

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 836 348**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00 (2006.01)

C07C 41/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2014 PCT/US2014/068483**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15088867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014 E 14827296 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2020 EP 3080136**

54 Título: **Preparación de un 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:

24.06.2021

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:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 836 348 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 un precursor de catalizador de telomerización de butadieno

Esta invención se refiere en general a un procedimiento para telomerizar butadieno, procedimiento que comprende la preparación de un precursor de catalizador de telomerización de butadieno y combinarlo con butadieno para telomerizar el butadieno.

La Patente de Estados Unidos (EE.UU.) 8.558.030 B2 describe un procedimiento para telomerizar butadieno que incluye poner en contacto butadieno y un compuesto orgánico con grupos hidroxilo representado por la fórmula ROH, donde R es un hidrocarbilo de C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido y el compuesto orgánico con grupos hidroxilo no es glicerol, en un fluido de reacción en presencia de un catalizador de paladio y un ligando tipo fosfina representado por la fórmula PAr₃, en donde cada Ar es independientemente un arilo sustituido o no sustituido que tiene un átomo de hidrógeno en al menos una posición orto, al menos dos grupos Ar son arilos sustituidos con grupos hidrocarbilo en posición orto. El ligando tipo fosfina tiene un total de 2, 3, 4, 5 o 6 hidrocarbilo de C₁-C₂₀ sustituidos o no sustituidos y, opcionalmente, dos sustituyentes adyacentes en un grupo Ar pueden unirse para formar un anillo de 5 a 7 miembros.

Un procedimiento típico para preparar un precursor de catalizador utilizado en la telomerización de butadieno para producir 1-octeno implica la disolución discontinua de un equivalente de acetilacetato de paladio ([Pd(acac)₂]) y dos equivalentes de una triarilfosfina (PAr₃) (por ej., trifenilfosfina (TPP) o tris(5-cloro-2-metoxifenil)fosfina (TCMPP)) en metanol. Este precursor es estabilizado por 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 las condiciones de la reacción de telomerización, el precursor del catalizador que contiene paladio (Pd)(II) parece ser reducido en presencia de 1,3-butadieno por un promotor de metóxido de sodio en metanol a un complejo de paladio(0) bis-fosfina designado como [Pd(PPh₃)₂]. La adición posterior de 1,3-butadieno da como resultado la formación de un complejo (PPh₃)₁ o ₂-Pd-(octadienil). 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 dentro del intervalo de 25° centígrados (°C) a 60°C, la reacción puede incluir un período de inducción debido a la reducción de la especie Pd(II) a un complejo 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.

Hausoul et al. en "Facile Access to Key Reactive Intermediates in the Pd/PR₃-Catalyzed Telomerization of 1,3-butadiene", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 7971-7975, señalan que la telomerización de 1,3-dienos catalizada por Pd es una importante transformación eficiente en átomos que proporciona una ruta económicamente atractiva para la producción de productos químicos a granel de C₈, tales como 1-octanol y 1-octeno. Hausoul informa sobre la preparación de complejos catalíticos que incluyen ligandos tipo fosfina, tales como PPh₃ (trifenilfosfina), TOMPP (tris(2-metoxifenil)fosfina) y TPPTS (sal trisódica de 3,3',3"-fosfinidina tris(ácido bencenosulfónico)). La preparación utiliza una mezcla de disolventes, tal como una mezcla en volumen 1:1 de diclorometano y metanol.

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

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

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

Vollmüller et al., en "Palladium Catalyzed Reactions for the Synthesis of Fine Chemicals, 16, Highly efficient Palladium-Catalyzed Telomerization of Butadiene with Methanol", *Adv. Synth. Catal.* 2001, 343, No. 1, páginas 29-33, detallan el uso de metanol bajo argón para preparar un precursor de catalizador a partir de trifenilfosfina y acetato de paladio(II).

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

Vollmüller et al., en "Palladium-Catalyzed Reactions for the Synthesis of Fine Chemicals, 14, Control of Chemo- and Regioselectivity in the Palladium-Catalyzed Telomerization of Butadiene with Methanol", *Catalysis and Mechanism*, 2000, 8, 1825-1832, utilizan complejos de mono(fosfano)paladio(0)-dialil éter, Ar₃P-Pd(CH₂=CHCH₂)₂O, como catalizadores para dimerizar 1,3-dieno, específicamente butadieno, en presencia de un nucleófilo, en este caso metanol. MOD-1 es un producto primario, pero MOD-3 y otros materiales están presentes como subproductos. Vollmüller et al. establecen que el catalizador no necesita ser activado (por ej., por disociación del ligando, reducción,

etc.) antes de entrar en el ciclo catalítico, pero no analiza la estabilidad del precatalizador.

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

La Memoria Descriptiva de la Patente Europea (EP) 0561779 B1 (Bohley et al.) se refiere a un procedimiento para producir 1-octeno. El procedimiento comprende: i) hacer reaccionar 1,3-butadieno con un alcohol alifático primario (por ej., metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol y glicerol) o un compuesto hidroxílico aromático que tiene la fórmula RH (por 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 tipo 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 el que R representa el residuo del alcohol alifático primario o del compuesto hidroxil-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 en el procedimiento se puede utilizar cualquier disolvente que solubilice el 1,3-butadieno, el compuesto activo que contiene hidrógeno y el catalizador, el ligando y los componentes promotores opcionales. Los disolventes inertes adecuados son (ciclo)-alcanos, compuestos aromáticos, un disolvente polar tal como un alcohol terciario, una amida, un compuesto tipo nitrilo, una cetona, un compuesto tipo éster, un compuesto tipo éter, dimetilsulfóxido, sulfolano y agua. Si bien la temperatura no es crítica, normalmente está entre la temperatura ambiente y 150°C, preferiblemente 50-100°C, y más preferiblemente 70-100°C. La presión no es crítica, pero generalmente está entre 1 y 40 bares, preferiblemente entre 5 y 30 bares y lo más preferiblemente entre 10 y 20 bares.

En algunos aspectos, esta invención es un procedimiento para telomerizar butadieno, procedimiento que comprende la preparación de un precursor del catalizador de telomerización usado 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 del catalizador que comprende un complejo de arilfosfina-paladio octadienilo representado de forma formulada 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 un resto alquilo que contiene heteroátomos con 1 a 12 átomos de carbono, Ar es un resto arilo o 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 está presente ninguna carga u octadienilo cuando está presente una carga positiva, y combinar al menos el precursor del catalizador de telomerización con butadieno para telomerizar el butadieno.

Sorprendentemente, el precursor del catalizador resultante de este procedimiento entra directamente en el ciclo catalítico de un reactor de telomerización sin que se requiera ninguna etapa de activación o período de inducción. La eliminación de la etapa de activación equivale a aumentos de la conversión y la capacidad. Además, este precursor del 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 de 0,1% en peso a 1% en peso, temperatura dentro del intervalo de 0°C a 100°C, preferiblemente de 5°C a 60°C y presión dentro del intervalo de 0 kPa (0 psig) a 206,8 kPa (30 psig)), 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 del proceso con las que entran en contacto, lo que provoca taponamientos. La adición de MOD-1 imparte un grado de resistencia a la formación de tales complejos insolubles, mejorando de ese modo la operatividad y la fiabilidad del procedimiento en relación con la preparación del precursor del catalizador con solo metanol como disolvente.

En algunos aspectos, las condiciones suficientes para producir una solución de precursor de catalizador incluyen una temperatura dentro del 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 de 0,1 por ciento en peso (% en peso) a 50% en peso, basado 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 de 10% en peso a 25% en peso, basado en el peso total de la mezcla de disolventes.

En algunos aspectos, la solución del precursor del catalizador tiene una concentración de paladio que varía de 0,02% en peso a 2% en peso, preferiblemente de 0,02% en peso a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,1% en peso a 1% en peso y aún más preferiblemente de 0,25% en peso a 0,6% en peso, como paladio metálico, basado en el peso total de la solución de precursor del 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 oscilan entre 0°C y 100°C y tiempos de reacción que oscilan entre 1 hora a 1000 horas. Como regla general, con un aumento de la temperatura y la concentración de MOD-1 o de ambas, la formación del precursor se vuelve más rápida. Se puede ajustar uno o ambos para proporcionar un momento conveniente para la conversión. En general, para la operación comercial, es conveniente que el precursor se forme en 2-100 horas, aunque esto no es absolutamente necesario. Pueden lograrse tiempos de reacción de 100 horas o menos a temperaturas de 30°C a 60°C, con concentraciones de MOD-1 de 10-50% en peso (aproximadamente 75-400 equivalentes molares basados en paladio al 0,1 por ciento en peso). Los procedimientos de varios aspectos de esta invención tienen utilidad porque producen un precursor del catalizador que requiere poco tiempo de inducción, preferiblemente ninguno, antes de que entre en la reacción de telomerización.

Los ligandos adecuados para su uso en el procedimiento y en la preparación del precursor del catalizador incluyen arilfosfinas terciarias, representadas de forma formulada como $Ar_nPR_{(3-n)}$, 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 condensarse con otros anillos carbocíclicos o heterocíclicos aromáticos o alifáticos 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 en el que $n = 1$, los grupos R pueden estar conectados para formar anillos carbo- o heterocíclicos o anillos policarbo- o poliheterocíclicos. Además, los grupos R y Ar pueden conectarse para formar anillos.

Otros ligandos adecuados incluyen fosfinas terciarias representadas en una fórmula 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 C₁-C₁₂ (uno a doce átomo(s) de carbono) primarios, secundarios o terciarios, cada uno de los cuales puede contener un heteroátomo tal como oxígeno, nitrógeno, silicio y azufre. Al preparar soluciones de precursores de catalizador, 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.

Se prepara una solución de precursor de catalizador reuniendo, como mínimo, una fuente de Pd, preferiblemente acetilacetato de paladio, uno o más equivalentes de un ligando tipo fosfina terciaria, un alcohol, preferiblemente metanol, y metoxioctadieno, preferiblemente 1-metoxi-2,7-octadieno, en condiciones suficientes para producir una cantidad de un precursor de catalizador que contiene o comprende paladio, un ligando tipo arilfosfina terciaria y un ligando derivado del metoxioctadieno y puede representarse de manera formulada por $[(Ar_nPR_{(3-n)})_xPdY]^{0+}$, 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 señaladas anteriormente en este documento.

Al preparar la solución del precursor del catalizador, las cantidades adecuadas de metoxioctadieno varían de aproximadamente 0,1% en peso (aproximadamente 1 equivalente molar a 0,1% en peso de paladio) a 50% en peso (aproximadamente 400 equivalentes molares a 0,1% 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 de 10 por ciento en peso a 50 por ciento en peso, basado 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 usados en la formación de la solución del precursor del catalizador en el precursor del catalizador, prefiriéndose una cantidad suficiente para convertir todos estos componentes en el precursor del catalizador. En el último caso, se utiliza 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 debería estar presente en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, estando cada % en peso basado en el peso total de la solución de catalizador. Pueden usarse cantidades mayores de metoxioctadieno en relación con la cantidad de Pd, y con frecuencia se usan, entre otras cosas, para conducir a la formación de un precursor de catalizador modificado con MOD-1 a una velocidad más rápida que la que se puede alcanzar con cantidades estequiométricas molares equivalentes.

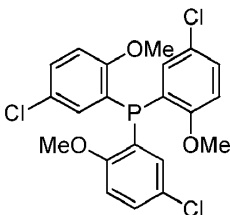
Procedimiento experimental general

En un procedimiento general para realizar la reacción de telomerización, se coloca di-n-butil éter (patrón interno para GC) (Bu_2O), metanol, disolvente 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 una botella Fischer-Porter. A menos que se especifique lo contrario, se efectúan reacciones con el MeOH presente a un nivel molar 14, ajustando otros componentes (también conocidos como "reactivos") en la botella para tener en cuenta los cambios en la química de la reacción. Se sella la botella con una válvula equipada con un puerto para tabiques de goma. Fuera de una caja de guantes, se destilan aproximadamente 5 mL de butadieno en una jeringa hermética a los gases, determinando la cantidad real de butadieno en la jeringa pesando la jeringa antes y después de inyectar el butadieno en la botella a través del tabique con la aguja

5 de la jeringa colocada debajo de la superficie del contenido de la botella. Se coloca 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 se deja que el contenido de la botella reaccione durante un período de tiempo seleccionado (p. ej., 4 horas). Se toman muestras del 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 versus tiempo para determinar si hay un período de inducción o no. Se utiliza una aguja de 61 cm (24 pulgadas) equipada con una válvula hermética a los gases para extraer las muestras de la botella para su uso en análisis por cromatografía de gases.

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

10 Usando una caja de guantes, se disuelven 0,0147 gramos (g) (0,0000483 moles) de acetilacetato de paladio $[(Pd(acac)_2)]$, 0,0440 g (0,0000966 moles) de ligando, 0,134 g (0,00096 moles) 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 se deja agitar la solución madre del precatizador resultante a temperatura ambiente (nominalmente 25°C) durante al menos tres días antes de su uso. El ligando se representa esquemáticamente como:



15 Ejemplo comparativo (CEj) A:

Preparación de una solución madre de precatizador como en el Ej 1, pero omitiendo el MOD-1. Ej 2:

Se lleva a cabo una reacción de telomerización a 40°C usando la solución madre de precatizador preparada en el Ej 1. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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

20

CEj B:

Se replica el Ej. 2 pero con una parte alícuota de la solución madre de precatizador preparada en CEj A. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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

25

CEj C:

Se replica el Ej 1, pero se cambia la cantidad de MOD-1 de 10 equivalentes a aproximadamente 1200 equivalentes por paladio y se usa un equivalente molar de TCMPP por equivalente molar de $Pd(acac)_2$.

CEj D: Se replica el Ej 3, pero se omite el MOD-1. 1CEj E

30 Se realiza una reacción de telomerización a 70°C con una parte alícuota de la solución de precatizador preparada en CEj C. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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

CEJ F:

5 Se realiza una reacción de telomerización a 70°C con una parte alícuota de la solución de precatalizador preparada en CEJ D. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 4 a continuación.

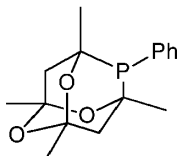
Tabla 4

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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

10 Estos ejemplos comparativos se incluyen para demostrar las condiciones para 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 sin modificar. Es probable que haya una inhibición significativa de MOD-1 dentro de este régimen de más que 1000 equivalentes de MOD-1 a paladio.

Ej 3:

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



15

Se preparan dos soluciones madre de precatalizador a partir de esta solución:

Ej 3.1:

Para la primera solución madre de precatalizador, se toman 5 mL de la solución de 25 mL y se añade MOD-1 (0,0170 g, 0,000122 moles) para proporcionar una solución madre de precatalizador.

Ej 3.2:

20 Para la segunda solución madre del precatalizador, se usan partes alícuotas de la solución madre del Ej 3 tal como se preparó.

Ej 4:

25 Se lleva a cabo una reacción de telomerización a 40°C usando una parte alícuota de la solución madre del precatalizador preparada en el Ej 5.1. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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

CEj G:

Se repite el Ej 4, pero se usa una parte alícuota de la solución madre de precatizador del Ej 3.2. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 6 a continuación.

5 Tabla 6

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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:

10 Se utiliza la solución madre de precatizador del ejemplo 3.1, pero se cambia el procedimiento general para incluir 1,0 mL de la solución madre de metóxido de sodio y 12 mL de metanol. Se realiza la reacción de telomerización a 40°C. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 7 a continuación.

Tabla 7

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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

CEj H:

15 Se replica el Ej. 5 pero se usa la solución madre de precatizador del Ej 3.2. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8

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

Ej 6:

Se replica el Ej. 1, pero se usa el ligando TMPTPA a la mitad de la concentración molar del ligando.

CEj I:

20 Se replica el Ej 6 pero sin la adición de MOD-1.

Ej 7:

25 Se lleva a cabo una reacción de telomerización a 40°C usando una parte alícuota de la solución madre de precatizador del Ejemplo 6. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 9 a continuación.

Tabla 9

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

CEj J:

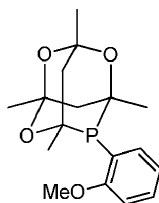
- 5 Se realiza una reacción de telomerización a 40°C con una parte alícuota de la solución de precatalizador del CEj I. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 10 a continuación.

Tabla 10

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

Ej 8:

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

**CEj K:**

Se replica el Ej 8, pero se omite el MOD-1.

Ej 9:

15 Se lleva a cabo la reacción de telomerización a 40°C con una parte alícuota de la solución de precatalizador preparada en el Ej 8. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 11 a continuación.

Tabla 11

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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

CEj L:

20 Se realiza una reacción de telomerización a 40°C con una parte alícuota de la solución del precatalizador preparada en CEj K. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 12 a continuación.

Tabla 12

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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:

5 Se realiza la reacción de telomerización a 70°C con una parte alícuota de la solución de precatalizador preparada en el Ej 8. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 13 a continuación.

Tabla 13

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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

CEj M:

10 Se realiza una reacción de telomerización a 70°C con una parte alícuota de la solución de precatalizador preparada en CEj K. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 14 a continuación.

Tabla 14

Hora	Conversión de butadieno (%)	Selectividad con MOD-1 (%)	Rendimiento con 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

15 Varios puntos destacados surgen de una revisión de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores. Primero, la adición de MOD-1 al metanol para crear una mezcla de solventes da como resultado al menos una disminución sustancial de la duración y, en algunos casos, la eliminación de un período de inducción antes de que el precursor del catalizador esté listo para tomar parte activa en la telomerización. En segundo lugar, el uso de una mezcla de disolventes (metanol y MOD-1) en la preparación del precursor del catalizador de telomerización da como resultado un aumento en la conversión general de butadieno a una temperatura de reacción por debajo de 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 del catalizador de telomerización es estable porque no forma sólidos que precipiten en la solución en las condiciones establecidas en los ejemplos (Ejs 1-12), mientras que en las mismas condiciones de uso de metanol en lugar de una mezcla de metanol y MOD-1, una cantidad visualmente discernible de precursor del catalizador de telomerización precipita de forma eficaz en la solución. La estabilidad mejorada del precursor del catalizador de telomerización de la invención tiene un beneficio económico porque se puede disminuir la cantidad de ligando usada en su preparación.

Ej 11: Preparación de catalizadores modificados con MOD-1

30 Se utiliza un reactor de laboratorio de 3,79 L (1 galón) para preparar la solución de precatalizador. Se hace funcionar el reactor con una temperatura de consigna de la camisa del reactor de 35°C y una temperatura de consigna del condensador de metanol de 5°C. Se carga el reactor con 53,9 g de TCMPP y 17,9 g de Pd(acac)₂, y luego se purga el reactor con N₂ a razón de 14,2 litros/h (0,5 scfh). Se carga el depósito de disolvente con 1480,5 g de metanol y se rocía el depósito con N₂. Se transfieren 419 g de metanol al reactor a razón de 18 mL/min durante 30 min. Se inicia la agitación del contenido del reactor a 580 rpm. Se transfieren 838 g adicionales de metanol al reactor a razón de 152 mL/min durante 7 min. Se añade una solución acuosa de ácido acético (3,71 g de ácido acético + 1,59 g de agua) al reactor con agitación continua. Se añade el metanol restante (223,5 g) al reactor a razón de 151 mL/min durante 6 min, seguido de 493,5 g de

MOD-1. Se reduce el caudal de purga de N₂ en el reactor a 4,3-7,1 litros/hora (0,15-0,25 scfh). La composición de precatalizador global se designa como: relación molar Pd/TCMPP/ácido acético de 1,00/2,01/1,04 y concentración de paladio de 0,31% en peso. Se deja la solución de precatalizador en agitación a 35°C durante 22 días a 580 rpm, muestreando 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.

Se toman muestras del contenido del reactor el día 1 usando jeringas herméticas a los gases Pressure-lok™ y se transfieren las muestras a una caja de guantes mantenida a menos que 1 ppm de oxígeno. Se determina periódicamente la composición de tales muestras por espectroscopía de P³¹ RMN (400 megahercios (MHz) a -40°C durante un tiempo de adquisición de dos a cuatro horas, agregando aproximadamente un 10% de D₄-metanol como disolvente de bloqueo). Se controla la temperatura del contenido del reactor mediante un baño de disolvente calentado o mediante el acondicionador de aire con caja de guantes. Se toman periódicamente medidas de temperatura durante la escala de tiempo de las reacciones para confirmar que la temperatura está controlada a ± 1°C. En algunos casos, se añade un patrón interno, óxido de trifenilfosfina, para que se puedan determinar las concentraciones absolutas. Véase la Tabla 15 a continuación para los datos de composición por P³¹ RMN.

Tabla 15

Tiempo (horas)	Fracción molar de fósforo por especie*					
	TCMPP	Óxido TCMPP	Fosfonio	Pre-catalizador inicial	Catalizador modificado con MOD-1	Otros no identificados
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 TCMPP es el óxido de fosfina, Fosfonio es [(2-OMe, 5-Cl-C₆H₃)₃P(CH₂CH=CHCH₂CH₂CH₂CH=CH₂)]⁺, el precatalizador inicial es {(2-OMe, 5-Cl-C₆H₃)₃P}₂Pd(acetilacetato)]⁺, el 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 en aproximadamente 70 horas, después de las cuales no ocurren más cambios significativos. No hay evidencia discernible que muestre la formación de [Pd(TCMPP)₂(CH₂=C ((C=O)Me)₂].

La Tabla 16 a continuación muestra la actividad y selectividad del catalizador 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 tras			
	Control: sin pretratamiento con MOD-1 el día 1	1 día	8 días	15 días	22 días
12-15 minutos	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 min	67,9	79,9	81,6	83,4	82,0
220-240 min	76,9	84,3	85,6	86,7	84,8
Selectividad final con MOD-1 (%)	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 exhibe una actividad mejorada a 60°C en la telomerización, con una disminución del período de inducción.

CEj K-O: Precipitación de sólidos a partir de soluciones de precatalizador sin modificar

- Se replica 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 comienzan a precipitar sólidos ([Pd(TCMPP)₂(CH₂=C{(C=O)Me}₂) en la solución a las 338 horas en el reactor de 3,79 L (1 galón) a 20°C con una concentración inicial de paladio de aproximadamente 0,31 por ciento en peso. A menor escala, en la caja de guantes en condiciones similares, la precipitación de la solución comienza aproximadamente a las 310 horas (CEj L). La Tabla 17 a continuación muestra los tiempos de precipitación de catalizadores que no han sido modificados por la adición de MOD-1.

Tabla 17

Experimento	Temperatura (°C)	Concentración inicial de paladio (% en peso como Pd)	Tiempo de la primera evidencia de precipitación (horas)	Concentración de [Pd(TCMPP) ₂ (CH ₂ =C{(C=O)Me} ₂) en el momento de la precipitación (% en peso)
CEj K	31	0,305	76	0,79
CEj L	30	0,305	115	0,57
CEj M	20	0,305	310	0,68
CEj N	31	0,153	82	0,70
CEj O	31	0,102	120	0,64

- CEj 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 nueva especie, en gran parte insoluble, [Pd(TCMPP)₂(CH₂=C{(C=O)Me}₂). La especie insoluble puede, a su vez, ensuciar los equipos de proceso.

CEj P:

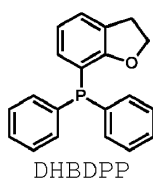
- Se añade 2% en peso de [Pd(TCMPP)₂(CH₂=C{(C=O)Me}₂) sólido aislado a una solución de precatalizador recién preparada y se agita durante media hora en una caja de guantes para permitir la disolución del sólido y lograr el equilibrio sólido-líquido. El análisis inmediato por P³¹ RMN muestra una concentración de complejo de paladio (0) en solución a temperatura ambiente (nominalmente 20°C) de 0,08% en peso.

Ej 12

- En una caja de guantes, se disuelve ácido acético glacial (AcOH) (55,3 µL) desgasificado en MeOH desgasificado hasta un volumen de 5 mL (AcOH 0,1932 M en MeOH) para formar una solución de AcOH. Se disuelve acetilacetato de paladio(II) (Pd(acac)₂) (0,0110 g, 0,0000362 moles), 2,3-(dihidrobencofuran-7-il)difenilfosfina (DHBDPP, ilustrada a continuación) (0,0220 g, 0,0000724 moles) y 0,1875 mL de la solución de AcOH en 15,0 mL MeOH y 3,6 mL de MOD-1 para formar una solución madre de precatalizador. Se deja en agitación la solución de precatalizador durante 6 días a 25°C antes de usarla.

Se añade dibutil éter (Bu₂O, 5 mL), MeOH 12,8 M (10,96 mL), metilciclohexano anhidro desgasificado (MeCy, 1,6 mL), la solución madre del precatalizador (1 mL) y una porción de una solución de metóxido de sodio (NaOMe) (1,0 mL) en MeOH (0,01932 M) a una botella Fisher-Porter. Se sella la botella Fisher-Porter con una válvula equipada con un puerto para tabiques de goma.

- Se utiliza el Procedimiento Experimental General mencionado anteriormente, una temperatura de 40°C, un tiempo de reacción de 4 horas y una toma de muestras a los 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos y 240 minutos, seguidas de un análisis de GC para evaluar el rendimiento del pre-catalizador modificado con MOD-1. Véase la Tabla 18 a continuación para un resumen de dicho desempeño.

**CEjQ**

Se repite el Ej 12, pero se elimina la adición de MOD-1 y se cambian las cantidades de acetilacetato de paladio(II) (Pd(acac)₂) a 0,0980 g (0,00003217 moles), DHBDPP a 0,0196 g (0,00006441 moles) y solución de AcOH a 0,167 mL de AcOH en 16,5 mL de MeOH.

Ej 13:

Se repite el Ej12, pero se cambia la temperatura del baño de aceite a 60°C.

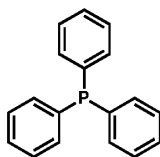
CEj R:

Se repite CEj Q, pero se cambia la temperatura del baño de aceite a 60°C.

5 **Ej 14:**

Se replica el Ej 12, pero con los siguientes cambios: al preparar la solución de precatalizador, se usan las siguientes cantidades: 0,0147 g (0,0000483 moles) de Pd(acac)₂, 0,250 mL de solución madre de AcOH, 20 mL de MeOH y 4,75 mL de MOD-1; se sustituye la DHBDPP por trifenilfosfina (TPP, mostrada esquemáticamente a continuación) (0,0253 g, 0,0000965 moles); se deja que el precatalizador envejezca durante 7 días antes de su uso; y, al cargar la botella Fisher-Porter, se usan 0,5 mL de una solución de metóxido de sodio en MeOH (0,01932 M) y 11,46 mL de MeOH.

10



TPP

CEj S:

Se replica el Ej 1, pero con los siguientes cambios: al preparar la solución de precatalizador, se usan las siguientes cantidades: 0,0147 g (0,0000483 mL) de Pd(acac)₂, 0,250 mL de solución madre de AcOH y 24,75 mL de MeOH. Se sustituye el DHBDPP por TPP (0,0253 g, 0,0000965 moles). Al cargar la botella Fisher-Porter, se utilizan 0,5 mL de una solución de metóxido de sodio en MeOH (0,01932 M) y 11,46 mL de MeOH.

15

Ej 15:

Se replica el Ej 14, pero se calienta el baño de aceite a 60°C.

CEj T:

20 Se replica el CEj S, pero se calienta el baño de aceite a 60°C.

Tabla 18

Ej	Ligando	MOD-1	[MeOH]	NaOMe:Pd	L:Pd	Conversión de butadieno (%)				Selectividad final con MOD-1 (%)
						30 min	1 hora	2 horas	4 horas	
Ej 12	DHDDPP	Si	12,7	10:1	2:1	17,1	30,0	45,4	62,0	96,6
C Ex Q	DHDDPP	N	12,7	10:1	2:1	7,1	19,0	37,7	60,4	96,6
Ej 13	DHDDPP	Si	12,7	10:1	2:1	38,4	55,4	74,3	83,8	95,0
C Ej R	DHDDPP	N	12,7	10:1	2:1	17,4	36,7	65,3	83,4	95,2
Ej 14	TPP	Si	12,7	5:1	2:1	7,0	13,4	24,7	43,2	95,6
C Ej S	TPP	N	12,7	5:1	2:1	2,7	6,8	18,2	38,6	95,0
Ej 15	TPP	Si	12,7	5:1	2:1	25,2	40,6	62,5	80,7	93,2
C Ej T	TPP	N	12,7	5:1	2:1	8,0	31,2	62,0	80,5	92,8

5 Los datos de la Tabla 18 ilustran varios puntos. Primero, la adición de MOD-1 a las soluciones de precatalizador de DHDDPP y TPP genera complejos catalíticamente competentes que dan como resultado una velocidad inicial de conversión de butadieno mucho más rápida que las soluciones de precatalizador que no contienen MOD-1 (compárense los puntos de tiempo de 30 min para todos los ejemplos en 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 con MOD-1 del precatalizador no afecta a la selectividad del procedimiento. Por tanto, la modificación de las soluciones de precatalizador de DHDDPP y TPP con MOD-1 da en última instancia como resultado un mayor rendimiento del producto deseado para todos los casos demostrados.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para telomerizar butadieno, procedimiento que comprende:

Preparar un precursor del 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 una fosfina en una mezcla de disolventes, que comprende metanol y 1-metoxi-2,7-octadieno para producir una solución del precursor del catalizador que comprende un complejo de arilfosfina-paladio octadienil representado de manera formulada como $[(Ar_nPR_{(3-n)})_xPdY]$ o como $[(Ar_nPR_{(3-n)})_xPdY]^+$, 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 arilo sustituido, $x = 1$ o 2 , $n = 1, 2$ o 3 , e Y es un ligando en el que Y es 1-metoxi-2,7-octadieno (MOD-1) cuando no está presente ninguna carga u octadienilo cuando está presente una carga positiva; y

Combinar al menos el precursor del catalizador de telomerización con butadieno para telomerizar el butadieno.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que las condiciones incluyen una temperatura dentro del intervalo de 0 grados centígrados a 100 grados centígrados.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que las condiciones incluyen una temperatura dentro del intervalo de 5 grados centígrados a 60 grados centígrados.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el número de equivalentes de una fosfina es uno o dos.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de disolventes tiene un contenido de 1-metoxi-2,7-octadieno dentro del intervalo de 0,1 por ciento en peso a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla de disolventes.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la mezcla de disolventes tiene un contenido de 1-metoxi-2,7-octadieno dentro del intervalo de 10 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla de disolventes.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de precursor de catalizador tiene una concentración de paladio que varía de 0,02 por ciento en peso a 2 por ciento en peso, como paladio metálico, basado en el peso total de la solución de precursor del catalizador.

8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la solución de precursor del catalizador tiene una concentración de paladio que varía de 0,1 por ciento en peso a 1 por ciento en peso, como paladio metálico, basado en el peso total de la solución de precursor del catalizador.

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el precursor del catalizador de telomerización permanece en solución durante un período de al menos 360 horas a una temperatura dentro del intervalo de 5°C a 60°C y una concentración de paladio superior al 0,1 por ciento en peso.