



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 271 357**

(51) Int. Cl.:

C08G 65/48 (2006.01)

C08G 63/692 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02789715 .6**

(86) Fecha de presentación : **18.11.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1448668**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

(54) Título: **Composiciones poliméricas que contienen fósforo y su uso en reacciones de hidrocianación, isomerización e hidroformilación.**

(30) Prioridad: **26.11.2001 US 994097**

(73) Titular/es: **E.I. du Pont de Nemours and Company
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

(72) Inventor/es: **Radu, Nora, S. y
Tam, Wilson**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

(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

Composiciones poliméricas que contienen fósforo y su uso en reacciones de hidrocianación, isomerización e hidroformilación.

5

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a la preparación de composiciones de ligandos poliméricos, que contienen fósforo. La presente invención también se refiere a composiciones de catalizador que implican un metal del Grupo VIII en la presencia de ligandos poliméricos y el uso de tales catalizadores en reacciones de hidrocianación, isomerización, e hidroformilación.

15 **Descripción de la técnica relacionada**

Se conocen generalmente en catálisis los ligandos basados en fósforo, encontrando el uso para un número de transformaciones químicas comercialmente importantes. Los ligandos basados en fósforo que se encuentran comúnmente en catálisis incluyen las fosfinas, los fosfinitos, los fosfonitos y los fosfitos. Los ligandos de fósforo monodentados, 20 *por ejemplo* los ligandos monofosfina y monofosfito, son compuestos que normalmente contienen un único átomo de fósforo que sirve como un dador de electrones a un metal de transición. Los ligandos de fósforo bidentados, *por ejemplo* bisfosfina, bisfosfinito, bisfosfonito, bisfosfito, y bis(fósforo), en general, contienen dos átomos de fósforo dadores de electrones y típicamente forman estructuras de tipo quelato cíclico con metales de transición.

25 Dos reacciones catalíticas de particular importancia industrial usando ligandos de fósforo son la hidrocianación de olefinas y la isomerización de nitrilos ramificados a nitrilos lineales. Los ligandos fosfito y fosfinito son ligandos particularmente buenos para ambas reacciones. La hidrocianación de compuestos etilénicamente insaturados (olefinas) usando complejos de metales de transición con ligandos fosfito monodentados está bien documentada en la técnica anterior. Ver por ejemplo las Pat. U.S. Núm. 3.496.215; 3.631.191; 3.655.723; 3.766.237; y 5.543.536. Se ha mostrado 30 también que los ligandos fosfito bidentados son ligandos particularmente útiles en la hidrocianación de compuestos etilénicamente insaturados activados. Ver por ejemplo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1292; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 803; Solicitud de Patente PCT WO 9303839; y Pat. U.S. Núm. 5.512.696; 5.723.641; y 5.688.986. Se describen los ligandos fosfinito y fosfonito bidentados en la Pat. U.S. Núm. 5.817.850; 5.523.453; y 5.693.843, y en las Solicitudes de Patente PCT WO 9964155, WO 9913983, WO 9946044, y WO 9843935.

35

La hidroformilación es otro proceso industrialmente útil que utiliza catalizadores que se han hecho a partir de ligandos que contienen fósforo. Se conoce para este propósito el uso de ligandos fosfina, incluyendo las difosfinas,. También se conoce el uso de catalizadores que se han hecho a partir de ligandos fosfito. Tales catalizadores contienen normalmente un metal del Grupo VIII. Ver por ejemplo, la Pat. U.S. Núm. 5.235.113.

40

La recuperación del ligando y del catalizador es importante para un proceso comercial exitoso. Los procedimientos de separación típicos para separar el producto(s) del catalizador y del ligando implican la extracción con un disolvente inmiscible o la destilación. Normalmente es difícil recuperar el catalizador y el ligando cuantitativamente. Por ejemplo, la destilación de un producto volátil de un catalizador no volátil resulta en la degradación térmica del catalizador. 45 Similarmente, la extracción resulta en alguna pérdida de catalizador en la fase del producto. Para la extracción, uno querría ser capaz de seleccionar y/o controlar la solubilidad del ligando y del catalizador para desfavorecer la solubilidad en la fase del producto. Estos ligandos y estos metales son a menudo muy caros y de este modo es importante mantener tales pérdidas en un mínimo para un proceso comercialmente viable.

50

Un método para solucionar el problema de la separación del catalizador y del producto es enlazar el catalizador a un soporte insoluble. Se han descrito previamente ejemplos de esta aproximación, y se pueden encontrar referencias generales sobre este tema en "Supported Metal Complexes", D. Reidel Publishing, 1985; *Acta Polymer.* **1996**, 47, 1; "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press, 1982, Chapter 55; *J. Mol. Catal. A* **1995**, 104, 17 y *Macromol. Symp.* **1994**, 80, 241. Específicamente, se describen en estas referencias los ligandos monofosfina y monofosfito enlazados a soportes sólidos. También se han enlazado ligandos bisfosfina a soportes sólidos y se han usado para catálisis, tal como se describió en, por ejemplo, las Pat. U.S. Núm. 5.432.289 y 5.990.318; *J. Mol. Catal. A* **1996**, 112, 217; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 653; *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3137; *Spec. Chem.* **1998**, 18, 224 y la Solicitud de Patente PCT WO 9812202. Las Solicitudes de Patente PCT WO 9906146 y WO 9962855 muestran el uso de ligandos de fósforo soportados en reacciones de hidrocianación e hidroformilación, respectivamente. También 55 se han unido ligandos bisfosfato a soportes sólidos tales como aquéllos que se describen en la Pat. U.S. Núm. 6.121.184. El soporte sólido en estos ejemplos de la técnica anterior pueden ser orgánicos, *por ejemplo*, una resina de polímero, o inorgánicos de naturaleza.

60

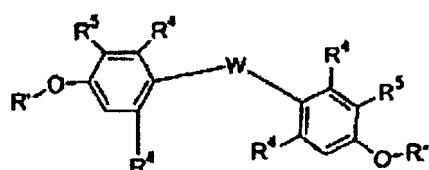
Se pueden preparar ligandos de fósforo multidentados soportados en polímeros mediante una variedad de métodos que se conocen en la técnica, tal como se describió en las Pat. U.S. Núms. 4.769.498 y 4.668.651, las Solicitudes de Patente PCT WO 9303839 y WO 9906146, y las Solicitudes de Patente Europea EP 0864577 A2 y EP 0877029 A2. La técnica anterior revela polímeros con cadenas laterales que contienen ligandos de fósforo multidentados como grupos colgantes.

Otro método para solucionar el problema de la separación del catalizador del producto de reacción es copolimerizar ligandos que contienen fósforo con otros monómeros no ligandos para producir ligandos insolubles que contienen fósforo. Se han presentado los ejemplos de tales ligandos fosfina inmobilizados sobre polímeros en *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6217 y *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4189. Además, se han descrito recientemente ligandos fosfina-fosfito inmobilizados sobre polímero y su uso en la catálisis de la hidroformilación en *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1911; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4051; y la Solicitud de Patente Europea EP 0864577.

Breve exposición de la invención

La presente invención proporciona un método para producir una composición polimérica que contiene fósforo polimérico mediante:

1. acoplamiento oxidativo de un arilo con un arilo de una composición que comprende un monómero que tiene la estructura:



donde:

W es un arileno C₆-C₂₀, un alquieno C₁-C₂₀ o un cicloalquieno C₁-C₂₀;

cada R' es individualmente hidrógeno o un grupo protector hidroxilo que se selecciona entre, pero no se limita a, un alquilo, un alcoxialquilo, un carbonilalquilo, o un éter corona que se forma tomando ambos grupos R' juntamente;

cada R⁴ es independientemente H, un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, o un arilo desde C₆ hasta C₂₀; y,

cada R⁵ es independientemente un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, o un arilo desde C₆ hasta C₂₀; y,

2. Si R' es un gurpo protector hidroxilo, convertir R' en H o un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, y

3. fosfonilar el producto del paso (1) si R' es diferente a un grupo protector hidroxilo, o fosfonilar el producto de los pasos (1) y (2) si R' es un grupo protector hidroxilo, con como mínimo un diariloxifosfito [-P(-O-Ar)₂], una diarilfosfina [-P(Ar)₂], y/o un arilo, un ariloxifosfinito [-P(Ar)(-O-Ar)], donde cada Ar es individualmente un fenilo, un fenilo sustituido, un naftilo, un naftilo sustituido, en el caso que puedan estar enlazados los dos grupos Ar, que están directa o indirectamente enlazados al mismo átomo de fósforo, entre ellos mediante una unidad de enlace que se selecciona a partir de un enlace directo, un alquilideno, una amina secundaria o terciaria, oxígeno, un sulfuro, una sulfona, y un sulfóxido.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una composición polimérica, que contiene fósforo, que se ha hecho tal como se describió arriba.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un catalizador que comprende como mínimo una de las composiciones poliméricas, que contienen fósforo, que se han hecho tal como se describió arriba, y como mínimo un metal del Grupo VIII.

Otro aspecto de la presente invención proporciona el uso de la composición de catalizador de arriba para un proceso de hidrocianación que comprende hacer reaccionar un compuesto orgánico insaturado con HCN en presencia de la composición polimérica, que contiene fósforo, y del metal del Grupo VIII con o sin un ácido de Lewis.

Otro aspecto de la presente invención proporciona el uso de la composición de catalizador de arriba para un proceso de isomerización que comprende hacer reaccionar un compuesto de tipo nitrilo orgánico insaturado en presencia de una composición de ligando bidentado polimérica, que contiene fósforo, y un metal del Grupo VIII.

Otro aspecto de la presente invención proporciona el uso de la composición de catalizador de arriba para un proceso de hidroformilación que comprende hacer reaccionar un compuesto orgánico insaturado con CO y H₂ en presencia de la composición de ligando bidentado polimérico, que contiene fósforo, y del metal del Grupo VIII.

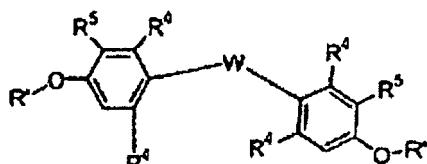
Descripción detallada de la invención

Se pueden ver las composiciones que contienen fósforo de la presente invención como pertenecientes a la familia de ligandos bidentados, porque cada par de átomos de fósforo trivalentes está potencialmente disponible para enlazarse simultáneamente coordinativamente a un único átomo de metal del Grupo VIII; es decir, los átomos de fósforo representan los dadores de electrones para el mismo átomo de metal del complejo de metal resultante.

El par de átomos de fósforo trivalentes que comprenden la parte del ligando bidentado de la composición polimérica se caracterizan por implicar tres enlaces de fósforo con oxígeno (*es decir*, una estructura de tipo fosfito), un enlace de fósforo con oxígeno y dos enlaces de fósforo con carbono (*es decir*, una estructura de tipo fosfinito), o dos enlaces de fósforo con oxígeno y un enlace de carbono con fósforo (*es decir*, una estructura de tipo fosfonito). En cada caso, se asocia uno de los enlaces de fósforo con oxígeno con el oxígeno del grupo hidroxilo de las estructuras del 2,2'-dihidroxil-1,1'-binaftaleno o del 2,2'-dihidroxil-1,1'-bifenileno. Los otros dos enlaces asociados al fósforo trivalente implican un par de enlaces de fósforo con un carbono de arilo, un par de enlaces de fósforo con un oxígeno de arilóxido, o un enlace de fósforo con un carbono de arilo y un enlace de fósforo con un oxígeno de arilóxido. Cada arilo (Ar) o arilóxido (-O-Ar) es independientemente un fenilo, un naftilo, un fenilo sustituido, o un naftilo sustituido. Para cualquier fósforo trivalente individual, el par de arilos o arilóxidos pueden estar enlazados opcionalmente entre ellos ya sea directamente o a través de una unidad de enlace.

El primer aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar una composición polimérica, que contiene fósforo, mediante:

(1) acoplamiento oxidativo de un arilo con un arilo de un monómero que tiene la estructura:



donde:

W es un arileno desde C₆ hasta C₂₀, un alquieno o un cicloalquieno desde C₁ hasta C₂₀;

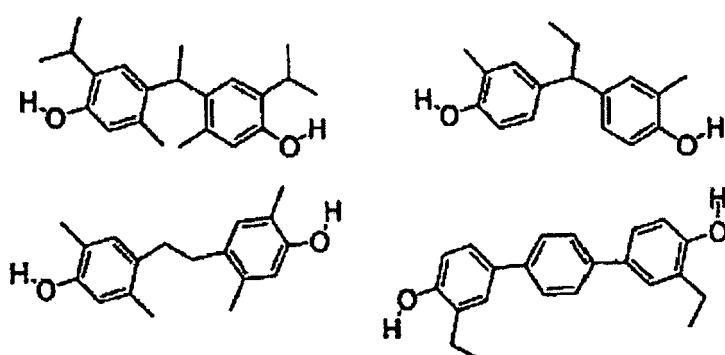
cada R' es individualmente hidrógeno o un grupo protector hidroxilo que se selecciona entre, pero no se limita a, un alquilo, un alcoxialquilo, un carbonilalquilo, o un éter corona que se forma tomando ambos grupos R' juntos;

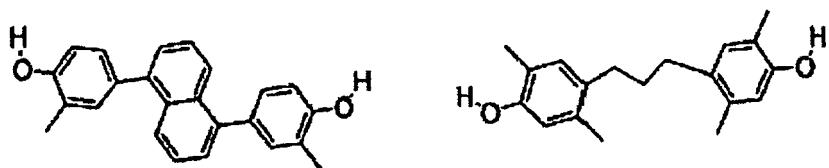
cada R⁴ es independientemente H, un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, un arilo desde C₆ hasta C₂₀; y

cada R⁵ es independientemente un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, un arilo desde C₆ hasta C₂₀; y

(2) fosfonilar con un sustituyente que consiste en como mínimo un diariloxifosfito [-P(-O-Ar)₂], una diarilfosfina [-P(Ar)₂], y/o un arilo, un ariloxifosfinito [-P(Ar)(-O-Ar)], donde cada Ar es individualmente un fenilo, un fenilo sustituido, un naftilo, o un naftilo sustituido, teniendo en cuenta que los dos grupos Ar que están directamente o indirectamente enlazados al mismo átomo de fósforo pueden estar enlazados entre ellos mediante una unidad de enlace que se selecciona a partir de un enlace directo, un alquilideno, una amina secundaria o terciaria, oxígeno, un sulfuro, una sulfona, y un sulfóxido.

El W del material de partida es un arileno C₆-C₂₀, un alquieno o un cicloalquieno desde C₁ hasta C₂₀. Los ejemplos del monómero incluyen, pero no se limitan a, aquéllos que se muestran abajo.





10 El acoplamiento oxidativo de los fenoles es un método fundamental para la síntesis de bariolos hidroxilados, tal como se describe en, por ejemplo: "Oxidative Coupling of Phenols", Ed.: W. I. Taylor, and A. R. Battersby, New York: M. Dekker Inc., 1967; *Tetrahedron*, **1992**, 43, 9483; *Organic Preparations and Procedures Int.*, **1975**, 7, 255; *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 1063; *J. Org. Chem.*, **1968**, 34, 2388; *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 4456; *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 4948; *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 749; *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 4545; *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4447; *Tetrahedron*, **1992**, 48, 9483; *Photochemistry*, **1988**, 27, 3008. El acoplamiento de los compuestos que contienen dos grupos fenol enlazados mediante un grupo puente pueden conducir a bariolos hidroxilados poliméricos. Un ejemplo es el acoplamiento oxidativo del 4,4'-etilidenbis(2-isopropil-5-metilfenol). Se preparó el material de partida, el 4,4'-etilidenbis(2-isopropil-5-metilfenol), usando un procedimiento que se describe en *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 3603, siendo el grupo W -C(CH₃)(H)-. Se fosfonila el par de grupos hidroxilo asociados a la estructura del 2,2'-dihidroxil-1,1'-bifenileno resultante para producir una composición polimérica de ligando bidentado, que contiene fósforo.

20 Los procesos de arriba describen la síntesis de ligandos poliméricos que contienen fósforo de varias estructuras. Se conoce en la técnica que las propiedades de solubilidad de los polímeros son afectadas por su estructura. Se prefiere que los ligandos poliméricos de esta invención sean tan insolubles como sea posible, lo que es consistente con mantener una actividad catalítica sustancial. Si los polímeros resultantes son insolubles, se pueden separar mediante filtración a partir de las mezclas de reacción en que se usan y entonces se reciclan. Si los ligandos poliméricos son parcialmente solubles en la mezcla de reacción, se pueden separar mediante filtración del ligando insoluble y entonces precipitación del ligando soluble con un disolvente en el que el ligando tiene una solubilidad extremadamente baja o mediante precipitación del ligando soluble y filtración de la mezcla de reacción. Si los ligandos son completamente solubles en la mezcla de reacción, se pueden separar mediante precipitación con un disolvente en el que el ligando tiene una solubilidad extremadamente baja.

Uso de Ligandos Poliméricos, que Contienen Fósforo, en Composiciones de Catalizador

35 Otro aspecto de la presente invención proporciona una composición de catalizador que comprende como mínimo una de las composiciones de ligando poliméricas de la presente invención combinada con un metal de transición del Grupo VIII, un compuesto de un metal de transición, un complejo de un metal de transición, o combinaciones de ellos y, opcionalmente un Ácido de Lewis. Generalmente, se puede usar cualquier metal del Grupo VIII o cualquier compuesto de un metal para combinar con la composición. El término "Grupo VIII" se refiere a la versión ACS de la Tabla Periódica de los Elementos, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 67th edition, Boca Raton, Florida: CRC Press, 1986-1987.

40 Generalmente, se combina un metal del Grupo VIII o un compuesto de él con un ligando polimérico de la presente invención como mínimo para proporcionar el catalizador. Entre los compuestos de metales del Grupo VIII, se prefieren los compuestos de níquel, cobalto, y paladio para los catalizadores de hidrocianación. Un compuesto de níquel es más preferido. Un compuesto de níquel de valencia cero que contiene un ligando que se puede desplazar por el ligando polimérico de la presente invención es la fuente más preferida de metal del Grupo VIII o de un compuesto de un metal del Grupo VIII. Se pueden preparar o generar compuestos de níquel cero-valentes de acuerdo con métodos que se conocen en la técnica, tales como aquéllos que se describen en las Pat. U.S. Núm. 3.496.217; 3.631.191; 3.846.461; 3.847.959 y 3.903.120, que se incorporan aquí por referencia. Tres compuestos de níquel de valencia cero preferidos son Ni(COD)₂ (COD es 1,5-ciclooctadieno), Ni(P(O-o-C₆H₄CH₃)₃)₃ y Ni{P(O-o-C₆H₄CH₃)₃}₂(C₂H₄), tal como se conocen en la técnica.

45 Alternativamente, se pueden combinar los compuestos de níquel divalentes con un agente reductor para servir como fuente de níquel de valencia cero en la reacción. Los compuestos de níquel divalentes adecuados incluyen los compuestos de fórmula NiZ²⁺ donde Z²⁺ es un haluro, un carboxilato, o un acetilacetonato. Los agentes reductores adecuados incluyen los borohidruros metálicos, los hidruros de aluminio metálicos, los alquilos metálicos, Li, Na, K, o H₂. El níquel elemental, preferiblemente el polvo de níquel, cuando se combina con un catalizador halogenado, tal como se describe en la Pat. U.S. Núm. 3.903.120 (que se ha incorporado aquí por referencia) también es una fuente adecuada de níquel de valencia cero.

55 La disposición quelante de los átomos dadores en los ligandos bidentados resulta en una interacción ligando-metal fuerte y de este modo minimiza enormemente el potencial para la pérdida del metal. Es posible alterar el espaciado entre los átomos quelantes, el entorno estérico de estos átomos, y las propiedades electrónicas de los átomos dadores, ofreciendo el control de las propiedades de coordinación del ligando y optimizando de este modo la eficiencia del catalizador.

ES 2 271 357 T3

Hidrocianación Usando Ligandos Poliméricicos, que Contienen Fósforo

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se puede usar como mínimo una de las composiciones de ligando polimérico de la presente invención para formar un catalizador (con o sin un ácido de Lewis) que se

- 5 puede usar para la hidrocianación de compuestos orgánicos. El proceso comprende poner en contacto, en presencia del catalizador, un compuesto orgánico insaturado con un fluido que contiene cianuro de hidrógeno bajo condiciones suficientes para producir un nitrilo, donde el catalizador comprende un metal del Grupo VIII, como mínimo uno de los ligandos poliméricos que se han descrito arriba, y opcionalmente un ácido de Lewis. El término "fluido" puede ser gas, líquido, o ambos. Se puede usar cualquier fluido que contenga desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 10 un 100% de HCN. Preferiblemente, el HCN contiene menos de 10 ppm de CO, menos de 20 ppm de cianógeno, menos de 10 ppm de epóxido, menos de 20 ppm de acrilonitrilo, menos de 20 ppm de dióxido de azufre, menos de 40 ppm de ácido sulfúrico, y menos de 100 ppm de peróxidos. Se puede usar cianuro de hidrógeno puro.

Se puede llevar a cabo el proceso de hidrocianación, por ejemplo, cargando un recipiente adecuado tal como un reactor con un compuesto insaturado, una composición de catalizador, y disolvente, si hay, para formar una mezcla de reacción. Se puede combinar inicialmente el cianuro de hidrógeno con otros componentes para formar la mezcla. Sin embargo, se prefiere añadir HCN lentamente sobre la mezcla después de que se han combinado los otros componentes. Se puede liberar cianuro de hidrógeno como un líquido o como un vapor en la reacción. Como alternativa, se puede usar una cianohidrina como la fuente de HCN, como en, por ejemplo, la Pat. U.S. Núm. 3.655.723.

- 20 Otra técnica adecuada es cargar el recipiente con el catalizador y el disolvente (si hay) que se va a usar, y añadir tanto el compuesto insaturado como el HCN lentamente sobre la mezcla de reacción.

Se puede variar la relación molar del compuesto insaturado respecto al catalizador desde aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 100.000:1. Se varía generalmente la relación molar de HCN respecto al catalizador desde aproximadamente 10:1 hasta 100.000:1, preferiblemente desde 100:1 hasta 5.000:1, para una operación en discontinuo. En una operación en continuo, como cuando se usa un tipo de operación con un catalizador de lecho fijo, se puede usar una mayor proporción de catalizador tal como desde 5:1 hasta 100.000:1, preferiblemente desde 100:1 hasta 5.000:1, de HCN respecto al catalizador.

- 30 Preferiblemente, se agita la mezcla de reacción; por ejemplo, removiendo o agitando. Se puede llevar a cabo la reacción de modo discontinuo o continuamente. Se puede recuperar el producto de la reacción mediante técnicas convencionales tales como la destilación.

- 35 Se puede llevar a cabo la hidrocianación con o sin disolvente. El disolvente, si se usa, puede ser líquido a la temperatura de reacción y presión e inerte frente a la olefina y el catalizador. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos tales como el benceno, el xileno, o combinaciones de ellos; éteres, tales como el tetrahidrofurano (THF); nitrilos, tales como el acetonitrilo, el benzonitrilo, o el adiponitrilo, o combinaciones de dos o más de ellos. El compuesto insaturado que se va a hidrocianar puede servir él mismo como disolvente. También se puede llevar a cabo la hidrocianación en fase gas.

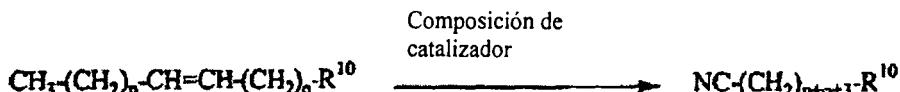
La temperatura exacta es dependiente hasta cierto punto del catalizador particular que se usa, del compuesto insaturado particular que se usa y de la velocidad de reacción deseada. Normalmente, se pueden usar temperaturas desde -25°C hasta 200°C, siendo preferido el rango desde 0°C hasta 150°C.

- 45 La presión atmosférica es satisfactoria para llevar a cabo la reacción, y son preferidas presiones desde aproximadamente 0,05 hasta 10 atmósferas (desde 50,6 hasta 1013 kPa). Se pueden usar presiones mayores, hasta 10.000 kPa o más, si se desea, pero cualquier beneficio que se pueda obtener de este modo necesitaría justificar el coste incrementado de tales operaciones.

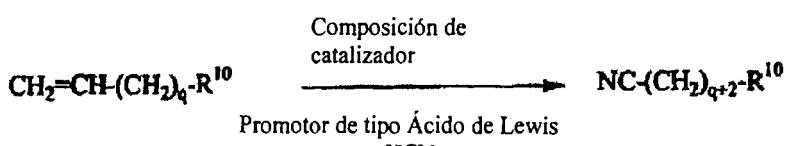
- 50 El tiempo requerido puede estar en el rango desde unos pocos segundos hasta varias horas (tales como desde 2 segundos hasta 24 horas), dependiendo de las condiciones particulares y del método de operación.

- 55 El compuesto insaturado tiene desde 2 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono por molécula y puede ser cíclico o acíclico. Puede tener la fórmula $R^8CH=CH-CH=CR^9$, $CH=CH-(CH_2)_q-R^{10}$, $CH_3-(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_q-R^{10}$, y combinaciones de dos o más de ellos donde R^8 y R^9 son cada uno independientemente H, un alquilo desde C₁ hasta C₃, o combinaciones de ellos; R¹⁰ es H, CN, CO₂R¹¹, o un perfluoroalquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; n es un número entero desde 0 hasta 12; q es un número entero desde 0 hasta 12 donde R¹⁰ es H, CO₂R¹¹ o un perfluoroalquilo; q es un número entero desde 1 hasta 12 donde R¹⁰ es CN; R¹¹ es un alquilo o un cicloalquilo desde C₁ hasta C₁₂, un arilo desde C₆ hasta C₂₀, o combinaciones de ellos.

- 60 El compuesto insaturado puede ser un compuesto monoetilénicamente insaturado acíclico, o alifático, o un compuesto cíclico monoetilénicamente insaturado, o combinaciones de dos o más de ellos. Se muestran ejemplos no limitantes de los compuestos etilénicamente insaturados en las Fórmulas V y VI, y se ilustran los compuestos de tipo nitrilo terminal correspondientes que se han producido mediante las Fórmulas VII y VIII, respectivamente, donde los radicales designados numéricamente tienen el mismo significado y donde R⁹ es el mismo que se mostró arriba.



5

Formula V**Formula VII**

10

Formula VI**Formula VIII**

15

Preferiblemente, los compuestos orgánicos insaturados contienen menos de 100 ppm de peróxidos. Los ejemplos de compuestos etilénicamente insaturados adecuados incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 2-penteno, 2-hexeno, ciclohexeno, ciclopenteno, aleno, 3-pentenitrilo, 4-pentenitrilo, 3-pentenoato de metilo, $\text{C}_b\text{F}_{2b+1}$, donde b es un número entero de hasta 20 y combinaciones de dos o más de ellos. Los compuestos monoetilénicamente insaturados también pueden estar conjugados respecto a un grupo éster tal como el 2-pentenoato de metilo. Las olefinas preferidas son alquenos lineales, alquenonitrilos lineales, alquenoatos lineales, 2-alquenoatos lineales, perfluoroalquiletílenos, y combinaciones de dos o más de ellos. Los sustratos más preferidos incluyen el 3- y 4-pentenitrilo, los 2-, 3-, y 4-pentenoatos de alquilo, y $\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{CH}=\text{CH}_2$ (donde b es desde 1 hasta 12), y combinaciones de dos o más de ellos. El 3-pentenitrilo y el 4-pentenitrilo son olefinas especialmente preferidas.

Cuando se usan compuestos no conjugados acíclicos alifáticos monoetilénicamente insaturados, puede estar presente hasta aproximadamente un 10% en peso del compuesto monoetilénicamente insaturado en forma de un isómero conjugado, que por sí mismo puede experimentar la hidrocianación. Por ejemplo, cuando se usa el 3-pentenitrilo, puede haber presente tanto como un 10% en peso de ello puede ser 2-pentenitrilo (tal como se usa aquí, se pretende que el término "pentenitrilo" sea idéntico a "cianobuteno"). Los compuestos insaturados adecuados incluyen hidrocarburos no sustituidos, así como hidrocarburos sustituidos con grupos que no atacan al catalizador, tales como el grupo ciano.

Se puede llevar a cabo el proceso de esta invención en presencia de uno o más promotores ácidos de Lewis que afectan tanto a la actividad como a la selectividad del sistema de catalizador. El promotor puede ser un compuesto inorgánico u organometálico en el que se selecciona el catión entre escandio, titanio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, cobre, zinc, boro, aluminio, litio, zirconio, niobio, molibdeno, cadmio, renio, lantano, europio, iterbio, tántalo, y samario, y estaño. Los ejemplos incluyen ZnBr_2 , ZnI_2 , ZnCl_2 , ZnSO_4 , CuCl_2 , CuCl , $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, COCl_2 , CoI_2 , FeI_2 , FeCl_3 , FeCl_2 , $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$, $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, TiCl_2 , $\text{CITi(O}^{\prime}\text{Pr})_2$, MnCl_2 , ScCl_3 , AlCl_3 , $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$, $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, Ph_2AlCl , PhAlCl_2 , ReCl_5 , ZrCl_4 , NbCl_5 , VCl_3 , CrCl_2 , MOCl_5 , YCl_3 , CdCl_2 , LaCl_3 , $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$, SmCl_3 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$, donde X= CF_3SO_3 , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, o $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, y TaCl_5 . Se describen más los promotores adecuados en las Pat. U.S. Núms. 3.496.217; 3.496.218 y 4.774.353. Éstos incluyen sales de metales (tales como ZnCl_2 , CoI_2 , y SnCl_2), y compuestos organometálicos (tales como $\text{R}^{12}\text{AlCl}_2$, $\text{R}^{12}\text{SnO}_3\text{SCF}_3$, y R^{12}B , donde R^{12} es un grupo alquilo o arilo). La Pat. U.S. Núm. 4.874.884 describe como se pueden escoger combinaciones sinergísticas de promotores para incrementar la actividad catalítica del sistema de catalizador. Los promotores preferidos incluyen CdCl_2 , FeCl_2 , ZnCl_2 , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, y $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, o $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$. La relación molar de promotor respecto al metal de transición del Grupo VIII presente en la reacción puede estar en el rango desde aproximadamente 1:16 hasta aproximadamente 50:1.

También se puede llevar a cabo la hidrocianación con un compuesto conjugado, insaturado. Con un compuesto insaturado, conjugado, un Ácido de Lewis promotor es opcional. Los ejemplos de compuestos insaturados, conjugados, que contienen desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 15, preferiblemente desde 4 hasta 10 átomos de carbono son el 1,3-butadieno, los cis y trans-2,4-hexadienos, los cis y trans-1,3-pentadienos, el 1,3-ciclooctadieno y las combinaciones de dos o más de ellos. El butadieno es especialmente preferido a razón de su importancia comercial en la producción de adiponitrilo. Preferiblemente, el butadieno contiene menos de 5 ppm de t-butil catecol, menos de 500 ppm de vinilciclohexeno, y menos de 100 ppm de peróxidos.

Las siguientes fórmulas IX y X ilustran algunas olefinas conjugadas de partida adecuadas.



1,3-t butadieno

IX

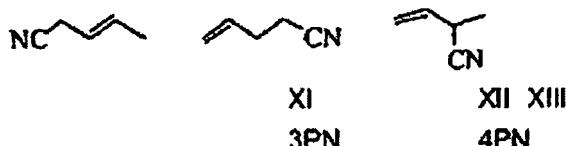
X

65

ES 2 271 357 T3

donde cada R¹³ y R¹⁴, independientemente, es H o un alquilo desde C₁ hasta C₃. Las fórmulas XI, XII, y XIII representan los productos que se obtienen a partir del 1,3-butadieno y de HCN:

5



10

2M3BN

donde 3PN es 3-pentenonitrilo, 4PN es 4-pentenonitrilo, y 2M3BN es 2-metil-3-butenonitrilo.

15 Se puede llevar a cabo la reacción de un compuesto insaturado conjugado y un fluido que contiene HCN de la misma manera que se describió arriba con los compuestos monoelínicamente insaturados.

Isomerización Usando Ligandos Poliméricicos, que Contienen Fósforo

20 En otro aspecto de la presente invención, se pueden usar las composiciones de ligando polimérico de la presente invención para formar catalizadores, que se pueden usar para la isomerización de nitrilos ramificados a nitrilos lineales. La isomerización comprende poner en contacto un nitrilo de alquenilo con un catalizador que se arriba en condiciones suficientes para isomerizar el nitrilo de alquenilo. Se puede llevar a cabo el proceso con o sin un ácido de Lewis. Los ejemplos de nitrilos de alquenilo adecuados incluyen, pero no se limitan a, 2-alquil-3-monoalquenonitrilos, 3-alquenonitrilos, o combinaciones de ellos. Se puede producir el nitrilo de alquenilo mediante un proceso de hidrocianación en continuo o en discontinuo. Se puede llevar a cabo la isomerización bajo condiciones sustancialmente similares tal como se describió arriba en relación con la hidrocianación. Preferiblemente, los nitrilos ramificados contienen menos de 100 ppm de peróxidos.

30 Se puede hacer un 2-alquil-3-monoalquenonitrilo que se usa como material de partida en la isomerización mediante la hidrocianación de una diolefina tal como se describió arriba o puede venir de cualquier otra fuente disponible. El doble enlace olefínico en los 2-alquil-3-monoalquenonitrilos que se usan como materiales de partida en la isomerización no pueden estar conjugados respecto al triple enlace del grupo ciano. Los 2-alquil-3-monoalquenonitrilos de partida adecuados también pueden llevar grupos que no ataque el catalizador, incluyendo, por ejemplo, otro grupo ciano. Preferiblemente, los 2-alquil-3-monoalquenonitrilos contienen desde 5 hasta 8 átomos de carbono, excluyendo cualquier sustitución adicional. El 2-metil-3-butenonitrilo es un material de partida especialmente importante, porque se usa para producir adiponitrilo. Otros materiales de partida de tipo nitrilo representativos incluyen el 2-etil-3-butenonitrilo y el 2-propil-3-butenonitrilo.

40 Cuando el nitrilo de partida es el 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN, Fórmula XIII), los productos de isomerización son aquéllos que se muestran en las Fórmulas XI y XII, de arriba.

45 Se puede llevar a cabo el proceso de isomerización de esta invención, por ejemplo, a presión atmosférica y a cualquier temperatura en el rango desde 10 hasta 200°C, preferiblemente en el rango desde 60 hasta 150°C. La presión no es crítica, sin embargo, y puede estar por encima o por debajo de la presión atmosférica, si se desea. Se puede usar cualquiera de los procedimientos de flujo continuo o discontinuo convencionales en fase líquida o en fase vapor (respecto al reactivo 2-metil-3-butenonitrilo relativamente volátil y los productos de tipo pentenonitrilo lineal). El reactor puede ser de cualquier material mecánica o químicamente resistente, y normalmente es de vidrio o de un metal inerte o una aleación, tal como níquel, cobre, plata, oro, platino, acero inoxidable, la aleación metálica Monel® o la aleación metálica Hastelloy®.

55 Se puede llevar a cabo el proceso en ausencia o en presencia de un disolvente o un diluyente. Se puede usar cualquier disolvente o diluyente que sea inerte frente al catalizador, o no destructivo de éste. Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos o aromáticos (hexano, ciclohexano, benceno), éteres (dietiléter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetiléter glicol, anisol), ésteres (acetato de etilo, benzoato de metilo, nitrilos (acetonitrilo, benzonitrilo), o combinaciones de dos o más de ellos.

60 El catalizador (complejo de un metal del Grupo VIII, preferiblemente níquel, y un ligando polimérico) es esencialmente no volátil, mientras que el reactivo de 2-metil-3-butenonitrilo y los productos de tipo pentenonitrilo lineal son relativamente volátiles. De acuerdo con esto, en un procedimiento de flujo continuo, el catalizador puede ser un componente del sistema de flujo en una operación en fase líquida-suspensión. También puede estar en un estado líquido móvil que no fluya en una operación en fase semi-vapor, o puede estar en un estado de lecho fijo en una operación en fase vapor de flujo convencional o en una operación en fase líquida en flujo.

65 El tiempo que se requiere para el proceso de isomerización para obtener un nivel de conversión práctico de, por ejemplo, un 2-alquil-3-monoalquenonitrilo, a un alquenonitrilo lineal es dependiente de la temperatura de la reacción, *es decir*, la operación a una temperatura menor generalmente requiere un tiempo mayor que la operación a una temperatura mayor. Un tiempo de reacción práctico puede estar en el rango desde unos pocos segundos hasta varias horas

ES 2 271 357 T3

(desde 2 segundos hasta aproximadamente 24 horas), dependiendo de las condiciones particulares y del método de operación.

- La relación molar del 2-alquil-3-monoalquenonitrilo respecto al catalizador es generalmente mayor que 1:1, normalmente en el rango desde aproximadamente 5:1 hasta 20.000:1, preferiblemente desde 100:1 hasta 5.000:1, para una operación en continuo o en discontinuo.

Hidroformilación Usando Ligandos Poliméricos, que Contienen Fósforo

- En otro aspecto de la presente invención, se pueden usar los ligandos poliméricos de la presente invención para formar catalizadores que se pueden usar para la hidroformilación de compuestos orgánicos monoetilénicamente insaturados con desde 2 hasta 20 átomos de carbono para producir los aldehídos correspondientes. El catalizador comprende un metal del Grupo VIII o un compuesto de un metal del Grupo VIII combinado con como mínimo un ligando polimérico de la presente invención. Los metales del Grupo VIII preferidos para las reacciones de hidroformilación son rodio, iridio, y platino, siendo el rodio el más preferido. El metal del Grupo VIII puede estar en forma de un compuesto, tal como un hidruro, un haluro, una sal ácida orgánica, un cetonato, una sal ácida inorgánica, un óxido, un compuesto de tipo carbonilo, un compuesto de tipo amina, o combinaciones de dos o más de ellos. Los compuestos del metal del Grupo VIII preferidos son $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, IrSO_4 , RhCl_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Rh}(\text{OAc})_3$, Rh_2O_3 , $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{COD})_2]$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{RhH}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$, $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})_2]_2$, $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$, y combinaciones de dos más de ellos (“acac” es un grupo acetilacetonato; “OAc” es un grupo acetilo; “COD” es 1,5-ciclooctadieno; y “Ph” es un grupo fenilo). Sin embargo, se debería indicar que los compuestos de metales del Grupo VIII no se limitan necesariamente a los compuestos que se han enumerado arriba. Se pueden preparar o generar los compuestos de rodio adecuados para la hidroformilación de acuerdo con las técnicas que se conocen bien en la técnica, tal como se describió, por ejemplo, en la Solicitud de Patente PCT WO 9530680, la Pat. U.S. Núm. 3.907.847, y *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 2066. Los compuestos de rodio que contienen ligandos que pueden ser desplazados por ligandos fosfito poliméricos presentes son una fuente preferida de rodio. Los ejemplos de tales compuestos de rodio preferidos son $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COCHCO-}t\text{-C}_4\text{H}_9)$, Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, $\text{Rh}(2\text{-etilhexanoato})$, y combinaciones de dos o más de ellos.

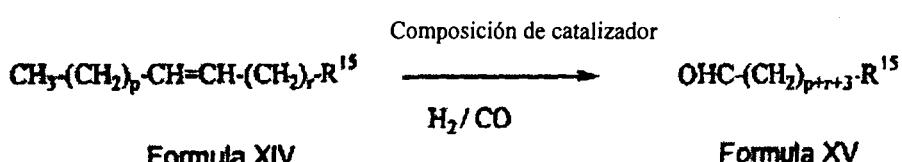
- 30 Se puede variar la cantidad de metal de transición en el catalizador y se puede determinar ésta equilibrando la actividad del catalizador y la economía del proceso. En general, la relación molar de ligando polimérico respecto al metal de transición generalmente puede ser desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 100:1, preferiblemente desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 20:1, moles de fósforo por moles de metal.

- 35 El reactivo del proceso de hidroformilación es un compuesto orgánico insaturado que tiene como mínimo un enlace “C=C” en la molécula y preferiblemente desde 2 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ejemplos de compuestos orgánicos etilénicamente insaturados adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos olefínicos terminales lineales (*es decir*, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-nonenio, 1-decenio, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno y 1-dodeceno); hidrocarburos olefínicos terminales ramificados (*es decir*, isobuteno y 2-metil-1-buteno); hidrocarburos olefínicos internos lineales (*es decir*, *cis* y *trans*-2-buteno, *cis* y *trans*-2-hexeno, *cis* y *trans*-2-octeno, y *cis* y *trans*-3-octeno); hidrocarburos olefínicos internos ramificados (2,3-dimetil-2-buteno, 2-metil-2-buteno y 2-metil-2-penteno); hidrocarburos olefínicos terminales; mezclas de hidrocarburos olefínicos internos (*es decir*, octenos, preparados mediante la dimerización de butenos); olefinas cíclicas (*es decir*, ciclohexeno, y cicloocteno); y combinaciones de dos o más de ellos. Preferiblemente, el compuesto orgánico insaturado contiene menos de 100 ppm de peróxidos.

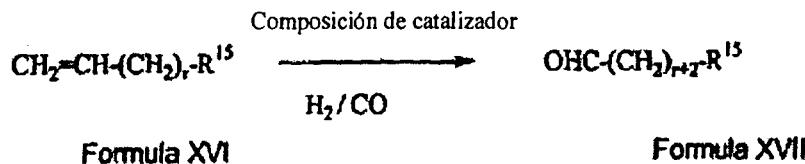
Los ejemplos de compuestos olefínicos adecuados también incluyen aquéllos sustituidos con un grupo hidrocarburado insaturado, incluyendo compuestos olefínicos que contienen un sustituyente aromático tal como el estireno, el alfa-metilestireno y el alilbenceno.

- 50 El compuesto orgánico insaturado también puede estar sustituido con uno o más grupos funcionales que contienen un heteroátomo, tal como el oxígeno, el azufre, el nitrógeno o el fósforo. Los ejemplos de aquellos compuestos orgánicos etilénicamente insaturados sustituidos por heteroátomos, incluyen el vinilmetiléter, el oleato de metilo, el alcohol de oleilo, el 3-pentenonitrilo, el 4-pentenonitrilo, el ácido 3-pentenoico, el ácido 4-pentenoico, el 3-pentenoato de metilo, el 7-octen-1-al, el acrilonitrilo, los ésteres del ácido acrílico, el acrilato de metilo, los ésteres del ácido metacrílico, el metacrilato de metilo, la acroleína, al alcohol alílico, el 3-pentenal, el 4-pentenal, y las combinaciones de dos o más de ellos.

Se puede ilustrar el proceso de hidroformilación de la invención tal como sigue:



5



10 En las ecuaciones de arriba, R¹⁵ es H, -CN, -CO₂R¹⁶, -C(O)N(R¹⁶)₂, -CHO, -OR¹⁶, OH, o combinaciones de dos o más de ellos; p es un número entero desde 0 hasta 12; y r es un número entero desde 0 hasta 12. Se selecciona cada R¹⁶ independientemente a partir del grupo que consiste en H, un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, y un arilo desde C₆ hasta C₂₀.

15 Los compuestos orgánicos insaturados particularmente preferidos son el 3-pentenonitrilo, el ácido 3-pentenoico, el 3-pentenal, el alcohol alílico, y el 3-pentenoato de alquilo, tal como el 3-pentenoato de metilo, y combinaciones de dos o más de ellos. Preferiblemente, el 3-pentenonitrilo, el ácido 3-pentenoico, el 3-pentenal, el alcohol alílico, y el 3-pentenoato de alquilo contienen menos de 100 ppm de peróxidos. Se puede usar ventajosamente el compuesto de tipo aldehído lineal que se preparó mediante el proceso actual partiendo de uno de estos compuestos en la preparación de la ε-caprolactama, la hexametilendiamina, el ácido 6-aminocaproico, el 6-aminocapronitrilo o el ácido adípico, que son precursores del nylon-6 y/o el nylon-6,6.

20 También se puede llevar a cabo el proceso de hidroformilación de la invención con una mezcla que comprende dos o más compuestos orgánicos insaturados. Por ejemplo, el 3-pentenonitrilo puede estar presente en una mezcla que contiene 4-pentenonitrilo. Ya que el isómero-4 reacciona de un modo similar al isómero-3 correspondiente respecto al aldehído lineal deseado, se puede usar una mezcla de isómeros directamente en el presente proceso.

25 El 3-pentenonitrilo puede estar presente en mezclas que contienen impurezas que no interfieren con la reacción de hidroformilación. Un ejemplo de tal impureza es el 2-pentenonitrilo.

30 Se puede llevar a cabo del proceso de hidroformilación de la invención mediante cualquier medio que conoce aquél con habilidad en la técnica, como, por ejemplo, aquél que se muestra en la Pat. U.S. Núm. 4.769.498. Generalmente, se puede llevar a cabo el proceso bajo cualquier condición suficiente para efectuar la producción de un aldehído deseado. Por ejemplo, la temperatura puede ser desde aproximadamente 0°C hasta 200°C, preferiblemente desde aproximadamente 50 hasta 150°C, y más preferiblemente desde 85°C hasta 110°C. La presión puede variar desde la presión atmosférica hasta 5 MPa, preferiblemente desde 0,1 hasta 2 MPa. La presión es, como regla, igual a las presiones parciales del hidrógeno y del monóxido de carbono combinadas. Los gases inertes también pueden estar presentes; la presión puede variar desde la presión atmosférica hasta 15 MPa cuando los gases inertes están presentes. La relación molar de hidrógeno respecto al monóxido de carbono está generalmente entre 10:1 y 1:10, y preferiblemente entre 6:1 y 1:2 moles de hidrógeno/moles de monóxido de carbono. Se prefiere más que se use una relación 1:1 de monóxido de carbono respecto a hidrógeno.

35 Se selecciona la cantidad de catalizador de modo que se puedan obtener resultados favorables respecto a la actividad del catalizador y la economía del proceso. En general, la cantidad de metal de transición en la reacción, que comprende un compuesto orgánico insaturado, una composición de catalizador, y un disolvente (si está presente), puede estar entre 10 y 10.000 ppm y más preferiblemente entre 50 y 1.000 ppm, calculado como metal libre.

40 El disolvente puede estar en la mezcla de reactivos de la reacción de hidroformilación él mismo, tal como el compuesto insaturado de partida, el producto de tipo aldehído y/o los subproductos. Otros disolventes adecuados incluyen los hidrocarburos saturados (por ejemplo, queroseno, aceite mineral, o ciclohexano), los éteres (por ejemplo, difenil éter o tetrahidrofurano), las cetonas (por ejemplo, acetona, ciclohexanona), los nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo, adiponitrilo o benzonitrilo), los aromáticos (por ejemplo, tolueno, benceno, o xileno), los ésteres (por ejemplo, valerato de metilo, caprolactona), la dimetilformamida, o las combinaciones de dos o más de ellos.

45 Se puede realizar el proceso de hidroformilación en solución o en fase gas. Cuando se lleva a cabo la hidroformilación en fase vapor, el rango de temperatura preferido es desde aproximadamente 50°C hasta 180°C, más preferiblemente desde aproximadamente 90°C hasta 110°C. Se debe escoger la temperatura lo suficientemente alta para mantener todos los reactivos y los productos en fase vapor, pero lo suficientemente baja para prevenir el deterioro del catalizador. La temperatura particular preferida depende hasta cierto punto del catalizador que se usa, del compuesto olefínico que se usa, y de la velocidad de reacción deseada. La presión de operación no es particularmente crítica y puede ser desde 0,1 hasta 1,0 MPa. Se debe escoger la combinación de presión y temperatura para mantener los reactivos y los productos en fase vapor. Se carga un catalizador dado en un reactor, tal como un reactor tubular, teniendo cuidado de evitar la exposición al oxígeno del aire de los catalizadores sensibles frente al oxígeno. Entonces se pasa una mezcla gaseosa del compuesto olefínico deseado, monóxido de carbono e hidrógeno, junto con cualquier diluyente deseado, tal como nitrógeno, helio o argón, a través del reactor mientras se pone en contacto con el catalizador. Los productos de reacción son generalmente líquidos a temperatura ambiente y se recuperan convenientemente mediante enfriamiento. Se puede conectar directamente el efluente del reactor a una válvula de muestreo y se puede analizar mediante cromatografía de gases. Se pueden separar cuantitativamente los productos aldehídicos, tales como los butiraldehídos

ES 2 271 357 T3

lineales o ramificados que se obtienen a partir de la hidroformilación del propileno, y se pueden analizar usando una columna de CG capilar DB-Wax® 30M.

- Para los procesos de hidrocianación, isomerización, e hidroformilación que se describen aquí, un entorno no oxidante es deseable para retrasar la desactivación oxidativa del catalizador. De acuerdo con esto, se usa preferiblemente una atmósfera inerte, *por ejemplo*, nitrógeno, aunque se puede usar aire, si se desea, a expensas de la pérdida de una proporción de la actividad de catalizador a través de la oxidación. Se deberían mantener en un mínimo las impurezas que son perjudiciales para el catalizador.
- Se presentan los siguientes ejemplos para ilustrar más las características y las representaciones específicas de la presente invención incluyendo varios métodos para preparar el sustrato polimérico en que se va a formar el ligando que contiene fósforo y métodos para formar las composiciones de ligando que contienen fósforo. Similarmente se pretende que las reacciones y los compuestos específicos cuando se identifican estructuralmente mediante la fórmula química sean ilustrativos del camino de reacción para la formación de composiciones de ligando bidentado que contiene fósforo de interés. Como tal, se debería apreciar que otras especies y otra distribución de productos estarán presentes tal como se conoce generalmente en la técnica y que se derivó cualquier dato de eficacia asociado con tales composiciones usando la mezcla tal como se produjo sin aislamiento o separación del compuesto específico. Todas las partes, proporciones, y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.
- Mientras se evaluó la eficacia de las composiciones respectivas de ligando que contienen fósforo, se utilizaron los procedimientos generales siguientes a menos que se indique de otro modo:
- Preparación del catalizador:* Se prepara una solución de catalizador añadiendo 0,0039 gramos de Ni(COD)₂ (0,014 mmol) disueltos en 0,320 ml de tolueno hasta una cantidad específica de la composición de ligando polimérico que contiene fósforo respectiva que se está evaluando disuelta en 0,200 ml de THF.
- Hidrocianación de butadieno:* Se añade un volumen especificado de la solución de catalizador de arriba que contiene nominalmente aproximadamente 0,0020 mmol de Ni sobre cada uno de dos viales de reacción ajustados con tapones de séptum. Se enfrián los viales hasta -20°C y se añaden a cada vial 120 µl de una solución de HCN en valeronitrilo (0,830 mmol HCN) y 280 µl de una solución de butadieno en tolueno (0,925 mmol BD). Se sellan los viales y se colocan en un equipo de reactor de bloque caliente a 80°C. Se sacan las muestras después de 1,5 y 3 horas y se paran enfriando hasta -20°C. Entonces se diluyen las mezclas de reacción en etil éter y se analiza la distribución de productos mediante CG frente al valeronitrilo como estándar interno. Se presentan los resultados como porcentaje relativo del HCN de partida que se había convertido a nitrilos útiles (3-pentenonitrilo (3PN), y 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN)).
- Isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN):* se añade un volumen especificado de la solución de catalizador de arriba que contiene nominalmente 0,002 mmol de Ni aproximadamente sobre 2 viales de reacción ajustados con tapones de séptum. Se añade a cada vial 130 µl de una solución fría que contiene 2M3BN y valeronitrilo (0,930 mmol de 2M3BN). Se sellan los viales y se colocan en un bloque caliente ajustado a 125°C. Se sacan muestras después de 1,5 y 3 horas, se enfrián y se diluyen en etil éter. Se utiliza CG usando valeronitrilo como estándar interno para analizar la distribución de producto. Se presentan los resultados como la relación de 3PN/2M3BN.
- Hidrocianación de 3-pentenonitrilo (3PN):* se añade un volumen especificado de la solución de catalizador de arriba que contiene nominalmente 0,003 mmoles de Ni aproximadamente y 13 µl de una solución de ZnCl₂ en 3PN (0,0067 mmol de ZnCl₂) sobre un vial ajustado con un tapón de séptum. Se enfriá el vial hasta -20°C y se añaden 125 µl de una solución de HCN, 3PN, y 2-etoxietil éter (0,396 mmol de HCN, 0,99 mmol de 3PN). El 3PN que se usa para la hidrocianación y para la hidroformilación contiene aproximadamente un 97% de *t*-3-pentenonitrilo (CG). Se sella el vial y se coloca aparte durante 24 horas a temperatura ambiente. Se diluye la mezcla de reacción con etil éter y se analiza la distribución de producto por CG usando 2-etoxietil éter como estándar interno. Se presentan los resultados como el porcentaje relativo de los pentenonitrilos de partida que se han convertido en producto dinitrilo y el rendimiento en porcentaje basado en HCN. Se informa de la selectividad respecto al isómero adiponitrilo (ADN) como el porcentaje de ADN en la mezcla de los productos de reacción.
- En algunos ejemplos de la hidrocianación del 3-pentenonitrilo, se añadió HCN de modo discontinuo al inicio del experimento y se calentó la mezcla en un reactor de bloque caliente. En algunos ejemplos, se añadió el HCN lentamente durante el transcurso del experimento y se calentaron las mezclas en un baño de aceite controlado termostáticamente. Se liberó HCN al matraz como una mezcla de gases HCN/N₂ burbujeando nitrógeno gas seco a través de HCN líquido a 0°C (mantenido en un baño circulante a 0°C), proporcionando una corriente de vapor que es aproximadamente 35% de HCN (vol/vol). La velocidad de flujo de nitrógeno gas determina la velocidad de liberación de HCN. Se analizaron muestras periódicamente por cromatografía de gases (CG).

Ejemplos

Ejemplo 1

5 *Polímero derivado del acoplamiento oxidativo del 4,4'-etilidenbis(2-isopropil-5-metil)fenol*

Se añadió sobre un vial de 25 ml con agitador magnético 1,0 g de 4,4'-etilidenbis(2-isopropil-5-metil)fenol (que se preparó tal como se describió en *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 3603) y 50 mg de Cu(OH)Cl(TMEDA), donde TMEDA es tetrametiletilentiamina, que se preparó de acuerdo con *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 7983, y 3 ml de cloruro de metileno. Se agitó la mezcla durante una noche, se añadieron 6 ml adicionales de cloruro de metileno, y se agitó la mezcla durante dos días más. Se trató la mezcla con una solución acuosa de EDTA sódico (ácido etilendiaminotetraacético). Se separó la fase acuosa y se filtró el sólido y se lavó con acetona. Después del secado a vacío, se obtuvieron 0,833 g de un sólido marrón.

15 Ejemplo 1A

Preparación del ligado de tipo fosfito polimérico a partir de la reacción de polímero con el fosfocloridito del o-cresol

20 Se cargó un matraz de fondo redondo de 100 ml con un núcleo agitador magnético con 490 mg del polímero sólido marrón que se describió en el Ejemplo 1 y 841 mg del fosfocloridito del o-cresol en aproximadamente 30 ml de tetrahidrofurano (THF). Se añadió aproximadamente 1 g de tri-n-butilamina. Se agitó la mezcla durante una noche y se eliminó el disolvente a vacío. Se añadió acetonitrilo y se filtró el sólido, se lavó con acetonitrilo y se secó al vacío para proporcionar 713 mg de un sólido amarillo.

25 Ejemplo 1B

Preparación y uso de un catalizador con polímero a partir del Ejemplo 1A

30 *Preparación del catalizador:* se pesaron 0,034 g de ligando fosfito polimérico que se describió en el Ejemplo 1A en un vial de reacción equipado con un tapón de séptum. Se añadieron 200 μ l de THF sobre el vial y se agitó la muestra. Se preparó una solución de catalizador añadiendo 0,0039 g de Ni(COD)₂ (0,014 mmol) en 0,320 ml de tolueno sobre el vial.

35 *Hidrocianación de butadieno:* se enfrió una muestra de catalizador que se preparó tal como se describió arriba hasta -20°C y se añadieron 280 l de una solución de butadieno en tolueno (0,925 mmol de butadieno) y se añadieron 120 l de una solución de HCN en valeronitrilo (0,830 mmol de HCN). Se calentó la mezcla a 80°C. Después de 3 horas, se sacó una muestra y se paró enfriando hasta -20°C. Entonces se diluyó la mezcla en etil éter y se analizó la distribución de producto por CG frente al valeronitrilo como estándar interno. Los análisis mostraron que se había convertido un 64% del HCN de partida en nitrilos útiles (la proporción de 3-pentenonitrilo/2-metil-3-butenonitrilo, 3PN/2M3BN, era 16,3).

45 *Hidrocianación de 3-pentenonitrilo (3PN):* se enfrió otra muestra de catalizador que se preparó tal como se describió arriba hasta -20°C y se añadieron 125 μ l de una solución de HCN, 3PN, y 2-etoxietil éter (0,396 mmol de HCN, 0,99 mmol de 3PN). Se añadieron sobre el vial 13 μ l de una solución de ZnCl₂ en 3PN (0,0067 mmol de ZnCl₂). Se selló el vial y se puso aparte durante 24 horas a temperatura ambiente. Se diluyó la mezcla de reacción con etil éter y se analizó la distribución de productos por CG usando 2-etoxietil éter como estándar interno. Los análisis mostraron que se había convertido un 66% del HCN de partida al producto dinitrilo. La selectividad respecto al isómero de ADN lineal era de un 97,6%.

50 *Isomerización del 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN):* se añadieron 130 μ l de una solución fría que contenía 2M3BN (0,930 mmol) y valeronitrilo sobre otra muestra de catalizador que se preparó tal como se describió arriba. Se calentó la mezcla hasta 120°C durante 3 horas. El análisis por CG con valeronitrilo como estándar interno indicó que se había alcanzado una proporción de 3PN/2M3BN de 19,2.

55 Habiendo descrito y ejemplificado de este modo la invención con un cierto grado de particularidad, se debería apreciar que las siguientes reivindicaciones no han de ser tan limitadas sino que se les ha de permitir un alcance correspondiente a la redacción de cada elemento de la reivindicación y a sus equivalentes.

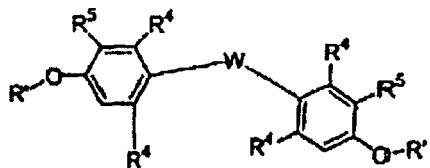
60

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una composición polimérica, que contiene fósforo, mediante:

5 (1) acoplamiento oxidativo de un arilo con un arilo de un monómero que tiene la estructura:



15 donde:

se selecciona W entre un arileno C₆-C₂₀, un alquíleno y un cicloalquileno C₁-C₂₀;

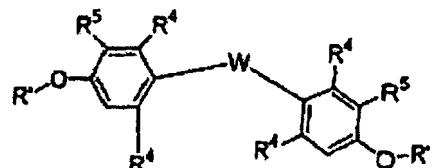
20 cada R' es individualmente hidrógeno o un grupo protector hidroxilo que se selecciona entre, pero no se limita a, alquilo, alcoxialquilo, carbonilalquilo, o un éter corona que se forma tomando ambos grupos R' juntos;

cada R⁴ es independientemente H, un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, un arilo desde C₆ hasta C₂₀;

25 cada R⁵ es independientemente un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, un arilo desde C₆ hasta C₂₀; y

30 (2) convertir R' con un sustituyente que se selecciona entre -P(-O-Ar)₂, -P(Ar)₂, y -P(Ar)(-O-Ar), donde cada Ar es individualmente un fenilo, un fenilo sustituido, un naftilo, o un naftilo sustituido, con tal de que los dos grupos Ar que están directamente o indirectamente enlazados al mismo átomo de fósforo puedan estar enlazados entre ellos mediante una unidad de enlace que se selecciona entre un enlace directo, un alquilideno, una amina secundaria o terciaria, oxígeno, sulfuro, una sulfona, y un sulfóxido; y cada Ar puede estar más sustituido con un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, un arilo desde C₆ hasta C₂₀, un acetal, un cetal, un cicloalcóxido, un arilóxido, un perhaloalquilo, flúor, cloro, bromo, un formilo, un hidrocarbilsulfínico, un hidrocarbilsulfónico, un hidrocarbilsulfonilo, un hidrocarbilsulfonilo, un éster cíclico, -OR³, -CO₂R³, -SO₃R³, -S(O)R³, -SO₂R³, -CHO, -C(O)R³, y CN; donde cada R³ es independientemente un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, y un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, o un arilo desde C₆ hasta C₂₀.

40 2. Una composición polimérica, que contiene fósforo, obtenible por (1) acoplamiento oxidativo de un monómero, teniendo dicho monómero la estructura:



50 donde:

se selecciona W entre un arileno C₆-C₂₀, un alquíleno y un cicloalquileno C₁-C₂₀;

55 cada R' es individualmente hidrógeno o un grupo protector hidroxilo que se selecciona entre, pero no se limita a, alquilo, alcoxialquilo, carbonilalquilo, o un éter corona que se forma tomando ambos grupos R' juntos;

cada R⁴ es independientemente H, un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, un arilo desde C₆ hasta C₂₀;

60 cada R⁵ es independientemente un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, un arilo desde C₆ hasta C₂₀; y

65 (2) convertir R' con un sustituyente que se selecciona a partir del grupo que consiste en -P(-O-Ar)₂, -P(Ar)₂, y -P(Ar)(-O-Ar), donde cada Ar es individualmente un fenilo, un fenilo sustituido, un naftilo, o un naftilo sustituido, con tal de que los dos grupos Ar que están directamente o indirectamente enlazados al mismo átomo de fósforo puedan estar enlazados entre ellos mediante una unidad de enlace que se selecciona entre un enlace directo, un alquilideno, una amina secundaria o terciaria, oxígeno, sulfuro, una sulfona, y un sulfóxido; y cada Ar puede estar más sustituido con

ES 2 271 357 T3

un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, un arilo desde C₆ hasta C₂₀, un acetal, un cetal, un cicloalcóxido, un arilóxido, un perhaloalquilo, flúor, cloro, bromo, un formilo, un éster, un hidrocarbilsulfinilo, un hidrocarbilsulfonilo, un hidrocarbilsulfonilo, un hidrocarbilsulfonilo, un éster cíclico, -OR³, -CO₂R³, -SO₃R³, -S(O)R³, -SO₂R³, -CHO, -C(O)R³, y CN; donde cada R³ es independientemente un alquilo de cadena lineal o ramificada desde C₁ hasta C₂₀, o un cicloalquilo desde C₁ hasta C₂₀, o un arilo desde C₆ hasta C₂₀.

5 3. Una composición de catalizador que comprende como mínimo una composición polimérica, que contiene fósforo, de la Reivindicación 2 y como mínimo un metal del Grupo VIII.

10 4. La composición de catalizador de la Reivindicación 3 donde el metal del Grupo VIII es níquel, paladio, cobalto.

5 5. La composición de catalizador de la Reivindicación 3 donde el metal del Grupo VIII es rodio, iridio y platino.

15 6. La composición de catalizador de la Reivindicación 4 donde el metal del Grupo VIII es níquel.

15 7. La composición de catalizador de la Reivindicación 4 que comprende además un ácido de Lewis.

20 8. La composición de catalizador de la Reivindicación 7 donde se selecciona el ácido de Lewis a partir del grupo que consiste en ZnBr₂, ZnI₂, ZnCl₂, ZnSO₄, CuCl₂, CuCl, Cu(O₃SCF₃)₂, COCl₂, CoI₂, FeI₂, FeCl₃, FeCl₂, FeCl₂(THF)₂, TiCl₄(THF)₂, TiCl₂, ClTi(OⁱPr)₂, MnCl₂, ScCl₃, AlCl₃, (C₈H₁₇)AlCl₂, (C₈H₁₇)₂AlCl, (iso-C₄H₉)₂AlCl, Ph₂AlCl, PhAlCl₂, ReCl₅, ZrCl₄, NbCl₅, VCl₃, CrCl₂, MOCl₅, YCl₃, CdCl₂, LaCl₃, Er(O₃SCF₃)₃, Yb(O₂CCF₃)₃, SmCl₃, B(C₆H₅)₃, TaCl₅, y (C₆H₅)₃SnX, donde X puede ser CF₃SO₃, CH₃C₆H₅SO₃, o (C₆H₅)₃BCN.

25 9. La composición de catalizador de la Reivindicación 8 donde el ácido de Lewis es cloruro de zinc o cloruro de hierro.

30 10. Un proceso de hidrocianación que comprende poner en contacto un compuesto orgánico insaturado con HCN en presencia de una composición de catalizador que comprende como mínimo una composición de la Reivindicación 2 y como mínimo un metal del Grupo VIII, y opcionalmente un ácido de Lewis.

35 11. El proceso de hidrocianación de la Reivindicación 10 donde se selecciona el ácido de Lewis a partir del grupo que consiste en ZnBr₂, ZnI₂, ZnCl₂, ZnSO₄, CuCl₂, CuCl, Cu(O₃SCF₃)₂, COCl₂, CoI₂, FeI₂, FeCl₃, FeCl₂, FeCl₂(THF)₂, TiCl₄(THF)₂, TiCl₂, ClTi(OⁱPr)₂, MnCl₂, ScCl₃, AlCl₃, (C₈H₁₇)AlCl₂, (C₈H₁₇)₂AlCl, (iso-C₄H₉)₂AlCl, Ph₂AlCl, PhAlCl₂, ReCl₅, ZrCl₄, NbCl₅, VCl₃, CrCl₂, MOCl₅, YCl₃, CdCl₂, LaCl₃, Er(O₃SCF₃)₃, Yb(O₂CCF₃)₃, SmCl₃, B(C₆H₅)₃, TaCl₅, y (C₆H₅)₃SnX, donde X puede ser CF₃SO₃, CH₃C₆H₅SO₃, o (C₆H₅)₃BCN.

40 12. El proceso de hidrocianación de la Reivindicación 11 donde el ácido de Lewis es cloruro de zinc o cloruro de hierro.

45 13. El proceso de hidrocianación de la Reivindicación 12 donde el metal del Grupo VIII es níquel, paladio o cobalto.

45 14. El proceso de hidrocianación de la Reivindicación 13 donde el compuesto orgánico insaturado es 3-pentenonitrilo o 4-pentenonitrilo y el metal del Grupo VIII es níquel.

50 15. El proceso de hidrocianación de la Reivindicación 14 donde el HCN contiene menos de 20 ppm de dióxido de azufre, menos de 40 ppm de ácido sulfúrico, menos de 20 ppm de cianógeno, menos de 10 ppm de epóxido, menos de 20 ppm de acrilonitrilo, y menos de 100 ppm de peróxidos, y los pentenonitrilos contienen menos de 100 ppm de peróxidos.

50 16. El proceso de hidrocianación de la Reivindicación 15 donde el metal del Grupo VIII es níquel y el compuesto orgánico insaturado es 1,3-butadieno.

55 17. El proceso de hidrocianación de la Reivindicación 16 donde el HCN contiene menos de 20 ppm de dióxido de azufre, menos de 40 ppm de ácido sulfúrico, menos de 20 ppm de cianógeno, menos de 10 ppm de epóxido, menos de 20 ppm de acrilonitrilo, y menos de 100 ppm de peróxidos, y el 1,3-butadieno contiene menos de 5 ppm de t-butilcatecol, menos de 500 ppm de vinilciclohexeno, y menos de 100 ppm de peróxidos.

60 18. Un proceso de hidroformilación que comprende poner en contacto un compuesto orgánico insaturado con CO y H₂ en presencia de una composición de catalizador que comprende como mínimo una composición de catalizador de la Reivindicación 2 y como mínimo un metal del Grupo VIII.

65 19. El proceso de hidroformilación de la Reivindicación 18 donde el metal del Grupo VIII es rodio, iridio o platino.

65 20. El proceso de hidroformilación de la Reivindicación 19 donde se selecciona el compuesto orgánico insaturado a partir del grupo que consiste en 3-pentenonitrilo, ácido 3-pentenoico, 3-pentenal, alcohol alílico, y el 3-pentenoato de alquilo o mezclas de ellos.

ES 2 271 357 T3

21. El proceso de hidroformilación de la Reivindicación 20 donde el compuesto orgánico insaturado contiene menos de 100 ppm de peróxidos y el metal del Grupo VIII es rodio.
- 5 22. Un proceso de isomerización que comprende hacer reaccionar un compuesto de tipo nitrilo orgánico insaturado en presencia de una composición de catalizador que comprende como mínimo una composición de la Reivindicación 2 y como mínimo un metal del Grupo VIII.
- 10 23. El proceso de isomerización de la Reivindicación 22 donde el metal del Grupo VIII es níquel, paladio o cobalto.
- 15 24. El proceso de isomerización de la Reivindicación 23 donde el compuesto de tipo nitrilo orgánico insaturado es el 2-metil-3-butenonitrilo y el metal del Grupo VIII es níquel.
25. El proceso de isomerización de la Reivindicación 24 donde el 2-metil-3-butenonitrilo contiene menos de 100 ppm de peróxidos.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65