003 US 341860**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **INVISTA Technologies S.à.r.l.**
Intellectual Property Record Center
Three Little Falls Centre - Room Number 1052
2801 Centerville Road
Wilmington, Delaware 19808, US

72 Inventor/es: **Jackson, Scott, C. y**
McKinney, Ronald, J.

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

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

Proceso para la preparación de un catalizador de níquel y un ligando de fósforo para hidrocianación de olefina.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un proceso para la preparación de un catalizador de hidrocianación que es un complejo de níquel y un compuesto fosforoso bidentado.

10 **Antecedentes de la invención**

Se sabe que los complejos de níquel con ligandos que contienen fósforo son útiles como catalizadores en las reacciones de hidrocianación. Estos complejos de níquel que utilizan fosfitos monodentados se sabe que catalizan la hidrocianación de butadieno para producir una mezcla de pentenenitrilos. Estos catalizadores también son útiles en la subsiguiente hidrocianación de pentenenitrilos para producir adiponitrilo, un intermediario importante en la producción de nylon. Además también se sabe que los ligandos fosfitos y fosfinitos bidentados se pueden utilizar para formar catalizadores basados en níquel para llevar a cabo estas reacciones de hidrocianación.

La Patente de E.E.U.U. No. 3,903,120 divulga un proceso para preparar complejos de níquel mediante la reacción de níquel elemental con un ligando fosforoso monodentado de fórmula PZ3 donde Z es un grupo alquilo o alcóxido, de forma preferible un grupo arilóxico. El proceso utiliza un níquel elemental finamente dividido y de forma preferible se lleva a cabo en presencia de un solvente de nitrilo. La reacción se lleva a cabo en presencia de un exceso de ligando.

La Patente de E.E.U.U. No. 3,846,461 divulga un proceso para preparar complejos de níquel de valencia cero de triorganofosfitos mediante la reacción de compuestos triorganofosfito con cloruro de níquel en presencia de un metal finamente dividido que sea más electropositivo que el níquel, y en presencia de un promotor que se selecciona del grupo que consiste en NH_3 , NH_4X , $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$, y mezclas de NH_4X y ZnX_2 , donde X es un haluro. Los metales de reducción incluyen Na, Li, Mg, Ca, Ba, Sr, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Pb, y Th, siendo el Zn el preferido.

La Patente de E.E.U.U. No. 5,523,453 divulga un método para preparar catalizadores de hidrocianación de níquel que contienen ligandos fosforosos bidentados. Los compuestos de níquel de valencia cero que contienen ligandos que se pueden desplazar mediante los ligandos fosforosos bidentados son una fuente de níquel preferida. Estos dos compuestos son $\text{Ni}(\text{COD})_2$, donde COD es 1,5-ciclooctadieno, y $(\text{oTTP})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$, donde OTTP es $\text{P}(\text{O-orto-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$.

La Patente de E.E.U.U. No. 3,846,474 divulga un proceso mejorado para la hidrocianación de un compuesto orgánico insaturado olefinicamente como 3-pentenenitrilo o 4-pentenenitrilo en presencia de un compuesto de níquel de valencia cero que durante la reacción de hidrocianación o antes de introducir el catalizador al medio de reacción se contacta con un tamiz molecular de zeolita cristalina activada. El catalizador de preparar mediante la reducción con NiCl_2 con polvo de zinc en una mezcla de 3PN y ligandos fosfato, o mediante la adición de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 3PN y ZnCl_2 seguido por la eliminación de agua mediante una destilación azeotrópica antes de la introducción del ligando fosfito y de la reducción del metal.

La Patente de E.E.U.U. No. 5,061,669 divulga un método para preparar compuestos de biarilo que comprenden contactar un haluro aromático en presencia de un catalizador que comprende níquel de valencia cero, un ligando de coordinación que contiene fosforoso bidentado y un metal reductor en un sistema de solvente polar aprótico. El compuesto de níquel tiene que estar libre de agua antes de su contacto con el metal reductor y el haluro de arilo. La eliminación de agua de los haluros de Ni (II) hidratados mediante una destilación azeotrópica se sugiere como medida apropiada para este propósito.

La Patente de E.E.U.U. 5,532,374 divulga métodos para preparar compuestos de bis-quinolina que incluyen la condensación de un compuesto 2-aminocarbonilo aromático y una cetona de metileno para formar un intermediario que comprende una quinolina sustituida que presenta un sustituto de cloro, un bromo o un yodo, seguido por el acoblamiento reductivo de la quinolina utilizando un catalizador de metal de transición para formar el compuesto de quinolina. El agua de condensación se elimina de forma preferente mediante una destilación azeotrópica antes de la adición del catalizador acoplado de níquel, el ligando, el promotor opcional y el agente de reducción.

La aplicación de E.E.U.U. pendiente que presenta el número de serie 09/994,102 describe un proceso para producir un catalizador mediante el contacto con compuestos de níquel divalentes con agentes reductores. En el proceso divulgado, el compuesto de níquel se seca antes de la introducción al reactor. La aplicación describe que la velocidad de producción del catalizador aumenta con la temperatura, pero la cantidad de degradación del ligando y de formación de subproducto también aumenta. Como consecuencia, hay la necesidad en el campo de un proceso que permita velocidades de reacción altas y baja degradación y formación de subproducto y las ventajas de un equipo de secado menos caro.

Resumen de la invención

Un proceso para preparar un catalizador de hidrocianación que comprenda contactar al menos un ligando que contiene fósforo bidentado que se selecciona del grupo que consiste en fosfitos bidentados y fosfinitos bidentados, con cloruro de níquel, en presencia de un solvente de nitrilo, y un metal reductor que sea más electropositivo que el níquel, donde el cloruro de níquel se introduce en una solución acuosa donde (i) el agua se elimina al mismo tiempo que la reducción del cloruro de níquel mediante una destilación azeotrópica o (ii) el agua se elimina mediante una destilación azeotrópica, seguido por la reducción del NiCl_2 .

Descripción detallada de la invención

Los catalizadores de la presente invención se pueden preparar mediante el contacto del cloruro de níquel con un ligando que contiene fósforo en presencia de un solvente de nitrilo y un metal reductor. El cloruro de níquel se introduce en una solución acuosa y el agua se elimina al mismo tiempo con la reducción de NiCl_2 . El metal reductor puede ser cualquier metal que sea más electropositivo que el níquel. Estos metales incluyen Na, Li, K, Mg, Ca, Ba, Sr, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, y Sn. Los más preferidos son Fe y Zn. El metal reductor (desde este punto "MET") de forma preferente se encuentra finamente dividido. La expresión "finamente dividido" significa que el metal presenta una medida de partícula de menos de 20 de malla.

La fuente de níquel para esta invención es cloruro de níquel (II) o NiCl_2 disuelto en agua. La solución acuosa se encuentra disponible comercialmente en una solución acuosa de NiCl_2 de aproximadamente el 29 por ciento en peso. Sin embargo, se cree que la invención no se limita a este porcentaje y las soluciones acuosas con distintos porcentajes en peso de NiCl_2 también funcionarán. Por razones prácticas, la solución acuosa preferida contiene de un 20 a 31 por ciento en peso de NiCl_2 . El límite inferior es debido a la eficacia de coste de deshidratar una solución diluida. El límite superior es debido a la solubilidad del NiCl_2 a temperatura ambiente, en particular debido a la precipitación de $\text{NiCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$.

A diferencia del NiCl_2 anhidro, como el NiCl_2 ya se encuentra diluido, la velocidad de reacción es muy rápida. Desgraciadamente, el ligando es susceptible de hidrolizarse y en consecuencia el agua se debe eliminar para prevenir la degradación del ligando. Se ha descubierto que este agua se puede eliminar del sistema de reacción al mismo tiempo que la reacción de reducción de NiCl_2 mediante destilación azeotrópica con un solvente de nitrilo. Esto se lleva a cabo normalmente por debajo de presión atmosférica para reducir el punto de ebullición del azeótropo y para limitar la degradación del ligando y del catalizador. Los rangos de presión preferidos son desde alrededor los 0.01 psia hasta 3 psia (0.07 a 20 kPa). Los rangos de presión más preferidos son desde 0.01 psia hasta 1.5 psia (0.07 a 10 kPa).

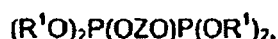
Otros métodos para secar NiCl_2 antes de la reacción se describen en la aplicación de E.E.U.U. pendiente con número de serie 09/994,102.

La reacción de formación del catalizador se lleva a cabo en presencia de un solvente que es un nitrilo, de forma preferible 3-pentenitrilo o 2-metil-3-butenitrilo. La concentración de ligando puede ir desde alrededor el 1% hasta el 90% en peso. Por razones prácticas el rango preferido de concentración de ligando es desde 5% hasta 50%. El alcance de la reacción se puede controlar haciendo que el reactivo limitante sea el NiCl_2 o el metal reductor (MET).

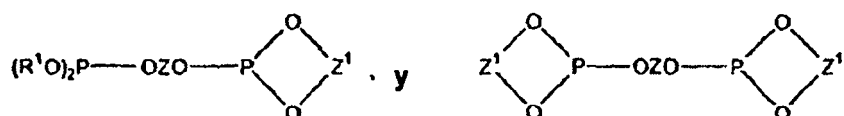
La cantidad preferida de MET en general caerá en el rango de desde 0.1% a 5% de la masa de reacción. La razón molar de NiCl_2 a MET va desde 0.1:1 hasta 100:1. La proporción preferida de NiCl_2 :MET va desde 0.5:1 a 2:1. La temperatura de reacción puede ir desde 0°C hasta 80°C. El rango de temperatura preferido es desde 20°C hasta 60°C. La reacción se puede llevar a cabo de modo continuo o por lotes.

Los ligandos adecuados para la presente invención son ligandos que contienen fósforo bidentados que se seleccionan del grupo que consisten en fosfitos bidentados, y fosfinitos bidentados. Los ligandos preferidos son ligandos fosfito bidentados.

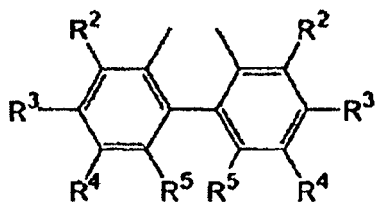
Los ligandos de fosfito bidentados preferidos presentan la siguiente fórmula estructural:



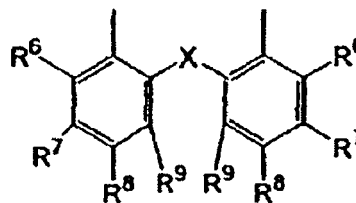
I



dónde R^1 es fenilo, no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo de C_1 a C_{12} o alcóxido de C_1 a C_{12} ; o naftilo, no sustituidos o sustituidos por uno o más grupos alquilo de C_1 a C_{12} o alcóxido de C_1 a C_{12} ; y Z y Z1 de forma independiente se seleccionan del grupo que consiste en las fórmulas estructurales IV, V, VI, VII, y VIII:



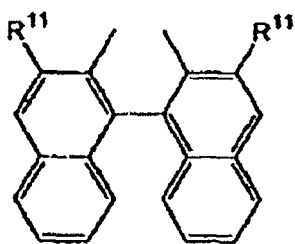
IV



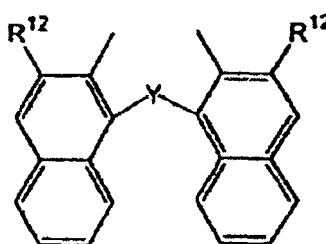
V

y dónde

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , y R^9 se seleccionan de forma independiente del grupo que consiste en H, alquilo de C_1 a C_{12} , y alcóxido de C_1 a C_{12} ; X es O, S, o $CH(R^{10})$; R es H o alquilo de C_1 a C_{12} ;



VI



VII

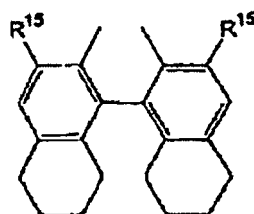
Y dónde

R^{11} y R^{12} se seleccionan de forma independiente del grupo que consiste en H, alquilo de C_1 a C_{12} , y alcóxido de C_1 a C_{12} ; y CO_2R^{13} ,

R^{13} es alquilo de C_1 a C_{12} o arilo de C_6 a C_{10} , no sustituido o sustituido por alquilo de C_1 a C_4 ;

Y es O, S, o $CH(R^{14})$;

R^{14} es H o alquilo de C_1 a C_{12} ;



VIII

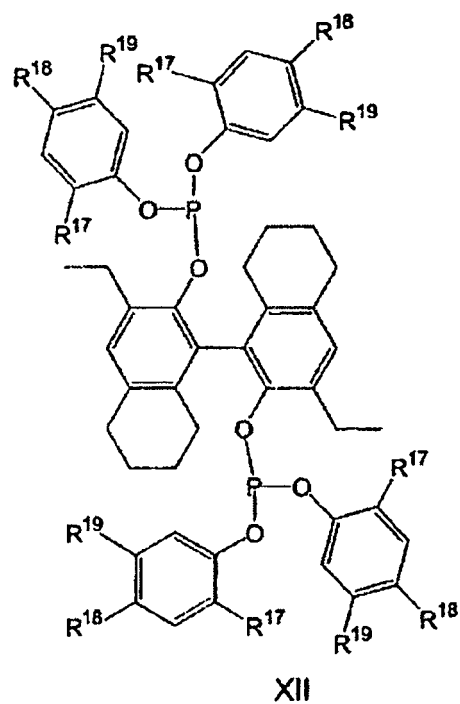
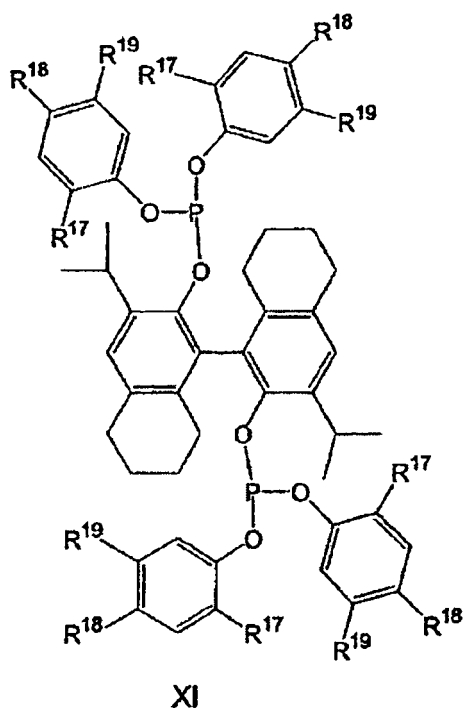
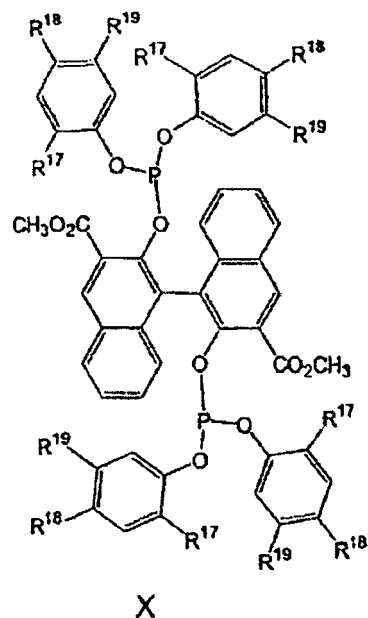
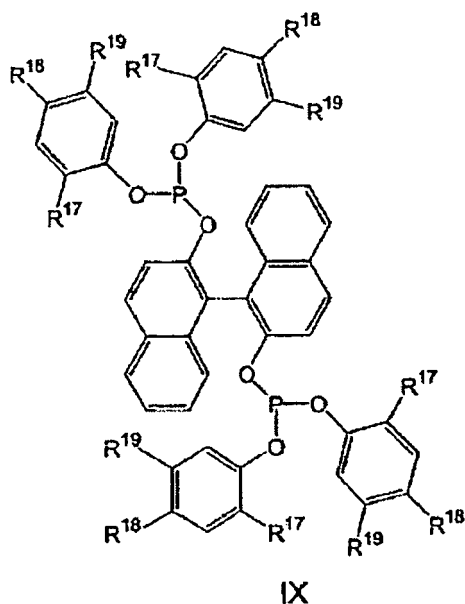
dónde

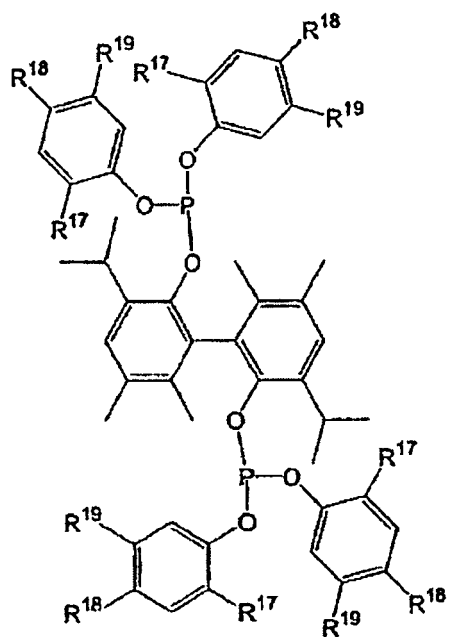
R^{15} se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C_1 a C_{12} , y alcóxido de C_1 a C_{12} y CO_2R^{16} ;

R^{16} es alquilo de C_1 a C_{12} o arilo de C_6 a C_{10} , sustituido o no sustituido por alquilo de C_1 a C_4 .

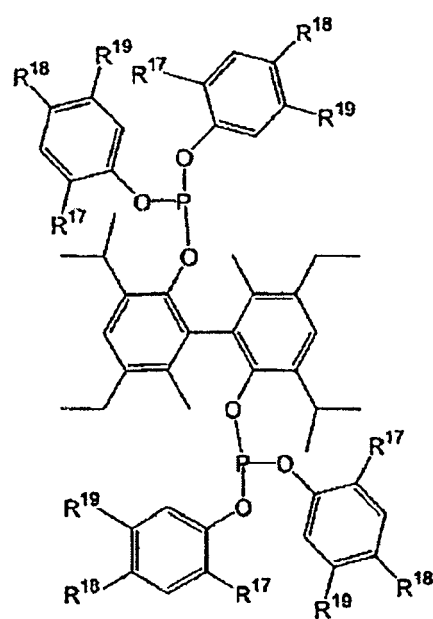
En las fórmulas estructurales de la I a la VIII, los grupos alquilo de C_1 a C_{12} , y los grupos alcóxido de C_1 a C_{12} pueden ser de cadena lineal o ramificada.

Los Ejemplos de ligandos de fosfito bidentados que son útiles en el presente proceso incluyen aquellos de fórmulas de la IX a la XXXII, que se muestran a continuación para cada fórmula, R^{17} se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo o isopropilo, y R^{18} y R^{19} se seleccionan de forma independiente de H o metilo:

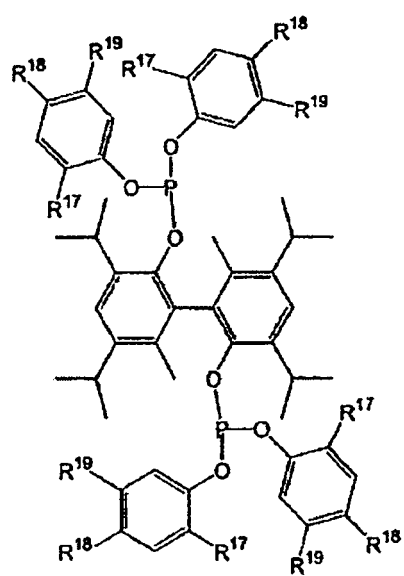




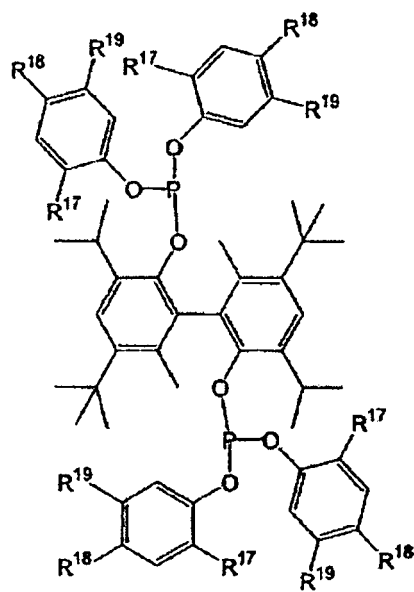
XIII



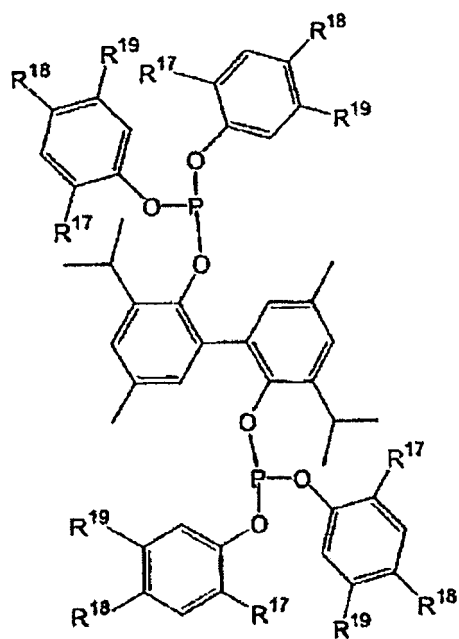
XIV



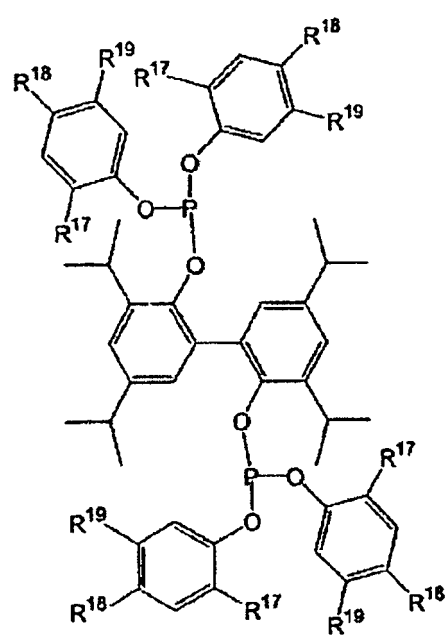
XV



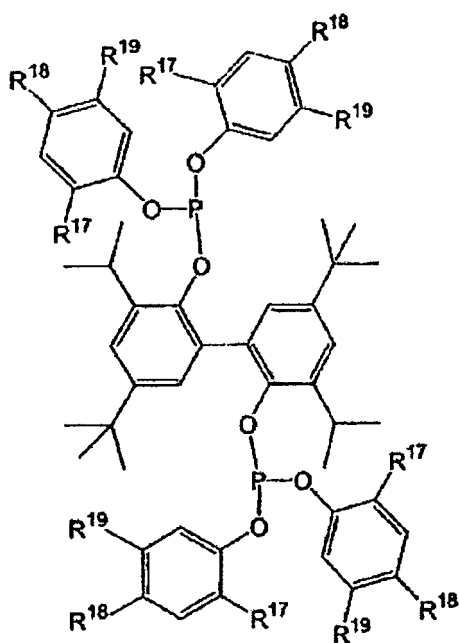
XVI



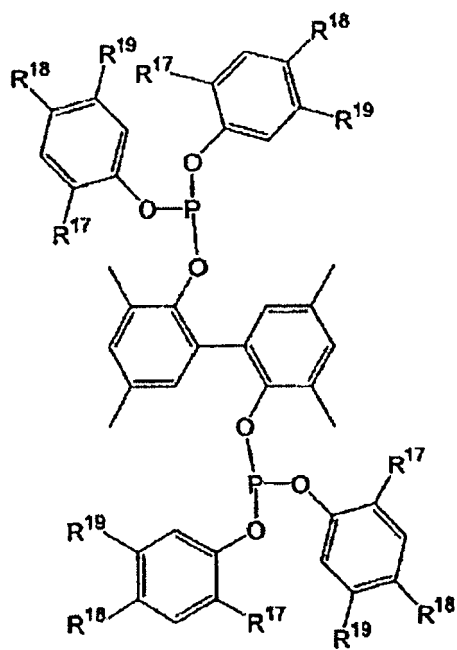
XVII



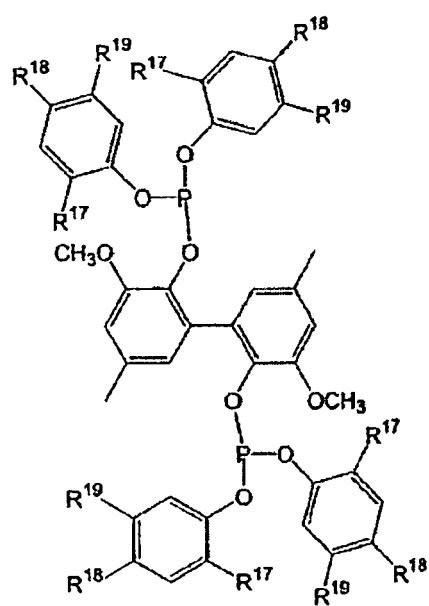
XVIII



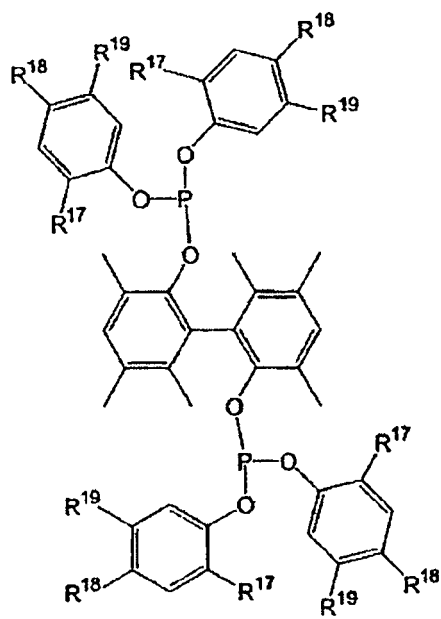
XIX



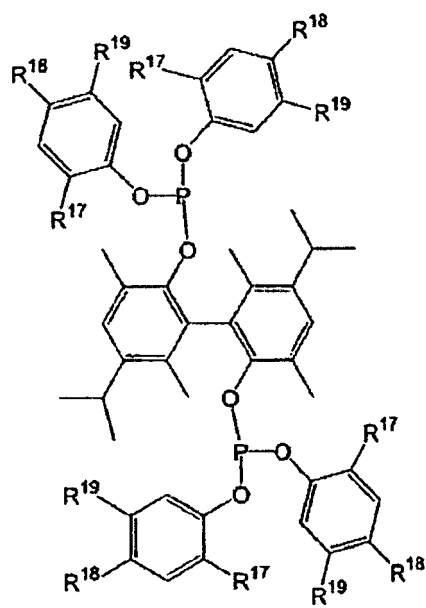
XX



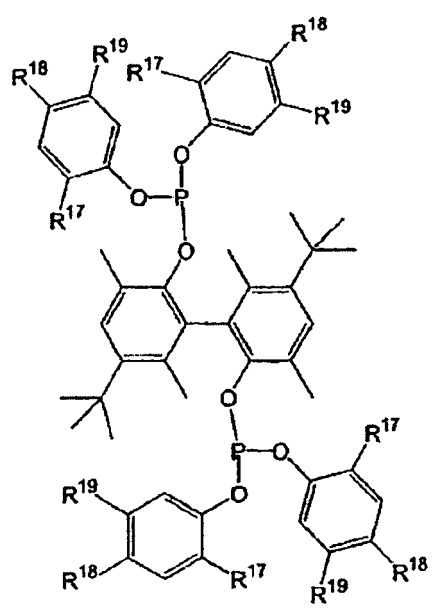
XXI



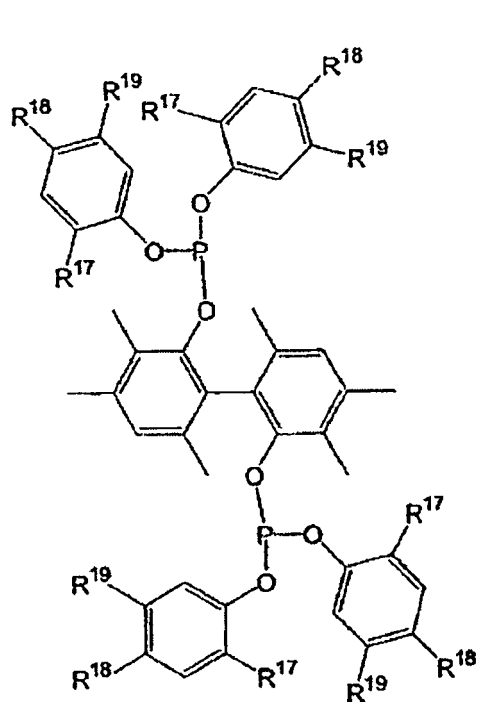
XXII



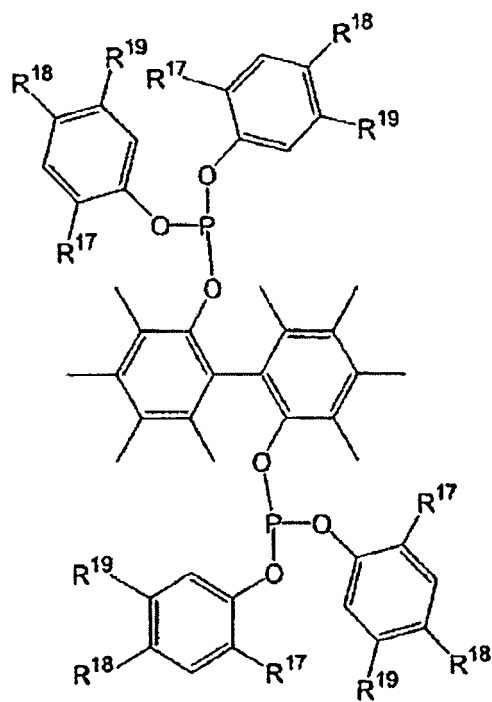
XXIII



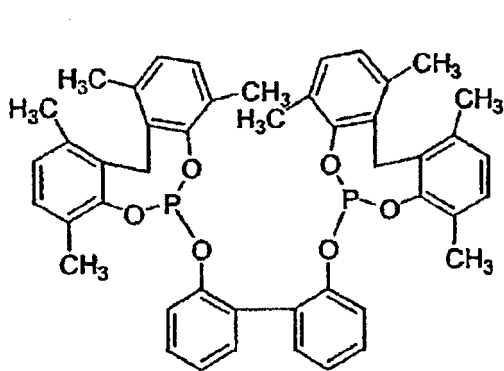
XXIV



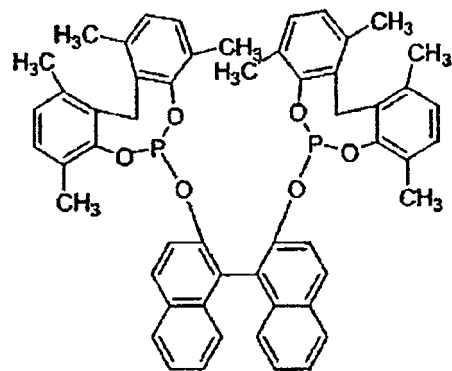
XXV



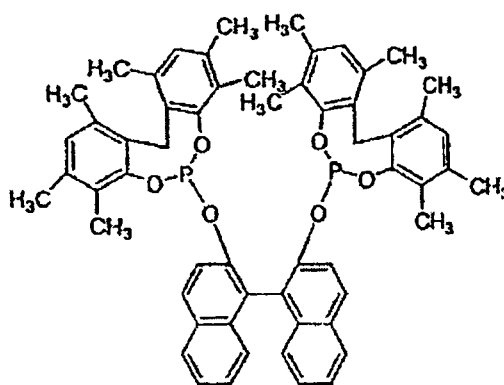
XXVI



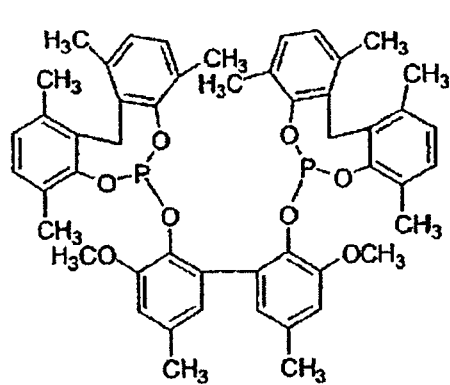
XXVII



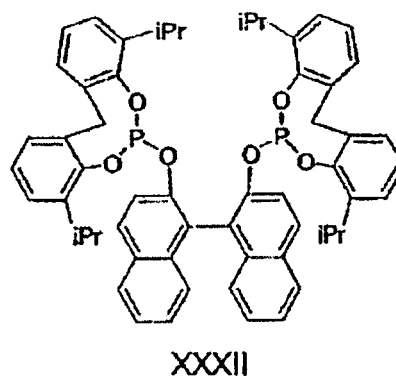
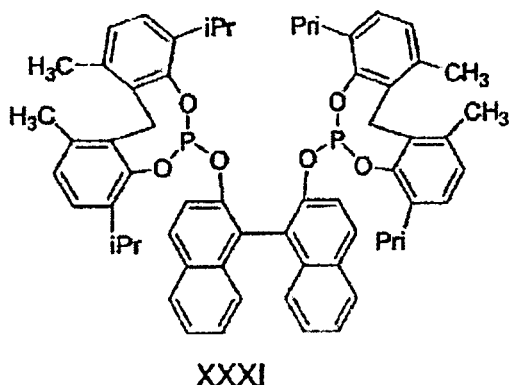
XXVIII



XXIX



XXX



Los fosfitos bidentados adecuados adicionales son del tipo que se describe en las patentes de E.E.U.U. 5,512, 695; 5,512, 696; 5,663, 369; 5,688, 986; 5,723, 641; 5,847, 101; 5,959, 135; 6,120, 700; 6,171, 996; 6,171, 997; 6,399, 534; las divulgaciones de las cuales se incorporan aquí por referencia. Los fosfinitos bidentados adecuados son del tipo que se describen en las patentes de E.E.U.U. 5,523, 453 y 5,693, 843, las divulgaciones de las cuales se incorporan aquí por referencia.

La reacción se puede llevar a cabo de forma similar a que el exceso de NiCl_2 o MET que no ha reaccionado se pueda separar del producto de reacción por filtración o centrifugación o mediante sedimentación y decantación. El exceso de cloruro de níquel o MET recogido entonces se puede reciclar al reactor de preparación del catalizador. El catalizador de esta invención se puede utilizar con 3-pentenitrilo y HCN para producir adiponitrilo.

Ejemplos

Esta invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no-limitantes.

El Ejemplo 1 ilustra el secado azeotrópico de NiCl_2 acuoso seguido por la reducción utilizando hierro de valencia cero para producir un catalizador activo. El Ejemplo 2 ilustra el secado simultáneo de NiCl_2 acuoso y la reducción utilizando hierro de valencia cero para producir el catalizador activo.

Ejemplo 1

Se preparó un matraz de fondo redondo de 250 ml con un condensador para eliminar el líquido, un embudo de adición de ligando, un agitador, un port séptico, un par termoelectrónico, un transductor de presión y una válvula de estrangulación al vacío para controlar la presión. Una manta eléctrica proporcionó calor al matraz de fondo redondo. Todos los ajustes eran juntas de vidrio esmerilado ajustadas al vacío. Se cargó 120 ml de 3-pentenitrilo fresco bajo nitrógeno en un embudo de adición. 1.4 gramos de una solución de NiCl_2 acuosa al 30% en peso se cargó a una jeringa a gas con una válvula entre la aguja y el cuerpo de la jeringa. 120 gramos de 3-pentenitrilo más 16.24 gramos de ligando con una estructura de IX (donde R^{17} es isopropilo, R^{18} es H, y R^{19} es metilo), más arriba, se cargó al matraz de fondo redondo. El bombeo y la purga con nitrógeno tres veces desgaseó el sistema. Se aplicó calor al frasco con agitación. La presión se ajustó hasta ~1.7 psia (11.7 kPa). El 3-pentenitrilo empezó a reflujo a ~80.2°C a esta presión. La aguja sobre el la jeringa ajustada de gas se clavó al espacio de la cabeza del reactor a través del compartimiento. El NiCl_2 acuoso se añadió gota a gota al 3-pentenitrilo en ebullición. Se quitó el agua y 3-pentenitrilo a un cilindro graduado al vacío a través del condensador. Se añadió 3-pentenitrilo fresco de forma periódica a partir del embudo de adición para compensar la pérdida de 3-pentenitrilo se marchaba con el agua. La adición gota a gota de NiCl_2 continuó hasta que todo el NiCl_2 se añadió al pote. Se dejó que el bote se enfriara a 62°C bajo una manta de nitrógeno. Una mezcla de 5.11 gramos de hierro más 101 gramos de 3-pentenitrilo se añadió al bote. El bombeo y la purga con nitrógeno tres veces desgaseó el sistema. Se aplicó el vacío sobre el sistema otra vez y se recogió el 3-pentenitrilo a 65°C y una presión de 0.7 psia (4.8 kPa). Después de 2 horas la solución se volvió de un color marrón claro.

Después de 6 horas la solución era marrón oscura con un tinte rojo. Se paró la agitación y los sólidos que quedaban se dejaron depositar. El líquido claro se retiró del pote. Una mezcla de estos líquidos claros se trató con CO y se analizó por IR. Su absorbancia a 1987 y 2040 cm^{-1} indicó una concentración molar de 0.022 moles/litro de $\text{Ni}[0]$. El análisis de dLC mostró que no había degradación de ligando aparente. Tratando una muestra de la solución clara con 3-pentenitrilo adicional y HCN a 50°C produjo adiponitrilo a una velocidad similar a la producida por el catalizador mediante otros métodos.

Ejemplo 2

Se preparó un matraz de fondo redondo de 250 mL con un condensador para eliminar el líquido, un embudo de adición de líquido, un agitador, a porte séptico, un par termoelectrónico, un sensor de presión y una válvula de estrangulación al vacío para controlar la presión. Una mata eléctrica proporcionó calor al matraz de fondo redondo. Todos los accesorios se ajustaron con juntas de vidrio esmerilado al vacío. Se cargó 120 ml de 3-pentenitrilo fresco bajo nitró-

ES 2 270 333 T3

geno en el embudo de adición. Se cargó 1.44 gramos de una solución acuosa de NiCl_2 al 30% en peso a una jeringa de gas ajustada con una válvula entre la aguja y el cuerpo de la jeringa. Se cargaron 120 gramos de 3-pentenenitrilo más 16.49 gramos de un ligando de estructura IX (dónde R^{17} es isopropilo, R^{18} es H, y R^{19} es metilo), citado anteriormente, más 6.59 gramos de hierro a un matraz de fondo redondo. El bombeo y la purgación con nitrógeno tres veces desgaseó el sistema. Se aplicó calor al frasco con agitación. La presión se ajustó a ~ 0.1 psia (0.7 kPa). La aguja de la jeringa de gas ajustada se clavó al espacio de la cabeza del reactor a través del compartimiento.

Se añadió NiCl_2 gota a gota al 3-pentenenitrilo en ebullición.

Se cogió agua y 3-pentenenitrilo a un cilindro graduado al vacío a través del condensador. La temperatura varió entre 30.4°C a 41.5°C a una presión de ~ 0.1 psia (0.7 kPa). Se añadió 3-pentenenitrilo fresco de forma periódica a partir del embudo de adición para compensar la pérdida de 3-pentenenitrilo que se llevaba el agua. La adición gota a gota del NiCl_2 continuó hasta que todo el NiCl_2 se hubo añadido al pote. Después de 69 minutos, la adición de NiCl_2 se completó. La solución parecía de un color marrón-amarillo oscuro. Se sacó el calentamiento y el vacío del pote.

El pote se agitó toda la noche bajo una manta de nitrógeno sin calor. Por la mañana se paró la agitación y los sólidos restantes se dejaron depositar. El líquido claro se retiró del pote. Una muestra de este líquido claro se trató con CO y se analizó por IR. Su absorbancia a 1987 y 2040 cm^{-1} indicaron una concentración molar de 0.013 moles/litro de $\text{Ni}[0]$. El análisis de LC mostró que no había degradación del líquido aparente.

El tratamiento de una muestra de la solución clara con 3-pentenenitrilo adicional y HCN a 50°C produjo adiponitrilo a una velocidad similar a la del catalizador producida mediante métodos alternativos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un catalizador de hidrocianación de olefina que comprenda contactar al menos un
ligando de fósforo bidentado con cloruro de níquel, en presencia de un solvente de nitrilo, y un metal reductor que sea
más electropositivo que el níquel,

donde el cloruro de níquel se introduce en forma de solución acuosa a la zona de reacción que contiene el solvente
de nitrilo y al menos un ligando que contiene fósforo bidentado seleccionado del grupo que consiste en fosfitos
bidentados y fosfinitos bidentados, y

dónde (i) el agua en la mezcla del solvente de nitrilo resultante, el ligando que contiene fósforo bidentado, cloruro
de níquel y el metal reductor se elimina mediante destilación azeotrópica en concurrencia con la reducción del cloruro
de níquel mediante la reducción del metal o (ii) el agua se elimina del solvente de nitrilo resultante, el ligando que
contiene fósforo bidentado, las mezclas de cloruro de níquel mediante destilación azeotrópica, seguido por la reducción
del NiCl_2 con el metal reductor, y

Dónde los pasos (i) y (ii) se llevan a cabo a una presión en el rango de 0.07 kPa a 20 kPa y una temperatura en el
rango de 0 a 80°C.

2. El proceso de la reivindicación 1 dónde el ligando que contiene fósforo es un fosfito bidentado.

3. El proceso de la reivindicación 2 dónde el metal reductor se selecciona del grupo que consiste en Na, Li, K, Mg,
Ca, Ba, Sr, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, y Sn.

4. El proceso de la reivindicación 3 que además comprende separar el cloruro de níquel que no ha reaccionado o
el metal reductor del catalizador de hidrocianación.

5. El proceso de la reivindicación 3 dónde el metal reductor es Zn o Fe.

6. El proceso de la reivindicación 6 dónde la preparación del catalizador se conduce a una temperatura de 20°C a
60°C.

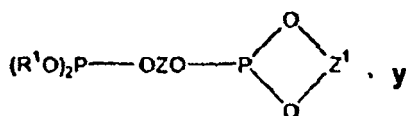
7. El proceso de la reivindicación 2 dónde la proporción molar de NiCl_2 respecto al metal reductor es de 0.1:1 hasta
100: 1.

8. El proceso de la reivindicación 8 dónde la proporción molar del NiCl_2 respecto al metal reductor es de 0.5:1 hasta
2:1.

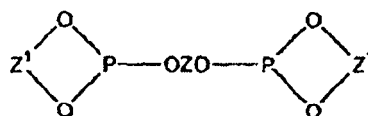
9. El proceso de la reivindicación 9 dónde el ligando bidentado que contiene fósforo es un compuesto que presenta
la fórmula



I

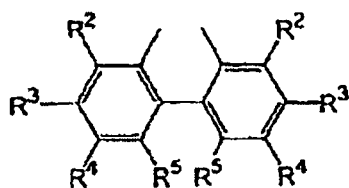


II

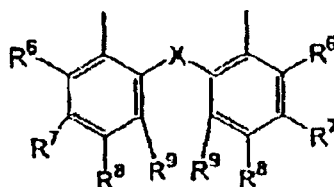


III

Dónde R^1 es fenilo, no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo de C_1 a C_{12} o alcóxido de C_1 a C_{12} ; o
naftilo, no sustituidos o sustituidos por uno o más grupos alquilo de C_1 a C_{12} o grupos alcóxidos de C_1 a C_{12} ; y Z y
Z' se seleccionan de forma independiente del grupo que consisten en las fórmulas estructurales IV, V, VI, VII y VIII:



IV



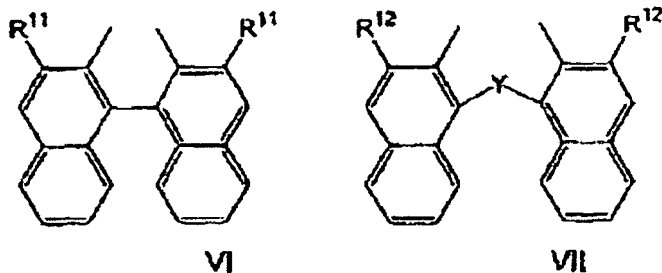
V

Y dónde

$R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$, y R^9 se seleccionan de forma independiente del grupo que consiste en H, alquilo de C_1 a C_{12} , y alcóxido de C_1 a C_{12} ;

X es O, S, o CH (R^{10});

R^{10} es H o alquilo de C_1 a C_{12} ;



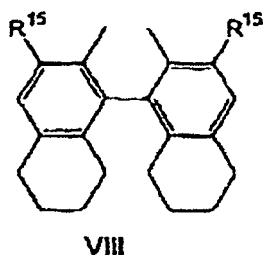
dónde

R^{11} y R^{12} se seleccionan de forma independiente del grupo que consiste en H, alquilo de C_1 a C_{12} , y alcóxido de C_1 a C_{12} ; y CO_2R^{13} ,

R^{13} es alquilo de C_1 a C_{12} o arilo de C_6 a C_{10} , no sustituido o sustituido, por alquilo de C_1 a C_4 ;

Y es O, S, o CH(R^{14});

R^{14} es H o alquilo de C_1 a C_{12} ;



dónde

R^{15} se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C_1 a C_{12} , y alcóxido de C_1 a C_{12} y CO_2R^{18} .

R^{16} es alquilo de C_1 a C_{12} o arilo de C_6 a C_{10} , no sustituidos o sustituidos por alquilo de C_1 a C_4

Dónde la fórmula estructural de la I a la VIII, los grupos alquilo de C_1 a C_{12} , y alcóxido de C_1 a C_{12} son de cadena lineal o ramificadas.