



ESPAÑA

| | | | | |
|-------|----|-----------------------|----------|-------|
| 19 ES | 21 | NUMERO | 476.034 | 10 A1 |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | 15.12.78 | |

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|---|--|--------------------------------------|
| 30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 861.916 | 32 FECHA 19.12.77 | 33 PAIS EE.UU. |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J | 52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| 54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION COMPLEJA, UTIL COMO CATALIZADOR HETEROGENEO" | | |
| 71 SOLICITANTE (S) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda | | |
| 72 INVENTOR (ES) Leo Kim, Timm E. Paxon y Sunny C. Tang | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| 74 REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.596) | | |

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para
la preparación de una composición compleja que comprende
una resina de cambio iónico con un ligando unido iónicamente
5 a ella y con el ligando unido por coordinación a un elemento
de transición. Tal composición compleja es útil como
catalizador heterogéneo en reacciones orgánicas.

 El uso de catalizadores heterogéneos sobre catali-
zadores homogéneos tiene varias ventajas, tales como la de
10 permitir el uso de lechos fijos, facilidad de separación
del catalizador del producto y recuperación del catalizador
y regeneración.

 Tradicionalmente, para producir catalizadores he-
terogéneos a partir de metales de la serie de elementos de
transición, estos metales han sido depositados sobre sopor-
tes inertes, tales como alúmina o sílice. Más recientemente
15 catalizadores metálicos han sido unidos covalentemente a es-
tructuras fundamentales de resinas inertes mediante el uso
de difenilfosfina u otros ligandos que se unen directamente
al polímero y se unen por coordinación al metal. Se encuen-
20 tran ejemplos típicos de este tipo en la patente de Estados
Unidos 3.998.864 y en Pittman y otros, Chemtech., p. 560-
-566, 1973.

 Se ha encontrado en la actualidad un nuevo tipo de
catalizador heterogéneo que es una composición compleja que
25 comprende:

- (a) una resina de cambio iónico;
- (b) un metal de transición, y
- (c) un compuesto orgánico de enlace que tiene por
lo menos una parte que está unida iónicamente a dicha resi-
30 na de cambio iónico y además tiene por lo menos una parte

1 que está unida por coordinación a dicho metal.

En la composición de la invención, el metal está unido por coordinación a un ligando y el ligando está unido iónicamente a una resina de cambio iónico. Algunas de las ventajas de los materiales de la invención son que los mate-
5 riales son relativamente sencillos de preparar usando compuestos que pueden adquirirse en el comercio, la preparación no lleva consigo condiciones exóticas y con frecuencia puede llevarse a cabo en un sistema disolvente acuoso y las
10 resinas pueden ser separadas fácilmente de metal y ligandos para aislar las especies metálicas y la regeneración del catalizador. Los catalizadores a base de resina, de esta invención, tienen propiedades de selectividad-reactividad únicas cuando se comparan con sus análogos homogéneos.

15 Las resinas de cambio iónico utilizadas en la composición de esta invención son bien conocidas en la técnica y pueden adquirirse con facilidad en el comercio. Estas están en forma de gel o son macroporosas y son o bien fuertemente ácidas, débilmente ácidas, fuertemente básicas, de basicidad intermedia, débilmente básicas o son de tipo ácido-
20 -básico mixto. Las resinas fuertemente ácidas son típicamente resinas de estireno reticulado, estireno-divinilbenceno, fenol-formaldehído, benceno-formaldehído, que tienen grupos funcionales de ácido sulfónico o fosfónico unidos a ellas.
25 Son adecuadas también las resinas de ácido alcohol sulfónico fluoradas que contienen el grupo $-CF_2SO_3H$ como, por ejemplo, las resinas de tipo NAFION[®] suministradas por E.I. Du Pont de Nemours. Las resinas débilmente ácidas son aquellas con grupos de ácido carboxílico y son típicamente derivados del ácido acrílico, tales como, por ejemplo, aquellas resi-

30

19128

1 nas preparadas por copolimerización de ácido metacrílico
y divinilbenceno. Otra resina débilmente ácida es el tipo
quelante que es un copolímero de estireno-divinilbenceno
que contiene grupos funcionales de ácido iminodiacético,
5 que pueden servir de cambiador aniónico a pH muy bajo. Las
resinas básicas son típicamente resinas de estireno reti-
culado, estireno-divinilbenceno, fenol-formaldehído, ben-
ceno-formaldehído, epoxi-poliamina, fenólica-poliamina
que tienen amina funcional, o bien primarias, secundarias,
10 terciarias o cuaternarias o grupos piridinio unidos a
ellas. Ejemplos típicos de resinas adecuadas, suministra-
das comercialmente, se indican en la tabla 1 del Catálogo
de Bio-Rad Laboratories, Chromatography, Electrophases,
Immunochemistry and Membrane Filtration, Price List C, mar-
15 zo de 1977.

La elección de la resina preferida para la compo-
sición de esta invención dependerá del resto que puede
unirse iónicamente utilizado en el compuesto de enlace,
así como también del uso particular considerado para la
20 composición. Por ejemplo, si la composición fuera usada en
una catálisis en fase líquida, la concentración y el pH
del líquido determinaría la resina preferida que ha de ser
utilizada.

El compuesto de enlace es un hidrocarbilo, es de
25 cir, alcohol, arilo o mezclas de arilo y alcohol cuyo al-
cohol puede ser cíclico o acíclico o mezclas de los mis-
mos, conteniendo de 1 a 100 átomos de carbono, preferible-
mente de 3 a 80 átomos de carbono y tiene por lo menos dos
restos que contienen un átomo diferente de carbono.

30

Por lo menos un resto del compuesto de enlace es

1 tá en forma iónica o ionizable y es compatible con el grupo de cambio en la resina de cambio iónico, es decir, cuando el grupo de cambio es ácido, el resto iónico compatible con la resina en el compuesto de enlace deriva de una base
5 y viceversa. Para resinas de tipo básico, el resto iónico compatible con la resina deriva de un ácido carboxílico (RCO_2^-), ácido fosfónico ($\text{RPO}(\text{OCH})\text{O}^-$), ácido fosfínico (R_2POO^-), ácido sulfénico (RSO^-), ácido sulfínico (RSOO^-), ácido sulfónico (RSO_2O^-), ácido borónico ($\text{RB}(\text{OH})\text{O}^-$), ácido boronoso (RBO^-). Para resinas de tipo ácido el resto iónico compatible con la resina es monohidrocarbilo-amonio
10 (RN^+H_3), dihidrocarbilo-amonio ($\text{R}_2\text{N}^+\text{H}_2$), trihidrocarbilo-amonio ($\text{R}_3\text{N}^+\text{H}$), amonio cuaternario (R_4N^+), piridinio ($\text{RC}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{R}_1$), fosfonio (R_4P^+), arsonio (R_4As^+) y sulfonio (R_3S^+).

15 El compuesto de enlace puede tener más de uno de los restos iónicos. Puede ser polifuncional, por ejemplo, en ion carboxilato, en ion fosfonato, en ion sulfonato, en ion amonio cuaternario o en piridinio. El grupo polifuncional puede ser el mismo o diferente.

20 Por lo menos otro resto del compuesto de enlace tiene un átomo capaz de complejarse con metales de transición, y consiste en nitrógeno trivalente, fósforo trivalente, arsénico trivalente, bismuto trivalente y antimonio trivalente.

25 Las tres valencias de los átomos complejantes pueden ser satisfechas por cualquier radical orgánico: alifático saturado o insaturado y/o heterocíclico saturado o insaturado y/o radicales aromáticos. Estos radicales pueden contener cualquier grupo funcional, tales como grupos

30

1 carbonilo, nitro, e hidroxilo, así como también grupos alco-
hilo saturados e insaturados, y el radical puede estar
unido al átomo complejante directamente a través de un en-
lace de carbono-átomo complejante o a través de un átomo
5 electronegativo, tal como oxígeno o azufre.

También es adecuado para un radical orgánico
simple satisfacer más de una de las valencias del átomo
complejante, formando con ello un compuesto heterocíclico
con el átomo complejante trivalente. Por ejemplo, un radi-
10 cal alcoholeno puede satisfacer dos de las valencias for-
mando con ello un compuesto cíclico. Otro ejemplo sería
el radical alcoholendioxo para formar un compuesto cíclico
donde átomos de oxígeno enlazan un radical alcoholeno
al átomo complejante. En estos dos ejemplos la tercera va-
15 lencia puede ser satisfecha por cualquier otro radical or-
gánico.

El compuesto de enlace puede tener más de uno
de los restos que complejan metales. Puede ser, por ejem-
plo, polidentado en átomo de fósforo, por ejemplo, puede
20 ser bi- o tridentado, teniendo dos o tres átomos de fósfo-
ro. Puede tener átomos complejantes mixtos, por ejemplo,
un átomo de fósforo y arsénico o dos átomos de fósforo y
un átomo de nitrógeno, etc.

El átomo de nitrógeno trivalente puede estar
25 presente como una amina, es decir, como una amina prima-
ria, secundaria, terciaria o cuaternaria, o como piridina
o cianuro. El fósforo trivalente puede estar presente como
fosfina (R_3P), fosfito ($ROPR_2$), fosfonito ($(RO)_2PR$) y fos-
fita (RO_3P). Correspondientemente, el arsénico trivalente
30 puede estar disponible como arsina, arsinito, arsonito y

1 -- arsenito; bismuto trivalente como bismutina, bismutinito,
bismutonito, y bismutito; y antimonio trivalente tal como
estibina, estibinito, estibonito y estibito. Los átomos
complejantes preferidos son fósforo y nitrógeno. Las ami-
5 nas terciarias, fosfinas, arsinas y estibinas y bismuti-
nas, tienen una marcada tendencia a formar complejos no
iónicos con metales.

10 Cuando el compuesto de enlace es polidentado en
un heteroátomo ionizable, ha de entenderse que habrá una
distribución estadística de los átomos ionizados por cua-
ternización o protonización. Por ejemplo, si un mol de un
compuesto de enlace que contiene 3 grupos amino, es proto-
nado con 2 moles de HCl, entonces algunas de las moléculas
15 del compuesto de enlace tendrán 3 grupos amino cuater-
nizados, algunos tendrán 2 y algunos tendrán 1, pero por
término medio habrá 2 grupos amino cuaternizados por molé-
cula. Ha de entenderse además, partiendo de principios ge-
nerales de química orgánica, que las cargas unidad que re-
sultan de la cuaternización y protonación pueden distri-
20 buirse como cargas parciales sobre diversos heteroátomos
en una molécula de un compuesto de enlace.

Así, el compuesto de enlace hecho reaccionar en
la composición de esta invención tendrá, por lo menos un
heteroátomo protonizado o cuaternizado y por lo menos un
25 heteroátomo complejado con un metal de transición. Compues-
tos de enlace adecuados, utilizados para preparar la com-
posición de la invención incluyen los ejemplos siguientes,
pero no están limitados a ellos:

tris(dimetilamino)fosfina

30 tris(dietilamino)fosfina

1 / tris(di-isopropilamino)fosfina
 / tris(metiletilamino)fosfina
 / tris(p-dimetilaminofenil)fosfina
 tris(p-dietilaminofenil)fosfina
 5 tris(p-metiletilaminofenil)fosfina
 tris(o-dimetilaminofenil)fosfina
 tris(m-dimetilaminofenil)fosfina
 tris(dimetilaminometil)fosfina
 etil-bis(difenilfosfinoetil)amina.

10 La sustitución de la fosfina en los compuestos anteriores por fosfinitos, fosfonitos y fosfitos, así como también arsinas, arsinitos, arsonitos, arsenitos, bismutinas, bismutinitos, bismutonitos, bismutitos, estibinas, estibinitos, estibonitos, estibitos y aminas, produce compuestos de
 15 enlace útiles para preparar las composiciones de esta invención. Otros compuestos adecuados son:

Acido 2-(P,P-difenilfosfino)benzoico
 tris(beta-aminoetil)amina
 ácido nicotínico
 20 ácido isonicotínico
 ácido 2-cloronicotínico
 sal de 1,1-dimetil-4-fenil-piperazinio
 2,2'-alcoholarsino-1,1'-difenilamina
 ácido 2-(P,P-diciclohexilfosfino)benzoico
 25 ácido beta-(diciclohexilfosfino)propiónico
 1,4-(P,P-difenilfosfino)benceno
 2-difenilfosfino-3-carboxi-2-buteno
 ácido 2-(P,P-difenilfosfino)bencenosulfónico
 2-amino-s-triazina
 30 1-difenilfosfino-2-difenilfosfinoetanc

1

bis-(difenilfosfinoetil)etilamina
 ácido 3-(dialcoholfosfino)benzenofosfónico.

5

Los metales preferidos complejados con el compuesto de enlace son seleccionados entre los elementos de transición de la tabla periódica: grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB y IIB, excluido el tecnecio. Los metales son:

TABLA I

10

| <u>IVB</u> | <u>VB</u> | <u>VIB</u> | <u>VIIB</u> | <u>VIII</u> | <u>IB</u> | <u>IIB</u> |
|------------|-----------|------------|-------------|-------------|-----------|------------|
| Ti | V | Cr | Mn | Fe Co Ni | Cu | Zn |
| Zr | Nb | Mo | - | Ru Rh Pd | Ag | Cd |
| Hf | Ta | W | Re | Os Ir Pt | Au | Hg |

15

Son metales más preferidos los procedentes de los grupos VIB, VIIB, VIII y IB.

20

Los metales complejados pueden estar en diversos estados de oxidación. Véase "Complexes of the Transition Metals with Phosphines, Arsines and Stibines" por G. Booth, Adv. Inorg. Nucl. Chem., 6, 1-69 (1964) para una descripción extensa de complejos. Por ejemplo, la referencia de Booth cita los siguientes estados de oxidación para metales complejados con fosfinas.

TABLA II

25

| Metal | Estado de oxidación de complejos de fosfina estables |
|-------|--|
| Ti | 4 |
| Zr | 4 |
| Hf | 4 |

30
19128

TABLA II
(continuación)

| Metal | Estado de oxidación de complejos de fosfina estables |
|-------|--|
| V | 0, 3, 4 |
| Cr | 0, 2, 3 |
| Mo | 0, 1, 2, 3, 4 |
| W | 0, 1, 2, 3, 4 |
| Mn | 0, 1 |
| Re | 0, 1, 2, 3, 4, 5 |
| Fe | 0, 1, 2, 3 |
| Ru | 0, 2, 3, 4 |
| Os | 2, 3, 4 |
| Co | 1, 2, 3 |
| Rh | 0, 1, 3 |
| Ir | 1, 3 |
| Ni | 0, 1, 2, 3 |
| Pd | 0, 2 |
| Pt | 0, 2 |
| Cu | 1, 3 |
| Ag | 1 |
| Au | 1, 3 |

Artículos relacionados con la formación de complejos de aminas con metales son "Inorganic Complexes", Jorgensen, C.K., Academic Press 1963, Capítulo 4, y "Chemistry Coordination Compounds", Bailar (Ed.), Am. Chem. Soc. Monograph Series 131, 1956. Las referencias anteriores citan los estados de oxidación siguientes para metales compleja-

1 dos con aminas.

TABLA III

5

| Metal | Estado de oxidación para complejos de amina estables |
|-------|--|
| Cr | 0, 1, 2, 3 |
| Mo | 0, 3 |
| W | 2 y 3 (polinuclear) 4 (mononuclear) |
| Mn | 2 |
| Re | 3, 5 |
| Fe | 2, 3 |
| Ru | 2, 3 |
| Os | 2, 3, 4 |
| Co | 2, 3 |
| Rh | 3 |
| Ir | 3, 4 |
| Ni | 0, 2 |
| Pd | 2 |
| Pt | 0, 2, 4 |
| Cu | 2 |
| Ag | 1, 2 |
| Au | 3 |

10

15

20

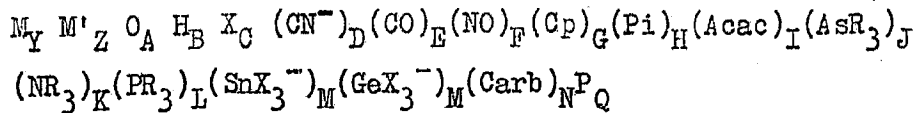
25

La composición según la invención puede tener más de un metal de transición presente. La composición puede tener también el metal o metales complejados simultáneamente con otros ligandos además del compuesto de enlace. Por ejemplo, de la referencia de Booth antes citada, el resto complejo de metal de la composición podría tener la forma siguiente y estar todavía dentro de la extensión de la inven-

30

19128

1 ción, es decir:



5 M_Y = metal en el estado de oxidación mostrado en la tabla II o la tabla III

Y = cero a n, mononuclear a agrupación polinuclear

M'_Z = metal en el estado de oxidación antes indicado

10 Z = cero a n, mononuclear o agrupación polinuclear de metal mixto donde n es un número entero mayor que cero cuando Y > cero y Z > cero

O = oxígeno donde

15 A = cero a n

H = hidrógeno donde

B = cero a n

X = haluro, F, Cl, Br, I; donde

C = cero a 5

20 (CN^-) = cianuro donde

D = cero a 5 cuando $y + z = 1$ o D = 1 a n cuando $y+z > 1$

(CO) = carbonilo donde

E = cero a 5 cuando $y+z = 1$ o E = 1 a n cuando $y+z > 1$

25 (NO) = nitrosilo donde

F = cero a 5 cuando $y + z = 1$ o F = 1 a n cuando $y + z > 1$

Cp = ciclopentadienilo donde

1

$G =$ cero a 3 cuando $y + z = 1$ o $G = 1$ a n cuando $y + z > 1$

Pi = piridina donde

5

$H =$ cero a 5 cuando $y + z = 1$ o $H = 1$ a n cuando $y + z > 1$

Acac = acetilacetato donde

$I =$ cero a 3 cuando $y + z = 1$ o $I = 1$ a n cuando $y + z > 1$

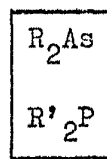
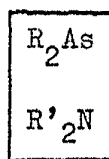
10

$(AsR_3) =$ arsinas, donde $R = H$, alcoholilo o arilo y

$J =$ cero a 5 cuando $y + z = 1$ o $J = 1$ cuando $y + z > 1$

la arsina puede ser también del tipo quelato o contener átomos de donación mixtos, por ejemplo:

15



20

$(NR_3) =$ aminas, donde $R = H$, alcoholilo o arilo y $K =$ cero a 5 cuando $y + z = 1$ o $K = 1$ a n cuando $y + z > 1$ como con arsinas, puede emplearse un ligando quelante o un ligando quelante donador mixto.

25

$(PR_3) =$ fosfinas donde $R = H$, alcoholilo o arilo, y $L =$ cero a 5 cuando $y + z = 1$ o $L = 1$ a n cuando $y + z > 1$ como con arsinas y aminas, puede emplearse un ligando quelante

30

(SnX_3^-) o $(GeX_3^-) =$ trihaloestannilo o trihalogermilo en que $X = F, Cl, Br, I$ y $M =$ cero a 5 cuando $y + z = 1$ o $M = 1$ a n cuando $y + z > 1$

1 (Carb) = carboxilato donde $N = \text{cero a } 5$ cuando $y + z = 1$ o $N = 1$ a n cuando $y + z > 1$

/ P = el resto de unión/ligando entre el metal y el soporte de resina, y Q = 1 a n.

5 Las composiciones de la invención encuentran uso como catalizadores en muchos procesos químicos. Son ejemplos ilustrativos el uso de composiciones que contienen complejos de rodio o rutenio en hidroformilación, carbonilación, hidrogenación, isomerización y reacciones de Fischer-Tropsch. Composiciones que contienen complejos de cobalto son útiles en reacciones de hidroformilación, carbonilación, hidrogenación, e isomerización. Composiciones que contienen complejos de molibdeno se usan en reacciones de desproporción (metátesis) e isomerización. Composiciones que
10 contienen complejos de paladio y platino son útiles en reacciones de hidroformilación, carbonilación, isomerización, hidrogenación y oligomerización/dimerización. Composiciones que contienen complejos de níquel son útiles en reacciones de oligomerización/dimerización. Composiciones que contienen complejos de wolframio o renio son útiles en reacciones
15 de metátesis.

Los procedimientos de preparación de catalizadores descritos seguidamente fueron efectuados en recipientes secos llenos de nitrógeno. El benceno empleado como disolvente fue purificado por destilación sobre CaH_2 ; todos los otros disolventes eran de calidad reactivo y se usaron tal como fueron suministrados. Los complejos metálicos
25 $\sqrt{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}}_2$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ en H_2O , $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$, $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$, $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\sqrt{\text{PtCl}_2(\text{PBu}_3)}_2$, $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\sqrt{\text{Pd}(\text{alil})\text{Cl}}_2$ y $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, y

1 compuestos CH_3Br , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ácido isonicotínico y fosfi-
 5 nas $\text{[(CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$, $\text{[(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{P}$, $\text{[(CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_3\text{P}$ se usa-
 ron como fueron suministrados. Las aminofosfinas cuaterniza-
 das fueron preparadas mediante la reacción de 1 equivalente
 10 de CH_3Br con una aminofosfina en solución en tolueno a tem-
 peratura ambiente. La aminofosfina cuaternizada precipitó
 fácilmente de la solución de tolueno. El complejo
 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ (J. Chem. Soc. Dalton, 399 (1976)),
 $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (J. Am. Chem.
 15 Soc. 97, 3553 (1975)) fueron preparados como se describe en
 las referencias. Las resinas se indican por (estructura fun-
 damental de la resina)-(grupo de cambio), p. e., una resina
 de estireno-divinilbenceno sulfonada sería (estireno-divi-
 nilbenceno)- (SO_3^-) , etc. Ph, C_6H_5 y \emptyset se usan como abrevia-
 20 turas de fenilo; $-\emptyset-$ y C_6H_4 indican restos de benceno susti-
 tuido en posición para.

Preparación del resto resina-compuesto de enlace

EJEMPLO 1 - Preparación de resina de estireno-divinilbence-
 no sulfonada/compuesto $\text{[(CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$

20 La aminofosfina $\text{[(CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$ (0,98 g, 60 mmol.) se
 disolvió en 175 ml de acetona en un matraz de fondo redondo
 de 250 ml. Se añadieron al matraz 5,0 gramos de resina
 XN1010H^+ de Rohm y Haas (forma ácida; estireno-divinilbence-
 no sulfonado macrorreticular, 3,3 meq/g) que había sido la-
 25 vada a fondo con anterioridad con agua desionizada y seca-
 da. La mezcla se agitó después magnéticamente desde el lado
 del matraz durante 48 horas para evitar el desgaste por fro-
 tamiento de la resina. La resina se filtró por succión, se
 lavó con 3 x 50 ml de acetona, y se secó en una estufa de
 vacío (50°C) durante la noche. El análisis mostró que el
 30

1 producto tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-(SO₃⁻)_{1,5} [[(CH₃)₂N]₃P] (H⁺)_{1,5}.

EJEMPLO 2 - Preparación de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/compuesto [(CH₃)₂NC₆H₄]₃P

5 La aminofosfina [(CH₃)₂NC₆H₄]₃P (14,0 g, 35,8 mmol.) se disolvió en 1.000 ml de benceno caliente, se enfrió a temperatura ambiente, y se filtró a un matraz de fondo redondo de 2 litros rápidamente. Se añadieron 10,0 g de resina de cambio iónico XN101OH⁺, y la mezcla se agitó magnéticamente por el lado del matraz durante 72 horas. La resina se filtró entonces, se lavó con benceno y se secó en vacío en una estufa (40°C). El análisis mostró que el producto tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-(SO₃⁻)_{1,5} [[(CH₃)₂NC₆H₄]₃P] (H⁺)_{1,5}.

10

15 EJEMPLO 3 - Preparación de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/compuesto [(CH₃)₂NCH₂CH₂O]₃P

Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 1 excepto que se usaron 3,54 g (12,0 mmoles) de la aminofosfina [(CH₃)₂NCH₂O]₃P, 10,0 g de resina XN101OH⁺, y 300 ml de acetona. Los análisis mostraron que el producto tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-(SO₃⁻)_{1,5} [[(CH₃)₂NCH₂CH₂O]₃P] (H⁺)_{1,5}.

20

EJEMPLO 4 - Preparación de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/compuesto [(C₆H₅)₂PCH₂CH₂]₂NCH₂CH₃

25

Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 1, excepto que se usaron 2,82 g (6 mmoles) de la aminofosfina (C₆H₅)₂PCH₂CH₂ y 200 ml de acetona. El análisis mostró que el producto tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-(SO₃⁻)_{1,5} [[(C₆H₅)₂PCH₂CH₂]₂NCH₂

30

1 $\text{CH}_3)(\text{H}^+)_{1,5}$.

EJEMPLO 5 - Preparación de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/compuesto metil- $\text{-(}\overline{\text{CH}_3}\text{)}_2\overline{\text{N}}_3\text{P}$ cuaternizado

5 La aminofosfina cuaternizada $(\overline{\text{CH}_3})_2\overline{\text{N}}_3\text{P}(\text{CH}_3^+)\text{Br}^-$ (7,0 g húmedo) se disolvió en 350 ml de agua desionizada en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Se añadieron 10,0 g de resina de cambio iónico XN1010Na (preparada mediante cambio iónico exhaustivo de XN1010H⁺ con 10 litros de NaCl 1N o hasta que el pH del lavado efluente era neutro). La mezcla se agitó lateralmente durante 48 horas, se filtró con succión y la resina se lavó con 5 x 100 ml de agua desionizada, y después se secó en vacío en una estufa durante la noche (45°C). El análisis mostró que el producto tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-

15 $\text{-(SO}_3^-)\overline{\text{CH}_3}\text{)}_2\overline{\text{N}}_3\text{P}(\text{CH}_3^+)\text{}$.

EJEMPLO 6 - Preparación de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/compuesto metil- $\text{-(}\overline{\text{CH}_3}\text{)}_2\overline{\text{N}}\text{C}_6\text{H}_4\overline{\text{N}}_3\text{P}$ cuaternizado

20 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 5 excepto que se usaron 10,4 g (21,1 mmoles) de la aminofosfina cuaternizada, 12,0 g de XN1010Na, y 1.900 ml de una solución de acetona/H₂O (12:7 v/v). El análisis mostró que el producto tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)- $\text{-(SO}_3^-)\overline{\text{CH}_3}\text{)}_2\overline{\text{N}}\text{C}_6\text{H}_4\overline{\text{N}}_3\text{P}(\text{CH}_3^+)\text{}$.

25 EJEMPLO 7 - Preparación de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/ compuesto metil- $\text{-(}\overline{\text{CH}_3}\text{)}_2\overline{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2\overline{\text{N}}_3\text{P}$ cuaternizado

Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 5, excepto que se añadieron 5,6 g (14,4 mmoles) de

1 la aminofosfina cuaternizada, 8,0 g de XN1010Na y 400 ml de H₂O. El análisis mostró que el producto tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-(SO₃⁻) $\left[\left(\left(\text{CH}_3\right)_2\text{NCH}_2\text{-CH}_2\right)_3\text{P}\right]\left(\text{CH}_3^+\right)$.

5 EJEMPLO 8 - Preparación de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/compuesto metil-
 $\left(\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\right)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ cuaternizado

10 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 5 excepto que se usaron 2,0 g (3,5 mmoles) de la aminofosfina cuaternizada, 4,0 g de XN1010Na, y 200 ml de agua desionizada. El análisis mostró que el producto tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-(SO₃⁻) $\left[\left(\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\right)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3\right]\left(\text{CH}_3^+\right)$.

15 EJEMPLO 9 - Preparación de resina de estireno sulfonada/compuesto $\left(\left(\text{CH}_3\right)_2\text{NC}_6\text{H}_4\right)_3\text{P}$

20 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 2 excepto que se usó resina Dow MSC-1H⁺ (poliestireno sulfonado, macrorreticular 1,6 meq./g). El análisis mostró que el producto tenía la fórmula aproximada (estireno)-
 $\left(\text{SO}_3^-\right)_{1,5}\left[\left(\left(\text{CH}_3\right)_2\text{NC}_6\text{H}_4\right)_3\text{P}\right]\left(\text{H}^+\right)_{1,5}$.

EJEMPLO 10 - Preparación de resina de estireno sulfonada/compuesto metil- $\left(\left(\text{CH}_3\right)_2\text{NC}_6\text{H}_4\right)_3\text{P}$ cuaternizado

25 50 gramos de la forma hidrógeno de BioRad AG 50w₂X1 (poliestireno sulfonado, 5,0 meq./g) se colocaron en un embudo de vidrio sinterizado grueso, y sometieron a intercambio de Na con 1 litro de NaCl 1N, añadiendo la solución salina en partes alícuotas para que se deslizara lentamente a través de la resina. La resina se lavó después de
 30 un modo similar con 2 litros de agua desionizada. Esto fue

1 -seguido por un lavado con acetona y la resina se secó en una
 estufa de vacío a aproximadamente 40°C durante 2 días. Una
 porción de 5,0 g de la forma Na seca de la resina se añadió
 entonces a 2 litros de una solución de acetona-agua (1:1
 5 v/v) que contenía la aminofosfina cuaternizada (2,0 g, 4,1
 mmoles) y se agitó durante la noche bajo N₂. El material se
 filtró después y se lavó con una solución de acetona, una
 solución acuosa y después se secó al aire. El análisis mos-
 10 tró que el producto tenía la fórmula aproximada (estireno)-
 $-(SO_3^-) \left[\left(\left(CH_3 \right)_2 NC_6H_4 \right)_3 P \right] (CH_3^+) \right]_n$.

EJEMPLO 11 - Preparación de resina de estireno-divinilbenceno fosfonada/compuesto metil- $\left[\left(\left(CH_3 \right)_2 NC_6H_4 \right)_3 P \right]$ cuaternizado

15 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 10 excepto que se usaron 5,0 g de Bio-Rex 63 (micro-reticular(gel), fosfonada, 6,6 meq./g). El análisis mostró que el producto tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)- $(PO_3^-) \left[\left(\left(CH_3 \right)_2 NC_6H_4 \right)_3 P \right] (CH_3^+) \right]_n$.

EJEMPLO 12 - Preparación de resina acrílica carboxilada/metil- $\left[\left(\left(CH_3 \right)_2 NC_6H_4 \right)_3 P \right]$ cuaternizada

20 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 10 excepto que se usaron 5,0 g de Bio-Rex 70 (polímero acrílico, grupo de cambio de ácido carboxílico, 10,2 meq./g). El análisis mostró que el producto tenía la fórmula aproximada(acrílico) $(CO_2^-) \left[\left(\left(CH_3 \right)_2 NC_6H_4 \right)_3 P \right] (CH_3^+) \right]_n$.

EJEMPLO 13 - Preparación de resina de vinilpiridinio/compuesto $\left[O-O_2CC_6H_5P(C_6H_5)_2 \right]$.

30 Una porción de 10 g de Bio-Rex 9 (0,074 mm-0,149 mm, vinilpiridina polimerizada, tipo piridinio, 3,7 meq./g) se colocó en un embudo de vidrio sinterizado grueso y se

1 trató con 1 litro de HCl 0,1 N del modo descrito en el ejem-
plo 10. La resina se lavó luego con 2 litros de agua desio-
nizada, y finalmente con acetona. La resina se secó después
5 durante 2 días a aproximadamente 40°C en una estufa de va-
cío.

Después se añadió una porción de 5,0 g de resina a
aproximadamente 500 ml de H₂O en un matraz de fondo redon-
do. Se colocó 1,29 g (3,8 mmoles) de difenil(2-carboxife-
nil)fosfina en un pequeño matraz de H₂O/acetona (5,0 g H₂O,
10 5,0 ml de acetona) con 0,15 g de NaOH disueltos. Una vez di-
suelta la fosfina la solución de fosfina se añadió a la so-
lución que contenía la resina. Esta se agitó durante la no-
che bajo atmósfera de N₂. El material se filtró y se lavó
con una mezcla 50-50 v/v de acetona/agua y finalmente con
15 acetona. El análisis mostró que el producto tenía la fórmu-
la aproximada (etilen)-(piridinio⁺)-[O⁻-O₂CC₆H₅P(C₆H₅)₂]⁻.

EJEMPLO 14 - Preparación de resina de estireno-divinilbenceno-
amónio cuaternario/compuesto (HO₂CC₅H₄N)

20 A una solución de hidróxido de sodio (1,5 g) en
150 ml de H₂O desionizada se añadieron 4,6 g (38,4 mmoles)
de ácido isonicotínico. A la solución resultante se añadie-
ron 6,0 g de Bio-Rad AG-1 (resina de cambio iónico de esti-
reno-divinilbenceno microrreticular, forma Cl, 0,297-0,841
mm, 3,2 meq./g), se agitó lateralmente durante 2 horas y se
25 filtró con succión. El material de resina se lavó entonces
con 3 x 50 ml de acetona, y se secó en vacío en estufa a
45°C. El análisis mostró que el producto tenía la fórmula
aproximada (estireno-divinilbenceno)-[CH₂N⁺(CH₃)₃]⁺-(O₂CC₅H₄N)⁻.

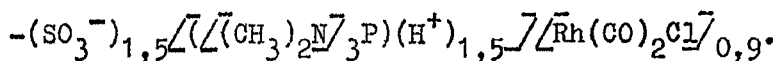
EJEMPLO 15 - Preparación de resina de estireno amónio cua-
ternario/(HO₂CC₅H₄N)

1 Este material se preparó de un modo similar al del
ejemplo 14, excepto que se usaron 5,9 g (48,0 mmoles) de
ácido isonicotínico y 6,0 g de resina Dow MSA-1 (poliestire-
no macro-reticular, grupo de cambio cuaternario-base, 4,0
5 meq/g). El análisis mostró que el producto tenía la fórmula
aproximada (estireno)- $\overline{[CH_2N^+(CH_3)_3]}^-(O_2CC_5H_4N)$.

Preparación de composiciones de resina-compuesto de enlace-
-complejo metálico

10 EJEMPLO 16 - Preparación de composición de resina de estire-
no-divinilbenceno sulfonada/ $\overline{[(CH_3)_2N/3P]}^-$ comple-
jo de rodio

15 El dímero de rodio $\overline{[Rh(CO)_2Cl]}_2$ (0,66 g, 1,7 mmo-
les) se disolvió en 85 ml de benceno en un matraz de fondo
redondo de 100 ml, y se añadió 1,5 g del material de resina
preparado según se ha descrito en el ejemplo 1. La mezcla
se agitó magnéticamente durante 1,5 horas, se filtró con
succión, y la resina se lavó con 3 x 50 ml de benceno. La
composición resultante se secó bajo vacío en una estufa
(45°C) obteniéndose un material que analizado mediante acti-
20 vación de neutrones tenía 8,4% en peso de Rh y 2,9% en peso
de P. El análisis mostró una composición que tenía la fórmu-
la aproximada (estireno-divinilbenceno)-

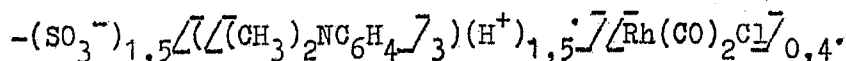


25 EJEMPLO 17 - Preparación de composición de resina de estire-
no-divinilbenceno sulfonada/ $\overline{[(CH_3)_2NC_6H_4]}_3P^-$ -
complejo de rodio

30 Una muestra de 2,0 g del material de aminofosfi-
na/resina preparado en el ejemplo 2 se añadió a aproximada-
mente 25 ml de benceno anhidro en un matraz de 500 ml. A es-
ta mezcla se añadió 0,12 g (0,31 mmoles) de $(Rh(CO)_2Cl)_2$.

1 La totalidad de la serie de reacciones se efectuó en un recipiente seco lleno de helio.

La mezcla se agitó durante un período de 1,5 horas y se filtró para recoger la composición que se lavó con benceno anhidro y se dejó secar. La composición se agitó en un frasco herméticamente cerrado en el recipiente seco antes de usar. El análisis mostró una composición que tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-

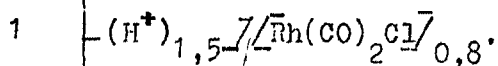


10 EJEMPLO 18 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada / $\left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{P}^-$ complejo de rodio

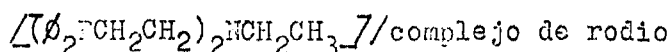
Una muestra de 0,3 g del material aminofosfina/resina preparado en el ejemplo 2 se trató de un modo similar al descrito en el ejemplo 17 excepto que se usó como la fuente del metal 0,28 g (0,3 mmoles) de $\text{Rh}(\text{O}_3\text{P})_3\text{Cl}$. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)- $(\text{SO}_3^-) \left[\left(\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right)_3 \text{P} \right]_x (\text{H}^+)_{1,5} \left[\left(\text{RhClO}_3\text{P} \right)_{3-x} \right]_{0,04}$, donde $x = 1-3$ debido a que la aminofosfina puede reemplazar 1, 2 ó 3 de los ligandos de trifenilfosfina del complejo metálico.

20 EJEMPLO 19 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada / $\left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_3 \text{P}^-$ complejo de rodio

25 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 16 excepto que se usaron 0,61 g (1,6 mmoles) de dímero de rodio $(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl})_2$ y el material de aminofosfina/resina preparado según se ha descrito en el ejemplo 3. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)- $(\text{SO}_3^-)_{1,5} \left[\left(\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_3 \text{P} \right]$



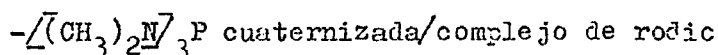
EJEMPLO 20 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/-



5 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 16 excepto que se usaron 0,48 g (1,23 mmoles) de $\overline{[Rh(CO)_2Cl]}_2$ y el material de aminofosfina/resina preparado según se ha descrito en el ejemplo 4. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)- $(SO_3^-)_{1,5} \cdot \overline{[(C_6H_5)_2CH_2CH_2]}_2 \cdot \overline{NCH_2CH_3}$ -

10 $(H^+)_{1,5} \cdot \overline{[Rh(CO)_2Cl]}_{0,3}$.

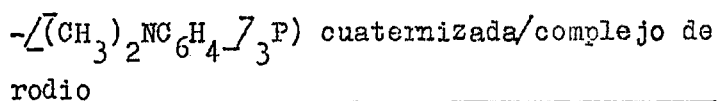
EJEMPLO 21 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/metil-



15 Este material se preparó de un modo semejante al del ejemplo 16 excepto que se usaron 0,68 g (1,7 mmoles) de $\overline{[Rh(CO)_2Cl]}_2$ y 3,0 g del material de aminofosfina-resina preparado según se ha descrito en el ejemplo 5. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-

20 $-(SO_3^-) \cdot \overline{[(CH_3)_2N]}_3P \cdot (CH_3^+) \cdot \overline{[Rh(CO)_2Cl]}_{1,4}$.

EJEMPLO 22 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/metil-

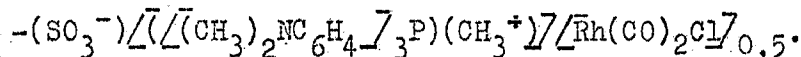


25 El material de aminofosfina/resina preparado en el ejemplo 6 (2,0 g) se trató con 0,17 g (0,43 mmoles) de $\overline{[Rh(CO)_2Cl]}_2$ en solución bencénica en un recipiente seco lleno de helio, de un modo similar al descrito en el ejem-

30

1 - plo 17.

El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-



5 EJEMPLO 23 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno/metil- $\left[\left(\overline{(\text{CH}_3)_2 \text{NCH}_2\text{CH}_2} \right)_3 \text{P} \right]$ cuaternizada/complejo de rodio

10 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 16, excepto que se usaron 0,08 g (0,21 mmoles) de $\left[\text{Rh}(\text{CO})_2 \text{Cl} \right]_2$ y el material de aminofosfina/resina preparado como se ha descrito en el ejemplo 7. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)- $(\text{SO}_3^-) \left[\left(\overline{(\text{CH}_3)_2 \text{NCH}_2\text{CH}_2} \right)_3 \text{P} (\text{CH}_3^+) \right] / \left[\text{Rh}(\text{CO})_2 \text{Cl} \right]_6$.

15 EJEMPLO 24 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno/metil- $\left[\left(\overline{(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{PCH}_2\text{CH}_2} \right)_2 \text{NCH}_2\text{CH}_3 \right]$ cuaternizada/complejo de rodio

20 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 16 excepto que se usaron 0,45 g (1,2 mmoles) del $\left[\text{Rh}(\text{CO})_2 \text{Cl} \right]_2$ y 1,2 g del material de aminofosfina/resina preparado como se ha descrito en el ejemplo 8. El análisis mostró una composición que tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)- $(\text{SO}_3^-) \left[\left(\overline{(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{PCH}_2\text{CH}_2} \right)_2 \text{NCH}_2\text{CH}_3 \right] (\text{CH}_3^+) / \left[\text{Rh}(\text{CO})_2 \text{Cl} \right]_{0,5}$.

25 EJEMPLO 25 - Preparación de composición de resina de estireno sulfonada/metil- $\left(\overline{(\text{CH}_3)_2 \text{NC}_6\text{H}_4} \right)_3 \text{P}$ cuaternizada/complejo de rodio

30 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 19 excepto que se usaron 0,26 g (0,68 mmoles)

1 de $\overline{\text{Rh}}(\text{CO})_2\text{Cl}/_2$ y 1,2 g del material de aminofosfina/resina
 preparado como se ha descrito en el ejemplo 10. El análisis
 mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (es-
 tireno)- $(\text{SO}_3^-)/\overline{[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{P}}(\text{CH}_3^+)/\overline{\text{Rh}}(\text{CO})_2\text{Cl}/_{0,01}$.

5 EJEMPLO 26 - Preparación de composición de resina de esti-
 reno-divinilbenceno fosfonada/metil-
 - $(\overline{[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{P}})$ cuaternizada/complejo de
 rodio

10 Del modo descrito en el ejemplo 17, una muestra
 de 4,5 g del material de aminofosfina/resina preparado en
 el ejemplo 11, se trató con 0,26 g (0,68 mmoles) de
 $\overline{\text{Rh}}(\text{CO})_2\text{Cl}/_2$. El análisis mostró una composición que tenía
 la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-
 - $(\text{PO}_3^-)/\overline{[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{P}}(\text{CH}_3^+)/\overline{\text{Rh}}(\text{CO})_2\text{Cl}/_{0,1}$.

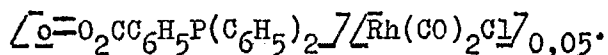
15 EJEMPLO 27 - Preparación de composición de resina acrílica
 carboxilada/metil- $(\overline{[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{P}})$ /complejo
 de rodio

20 Del modo descrito en el ejemplo 17, una muestra
 de 4,5 g del material de aminofosfina/resina preparado en
 el ejemplo 12, se trató con 0,26 g (0,68 mmoles) de
 $\overline{\text{Rh}}(\text{CO})_2\text{Cl}/_2$. El análisis mostró que la composición tenía
 la fórmula aproximada (acrílica)-
 - $(\text{CO}_2^-)/\overline{[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{P}}(\text{CH}_3^+)/\overline{\text{Rh}}(\text{CO})_2\text{Cl}/_{0,01}$.

25 EJEMPLO 28 - Preparación de composición de resina de vinil
 piridinio/ $\overline{[\text{O}=\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]}$ /complejo de
 rodio

30 Del modo descrito en el ejemplo 17, una muestra
 de 2,4 g del material de ácido fosfinobenzoico/resina pre-
 parado en el ejemplo 13 se trató con 0,14 g (0,34 mmoles)
 de $\overline{\text{Rh}}(\text{CO})_2\text{Cl}/_2$. El análisis mostró que la composición te-

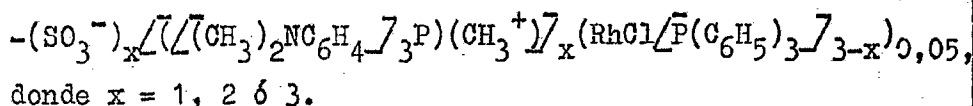
1 nía la fórmula aproximada (etileno)-(piridinio⁺)-



EJEMPLO 29 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/metil-

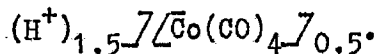
5 $-(\left[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3\text{P})$ cuaternizada/complejo de rodio

Del modo descrito en el ejemplo 17, una muestra de 0,5 g del material de aminofosfina/resina preparado en el ejemplo 6, se trató con 0,44 g (0,48 mmoles) de $\text{Rh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3\text{Cl}$. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-



EJEMPLO 30 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/ $\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \right]_3\text{P}$ /complejo de cobalto

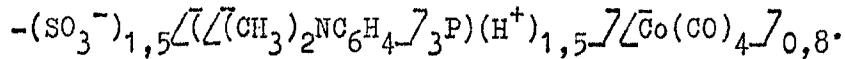
Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 16, excepto que el dímero de cobalto $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,58 g, 1,7 mmoles) se usó en lugar del dímero de rodio. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)- $(\text{SO}_3^-)_{1,5} \left[\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \right]_3\text{P} \right]$ -



EJEMPLO 31 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/ $\left[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3\text{P}$ /complejo de cobalto

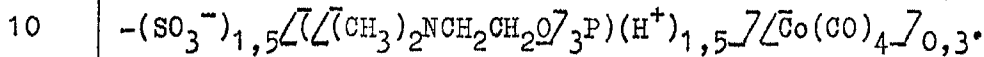
Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 17 excepto que el complejo dicobalto-octacarbonilo (0,5 g, 1,45 mmoles) y 2,0 g del material de aminofosfina/resina preparado según se ha descrito en el ejemplo 2. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproxi-

1 mada (estireno-divinilbenceno)-

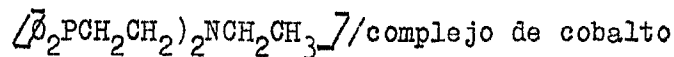


EJEMPLO 32 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada / $\left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{N} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_3 \text{P} \right] /$
 5 complejo de cobalto

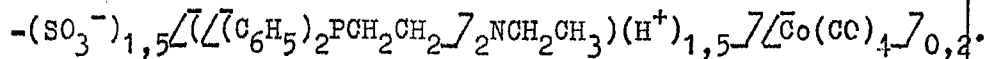
Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 19, excepto que se usó el complejo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,54 g, 1,6 mmoles). El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-



EJEMPLO 33 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/-

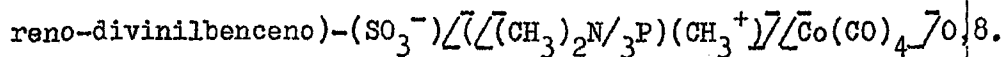


15 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 20, excepto que se usó el complejo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,42 g, 1,3 mmoles). El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-

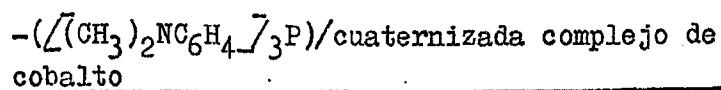


EJEMPLO 34 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/metil- $\left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{N} \right]_3 \text{P}$
 20 cuaternizada/complejo de cobalto

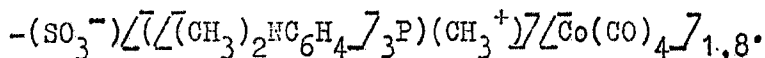
Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 21 excepto que se usaron el complejo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,6 g, 1,7 mmoles) y 24 g del material de aminosofina/resina preparado como se ha descrito en el ejemplo 5. El análisis



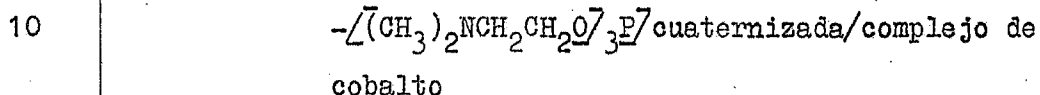
EJEMPLO 35 - Preparación de composición de resina estireno-divinilbenceno sulfonada/metil-



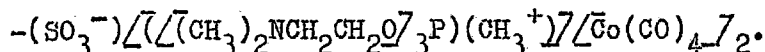
1 Este material se preparó de un modo similar al del
ejemplo 22, excepto que se usaron el complejo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
(0,14 g, 0,4 mmoles) y 20 g del material de aminofosfina/re
sina preparado según se ha descrito en el ejemplo 6. El aná
5 lisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada
(estireno-divinilbenceno)-



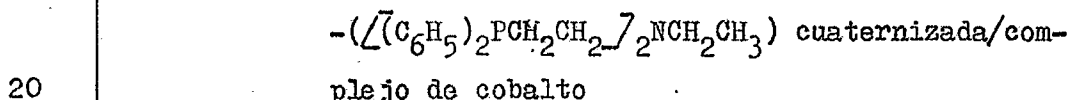
EJEMPLO 36 - Preparación de composición de resina de estire
no-divinilbenceno sulfonada/metil-



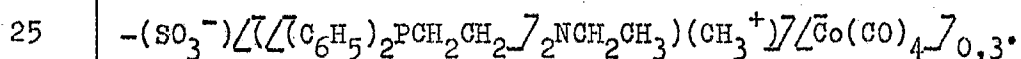
Este material se preparó de un modo similar al del
ejemplo 23 excepto que se usó el complejo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,07 g,
0,2 mmoles). El análisis mostró que la composición tenía la
15 fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-



EJEMPLO 37 - Preparación de composición de resina de estire
no-divinilbenceno-sulfonada/metil-



Este material se preparó de un modo similar al del
ejemplo 24 excepto que se usó el complejo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,4 g,
1,2 mmoles). El análisis mostró que la composición tenía la
fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-



EJEMPLO 38 - Preparación de composición de resina de estire
no-divinilbenceno sulfonada/ $\left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{P}$ -

complejo de rutenio

Este material se preparó de un modo similar al del
ejemplo 17, excepto que se usaron el complejo de rutenio

1 $\text{Ru}(\text{O}_3\text{P})_3\text{Cl}_2$ (1,0 g, 1,1 mmoles) y 1,0 g de material de amino-
fosfina/resina preparado como se ha descrito en el ejem-
plo 2. El análisis mostró que la composición tenía la fórmu-
la aproximada (estireno-divinilbenceno)-

5 $-(\text{SO}_3^-)_{1,5x} \left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{P})_x (\text{H}^+)_{1,5x} \left[\text{RuCl}_2 \left(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right)_{3-x} \right]_{0,2}$ donde $x = 1, 2 \text{ ó } 3$.

EJEMPLO 39 - Preparación de composición de resina de estire-
no-divinilbenceno sulfonada/metil-

10 $-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P}$ cuaternizada/complejo de
rutenio

Este material se preparó de un modo similar al del
ejemplo 22, excepto que se usaron el complejo de rutenio
 $\text{Ru}(\text{O}_3\text{P})_3\text{Cl}_2$ (0,19 g, 0,2 mmoles) y 1,0 g de material de
aminofosfina/resina preparado como se ha descrito en el
15 ejemplo 6. El análisis mostró que la composición tenía la
fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-

$-(\text{SO}_3^-)_x \left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{P}) (\text{CH}_3^+) \left[\text{RuCl}_2 \left(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right)_{3-x} \right]_{0,05}$,
donde $x = 1, 2 \text{ ó } 3$.

20 EJEMPLO 40 - Preparación de composición de resina de estire-
no-divinilbenceno sulfonada/ $(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{P}$ /comple-
jo de rutenio

Este material se preparó de un modo similar al del
ejemplo 16 excepto que se usó el complejo de rutenio
 $(\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{O}_3\text{P})_2$ (1,1 g, 16 mmoles). El análisis mostró que
25 la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divi-
nilbenceno)- $(\text{SO}_3^-)_{1,5x} \left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{N}_3 \text{P} \right]_x (\text{H}^+)_{1,5x} \left[\text{Ru}(\text{CO})_3 \left(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right)_{2-x} \right]_{0,05}$ donde $x = 1 \text{ ó } 2$.

EJEMPLO 41 - Preparación de composición de resina de estire-
no-divinilbenceno sulfonada/metil-

30 $-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{P}$ cuaternizada/complejo de
19128 rutenio

1 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 39, excepto que se usó el complejo de rutenio $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{P})_2$ (0,77 g, 1,1 mmoles). El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divi-

5 nilbenceno)- $(\text{SO}_3^-)_x \left[\left(\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \right)_3 \text{P} \right] (\text{CH}_3^+)_x \text{Ru}(\text{CO})_3 - \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_{2-x} 0,04$, donde $x = 1$ ó 2 .

EJEMPLO 42 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/ $\left(\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{N} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_3 \text{P}$ -complejo de rutenio

10 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 19 excepto que se usó el complejo de rutenio $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{P})_2$ (0,15 g, 0,21 mmoles). El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divi-

15 nilbenceno)- $(\text{SO}_3^-)_{1,5x} \left[\left(\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{N} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_3 \text{P} \right]_x (\text{H}^+)_{1,5x} - \left(\text{Ru}(\text{CO})_3 \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_{2-x} \right) 0,04$, donde $x = 1$ ó 2 .

EJEMPLO 43 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/-
 $\left(\left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2 \text{PCH}_2 \text{CH}_2 \right)_2 \text{NCH}_2 \text{CH}_3$ /complejo de rutenio

20 Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 20 excepto que se usó el complejo de rutenio $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{P})_2$ (0,87 g, 1,2 mmoles). El análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divi-

25 nilbenceno)- $(\text{SO}_3^-)_x \left[\left(\left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2 \text{PCH}_2 \text{CH}_2 \right)_2 \text{NCH}_2 \text{CH}_3 \right] (\text{H}^+)_x - \left(\text{Ru}(\text{CO})_3 \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_{2-x} \right) 0,04$, donde $x = 1$ ó 2 .

EJEMPLO 44 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/metil- $\left(\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{N} \right)_3 \text{P}$ -cuaternizada/complejo de rutenio

Este material se preparó de un modo similar al del ejemplo 21, excepto que se usó el complejo de rutenio $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{P})_2$ (1,23 g, 1,7 mmoles). El análisis mostró que

1 La composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divi-
nilbenceno)-(SO₃⁻)_x [[(CH₃)₂N]₃P (CH₃⁺)]_x (Ru(CO)₃-
[P(C₆H₅)₃]_{2-x})_{0,04}, donde x = 1 ó 2.

5 EJEMPLO 45 - Preparación de composición de resina de estire-
no-divinilbenceno sulfonada/metil-
- [(CH₃)₂NC₆H₄]₃P cuaternizada/complejo de ru-
tenio

Este material se preparó de un modo similar al del
ejemplo 22 excepto que se usaron el complejo de rutenio
10 Ru(CO)₃(Pφ₃)₂ (0,14 g, 0,2 mmoles) y 1,0 g del material de
aminofosfina/resina preparado como se ha descrito en el
ejemplo 6. El análisis mostró que la composición tenía la
fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-(SO₃⁻)_x-
[[(CH₃)₂NC₆H₄]₃P (CH₃⁺)]_x (Ru(CO)₃[P(C₆H₅)₃]_{3-x})_{0,01} don-
15 de x = 1 ó 2.

EJEMPLO 46 - Preparación de composición de resina de estire-
no-divinilbenceno sulfonada/metil-
[(CH₃)₂NCH₂CH₂O]₃P cuaternizada/complejo de ru-
tenio

20 Este material se preparó de un modo similar al del
ejemplo 23 excepto que se usó el complejo de rutenio
Ru(CO)₃(φ₃P)₂ (0,15 g 0,2 mmoles). El análisis mostró que
la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divi-
nilbenceno)-(SO₃⁻) [[(CH₃)₂NCH₂CH₂O]₃P (CH₃⁺)]_x-
25 (Ru(CO)₃[P(C₆H₅)₃]_{2-x})_{0,01}, donde x = 1 ó 2.

EJEMPLO 47 - Preparación de composición de resina de estire-
no-divinilbenceno sulfonada/metil-
- [(C₆H₅)₂PC₆H₄CH₂]₂ NCH₂CH₃ cuaternizada/com-
plejo de rutenio

30
19128

Este material se preparó de un modo similar al del

1 ejemplo 24, excepto que se usó el complejo de rutenio
 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{P})_2$ (0,82 g, 1,2 mmoles). El análisis mostró que
 la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divi-
 nilbenceno)- $(\text{SO}_3^-)_x \left[\left(\left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2 \text{PCH}_2\text{CH}_2 \right)_2 \text{NCH}_2\text{CH}_3 \right] (\text{CH}_3^+)_x^-$
 5 $(\text{Ru}(\text{CO})_3 \left[\left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_3 \right]_{2-x})_{0,01}$ donde $x = 1$ ó 2 .

EJEMPLO 48 - Preparación de composición de resina de esti-
 reno-divinilbenceno sulfonada/metil-
 $\left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3\text{P}$ cuaternizada/complejo de mo-
 libdeno

10 A un matraz de 1 litro se añadieron 1,73 g de
 $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$, 50 ml de metanol, y 15 g de material de amifos-
 fina/resina preparado como se ha indicado en el ejemplo 6.
 La mezcla se agitó durante 24 horas, se filtró el sólido y
 se lavó con metanol y secó en vacío. El análisis mostró
 15 que la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-
 -divinilbenceno)- $(\text{SO}_3^-)_x \left[\left(\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right)_3\text{P} \right] (\text{CH}_3^+)_x^-$
 $\left[\text{Mo}(\text{NO})_2 \text{Cl}_{0,4} \right]_{0,3}$ donde $x = 1$ ó 2 .

EJEMPLO 49 - Preparación de composición de resina de esti-
 reno-divinilbenceno sulfonada/ $\left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3\text{P}$ /
 20 complejo de paladio

El material de aminofosfina/resina (0,3 g) prepa-
 rado en el ejemplo 2 se trató con 0,12 g (0,3 mmoles) de
 $\text{Pd}(\text{CN})_2\text{Cl}_2$ de un modo similar al descrito en el ejemplo
 17. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula
 25 aproximada (estireno-divinilbenceno)-
 $(\text{SO}_3^-)_{1,5x} \left[\left(\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right)_3\text{P} \right]_x (\text{H}^+)_{1,5x}^-$
 $\left[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \text{Cl}_2 \right]_{0,5}$ donde $x = 1$ ó 2 .

EJEMPLO 50 - Preparación de composición de resina de esti-
 reno-divinilbenceno sulfonada/metil-
 30 $\left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3\text{P}$ cuaternizada/complejo de pa-
 ladio

1 El material de aminofosfina/resina (0,5 g) prepara-
 rado como en el ejemplo 6, se trató con 0,18 g (0,48 mmoles)
 de $\text{Pd}(\text{OCH})_2\text{Cl}_2$ de un modo similar al descrito en el
 ejemplo 17. El análisis mostró que la composición tenía la
 5 fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-

$$-(\text{SO}_3^-)_x \left[\left(\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right)_3 \text{P} \right] (\text{CH}_3^+) \left[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_{2-x} \text{Cl}_2 \right]_{0,5}$$
 donde $x = 1$ ó 2 .

EJEMPLO 51 - Preparación de composición de resina de esti-
 reno-divinilbenceno sulfonada/-

10 $\left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{P} / \text{complejo de paladio}$

A una solución de 0,73 g (1,0 mmoles) de
 $\text{PdCl}_2(\text{O}^-\text{P})_2$ en 70,0 ml de CHCl_3 se añadieron 2,0 g del ma-
 terial de aminofosfina/resina preparado como se ha descri-
 to en el ejemplo 2. La mezcla se agitó durante 1 hora, se
 15 filtró, se lavó con CHCl_3 , y se secó bajo vacío. La compo-
 sición resultante se extrajo en un Soxhlet con metil-etil-
 cetona durante 4 horas y se secó en una estufa de vacío a
 aproximadamente 40°C . El análisis mostró que la composición
 tenía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-
 20
$$-(\text{SO}_3^-)_{1,5x} \left[\left(\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right)_3 \text{P} \right] (\text{H}^+)_{1,5x} \left[\text{PdCl}_2 \right]_{2-x}$$

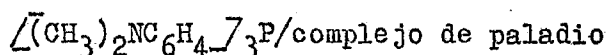
$$\left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_{2-x} \text{O}_{0,2}$$
 donde $x = 1$ ó 2 .

EJEMPLO 52 - Preparación de composición de resina de esti-
 reno-divinilbenceno sulfonada/ $\left[\left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{NC}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{P} /$
 25 complejo de paladio-estaño

2,0 gramos de material de aminofosfina/resina
 preparado como se ha descrito en el ejemplo 51 (antes de
 la etapa de extracción en el Soxhlet) se añadieron a una
 solución filtrada de 1,2 g (5,2 mmoles) de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en
 200 ml de acetona. La mezcla se agitó lateralmente durante

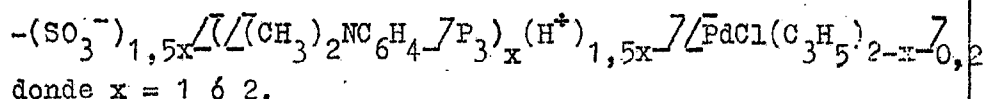
1 - 1 hora, se filtró, se lavó con acetona, se secó en vacío,
se extrajo en un Soxhlet con metil-etil-cetona durante 4
horas, y se secó en vacío a 40°C. El análisis mostró que
la composición tenía la fórmula aproximada (estireno-divi-
5 nilbenceno)-(SO₃⁻)_{1,5x} [(CH₃)₂NC₆H₄-P₃]_x (H⁺)_{1,5x} -
(SnCl₂)_{0,2x} (PdCl₂-P(C₆H₅)₃)_{2-x} donde x = 1 ó 2.

EJEMPLO 53 - Preparación de composición de resina de esti-
reno-divinilbenceno sulfonada/-



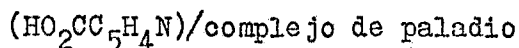
10

El dímero de paladio [Pd(alil)Cl]_2 (1,36 g, 3,5
mmoles) se disolvió en 50 ml de tolueno y se agitó durante
la noche con 5,0 g de material de aminofosfina/resina pre-
parado como se ha descrito en el ejemplo 2. La composición
resultante se filtró después, se lavó con tolueno, se ex-
15 trajo en un Soxhlet con tolueno durante 4 horas y se secó
en vacío a 50°C. El análisis mostró que la composición te-
nía la fórmula aproximada (estireno-divinilbenceno)-



20

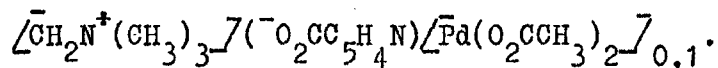
EJEMPLO 54 - Preparación de composición de resina de esti-
reno-divinilbenceno amonio cuaternario/-



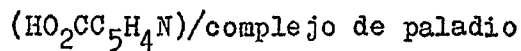
25

A una solución en tolueno de acetato de paladio
(1,0 g, 4,4 mmoles) se añadieron 6 g de material de ácido
isonicotínico/resina preparado como se describe en el
ejemplo 14; la mezcla se agita lateralmente durante la no-
che, se filtró, y la composición resultante se extrajo en
un Soxhlet con tolueno durante 5 horas. El material se se-
30 có entonces en estufa de vacío durante la noche (45°C). El

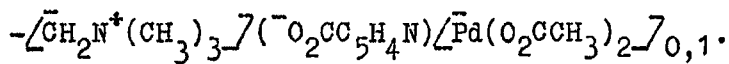
1 análisis mostró que la composición tenía la fórmula aproxima-
mada (estireno-divinilbenceno)-



5 EJEMPLO 55 - Preparación de composición de resina de esti-
reno-divinilbenceno amonio cuaternario/-



Este material se preparó de un modo similar al
del ejemplo 54 excepto que el material de aminofosfina/re-
sina fue el preparado como se ha descrito en el ejemplo
10 15. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula
aproximada (estireno-divinilbenceno)-

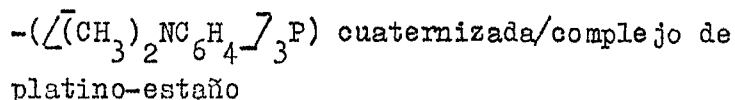


EJEMPLO 56 - Preparación de composición de resina de esti-
reno-divinilbenceno sulfonada/-

15 $\overline{[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{P}}/\text{complejo de platino-estaño}$

A una solución en 90 ml de acetona del complejo
de platino $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{O}_3\text{P})_2$ (1,2 g, 1,2 mmoles) se añadie-
ron 2,0 g del material de aminofosfina/resina preparado co-
mo se ha descrito en el ejemplo 2, se agitó magnéticamente
20 durante 1,5 horas, se filtró, se lavó con acetona la compo-
sición resultante, y se secó en vacío a 45°C. El análisis
mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (es-
tireno-divinilbenceno)- $(\text{SO}_3^-)_{1,5x} \overline{[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{P}}-$
25 $(\text{H}^+)_{1,5} \overline{[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)]_1} \overline{[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{2-x}}_{0,1}$ donde $x = 1$ ó 2 .

EJEMPLO 57 - Preparación de composición de resina de esti-
reno-divinilbenceno sulfonada/metil-



Este material se preparó como en el ejemplo 56

1 - excepto que se usaron 0,17 g (0,18 mmoles) del complejo de
 platino y 1,0 g del material de aminofosfina/resina prepa-
 rado como se ha descrito en el ejemplo 6. El análisis mos-
 5 - tró que la composición tenía la fórmula aproximada (estire-
 no-divinilbenceno)-(SO₃⁻)_x / ((CH₃)₂NC₆H₄-₃P) -
 (CH₃⁺)_x / (PtH(SnCl₃) / P(C₆H₅)₃-_{2-x}) 0,04, donde x = 1 ó 2.

EJEMPLO 58 - Preparación de composición de resina de esti-
 reno-divinilbenceno sulfonada/metil-
 10 - ((CH₃)₂NC₆H₄-₃P) cuaternizada/complejo de
 platino-estaño

Este material se preparó de un modo similar al
 del ejemplo 56 excepto que se usaron el complejo de plati-
 no PtH(CO)(SnCl₃)(Ø₂P)₂ y 200 ml de acetona. El análisis
 mostró que la composición tenía la fórmula aproximada (es-
 15 - tireno-divinilbenceno)-(SO₃⁻)_{1,5x} / ((CH₃)₂NC₆H₄-₃P) -
 (CH₃⁺)_{1,5x} / (PtH(SnCl₃) / P(C₆H₅)₃-_{2-x}) 0,04, donde x = 1 ó 2.

EJEMPLO 59 - Preparación de composición de resina de esti-
 reno-divinilbenceno sulfonada/-
 20 - ((CH₃)₂NC₆H₄-₃P) / complejo de platino-estaño

A una solución en 50 ml de benceno de
 25 - $\overline{\text{PtCl}_2(\text{Bu}_3\text{P})}_2$ (1,2 g, 1,2 mmoles) se añadieron 2,0 g de
 material de aminofosfina/resina preparado como se ha des-
 crito en el ejemplo 2, se agitó la mezcla magnéticamente
 durante 1,5 horas y se filtró. El filtrado resultante se
 hizo pasar a través del material de resina sobre el fil-
 tro, por gravedad, tres veces, se filtró y después de lavó
 con benceno, y se secó en vacío. El material de resina se
 añadió entonces a una solución en 400 ml de acetona de
 30 - SnCl₂·2H₂O (2,5 g), se agitó lateralmente durante 40 minu-

1 - tos, se filtró, se lavó con acetona y se secó en vacío. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula (estireno-divinilbenceno)-(SO₃⁻)_{1,5}[(CH₃)₂NC₆H₄-P]₃-(H⁺)_{1,5}(SnCl₂)_{0,2}(PtCl₂(n-C₄H₁₀)₃P)_{0,2}.

5 EJEMPLO 60 - Preparación de composición de resina de estireno-divinilbenceno sulfonada/metil-
-[(CH₃)₂NC₆H₄-P]cuaternizada/complejo de platino-estaño

Este material se preparó según se ha descrito en el ejemplo 59 excepto que se usó 0,33 g (0,36 mmoles) de PtCl₂(Bu₃P)₂ y el material de aminofosfina/resina fue preparado entonces como se ha descrito en el ejemplo 6. El análisis mostró que la composición tenía la fórmula (estireno-divinilbenceno)-(SO₃⁻)[(CH₃)₂NC₆H₄-P](CH₃⁺)-(SnCl₂)_{0,2}(PtCl₂(n-C₄H₁₀)₃P)_{0,05}.

15 Procedimientos que utilizan composiciones de la invención

EJEMPLO 61 - Procedimiento de hidroformilación

A un autoclave de Magnedrive de acero inoxidable de 300 ml se añadieron 70 ml de benceno, 2,0 ml de n-decano (patrón interno), 20,0 ml (160 mmoles) de 1-hexeno, y 0,5 g del catalizador de resina/ligando/cobalto descrito en el ejemplo 31. La solución se desoxigenó con nitrógeno. Entonces se cargó gas de síntesis (CO/H₂, 1:1, 84 kg/cm² man.) al reactor y el reactor se calentó a 120°C. Después de 20 horas, un análisis por cromatografía de gas reveló los resultados siguientes:

| | |
|--|----|
| Conversión (moles%) | 47 |
| Selectividad a aldehído de C ₇ (moles %) | 99 |
| Selectividad a hexano (moles %) | 1 |

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Linealidad de aldehído de C ₇ | 71 |
| | Velocidad de reacción (mol./mol./h) | 24 |

EJEMPLO 62 - Procedimiento de hidrogenación

5 A un autoclave de Magnedrive de acero inoxidable de 300 ml se añadieron 80 ml de tolueno, 2,0 ml de n-decano (patrón interno), 10,0 ml (80 mmoles) de 1-hexeno, y 1,7 g del catalizador de resina/ligando/rodio descrito en el ejemplo 17. La solución se desoxigenó con nitrógeno, y se cargó al reactor nitrógeno a 35 kg/cm² man. El reactor se calentó después a 100°C. Después de 1 hora un análisis por cromatografía de gas reveló los resultados siguientes:

| | | |
|----|-------------------------------------|-----|
| 10 | Conversión (moles %) | 67 |
| | Selectividad a n-hexano (moles %) | 97 |
| | Velocidad de reacción (mol./mol./h) | 170 |

15 EJEMPLO 63 - Procedimiento de metátesis (desproporción) de olefinas

20 A una mezcla de 4 ml de clorobenceno, 2 ml de 1-hexeno, 1,0 g de la composición de resina/ligando/molibdeno preparada como se ha descrito en el ejemplo 48, se añadieron 200 ml de Al₂(CH₃)₃Cl₃ al 25% en hexano. La mezcla se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. El análisis mostró un rendimiento de 4,7% de decenos después de 2 horas.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición compleja, útil como catalizador heterogéneo, que comprende: (a) una resina de cambio iónico; (b) un metal de transición, y (c) un compuesto orgánico de enlace que tiene por lo menos un resto que está unido iónicamente a dicha resina de cambio iónico y además tiene por lo menos un resto que está unido por coordinación a dicho metal, caracterizado porque se hace reaccionar una resina de cambio iónico con un compuesto orgánico de enlace, y el producto de reacción se hace reaccionar además con un compuesto de metal de transición.

15

20

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la resina de cambio iónico es fuertemente ácida, débilmente ácida o de tipo ácido-base mixto, y el compuesto de enlace contiene de 1 a aproximadamente 100 átomos de carbono, el resto del compuesto de enlace unido iónicamente se selecciona entre el grupo que consta de iones de monohidrocarbilo-amonio, dihidrocarbilo-amonio, trihidrocarbilo-amonio, amonio cuaternario, piridinio, fosfonio, arsonio y sulfonio y el resto unido por coordinación contiene un heteroátomo seleccionado del grupo que

30

07059

MCE

1 consta de nitrógeno trivalente, fósforo trivalente, arsénico trivalente, bismuto trivalente y antimonio trivalente.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el grupo funcional de la resina de cambio iónico se deriva de ácido sulfónico, ácido alcohol sulfúrico fluorado, ácido fosfónico, ácido carboxílico o ácido iminocarboxílico.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la resina de cambio iónico tiene una estructura fundamental de poliestireno, poliestireno reticulado con divinilbenceno, condensado de fenol-formaldehído, condensado de benceno-formaldehído, poli(ácido acrílico), o poli(ácido metacrílico).

15 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la resina de cambio iónico es una resina de tipo básico, el compuesto de enlace contiene de 1 a aproximadamente 100 átomos de carbono, el resto unido iónicamente del compuesto de enlace se deriva del grupo que consta de ácido carboxílico, ácido fosfórico, ácido fosfínico, ácido sulfénico, ácido sulfinico, ácido sulfónico, ácido borónico y ácido boronoso, y el resto unido por coordinación contiene un heteroátomo seleccionado del grupo que consta de nitrógeno trivalente, fósforo trivalente, arsénico trivalente, bismuto trivalente y antimonio trivalente.

20

25

30 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el grupo funcional de la resina de cambio iónico se selecciona del grupo que consta de aminas primarias, secundarias, terciarias, cuaternarias y piridinio.

1

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la resina de cambio iónico tiene una estructura fundamental de poliestireno, poliestireno reticulado con divinilbenceno, condensado de fenol-formaldehído, condensado de benceno-formaldehído, epoxipoliamina y poliamina fenólica.

5

8ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el metal de transición es del Grupo VIB, VIIB, VIII o IB.

10

9ª.- Un procedimiento para preparar una composición compleja, útil como catalizador heterogéneo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15

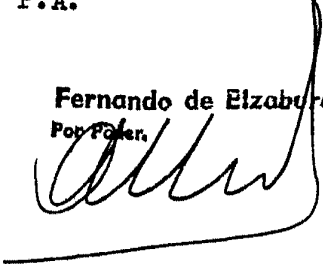
Esta Memoria consta de CUARENTA hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11. MAY 1979

P.A.

20

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



25

30

07059
VAL

