

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 678**

51 Int. Cl.:

C07F 17/02 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

C07F 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2017 PCT/EP2017/058800**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.10.2017 WO17178536**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2017 E 17721532 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3442982**

54 Título: **Catalizador para la hidroformilación de olefinas y su uso**

30 Prioridad:

14.04.2016 DE 102016206303

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

19.04.2021

73 Titular/es:

**TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN (100.0%)
Strasse des 17. Juni 135
10623 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**DRIESS, MATTHIAS;
SCHOMÄCKER, REINHARD;
BLOM, BURGERT y
SCHMIDT, MARCEL**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 819 678 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador para la hidroformilación de olefinas y su uso

La presente invención se refiere a un catalizador para la hidroformilación de al menos una olefina según la reivindicación 1, al uso de dicho catalizador según la reivindicación 12 y a un procedimiento para la hidroformilación de olefinas según la reivindicación 14.

Descripción

La hidroformilación es un procedimiento industrial importante en el que una olefina o alqueno reacciona con monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) para formar un aldehído. El volumen total de aldehídos producidos por hidroformilación actualmente es en promedio de más de 10 millones de toneladas al año.

Para la mayoría de los alquenos, se pueden formar varios productos dependiendo de la regioselectividad de la reacción de adición. El producto lineal y ramificado se obtiene generalmente como una mezcla, en cuyo caso se prefiere el producto lineal para aplicaciones industriales. Los aldehídos primarios formados normalmente se hidrogenan para formar alcoholes que sirven como plastificantes para PVC o como disolventes, o se convierten posteriormente en polímeros.

Actualmente existen dos procedimientos principales para la hidroformilación de alquenos. Un procedimiento implica el uso de un catalizador de cobalto, que generalmente se aplica para la preparación de aldehídos y alcoholes superiores con una longitud de cadena de $C > 5$. Dado que la separación del catalizador homogéneo es difícil en el caso de olefinas de cadena media o larga, en este caso se utilizan catalizadores de cobalto más baratos en comparación con rodio.

Por el contrario, los catalizadores de rodio modificados con ligandos se utilizan para olefinas de cadena corta, ya que aquí el complejo catalizador se puede separar cuantitativamente (por ejemplo, el procedimiento Ruhrchemie/Rhone-Poulenc). Las hidroformilaciones catalizadas por rodio se llevan a cabo en condiciones relativamente suaves y se utilizan generalmente para la hidroformilación de eteno y propeno, pero también para la conversión de 2-propen-1-ol en butanodiol. El documento US 2009/299099 divulga catalizadores para la hidroformilación de olefinas que contienen ligandos de fósforo.

Existe la necesidad de catalizadores más selectivos y más activos para la formación de aldehídos que también sean aplicables a aldehídos superiores. Los ligandos usados en los complejos catalizadores son de particular importancia para aumentar la actividad y la selectividad de la hidroformilación.

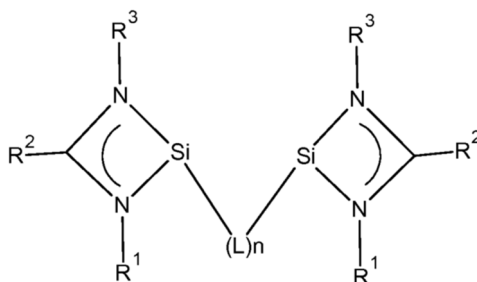
La selección de un ligando adecuado es crucial para la actividad y selectividad de la hidroformilación. En consecuencia, la síntesis y la química de coordinación de nuevos ligandos se encuentran en el foco de la investigación. Es ventajoso que el número de ligandos diferentes a utilizar en la hidroformilación sea casi ilimitado. Hasta ahora, se han utilizado principalmente ligandos de fósforo, nitrógeno o carbeno para la hidroformilación, en particular para la hidroformilación catalizada por rodio. Las fosfinas, con tres grupos alquilo unidos al átomo de fósforo, y los fosfitos, con tres grupos alcoxi unidos al átomo de fósforo, son de gran interés, y los catalizadores modificados con fosfitos a menudo tienen una mayor actividad. Las propiedades estéricas de los ligandos también son un parámetro crítico con respecto a la regioselectividad de la hidroformilación.

Debido a la gran importancia económica de la hidroformilación, todavía existe la necesidad de catalizadores que tengan una actividad mejorada y también una regioselectividad mejorada.

En consecuencia, la presente invención se basa en el objetivo de desarrollar nuevos sistemas catalíticos para la hidroformilación de olefinas.

Este objetivo se logra con un catalizador que tiene las características de la reivindicación 1.

Por consiguiente, se proporciona un catalizador para la hidroformilación de al menos una olefina que comprende un ligando de fórmula general (I),



en la que

- R^1 , R^2 , R^3 se seleccionan del grupo que comprende alquilo sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, alqueno sustituido y no sustituido, alquino sustituido y no sustituido, cicloalquilo sustituido y no sustituido, heterociclos sustituidos y no sustituidos,
- en la que R^1 , R^2 y R^3 pueden ser respectivamente iguales o diferentes entre sí,
- 5 - L se selecciona de un grupo que comprende un complejo sándwich, un grupo de oxígeno, alqueno o heteroalqueno sustituido y no sustituido, arilo o heteroarilo sustituido, donde arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con grupos que contienen al menos dos heteroátomos y están acoplados al Si mediante los al menos dos heteroátomos de los sustituyentes,
- $n = 1-10$, preferiblemente es 1-5, particularmente preferiblemente es 1, 2 o 3; y
- 10 - en cuyo caso el ligando está acoplado a un metal M del grupo VIIIb de la Tabla Periódica de los Elementos a través del grupo de Si.

De esta manera se proporciona un catalizador para la hidroformilación de olefinas que comprende ligandos de silileno N-heterocíclico (NHSi). Los sililenos N-heterocíclicos utilizados como ligandos en el presente caso son análogos más pesados de los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) y tienen un par de electrones libres en el silicio, por lo cual pueden funcionar como ligandos para reacciones catalizadas por metales. La peculiaridad de los sililenos N-heterocíclicos es que actúan como un fuerte donante σ y como un aceptor π , por lo que las propiedades electrónicas en el centro metálico del catalizador pueden modificarse decisivamente.

Los sililenos N-heterocíclicos usados como ligandos son ligandos bidentados. Debido a la naturaleza bidentada, solo un equivalente del ligando se une al centro metálico y, por lo tanto, hay un punto de coordinación libre para la unión del sustrato de olefina al centro catalítico.

En una forma de realización, se utiliza cobalto o rodio como metal M, en cuyo caso el rodio es de particular importancia para la hidroformilación homogénea catalizada.

En una variante del presente catalizador, el conector L está en forma de un complejo de metaloceno; es decir, un complejo de metaloceno de dos aniones de ciclopentadieno respectivamente sustituidos o no sustituidos unidos a un centro metálico. Los metalocenos típicos son ferroceno, dicloruro de titanoceno, dicloruro de vanadoceno; especialmente se prefiere el ferroceno como conector L.

En otra variante del presente catalizador, el conector L está en forma de un anillo de fenilo o piridina, cada uno de los cuales está sustituido con al menos dos grupos que contienen un heteroátomo (para acoplarse al Si). Aquí se prefieren oxígeno y nitrógeno como heteroátomos. Los anillos de fenilo y piridina también pueden tener, además, otros sustituyentes.

En el caso del anillo de fenilo como conector L, este puede tener al menos dos sustituyentes, cada uno de los cuales contiene un átomo de oxígeno. El átomo de oxígeno puede unirse directamente al anillo de fenilo (-O-fenil-O-) o puede incorporarse a un radical alquilo que está unido al anillo de fenilo (por ejemplo, -O-CH₂-fenil-CH₂-O-).

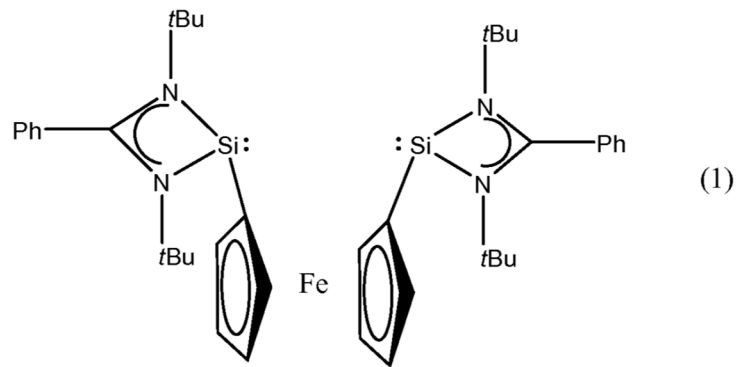
En el caso de un anillo de piridina como conector L, este puede tener al menos dos sustituyentes, cada uno de los cuales contiene un átomo de nitrógeno. El átomo de nitrógeno se puede unir directamente al anillo de piridina (por ejemplo, -NH-piridina-NH-) o puede incorporarse a un radical alquilo que está unido al anillo de piridina (por ejemplo, -NH-CH₂-piridina-CH₂-NH-). En una variante particularmente preferida, como conector L se utiliza un anillo de piridina según -NR_x-piridina-NR_x-, en donde R_x es alquilo de C₁-C₅, preferiblemente metilo, etilo o propilo, en particular etilo.

Los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 del ligando se seleccionan preferiblemente de un grupo que comprende alquilo de C₁-C₁₂ sustituido y no sustituido, fenilo sustituido y no sustituido, heteroarilo sustituido y no sustituido de C₅-C₆, naftilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo de C₃-C₁₀ sustituido y no sustituido, alquilfenilo de C₇-C₁₈ sustituido y no sustituido, cicloalqueno de C₅-C₇ sustituido y no sustituido, heteroalqueno de C₂-C₇ sustituido y no sustituido.

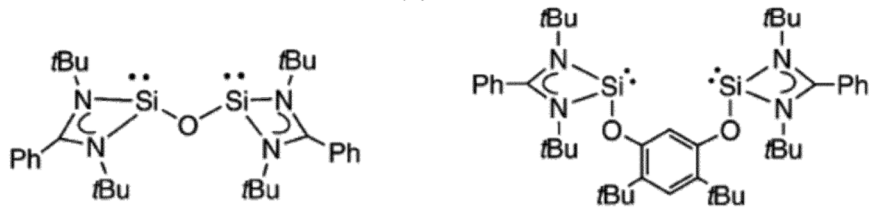
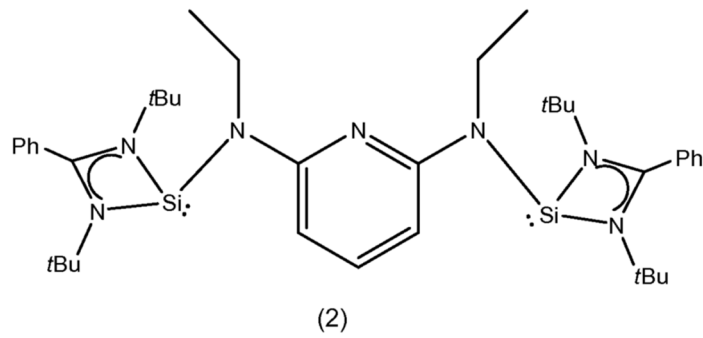
En una variante, los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 del ligando se seleccionan de un grupo que comprende metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, butenilo o fenilo sustituido y no sustituido.

Aquí se prefieren particularmente los radicales t-butilo, adamantano y fenilo sustituido y no sustituido. En el caso de un fenilo sustituido, los sustituyentes se seleccionan preferiblemente de un grupo que comprende propilo o isopropilo.

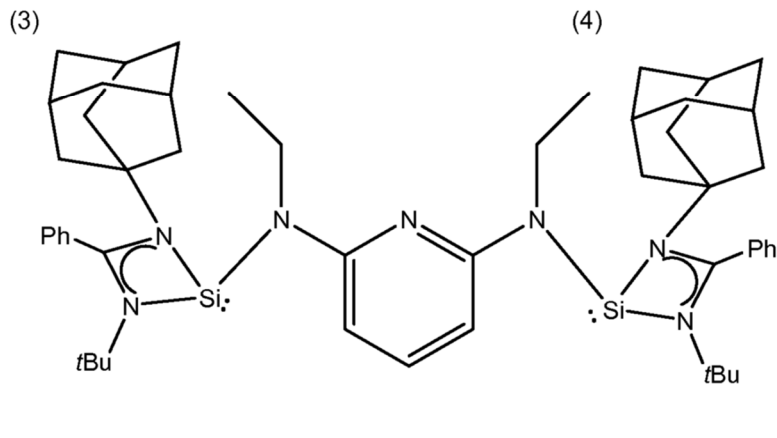
En una variante de realización particularmente preferida, el ligando NHSi del presente catalizador tiene la siguiente estructura:



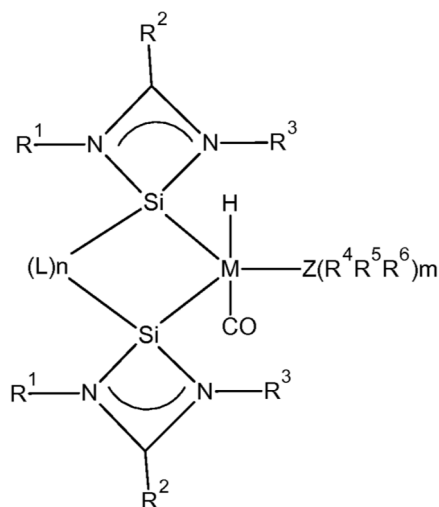
En otra forma de realización preferida, el ligando NHSi del presente catalizador comprende una de las siguientes estructuras:



5



En el presente caso, cuando se mezclan ligando y metal en condiciones de gas de síntesis, se forma preferiblemente un complejo en forma de un hidruro de carbonilo metálico de fórmula general (II)



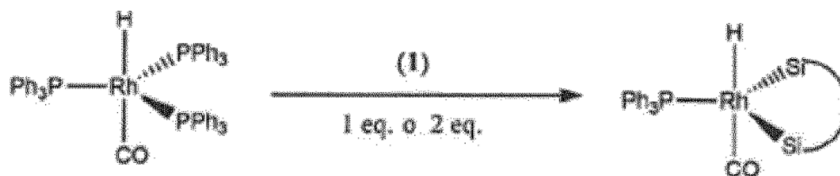
en la cual

- L, R¹, R², R³ y M tienen el significado anterior,
 - Z es un elemento no metálico del grupo Va de la Tabla Periódica de los elementos o un ligando de CO,
 - 5 - R⁴, R⁵, R⁶ se seleccionan del grupo que comprende alquilo sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, alquenilo sustituido y no sustituido, alquinilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo sustituido y no sustituido, heterociclos sustituidos y no sustituidos,
 - donde R⁴, R⁵ y R⁶ pueden ser cada uno idénticos o diferentes entre sí, y
 - m = 0-3, preferiblemente es 3.
- 10 En el caso del complejo de estructura general (II), Z es en particular fósforo o nitrógeno, y particularmente se prefiere fósforo.

Los grupos R⁴, R⁵, R⁶ se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende alquilo de C₁-C₁₂ sustituido y no sustituido, fenilo sustituido y no sustituido, heteroarilo de C₅-C₆ sustituido y no sustituido, naftilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo de C₃-C₇ sustituido y no sustituido, alquilfenilo de C₇-C₁₈ sustituido y no sustituido, cicloalquenilo de C₅-C₇ sustituido y no sustituido, heteroalquilenos de C₂-C₇ sustituido y no sustituido

En una variante particularmente preferida, los grupos R⁴, R⁵, R⁶ se seleccionan del grupo que comprende fenilo sustituido y no sustituido.

En una variante, el presente complejo de hidruro de carbonilo metálico se obtiene haciendo reaccionar HRh(CO)(PPh₃)₃ en analogía con la siguiente ecuación de reacción:



20 Como puede verse en la ecuación de reacción anterior, los ligandos de fosfina están sustituidos por el ligando de silileno bidentado. Los ligandos de silileno como ligandos quelatos tienen una alta constante de formación de complejos y pueden sustituir fácilmente a los ligandos monodentados. En la reacción de formación del complejo anterior, un ligando de fosfina permanece en el centro del metal, por lo cual aumenta la posibilidad de coordinación de la olefina con el complejo de rodio modificado con silileno, ya que el ligando de fosfina puede sustituirse por la olefina.

Como se mencionó anteriormente, los sustituyentes individuales R¹-R⁶ pueden estar sustituidos o no sustituidos.

El término "sustituido" en uso con "alquilo", "alquenilo", "arilo", etc. denota la sustitución de uno o más átomos, normalmente átomos de H, por uno o más de los siguientes sustituyentes, preferiblemente por uno o dos de los siguientes sustituyentes: halógeno, hidroxilo, hidroxilo protegido, oxo, oxo protegido, cicloalquilo de C₃-C₇, alquilo bicíclico, fenilo, naftilo, amino, amino protegido, amino monosustituido, amino monosustituido protegido, amino disustituido, guanidino, guanidino protegido, un anillo heterocíclico, un anillo heterocíclico sustituido, imidazolilo,

indolilo, pirrolidinilo, alcoxi de C₁-C₁₂, acilo de C₁-C₁₂, aciloxi de C₁-C₁₂, acrililoxi, nitro, carboxi, carboxi protegido, carbamoilo, ciano, metilsulfonilamino, tiol, alquiltio de C₁-C₁₀ y alquilsulfonilo de C₁-C₁₀. Los grupos alquilo, grupos arilo, grupos alqueno sustituidos pueden estar sustituidos una o más veces y preferiblemente una o dos veces, con los mismos o diferentes sustituyentes.

- 5 El término "alquilo de C₁-C₁₂" denota residuos tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, amilo, t-amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y similares. Los grupos alquilo de C₁-C₁₂ preferidos son metilo, etilo, isobutilo, s-butilo e isopropilo.

Los ejemplos de los grupos alquilo sustituidos anteriormente incluyen 2-oxo-prop-1-ilo, 3-oxobut-1-ilo, cianometilo, nitrometilo, clorometilo, hidroximetilo, tetrahidropiraniloximetilo, tritiloximetilo, propioniloximetilo, aminometilo, carboximetilo, aliloxicarbonilmetilo, aliloxicarbonilaminometilo, metoximetilo, etoximetilo, tbutoximetilo, acetoximetilo, clorometilo, bromometilo, yodometilo, trifluorometilo, 6-hidroxihexilo, 2,4-dicloro(n-butilo), 2-aminopropilo, 1-cloroetilo, 2-cloroetilo, 1-bromoetilo, 2-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 1-yodoetilo, 2-yodoetilo, 1-cloropropilo, 2-cloropropilo, 3-cloropropilo, 1-bromopropilo, 2-bromopropilo, 3-bromopropilo, 1-fluoropropilo, 2-fluoropropilo, 3-fluoropropilo, 1-yodopropilo, 2-yodopropilo, 3-yodopropilo, 2-aminoetilo, 1-aminoetilo, N-benzoil-2-aminoetilo, N-acetil-2-aminoetilo, N-benzoil-1-aminoetilo, N-acetil-1-aminoetilo y similares.

Ejemplos de los grupos alqueno sustituidos anteriores incluyen estirolo, 3-cloro-propen-1-ilo, 3-cloro-buten-1-ilo, 3-metoxi-propen-2-ilo, 3-fenil-buten-2-ilo, 1-ciano-buten-3-ilo y similares. La estereoisomería no es esencial y todos los estereoisómeros pueden usarse para un alqueno sustituido respectivo.

20 El término "alquinilo", como se usa aquí, denota preferiblemente un residuo de la fórmula R-C=C-, en particular un "alquinilo de C₂-C₆". Ejemplos de alquinos de C₂-C₆ incluyen: etinilo, propinilo, 2-butinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, vinilo y di- y tri-inas de cadenas de alquilo lineales y ramificadas.

El término "arilo", como se usa en este documento, denota preferiblemente hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, fenilo, bencilo, naftilo o antrilo. Los grupos arilo sustituidos son grupos arilo que, como se definieron anteriormente, están sustituidos con uno o más sustituyentes.

25 El término "cicloalquilo" incluye preferiblemente los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y adamantano.

El término "cicloalqueno" incluye preferiblemente grupos cíclicos sustituidos o no sustituidos tales como ciclopentenilo o ciclohexenilo. Además, los grupos cíclicos con dobles enlaces conjugados como, por ejemplo, ciclohexadienos, están cubiertos por el término "cicloalqueno".

30 En el contexto de las presentes solicitudes, el término "alqueno" incluye grupos con uno o más dobles enlaces, en cuyo caso los dobles enlaces también pueden estar presentes en forma conjugada como, por ejemplo, butadienos.

35 El término "heteroarilo" significa un derivado aromático heterocíclico que tiene un sistema de anillo de cinco o seis miembros con 1-4 heteroátomos, tales como oxígeno, azufre y/o nitrógeno, en particular nitrógeno, solo o junto con átomos de azufre u oxígeno en el anillo. Los ejemplos de heteroarilos incluyen piridinilo, pirimidinilo, pirazinilo, piridazinilo, pirrolo, furano, oxazolo, isooxazolo, ftalimido, tioazolo y similares. El término "heteroarilo sustituido" denota el heteroarilo descrito anteriormente que está sustituido, por ejemplo, con uno o más y preferiblemente uno o dos sustituyentes que son como se han descrito anteriormente.

40 El término "alquilfenilo de C₇-C₁₈" denota un grupo alquilo de C₁-C₁₂ que está sustituido en cualquier posición dentro de la cadena de alquilo por un residuo de fenilo. La definición incluye los grupos de fórmula -fenil-alquilo, -alquil-fenilo- y alquil-fenil-alquilo-. Los ejemplos de "alquilfenilo de C₇-C₁₈" incluyen bencilo, 2-feniletilo, 3-fenil (n-propilo), 4-fenilhexilo, 3-fenil(n-amilo), 3-fenilo (s-butilo) y similares. Los grupos alquilfenilo de C₇-C₁₈ preferidos son todos los grupos alquilo preferidos descritos aquí en combinación con un grupo fenilo. El término "alquilfenilo de C₇-C₁₈ sustituido" denota un grupo alquilfenilo de C₇-C₁₈, como se describió anteriormente, en el que el residuo de alquilo y/o el residuo de fenilo está sustituido con uno de los grupos definidos anteriormente como sustituyentes.

45 El término "cicloalquilo de C₃-C₇" incluye los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

50 El término "cicloalqueno de C₅-C₇" denota un anillo de 1, 2 o 3-ciclopentenilo, un anillo de 1, 2, 3 o 4-ciclohexenilo o un anillo de 1, 2, 3, 4 o 5-cicloheptenilo. El término "cicloalqueno de C₅-C₇ sustituido" denota un anillo de cicloalqueno de C₅-C₇, como se describió anteriormente, que está reemplazado por un residuo de alquilo de C₁-C₁₂, halógeno, hidroxilo, hidroxilo protegido, alcoxi de C₁-C₁₂, trifluorometilo, carboxi, carboxi protegido, oxo, oxo protegido, amino monosustituido, amino monosustituido protegido, amino disustituido, fenilo, fenilo sustituido, amino o amino protegido.

El término "alquileo" denota un grupo - (CRaRb)_x-, donde Ra, Rb pueden ser H o uno de los sustituyentes mencionados anteriormente y x ≥ 1; se prefiere x = 1, 2 o 3.

El término "heteroalquileo" denota un grupo alquileo en el que al menos un átomo de carbono ha sido reemplazado por un heteroátomo tal como N u O.

Como ya se mencionó varias veces, el presente catalizador se usa para la hidroformilación de olefinas. Las olefinas usadas en la hidroformilación son, entre otras, estireno u olefinas de C3-C15, preferiblemente olefinas de C7-C12, tales como 1-octeno o 1-dodeceno. Las olefinas funcionalizadas tales como alcoholes alílicos, éteres alquénlicos, ésteres alquénlicos o incluso olefinas conjugadas también son de mayor importancia industrial.

- 5 La hidroformilación de olefinas en presencia del catalizador según la invención (formado *in situ*) se lleva a cabo preferiblemente a una presión entre 10 y 100 bares, preferiblemente entre 20 y 70 bares, particularmente preferiblemente entre 30 y 50 bares, y una temperatura entre 50 y 150°C, preferiblemente entre 50 y 100°C.

En una forma de realización, la reacción de hidroformilación comprende las siguientes etapas:

- 10 - proporcionar una mezcla de reacción de al menos un ligando NHSi y al menos un precursor de metal en un disolvente adecuado y añadir al menos un sustrato para hidroformilación en un reactor de reacción adecuado, preferiblemente en una atmósfera de gas inerte;
- adicionar gas de síntesis (compuesto de monóxido de carbono e hidrógeno) a la mezcla de reacción en el reactor de reacción;
- 15 - y realizar la reacción de hidroformilación a una temperatura entre 50 y 100°C y una presión entre 10 y 50 bares, preferiblemente 30 y 50 bares.

Como disolventes se utilizan preferentemente disolventes aromáticos como tolueno, benceno u o, m, p-xileno.

En una variante aún más extensa, la reacción de hidroformilación comprende las etapas de:

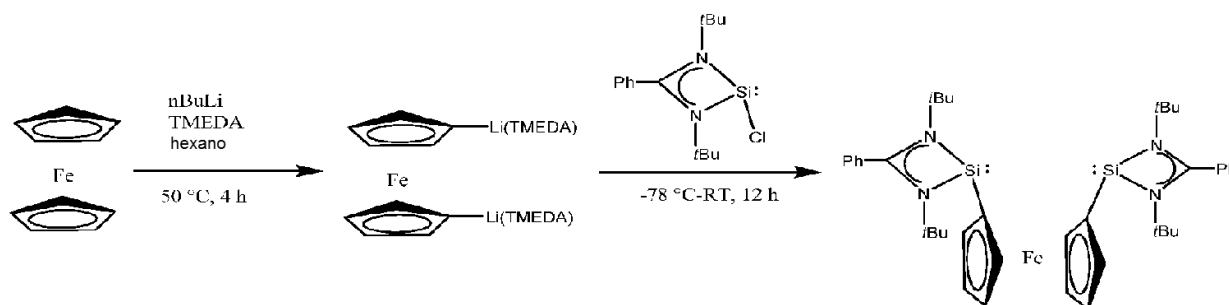
- 20 - Preparación de la mezcla de reacción: la mezcla de reacción se preparó utilizando técnicas estándar de Schlenk. El precursor del metal y el correspondiente ligando se pesaron. A esto se le añadieron sustrato recién destilado y disolvente. En una variante, se utilizó tolueno como disolvente y estireno como sustrato.
- Inertización del reactor: las hidroformilaciones se realizaron en una autoclave de acero inoxidable de 100 mL. El reactor se calentó a 110 °C durante una hora y luego se evacuó 3 veces y se lavó abundantemente con nitrógeno.
- Llenado del reactor con la mezcla de reacción: la mezcla de reacción se inyectó usando una jeringa en contracorriente de nitrógeno a la temperatura de reacción.
- 25 - Ajuste de las condiciones del procedimiento: después de llenar el reactor, se cerró el reactor. El reactor se llenó con gas de síntesis a una presión de 30 bar. El consumo de gas de síntesis se controla mediante un controlador de flujo másico para que existan condiciones isobáricas durante el tiempo de reacción. La temperatura de reacción está entre 50 °C y 100 °C para todas las reacciones.
- 30 - Muestreo y análisis: Se tomaron muestras para determinar la conversión y la actividad del catalizador a intervalos regulares, se diluyeron con acetona y se analizaron por cromatografía de gases.

En una variante del presente procedimiento de hidroformilación, el catalizador se forma a partir del ligando y un complejo precursor que contiene el metal *in situ* en la mezcla de reacción, en cuyo caso se usan preferiblemente 3 eq. de ligando y 0,01 mmoles de metal.

La invención se explica a continuación utilizando varios ejemplos de realización con referencia a las figuras.

- 35 La figura 1 muestra una representación esquemática del ciclo catalítico de una hidroformilación catalizada por rodio.

Ejemplo de realización 1: Preparación de un primer ligando NHSi (1)

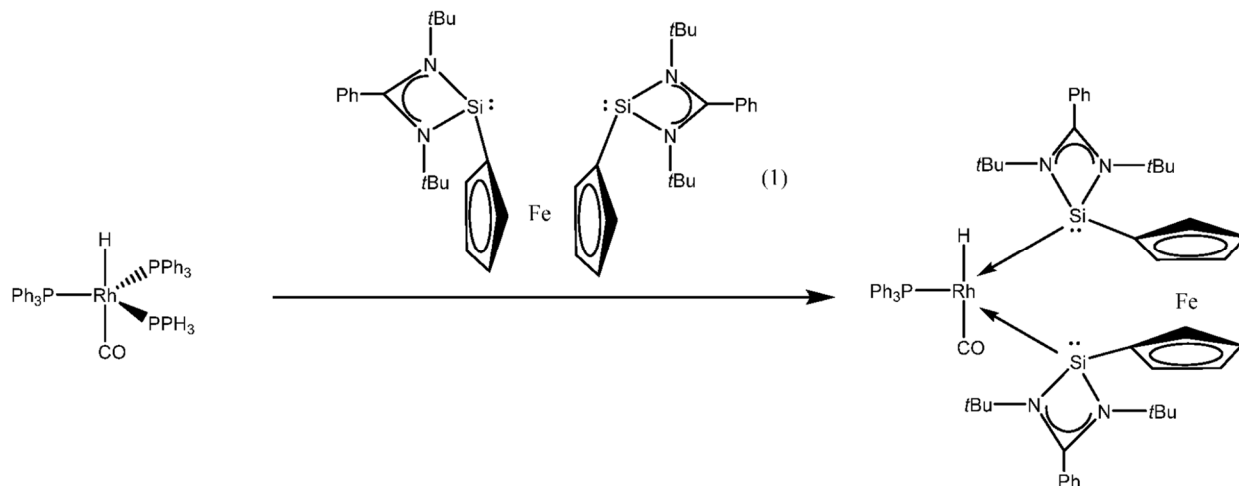


- 40 Todos los experimentos se llevaron a cabo usando técnicas estándar de Schlenk con nitrógeno seco como gas inerte. Se añadió n-butililitio de 1,6 M (4,23 ml, 6,77mmol) a una solución de hexano (10 ml) con ferroceno (600 mg, 3,23 mmol) y TMEDA (937 mg, 8,06 mmol) a 0 °C. La solución de reacción se agitó a 50 °C durante 4 horas. Luego, la

solución de reacción se enfrió a -78 °C. A esta se añadió gota a gota una solución de clorosileno (1,9 g, 6,45 mmol) en tolueno (30 ml) durante 5 minutos. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche, luego todos los constituyentes volátiles se eliminaron al vacío y el resto se extrajo con pentano. Los cristales de color rojo oscuro de (1) se almacenaron en pentano a 0 °C.

- 5 ^1H -RMN (400,13 MHz, C_6D_6 , 298K, ppm): δ = 1,16 (s, 36 H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 4,51 (t, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 1,5$ Hz, 4 H, FeCH), 4,72 (t, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 1,5$ Hz, 4 H, FeCH), 6,92- 7,07 (m, 10 H, H arom.); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100,61 MHz, C_6D_6 , 298K, ppm) δ = 31,8 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 53,0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 70,9 (FeCH), 72,7 (FeCH), 84,6 (SiC), 128,9, 129,4, 130,5, 134,9 (C arom.), 160,4 (NCN); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN (79,49 MHz, C_6D_6 , 298K, ppm) δ = 43,3;

Caracterización del correspondiente complejo de rodio $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$:

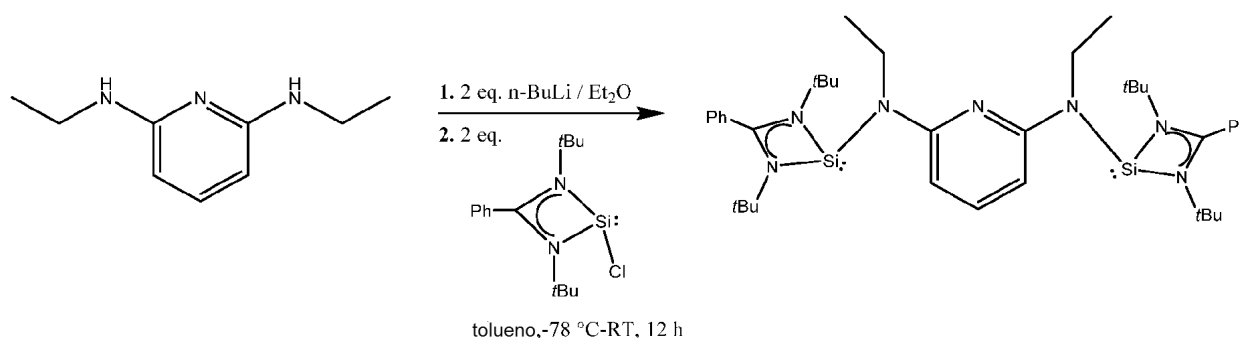


- 10 El precursor de rodio tris(trifenilfosfina) hidrurocarbonil-rodio (I) $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ y el ligando NHSi (1) se disolvieron en proporciones equimolares en 0,5 ml de C_6D_6 . De inmediato se manifestó un color naranja. Los resultados de RMN comprobaron la formación del complejo de rodio $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(1)$.

- 15 ^1H -RMN (200 MHz, THF-d_8 , 298 K, ppm): δ = -9,43 (ps t: 1H, $^1\text{J}(\text{H,Rh})$ y $^2\text{J}(\text{H,P}) = 11,4$ Hz) (P acoplamiento visible), 0,87 (s, 18 H, 2 x $\text{H}^t\text{Bu-N}$), 1,29 (s, 18 H, 2 x $\text{H}^t\text{Bu-N}$), 4,15 (m, 8 H, 4 x H-ferroceno), 7,03-7,70 (m, 55 H, H- PPh_3 + m, 10 H, H-Ph). ^{31}P -RMN (81 MHz, THF, 298 K, ppm): δ = -5,4 (s, P- PPh_3) (ligando libre), 44,7 (d, $^1\text{J}(\text{P,Rh}) = 98,7$ Hz).

Cuando se añadió un exceso del ligando NHSi , también se formó el complejo de rodio $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$, en cuyo caso no reaccionó el exceso de ligando.

- 20 **Ejemplo de realización 2:** Preparación de un segundo ligando NHSi (2)



- 25 ^1H -RMN (400,13 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): conformador simétrico: δ = 1,16 (s, 36H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1,63 (t, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6,9$ Hz, 6 H, $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$), 3,77 (q, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6,9$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$), 6,87-7,09 (m, 10 H, C-H arom.), 7,34-7,50 (m, 3H, C-H pi. arom.), conformador asimétrico: δ = 1,14 (s, 36H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1,55 y 1,68 (t, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6,9$ Hz, 6 H, $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$), 3,71 y 4,62 (q, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6,9$ Hz, 4 H, $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100,61 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): conformador simétrico: δ = 16,9 ($\text{NCH}_2\text{-CH}_3$), 31,6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 31,9 ($\text{NCH}_2\text{-CH}_3$), 52,9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 101,8 (3,5- C_{arom} -pi), 127,6 (C_{arom}), 128,5 (C_{arom}), 129,3 (C_{arom}), 129,3 (C_{arom}), 129,4 (C_{arom}), 130,0 (C_{arom}), 130,5 (C_{arom}), 130,5 (C_{arom}), 134,7 (C_{arom} Ph cuaternario), 136,9 (4- C_{arom} pi), 161,2 (2,6- C_{arom} pi), 161,4 (NCN). conformador asimétrico: δ = 18,0 y 16,0 ($\text{NCH}_2\text{-CH}_3$), 31,4 und 31,5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 36,8 y 43,9 ($\text{NCH}_2\text{-CH}_3$), 53,3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 103,0 y 103,9 (3,5- C_{arom} -pi), 134,0 y 134,5

(C_{arom} cuaternario Ph), 136,4 (4- C_{arom} pi). ²⁹Si{¹H}-RMN (79,49 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): conformador simétrico: δ = -14,9, conformador asimétrico: δ = -13,8 y -17,1,

Ejemplo de realización 3: hidroformilación

Preparación de la mezcla de reacción:

- 5 El precursor de rodio HRh(CO)(PPh₃)₃ (0,01 mmol, 9,188 mg, 1 eq.) y el ligando NHSi (1) (3 eq.) se colocaron en un matraz Schlenk de 100 ml y se disolvieron en tolueno destilado (0,434 mol, 40,0 g). A continuación, se añadió estireno recién destilado (0,038 mol, 4,0 g, 3800 eq.).

Ejecución experimental para la hidroformilación de estireno:

- 10 La hidroformilación se llevó a cabo en una autoclave de acero inoxidable de 100 ml. Antes de añadir la mezcla de reacción, el reactor se calentó a 110 °C durante una hora y luego se evacuó 3 veces cada vez y se lavó con nitrógeno. Después de enfriar a la temperatura de reacción, la mezcla de reacción se inyectó en el reactor por medio de una jeringa en nitrógeno a contracorriente. A continuación, se aplicó al reactor una presión de reacción de 30 bares de gas de síntesis (hidrógeno y monóxido de carbono 1:1) a una velocidad de agitación de 200 rpm y, una vez alcanzada la presión de reacción, se aumentó la velocidad de agitación a 1200 rpm. Para alcanzar las condiciones de reacción isobárica, se dosificó el gas de síntesis convertido mediante un regulador de flujo másico. Las muestras se diluyeron con acetona y se analizaron mediante cromatografía de gases.

- 15 La Figura 1 ilustra un ciclo catalítico de un catalizador de rodio con un ligando bidentado. Comienza con la especie de hidruro trigonal-bipiramidal 6, que se genera *in situ* según la ecuación de reacción anterior. La formación del complejo activo 7 se inicia por la salida de un ligando de trifenilfosfina. La coordinación π del alqueno al complejo 7 de rodio insaturado conduce a la formación del complejo 8, que por migración del hidruro al correspondiente complejo 9 de rodio-alquilo, después de que se ha coordinado una molécula de CO adicional para formar el complejo 10, se introduce CO en el enlace rodio-alquilo para formar el complejo rodio-acilo 11. Mediante la adición de hidrógeno, que conduce a la formación del complejo 12, se separa el aldehído 12 y se regenera el complejo 7 de hidruro de rodio activo.

- 20 Para evaluar la actividad del catalizador con el ligando bidentado de acuerdo con la invención (designado por (1) en la tabla), se examinó la hidroformilación del estireno en comparación con un ligando de fosfina bidentado XantPhos de uso frecuente. La "frecuencia de rotación" (TOF por turn over frequency), que describe el número de ciclos catalíticos del catalizador por unidad de tiempo, se utilizó como indicador. Los resultados se muestran en la Tabla 1 para diversas temperaturas.

- 25 Tabla 1: Valores de TOF para la hidroformilación de estireno con ligandos bidentados a diversas temperaturas. Condiciones de reacción: 40 g de tolueno, 4 g de estireno, n_{Rh} 0,01 mmol, n_{ligando} = 3 eq, p = 30 bares, rpm = 1200. El TOF se determinó después de 60 min a 50 °C, después de 30 min a 80 °C y a 100 °C después de 10 min.

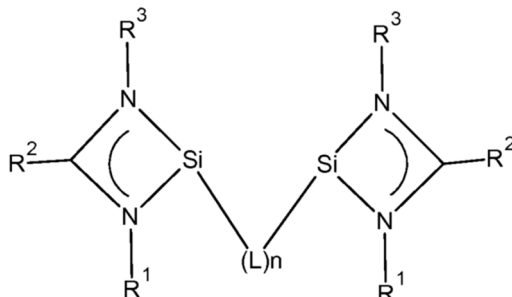
Ligando	Temperatura T[°C]	TOF ³ [1/h]
(1)	50	83
XantPhos	50	32
(1)	80	2621
XantPhos	80	646
(1)	100	9075
XantPhos	100	3007

- 30 Como puede verse en la Tabla 1, el TOF se triplicó a todas las temperaturas cuando se utilizó el ligando NHSi bidentado (1) de acuerdo con la invención en comparación con XantPhos, lo que indica un aumento significativo en la actividad. El catalizador también permanece estable a altas temperaturas.

35

REIVINDICACIONES

1. Catalizador para la hidroformilación de al menos una olefina que comprende un ligando de fórmula general (I)



5 en la cual

- R^1 , R^2 , R^3 se seleccionan del grupo que comprende alquilo sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, alqueniilo sustituido y no sustituido, alquinilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo sustituido y no sustituido, heterociclos sustituidos y no sustituidos,
- donde R^1 , R^2 y R^3 pueden ser cada uno de ellos iguales o diferentes entre sí,
- L se selecciona de un grupo que comprende un complejo sándwich, un grupo de oxígeno, alquileo o heteroalquileo sustituidos y no sustituidos, arilo o heteroarilo sustituidos, en donde arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con grupos que contienen al menos dos heteroátomos y están acoplados con el Si mediante los al menos dos heteroátomos de los sustituyentes,
- $n = 1-10$, preferiblemente es 1-5, particularmente preferiblemente es 1, 2 o 3; y
- en donde el ligando está acoplado con el metal M del grupo VIIIb de la Tabla Periódica de los Elementos mediante el grupo de Si.

2. Catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado porque** M es Co o Rh.

3. Catalizador según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** L está presente como complejo sándwich en forma de un complejo de metaloceno, en particular ferroceno.

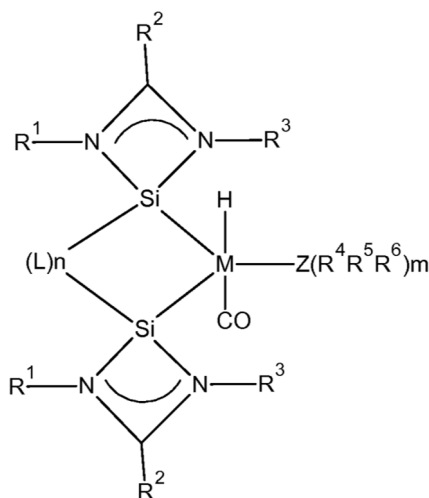
4. Catalizador según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** L está en forma de un anillo de fenilo o de piridina, en cuyo caso cada anillo de fenilo o de piridina está sustituido con grupos que contienen al menos dos heteroátomos, preferiblemente oxígeno o nitrógeno.

5. Catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** R^1 , R^2 , R^3 se seleccionan de un grupo que comprende alquilo de C_1-C_{12} sustituido y no sustituido, fenilo sustituido y no sustituido, heteroarilo de C_5-C_6 sustituido y no sustituido, naftilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo de C_3-C_{10} sustituido y no sustituido, alquilfenilo de C_7-C_{18} sustituido y no sustituido, cicloalqueniilo de C_5-C_7 sustituido y no sustituido, heteroalquileo de C_2-C_7 sustituido y no sustituido.

6. Catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** R^1 , R^2 , R^3 se seleccionan de un grupo que comprende metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, butenilo, adamantano o fenilo.

7. Catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** R^1 , R^2 , R^3 se seleccionan de un grupo que comprende t-butilo, adamantano y fenilo sustituido y no sustituido

8. Catalizador según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ligando y el metal forman un complejo de fórmula general (II)



en la cual

- 5
- L, R¹, R², R³ y M tienen el significado anterior,
 - Z es un elemento no metálico del grupo Va de la Tabla Periódica de los Elementos o un ligando CO,
 - R⁴, R⁵, R⁶ se seleccionan del grupo que comprende alquilo sustituido y no sustituido, arilo sustituido y no sustituido, alquenilo sustituido y no sustituido, alquinilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo sustituido y no sustituido, heterociclos sustituidos y no sustituidos,
 - en donde R⁴, R⁵ y R⁶ pueden ser cada uno idénticos o diferentes entre sí, y
 - m = 0-3, preferiblemente es 3.
- 10

9. Catalizador según la reivindicación 8, **caracterizado porque** Z es fósforo o nitrógeno.

10. Catalizador según una de las reivindicaciones 8 y 9, **caracterizado porque** R⁴, R⁵, R⁶ se seleccionan del grupo que comprende alquilo de C₁-C₁₂ sustituido y no sustituido, fenilo sustituido y no sustituido, heteroarilo de C₅-C₆ sustituido y no sustituido, naftilo sustituido y no sustituido, cicloalquilo de C₃-C₇ sustituido y no sustituido, alquilfenilo de C₇-C₁₈ sustituido y no sustituido, cicloalqueno de C₅-C₇ sustituido y no sustituido, heteroalqueno de C₂-C₇ sustituido y no sustituido.
- 15

11. Catalizador según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** R⁴, R⁵, R⁶ se seleccionan del grupo que comprende fenilo sustituido y no sustituido.

12. Uso de un catalizador según una de las reivindicaciones anteriores para la hidroformilación de olefinas.

- 20
13. Uso según la reivindicación 12 para la hidroformilación de estireno y olefinas de C₃-C₁₅, preferiblemente olefinas de C₇-C₁₂ tales como 1-octeno o 1-dodeceno.

14. Procedimiento para la hidroformilación de olefinas en presencia de un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 11 que comprende las etapas:

- 25
- Suministro de una mezcla de reacción de al menos un ligando de NiHs según una de las reivindicaciones 1-6 y al menos un precursor de metal en un disolvente adecuado y adición de al menos un sustrato para hidroformilación en un reactor de reacción adecuado, preferiblemente en una atmósfera de gas inerte;
 - Adición de gas de síntesis compuesto de monóxido de carbono e hidrógeno a la mezcla de reacción en el reactor de reacción; y
 - Realización de la reacción de hidroformilación a una temperatura de entre 50 y 100 °C y una presión de entre 30 y 50 bares.
- 30

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** el catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 11 del ligando y un complejo precursor que contiene el metal se forma *in situ* en la mezcla de reacción.

