



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0914105-7

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0914105-7

(22) Data do Depósito: 02/07/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 07/01/2010

(51) Classificação Internacional: C07F 9/50; C07F 15/00; C07F 17/02.

(30) Prioridade Unionista: GB 0812297.0 de 04/07/2008.

(54) Título: NOVO LIGANTE BIDENTADO, PROCESSO PARA A CARBONILAÇÃO DE COMPOSTOS ETILENICAMENTE INSATURADOS, NOVO COMPLEXO, E, SISTEMA DE CATALISADOR

(73) Titular: LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED, Companhia Britânica. Endereço: Queens Gate, 15-17 Queens Terrace, Southampton, Hampshire SO14 3BP, REINO UNIDO(GB)

(72) Inventor: GRAHAM RONALD EASTHAM; MARK WAUGH; PAUL PRINGLE; TAMARA FANJUL SOLARES.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 02/07/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 05/02/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“LIGANTE BIDENTADO, PROCESSO PARA A CARBONILAÇÃO DE COMPOSTOS ETILENICAMENTE INSATURADOS, COMPLEXO, E, SISTEMA DE CATALISADOR”

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados selecionados, particularmente alcóxi e hidróxi-carbonilação destes, novos ligantes bidentados e novos sistemas de catalisador que incorporam tais ligantes. A carbonilação de compostos etilenicamente insaturados usando monóxido de carbono na presença de um álcool ou água e um sistema de catalisador que compreende um metal do grupo 6, 8, 9 ou 10, por exemplo, paládio, e um ligante de fosfino, por exemplo um alquil fosfino, cicloalquil fosfino, aril fosfino, piridil fosfino ou fosfino bidentado, foi descrita em numerosas patentes e pedidos de patente europeus, por exemplo EP A 0055875, EP A 04489472, EP A 0106379, EP A 0235864, EP A 0274795, EP A 0499329, EP A 0386833, EP A 0441447, EP A 0489472, EP A 0282142, EP A 0227160, EP A 0495547 e EP A 0495548. Em particular, EP A 0227160, EP A 0495547 e EP A 0495548 divulgam que ligantes de fosfino bidentados fornecem sistemas de catalisador que permitem que altas taxas de reação sejam obtidas. Pontes de alquila C3 entre os átomos de fósforo são exemplificadas em EP 0495548 junto com substituintes de butila terciário no fósforo.

[0002] A WO 96/19434 subsequentemente divulgou que um grupo particular de compostos de fosfino bidentado com grupos carbono terciário mas que tem uma ponte de arila pode fornecer catalisadores notavelmente estáveis que requerem pouca ou nenhuma reposição; que o uso de tais catalisadores bidentados leva a taxas de reação que são significativamente mais altas do que aquelas previamente divulgadas em EP 0495548; que pouca ou nenhuma impureza é produzida em conversões altas; e que o produto tem uma alta seletividade para o produto de ácido ou éster e não fornece nenhum polímero.

[0003] A WO 01/68583 divulga taxas para o mesmo processo e ligantes substituídos com carbono terciário como a WO 96/19434 quando usadas para alcenos superiores e quando na presença de um solvente aprótico externamente adicionado.

[0004] A WO 98/42717 divulga uma modificação aos fosfinos bidentados usados em EP 0495548 em que os grupos carbono terciário são utilizados por um ou ambos os átomos de fósforo sendo incorporados em um grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decila opcionalmente substituído ou um derivado deste em que um ou mais dos átomos de carbono são substituídos por heteroátomos (grupo "2-PA"). Ligantes assimétricos são considerados mas não exemplificados. Os exemplos incluem várias alcoxicarbonilações de eteno, propeno e algumas olefinas terminais e internas superiores usando grupos PA simétricos incorporando cada fósforo e substituindo cada carbono adjacente nos grupos PA de modo que os carbonos unidos ao fósforo são terciários. Não existe nenhum exemplo do uso de carbonos secundários ou primários unidos ao fósforo. Taxas melhoradas e rendimentos melhorados para a carbonilação de olefinas internamente insaturadas são encontrados quando comparado a 1,3-bis(di-t-butilfosfino)propano.

[0005] A WO 03/070370 estende os ligantes substituintes de fósforo de carbono terciário particulares mostrados em WO 98/42717 aos fosfinos bidentados que têm 1, 2 pontes de arila substituído do tipo divulgado em WO 96/19434.

[0006] A WO 04/103948 descreve ambos os tipos acima de pontes de ligante como úteis para a carbonilação de butadieno e a WO 05/082830 descreve uma seleção da WO 04/103948 onde os substituintes do carbono terciário são diferentes dos átomos de fósforo respectivos levando à taxa de reação melhorada.

[0007] É conhecido que o uso de substituintes de carbono primário, secundário e aromático nos ligantes de fósforo bidentados não leva a nenhum

produto ou produtos poliméricos na carbonilação de certos compostos etilenicamente insaturados. O processo geral para a produção de polímeros de policetona foi conhecido durante muitos anos. EP 121.965, EP 181.014 e EP 213.671 descrevem processos que envolvem o uso de um ligante de fosfino bidentado com um metal do grupo VIII tal como paládio e um ácido que tem um pKa de menos do que 6. US 4.950.703 mostra que uma composição de catalisador preferida para produzir polímero de policetona usa paládio, um ácido adequado e 1,3-bis(difenilfosfino)propano ou 1,3-bis[di(2-metioxilfenil)fosfino]propano.

[0008] Por exemplo a US 5369074 mostra que tais ligantes substituídos por grupo aromático como ligantes bidentados substituídos por 1,2-bis(difenilfosfino)propano e alquila unidos ao fósforo por intermédio de um grupo $-CH_2$ fornecem uma faixa de produtos poliméricos de policetona peso molecular em bom rendimento na carbonilação de etileno usando monóxido de carbono.

[0009] É conhecido da WO 01/87899 que ligantes com os grupos cíclicos conhecidos como fobanos, por exemplo, 9-fosfabiclononano, unido ao fósforo por intermédio de um carbono secundário e com uma ponte de alquilenos podem fornecer boa seletividade e produto não polimérico em tais reações de carbonilação. Na WO 05/082830 um ligante de fosfino bidentado assimétrico é divulgado que tem carbonos terciários em um fósforo e os carbonos secundários do fobano no outro fósforo. Previsivelmente, a reação fornece ainda uma boa seletividade ao produto de éster.

[00010] Na produção de produtos de ácido ou éster ou outros produtos com outros co-reagentes, não é desejável ter produtos poliméricos ou oligoméricos visto que estes reduzem o rendimento e interferirão com o processo de reação. Conseqüentemente, é importante selecionar ligantes que são conhecidos favorecer produtos não poliméricos/oligoméricos em tais reações, particularmente quando da carbonilação de compostos etilenicamente

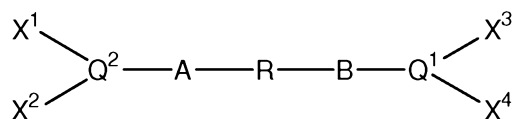
insaturados com uma tendência a polimerizar a policetonas na presença de monóxido de carbono. Surpreendentemente, foi descoberto agora que um certo grupo de ligantes bidentados assimétricos aromáticos ligados em ponte não fornecem produto polimérico usando os tipos acima de ligantes bidentados substituídos por grupo alquila e aromático quando em combinação com substituintes do carbono terciário e que estes ligantes também exibem estabilidade melhorada em tais reações.

[00011] De acordo com o primeiro aspecto da presente invenção é fornecido um novo ligante bidentado de acordo com a reivindicação 1.

[00012] De acordo com um outro aspecto da presente invenção é fornecido um sistema de catalisador capaz de catalisar a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, sistema este que é obtível combinando-se:

- a) um metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou um composto deste,
- b) um ligante bidentado da fórmula I, e
- c) um ácido,

em que o dito ligante está presente em pelo menos um excesso molar de 2 : 1 comparado ao dito metal ou o dito metal no dito composto metálico, e que o dito ácido está presente em pelo menos um excesso molar de 2 : 1 comparado ao dito ligante;



em que:

A e B todos independentemente representam um grupo de ligação de alquilenos inferior opcional;

R representa uma estrutura aromática de hidrocarbila que tem pelo menos um anel aromático ao qual Q^1 e Q^2 são todos ligados, por intermédio do grupo de ligação respectivo, se presente, em átomos adjacentes disponíveis de o pelo menos um anel aromático;

os grupos X^3 e X^4 independentemente representam radicais univalentes de até 30 átomos que têm pelo menos um átomo de carbono terciário ou X^3 e X^4 juntos formam um radical bivalente de até 40 átomos que têm pelo menos dois átomos de carbono terciário em que cada um do dito radical univalente ou bivalente é unido por intermédio de o dito pelo menos um ou dois átomos de carbono terciário respectivamente ao respectivo átomo de Q^1 ;

os grupos X^1 e X^2 independentemente representam radicais univalentes de até 30 átomos que têm pelo menos um átomo de carbono primário, secundário ou de anel aromático ou X^1 e X^2 juntos formam um radical bivalente de até 40 átomos que têm pelo menos dois átomos de carbono primário, secundário ou de anel aromático em que cada um do dito radical univalente ou bivalente é unido por intermédio de o dito pelo menos um ou dois átomos de carbono primário, secundário ou de anel aromático respectivamente ao respectivo átomo de Q^2 ; e

Q^1 e Q^2 todos independentemente representam fósforo, arsênico ou antimônio.

[00013] Vantajosamente, unindo-se os grupos X^1 e X^2 ao átomo de Q^2 por intermédio de átomos de carbono não terciário foi descoberto que um sistema de catalisador utilizando tais ligantes em reações de carbonilação tem estabilidade surpreendentemente melhorada sobre um sistema equivalente usando átomos de carbono terciário unidos tanto a Q^1 quanto a Q^2 . Tipicamente, o número de rotatividade (TON) (moles de metal/moles de produto) para a reação de carbonilação, especialmente, hidróxi - ou alcóxi-carbonilação é melhorada. Em particular, o TON é melhorado em uma reação usando um ligante reciclado comparado com ligantes onde X^1 e X^2 são unidos ao átomo de Q^2 por intermédio de átomos de carbono terciário. De modo preferível, os ligantes da invenção são utilizados em reações de carbonilação contínuas mas reações em lotes, particularmente reações em lotes de repetição

também se beneficiarão.

[00014] Portanto, de acordo com um segundo aspecto da presente invenção é fornecido um processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados de acordo com a reivindicação 2.

[00015] De modo preferível, os grupos X^1 e X^2 são selecionados de grupos alquila C1-C20, alquenila C1-C20, alquinila C1-C20 ou arila C1-C20.

[00016] É particularmente preferido que pelo menos um dos grupos X^1 ou X^2 inclua um substituinte. De modo preferível, o substituinte está no carbono diretamente unido ao átomo de Q^2 ou no carbono adjacente a este. Entretanto, o substituinte pode estar mais remoto do átomo de Q^2 . Por exemplo, ele pode ser até 5 carbonos removidos do átomo de Q^2 . Conseqüentemente, é preferido que o carbono unido ao átomo de Q^2 seja um átomo de carbono secundário alifático ou o carbono alfa a este é um átomo de carbono secundário ou terciário alifático ou o carbono unido ao átomo de Q^2 é um carbono aromático que forma parte de um anel aromático substituído em uma posição adequada no anel. De modo preferível, neste caso, o substituinte está no átomo adjacente ao átomo no anel unido ao átomo de Q^2 .

[00017] De modo preferível, o outro substituinte é um grupo alquila C1-C7 ou grupo O-alquila C1-C7, tal como um grupo metila, etila, n-propila, isobutila t-butila, metóxi ou etóxi ou um grupo relativamente inerte tal como -CN, -F, -Si(alquil)₃, -COOR⁶³, -C(O)-, ou -CF₃ em que R⁶³ é alquila, arila ou Het. Substituintes particularmente preferidos são grupos metila, etila e propila, especialmente metila, metóxi ou etila, mais especialmente, metila. Uma faixa preferida de grupos são os grupos fenila substituídos por alquila C1-C7 O-alquila C1-C7, especialmente, grupos metila, metóxi ou etila fenila. Em tais formas de realização de fenila, a substituição pode estar na posição orto, meta ou para, de modo preferível, na posição orto ou meta, o mais de modo preferível, na posição orto do anel.

[00018] Grupos X^1 ou X^2 adequados são prop-2-ila, fen-1-ila, 2-metil-fen-

1-ila, 2-metóxi-fen-1-ila, 2-fluoro-fen-1-ila, 2-trifluorometil-fen-1-ila, 2-trimetilsilil-fen-1-ila, 4-metil-fen-1-ila, 3-metil-fen-1-ila, but-2-ila, pent-2-ila, pent-3-ila, 2-etil-fen-1-ila, 2-propil-fen-1-ila e 2-prop-2'-il-fen-1-ila.

[00019] De modo preferível, no processo da invenção o sistema de catalisador também inclui um ácido e o dito ligante está presente em pelo menos um excesso molar de 2 : 1 comparado ao dito metal ou o dito metal no dito composto metálico, e que o dito ácido está presente em um excesso molar maior do que 2 : 1 comparado ao dito ligante.

[00020] Conseqüentemente, de acordo com um terceiro aspecto da presente invenção é fornecido um sistema de catalisador capaz de catalisar a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, sistema este que é obtenível combinando-se:

- a) um metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou um composto deste,
- b) um ligante de fosfino bidentado, arsina, ou estibina da fórmula I como reivindicado aqui, e
- c) opcionalmente, um ácido.

[00021] De modo preferível, no terceiro aspecto, o dito ligante está presente em pelo menos um excesso molar de 2 : 1 comparado ao dito metal ou o dito metal no dito composto metálico, e que o dito ácido está presente em pelo menos um excesso molar de 2 : 1 comparado ao dito ligante.

[00022] Adequadamente, todos os componentes a) a c) do sistema de catalisador da presente invenção podem ser adicionados *in situ* ao vaso de reação em que a carbonilação deve ocorrer. Alternativamente, os componentes a) a c) podem ser adicionados sequencialmente em qualquer ordem para formar o sistema de catalisador, ou em alguma ordem específica, diretamente no vaso ou fora do vaso e depois adicionado ao vaso. Por exemplo, o componente de ácido c) pode ser primeiro adicionado ao componente de ligante bidentado b), para formar um ligante protonado, e depois o ligante protonado pode ser adicionado ao metal ou composto deste

(componente a)) para formar o sistema de catalisador. Alternativamente, o componente de ligante b) e metal ou composto deste (componente a)) podem ser misturado para formar um composto metálico quelado, e o ácido (componente c)) depois é adicionado. Alternativamente, quaisquer dois componentes podem ser reagidos juntos para formar uma porção intermediária que depois é adicionada ao vaso de reação e o terceiro componente adicionado, ou é primeiro reagido com o terceiro componente e depois adicionado ao vaso de reação.

[00023] Como tal, a presente invenção é dirigida a um processo e sistema de catalisador em que as concentrações molares relativas tanto do ligante bidentado quanto do ácido estão em níveis em excesso daqueles previamente considerados, levando a vantagens surpreendentes e inesperadas quando do uso do sistema de catalisador na carbonilação de compostos etilenicamente insaturados em combinação com os ligantes definidos aqui, e o alívio ou pelo menos redução de pelo menos algumas das desvantagens dos sistemas da técnica anterior. Em particular, o uso de um sistema de catalisador da presente invenção leva pelo menos a um sistema mais estável, taxas de reação aumentadas, números de rotatividade melhorados em reações de carbonilação de compostos etilenicamente insaturados, seletividade melhorada, conversão melhorada e uma anulação da polimerização.

[00024] Como estabelecido acima, o ligante está presente no sistema de catalisador, ou precursor a este, em tal quantidade que a razão do dito ligante para o dito metal (isto é, componente b) para o componente a)) é pelo menos uma razão molar de 2 : 1. De modo preferível, a razão do dito ligante para o dito metal é maior do que uma razão molar de 2 : 1, mais de modo preferível na faixa de 2 : 1 a 1000 : 1, ainda mais de modo preferível na faixa de 2,5 : 1 a 1000 : 1, ainda mais de modo preferível na faixa de 3 : 1 a 1000 : 1, ainda mais de modo preferível na faixa de 5 : 1 a 750 : 1, ainda mais de modo preferível na faixa maior do que 5 : 1 a 750 : 1, ainda mais de modo preferível

na faixa maior do que 5 : 1 a 500 : 1, ainda mais de modo preferível na faixa de 10: 1 a 500:1, no entanto ainda mais de modo preferível na faixa 20:1 a 400:1, ainda mais de modo preferível na faixa 50:1 a 250:1, o mais de modo preferível na faixa em excesso de 50:1, por exemplo 51:1 e acima, mais especificamente 51:1 a 250:1 ou ainda até 1000:1. Alternativamente, a dita razão pode estar na faixa de 15:1 a 45:1, de modo preferível 20:1 a 40:1, mais de modo preferível 25:1 a 35:1.

[00025] Como estabelecido acima, o ácido está presente no sistema de catalisador, ou precursor a este, em tal quantidade que a razão do dito ácido para o dito ligante (isto é, componente c) para o componente b)) é pelo menos uma razão molar de 2:1. De modo preferível, a razão do dito ácido para o dito ligante é maior do que uma razão molar de 2:1, mais de modo preferível na faixa de 2:1 a 100:1, ainda mais de modo preferível na faixa de 4:1 a 100:1, ainda mais de modo preferível na faixa de 5:1 a 95:1, ainda mais de modo preferível na faixa maior do que 5:1 a 95:1, ainda mais de modo preferível na faixa maior do que 5:1 a 75:1, mais de modo preferível na faixa de 10:1 a 50:1, ainda mais de modo preferível na faixa de 20:1 a 40:1, ainda mais de modo preferível na faixa maior do que 20:1 a 40:1 (por exemplo, 25:1 a 40:1, ou 25:1 a menos do que 30:1), o mais de modo preferível em excesso de 30:1, adequadamente com qualquer um dos limites superiores fornecidos mais acima (por exemplo, 30:1 a 40:1).

[00026] Por “ácido”, nós significamos um ácido ou sal deste, e referências ao ácido devem ser interpretadas conseqüentemente.

[00027] As vantagens em trabalhar dentro das razões de ligante para metal, e ácido para ligante, apresentadas acima são evidentes em que a estabilidade do sistema de catalisador é ainda mais melhorada, como evidenciado por aumentos no número de rotatividade (TON) do metal. Melhorando-se a estabilidade do sistema de catalisador, o uso de metal no esquema de reação de carbonilação é mantido a um mínimo.

[00028] Sem desejar estar ligado pela teoria, acredita-se que se trabalhando dentro das faixas de razão específicas observadas aqui, é surpreendentemente descoberto que o componente de ligante do sistema de catalisador é protegido contra oxidação aérea inadvertida (em exemplos onde existe qualquer ingresso de ar no sistema de reação), e a estabilidade global do sistema de catalisador é melhorado, mantendo assim o uso do componente metálico do sistema de catalisador a um mínimo. Além disso, a taxa de reação dianteira da reação é surpreendentemente melhorada.

[00029] Em vigor, o nível de ácido deve ser tal que para o ligante bidentado particular utilizado, o nível de ácido deve ser tal que fosfino, arsina ou estibina são completamente protonados. Consequentemente, para mostrar os efeitos melhorados, o nível de ligante deve estar acima de algum nível mínimo, como dado pela razão molar de ligante:metal, e o nível de ácido deve estar acima de algum nível mínimo com respeito ao nível de ligante presente para promover a protonação, como dado pela razão molar de ácido:ligante.

[00030] De modo preferível, o ácido está presente no sistema de catalisador, ou precursor a este, em tal quantidade que a razão molar do dito ácido para o dito metal (isto é, componente c) para o componente a)) é pelo menos 4:1, mais de modo preferível de 4:1 a 100000:1, ainda mais de modo preferível 10:1 a 75000:1, ainda mais de modo preferível 20:1 a 50000:1, no entanto ainda mais de modo preferível 25:1 a 50000:1, no entanto ainda mais de modo preferível 30:1 a 50000:1, no entanto ainda mais de modo preferível 40:1 a 40000:1, ainda mais de modo preferível 100:1 a 25000:1, no entanto ainda mais de modo preferível 200:1 a 25000:1, o mais de modo preferível 550:1 a 20000:1, ou maior do que 2000:1 a 20000:1. Alternativamente, a dita razão pode estar na faixa de 125:1 a 485:1, mais de modo preferível 150:1 a 450:1, ainda mais de modo preferível 175:1 a 425:1, no entanto ainda mais de modo preferível 200:1 a 400:1, o mais de modo preferível 225:1 a 375:1.

[00031] Para se evitar qualquer dúvida, todas as razões e faixas de razão

anteriormente mencionadas aplicam-se a todos as formas de realização de ligante apresentadas em mais detalhe em seguida.

[00032] Ainda mais, com os ligantes da presente invenção, otimizando-se TON usando o sistema descrito acima, a reciclabilidade surpreendente e polimerização baixa encontradas com os ligantes da presente invenção tornam-se mais evidentes.

Grupo de ligação em ponte R

[00033] De modo preferível, o grupo R que é unido a A e B, como definido, em átomos adjacentes disponíveis de o pelo menos um anel aromático, também é substituído com um ou mais substituintes Y^x em um ou mais átomos cíclicos aromáticos adicionais da estrutura aromática. De modo preferível, o(s) substituinte(s) Y^x na estrutura aromática tem um $X = 1-n \sum tY^x$ total de átomos exceto hidrogênio tal que $X = 1-n \sum tY^x \geq 4$, onde n é o número total de substituinte(s) Y^x e tY^x representa o número total de átomos exceto hidrogênio em um substituinte particular Y^x .

[00034] Tipicamente, quando existe mais do que um substituinte Y^x em seguida também referido como simplesmente Y, quaisquer dois podem estar localizados nos mesmos átomos cíclicos aromáticos ou diferentes da estrutura aromática. De modo preferível, existem ≤ 10 grupos Y isto é, n é 1 a 10, mais de modo preferível existem 1 a 6 grupos Y, o mais de modo preferível 1 a 4 grupos Y na estrutura aromática e, especialmente, 1, 2 ou 3 grupos Y substituintes na estrutura aromática. Os átomos aromáticos cíclicos substituídos podem ser carbono ou hetero mas são de modo preferível carbono.

[00035] De modo preferível, $X = 1-n \sum tY^x$ está entre 4 e 100, mais de modo preferível, 4 e 60, o mais de modo preferível, 4 e 20, especialmente 4 e 12.

[00036] De modo preferível, quando existe um Y substituinte, Y representa um grupo que é pelo menos tão estericamente impedido quanto fenila e quando existem dois ou mais Y substituintes eles são todos tão

estericamente impedidos quanto fenila e/ou combinam para formar um grupo que é mais estericamente impedido do que fenila.

[00037] Por estericamente impedido aqui, se no contexto dos grupos R^1 a R^{12} descritos em seguida ou pelo Y substituinte, nós significamos o termo como facilmente entendido por aqueles habilitados na técnica mas para se evitar qualquer dúvida, o termo mais estericamente impedido do que fenila pode ser tomado a significar tendo um grau mais baixo de substituição (DS) do que PH_2Ph quando PH_2Y (representando o grupo Y) é reagido com $Ni(O)(CO)_4$ em excesso de oito vezes de acordo com as condições abaixo. Similarmente, referências a mais estericamente impedido do que t-butila podem ser tomadas como referências aos valores de DS comparado com PH_2t-Bu etc. Se dois grupos Y estão sendo comparados e PHY^1 não é mais estericamente impedido do que a referência então PHY^1Y^2 deve ser comparado com a referência. Similarmente, se três grupos Y estão sendo comparados e PHY^1 ou PHY^1Y^2 já não são determinados serem mais estericamente impedidos do que o padrão então $PY^1Y^2Y^3$ deve ser comparado. Se existem mais do que três grupos Y eles devem ser tomados para serem mais estericamente impedidos do que t-butila.

[00038] O impedimento estérico no contexto da invenção aqui é debatido na página 14 *et seq* de “Homogenous Transition Metal Catalysis - A Gentle Art”, por C. Masters, publicado por Chapman e Hall 1981.

[00039] Tolman (“Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects”, *Journal of American Chemical Society*, 92, 1970, 2956-2965) concluiu que a propriedade dos ligantes que principalmente determina a estabilidade dos complexos de $Ni(O)$ é seu tamanho ao invés de seu caráter eletrônico.

[00040] Para determinar o impedimento estérico relativo de um grupo Y o método de Tolman para determinar DS pode ser usado no análogo de fósforo do grupo a ser determinado como apresentado acima.

[00041] Soluções de tolueno de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ foram tratadas com um excesso de oito vezes de ligante de fósforo; a substituição de CO por ligante foi seguida por meio das vibrações de alongamento de carbonila no espectro no infravermelho. As soluções foram equilibradas por aquecimento em tubos selados durante 64 h a 100° . Aquecimento adicional a 100° durante um adicional de 74 h não mudou significativamente os espectros. As frequências e intensidades das faixas de alongamento de carbonila nos espectros das soluções equilibradas depois são determinadas. O grau de substituição pode ser estimado semiquantitativamente a partir das intensidades relativas e da suposição de que os coeficientes de extinção das faixas são todos da mesma ordem de magnitude. Por exemplo, no caso de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ a faixa A_1 de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ e a faixa B_1 de $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ são de cerca da mesma intensidade, de modo que o grau de substituição é estimado em 1,5. Se este experimento falha para distinguir os respectivos ligantes então o difenil fósforo PPh_2H ou di-*t*-butil fósforo deve ser comparado ao equivalente de PY_2H como o caso pode ser. Ainda mais, se este também falha para distinguir os ligantes então o ligante de PPh_3 ou $\text{P}(\text{tBu})_3$ deve ser comparado a PY_3 , como o caso pode ser. Tal experimentação adicional pode ser necessária com ligantes pequenos que completamente substituem o complexo de $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

[00042] O grupo Y também pode ser definido por referência ao seu ângulo cônico que pode ser definido no contexto da invenção como o ângulo de ápice de um cone cilíndrico centralizado no ponto central do anel aromático. Por ponto central é significado um ponto no plano do anel que é equidistante dos átomos do anel cíclico.

[00043] De modo preferível, o ângulo cônico de o pelo menos um grupo Y ou a soma dos ângulos cônicos de dois ou mais grupos Y é pelo menos 10° , mais de modo preferível, pelo menos 20° , o mais de modo preferível, pelo menos 30° . O ângulo cônico deve ser medido de acordo com o método de Tolman {C. A. Tolman Chem. Rev. 77, (1977), 313-348} exceto que o ângulo

de ápice do cone é agora centralizado no ponto central do anel aromático. Este uso modificado de ângulos cônicos de Tolman foi usado em outros sistemas para medir efeitos estéricos tais como aqueles em catalisadores de polimerização de ciclopentadienil zircônio eteno (Journal of Molecular Catalysis: Chemical 188,(2002), 105-113).

[00044] Os substituintes de Y são selecionados para ser do tamanho apropriado para fornecer impedimento estérico com respeito ao sítio ativo entre os átomos de Q^1 e Q^2 . Entretanto, não é conhecido se o substituinte está impedindo a partida do metal, direcionando sua via de entrada, geralmente fornecendo uma mais conformação catalítica estável, ou agindo de outro modo.

[00045] Um ligante particularmente preferido é encontrado quando Y representa $-SR^{40}R^{41}R^{42}$ em que S representa Si, C, N, S, O ou arila e $R^{40}R^{41}R^{42}$ são como definidos em seguida. De modo preferível cada Y e/ou combinação de dois ou mais grupos Y é pelo menos tão estericamente impedido quanto t-butila.

[00046] Mais de modo preferível, quando existe apenas um substituinte de Y, ele é pelo menos tão estericamente impedido quanto t-butila ao passo que onde existem dois ou mais substituintes de Y, eles são todos pelo menos tão estericamente impedidos quanto fenila e pelo menos tão estericamente impedidos quanto t-butila se considerados como um único grupo.

[00047] De modo preferível, quando S é arila, R^{40} , R^{41} e R^{42} são independentemente hidrogênio, alquila, $-BQ^3-X^3(X^4)$ (em que B, X^3 e X^4 são como definidos aqui e Q^3 é definido como Q^1 ou Q^2 acima), fósforo, arila, arileno, alcarila, arilenalquila, alquenila, alquinila, het, hetero, halo, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-C(S)N(R^{27})R^{28}$, $-CF_3$, $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$ ou alquilfósforo.

[00048] R^{19} a R^{30} referidos aqui podem ser independentemente geralmente selecionados de hidrogênio, arila não substituído ou substituído ou

alquila não substituído ou substituído, além disso R^{21} pode ser nitro, halo, amino ou tio.

[00049] De modo preferível, quando S é Si, C, N, S ou O, R^{40} , R^{41} e R^{42} são independentemente hidrogênio, alquila, fósforo, arila, arileno, alcarila, aralquila, arilentalquila, alquenila, alquinila, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -C(S)N(R²⁷)R²⁸, -CF₃, -SiR⁷¹R⁷²R⁷³, ou alquilfósforo em que pelo menos um de R^{40} a R^{42} não é hidrogênio e em que R^{19} a R^{30} são como definidos aqui; e R^{71} a R^{73} são definidos como R^{40} a R^{42} mas são de modo preferível alquila C1-C4 ou fenila.

[00050] De modo preferível, S é Si, C ou arila. Entretanto, N, S ou O também podem ser preferidos como um ou mais dos grupos Y em combinação ou no caso de grupos Y múltiplo. Para se evitar dúvida, visto que oxigênio ou enxofre podem ser bivalentes, R^{40} a R^{42} também podem ser pares isolados.

[00051] De modo preferível, além do grupo Y, a estrutura aromática pode ser não substituída ou, quando possível ser substituída ainda com grupos selecionados de Y (nos átomos cíclicos não aromáticos), alquila, arila, arileno, alcarila, aralquila, arilentalquila, alquenila, alquinila, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -C(S)N(R²⁷)R²⁸, -CF₃, -SiR⁷¹R⁷²R⁷³, ou alquilfósforo em que R^{19} a R^{30} são como definidos aqui e no caso de Y ou um grupo que satisfaz a definição de Y do primeiro aspecto a ligação é a um átomo aromático não cíclico da estrutura aromática; e R^{71} a R^{73} são definidos como R^{40} a R^{42} mas são de modo preferível alquila C1-C4 ou fenila. Além disso, o pelo menos um anel aromático pode ser parte de um complexo de metaloceno, por exemplo quando R é um ânion de ciclopentadienila ou indenila ele pode formar parte de um complexo metálico tais como equivalentes de ferrocenila, rutenocila, molibdenocenila ou indenila.

[00052] Tais complexos devem ser considerados como estruturas aromáticas dentro do contexto da presente invenção de modo que, quando eles incluem mais do que um anel aromático, o(s) substituinte(s) Y^x podem estar no mesmo anel aromático como aquele ao qual os átomos de Q^1 e Q^2 são ligados ou um outro anel aromático da estrutura. Por exemplo, no caso de um metaloceno, o Y^x substituinte pode estar em qualquer um ou mais anéis da estrutura de metaloceno e este pode ser o mesmo ou um anel diferente ao qual Q^1 e Q^2 são ligados.

[00053] Ligantes do tipo de metaloceno adequados que podem ser substituídos com um grupo Y como definido aqui serão conhecidos à pessoa habilitada e são extensivamente definidos na WO 04/024322. Um substituinte de Y particularmente preferido para tais ânions aromáticos é quando S é Si.

[00054] Em geral, entretanto, quando S é arila, o arila pode ser ainda não substituído ou substituído com, além de R^{40} , R^{41} , R^{42} , qualquer um dos outros substituintes definidos para a estrutura aromática acima.

[00055] Substituintes de Y mais preferidos na presente invenção podem ser selecionados de t-alquila ou t-alquila, arila tal como -t-butila ou 2-fenilprop-2-ila, -SiMe₃, -fenila, alquilfenil-, fenilalquil- ou fosfinoalquil- tal como fosfinometila.

[00056] De modo preferível, quando S é Si ou C e um ou mais de R^{40} a R^{42} são hidrogênio, pelo menos um de R^{40} a R^{42} deve ser suficientemente volumoso para fornecer o impedimento estérico necessário e tais grupos são de modo preferível fósforo, fosfinoalquil-, um grupo que porta carbono terciário tal como -t-butila, -arila, -alcarila, -aralquila ou silila terciário.

[00057] De modo preferível, a estrutura aromática de hidrocarbila tem, incluindo substituintes, de 5 até 70 átomos cíclicos, mais de modo preferível, 5 a 40 átomos cíclicos, o mais de modo preferível, 5 a 22 átomos cíclicos, especialmente 5 ou 6 átomos cíclicos, se não um complexo de metaloceno.

[00058] De modo preferível, a estrutura aromática de hidrocarbila pode

ser monocíclica ou policíclica. Os átomos aromáticos cíclicos podem ser carbono ou hetero, em que as referências a estes aqui são referências a enxofre, oxigênio e/ou nitrogênio. Entretanto, é preferido que os átomos de Q^1 e Q^2 sejam ligados aos átomos cíclicos de carbono adjacentes disponíveis de o pelo menos um anel aromático. Tipicamente, quando a estrutura de hidrocarbila cíclica é policíclica ela é de modo preferível bicíclica ou tricíclica. Os outros ciclos na estrutura aromática podem ser ou não por si só aromáticos e a estrutura aromática deve ser entendida conseqüentemente. Um anel cíclico não aromático como definido aqui pode incluir ligações insaturadas. Por átomo cíclico é significado um átomo que forma parte de um esqueleto cíclico.

[00059] De modo preferível, o grupo de ligação em ponte $-R(Y^X)_n$, se ainda substituído ou de outro modo de modo preferível compreende menos do que 200 átomos, mais de modo preferível, menos do que 150 átomos, mais de modo preferível, menos do que 100 átomos.

[00060] Pelo termo um outro átomo cíclico aromático da estrutura aromática é significado qualquer átomo cíclico aromático adicional na estrutura aromática que não é um átomo cíclico adjacente disponível de o pelo menos um anel aromático ao qual os átomos de Q^1 ou Q^2 são ligados, por intermédio do grupo de ligação.

[00061] De modo preferível, os átomos cíclicos imediatamente adjacentes em qualquer lado dos ditos átomos cíclicos adjacentes disponíveis são de modo preferível não substituídos. Como um exemplo, um anel de fenila aromático unido a um átomo de Q^1 por intermédio da posição 1 no anel e unido a um átomo de Q^2 por intermédio da posição 2 no anel tem de modo preferível um ou mais os ditos átomos cíclicos aromáticos adicionais substituídos na posição do anel 4 e/ou 5 e os dois átomos cíclicos imediatamente adjacentes aos ditos átomos cíclicos adjacentes disponíveis não substituídos nas posições 3 e 6. Entretanto, este é apenas um arranjo de

substituinte preferido e a substituição nas posições do anel 3 e 6, por exemplo, é possível.

[00062] O termo anel aromático significa que o pelo menos um anel ao qual o átomo de Q^1 e Q^2 são ligados por intermédio de B & A respectivamente é aromático, e aromático de modo preferível deve ser interpretado amplamente para incluir não apenas um fenila, ânion ciclopentadienila, pirolila, piridinila, estruturas do tipo mas outros anéis com aromaticidade tal como aquele encontrado em qualquer anel com elétrons Pi deslocalizados capazes de mover-se livremente no dito anel.

[00063] Anéis aromáticos preferidos têm 5 ou 6 átomos no anel mas anéis com $4n + 2$ elétrons pi também são possíveis tais como [14] anuleno, [18] anuleno, etc.

[00064] A estrutura aromática de hidrocarbila R pode ser selecionada de benzeno-1,2 diila, ferroceno-1,2-diila, naftaleno-2,3-diila, 4 ou 5 metil benzeno-1,2-diila, 1'-metil ferroceno-1,2-diila, 4 e/ou 5 t-alquilbenzeno- 1,2-diila, 4,5-difenil-benzeno -1,2-diila, 4 e/ou 5-fenil-benzeno-1,2-diila, 4,5-di-t-butil-benzeno- 1,2-diila, 4 ou 5-t-butilbenzeno- 1,2-diila, 2, 3, 4 e/ou 5 t-alquil- naftaleno- 8,9-diila, 1H-inden-5,6-diila, 1, 2 e/ou 3 metil-1H-inden-5,6-diila, 4,7 metano -1H- indeno -1,2-diila, 1, 2 e/ou 3-dimetil -1H-inden 5,6-diila, 1,3-bis(trimetilsilil)- isobenzofuran - 5,6-diila, 4-(trimetilsilil) benzeno-1,2 diila, 4-fosfinometil benzeno -1,2 diila, 4-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno - 1,2 diila, 4-dimetilsililbenzeno-1,2diila, 4-di-t-butila,metilsilil benzeno-1,2diila, 4-(t-butildimetilsilil)-benzeno-1,2diila, 4-t-butilsilil-benzeno-1,2diila, 4-(tri-t-butilsilil)-benzeno-1,2diila, 4-(2'-terc-butylprop-2'-il)benzeno-1,2 diila, 4-(2',2',3',4',4' pentametil-pent-3'-il)-benzeno-1,2diila, 4-(2',2',4',4'-tetrametila,3'-t-butyl-pent-3'-il)-benzeno-1,2 diila, 4-(ou 1')t-alquilferroceno- 1,2-diila, 4,5-difenil-ferroceno -1,2-diila, 4-(ou 1')fenil-ferroceno-1,2-diila, 4,5-di-t-butyl-ferroceno- 1,2-diila, 4-(ou 1')t-butylferroceno- 1,2-diila, 4-(ou 1') (trimetilsilil) ferroceno-1,2 diila, 4-(ou

1')fosfinometil ferroceno -1,2 diila, 4-(ou 1') (2'-fenilprop-2'-il) ferroceno -1,2 diila, 4-(ou 1')dimetilsililferroceno-1,2diila, 4-(ou 1')di-t-butila, metilsilil ferroceno-1,2diila, 4-(ou 1') (t-butildimetilsilil)-ferroceno-1,2diila, 4-(ou 1')t-butilsilil-ferroceno-1,2diila, 4-(ou 1') (tri-t-butilsilil)-ferroceno-1,2diila, 4-(ou 1') (2'-terc-butylprop-2'-il)ferroceno-1,2 diila, 4-(ou 1') (2',2',3',4',4' pentametil-pent-3'-il)-ferroceno-1,2diila, 4-(ou 1') (2',2',4',4'-tetrametila,3'-t-butyl-pent-3'-il)-ferroceno-1,2 diila.

[00065] Nas estruturas aqui, onde existe mais do que uma forma estereoisomérica possível, todos os tais estereoisômeros são intencionados.

[00066] Como mencionado acima, em algumas formas de realização, podem existir dois ou mais dos ditos substituintes de Y e/ou que não de Y em outros átomos cíclicos aromáticos da estrutura aromática. Opcionalmente, os ditos dois ou mais substituintes podem, especialmente quando por si só em átomos aromáticos cíclicos adjacentes, combinar para formar uma outra estrutura de anel tal como uma estrutura de anel cicloalifático.

[00067] Tais estruturas de anel cicloalifático podem ser saturadas ou insaturadas, ligadas em ponte ou não ligadas em ponte, substituídas com alquila, grupos Y como definido aqui, arila, arileno, alcarila, aralquila, arilenalquila, alquenila, alquinila, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -C(S)N(R²⁷)R²⁸, -CF₃, -SiR⁷¹R⁷²R⁷³, ou fosfinoalquila em que, quando presente, pelo menos um de R⁴⁰ a R⁴² não é hidrogênio e em que R¹⁹ a R³⁰ são como definidos aqui; e R⁷¹ a R⁷³ são definidos como R⁴⁰ a R⁴² mas são de modo preferível alquila C1-C4 ou fenila e/ou ser interrompidos por um ou mais (de modo preferível menos do que um total de 4) átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício ou por grupos silano ou dialquil silício ou misturas destes.

[00068] Exemplos de tais estruturas incluem piperidina, piridina, morfolina, cicloexano, cicloeptano, ciclooctano, ciclonoano, furano,

dioxano, DIOP substituído por alquila, 1,3 dioxano substituído por 2-alquila, ciclopentanona, cicloexanona, ciclopenteno, cicloexeno, cicloexadieno, 1,4 ditiano, piperizina, piperidina, tiomorfolina, cicloexenona, biciclo[4.2.0]octano, biciclo[4.3.0]nonano, adamantano, tetraidropirano, diidropirano, tetraidrotiopirano, tetraidro-furan-2-ona, delta valerolactona, gama-butirolactona, anidrido glutárico, diidroimidazol, triazaciclonoanano, triazaciclodecano, tiazolidina, hexahidro-1H-indeno (5,6 diil), octaidro-4,7 metano-indeno (1,2 diil) e tetraidro-1H-indeno (5,6 diil) todos os quais podem ser não substituídos ou substituídos como definido para o arila aqui.

[00069] Entretanto, se formar grupos combinados ou diferentes, é preferida que os átomos cíclicos aromáticos adjacentes imediatos, em qualquer lado dos ditos átomos cíclicos adjacentes disponíveis aos quais Q¹ e Q² são ligados, por intermédio do dito grupo de ligação, sejam não substituídos e a substituição preferível está em outra parte em o pelo menos um anel aromático ou em outra parte na estrutura aromática quando a estrutura aromática compreende mais do que um anel aromático e a posição preferida de substituintes de Y combinados deve ser entendida conseqüentemente.

[00070] Exemplos específicos mas não limitantes de ligantes bidentados ligados em ponte aromáticos não substituídos e substituídos dentro desta invenção são apresentados nas reivindicações.

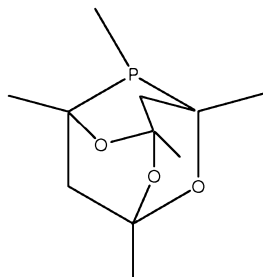
[00071] Alternativamente, outros exemplos de ligantes bidentados ligados em ponte aromáticos não substituídos e substituídos incluem os análogos de fenila, isopropila, o-etilfenila e o-metoxifenila dos ligantes de o-tolila mencionados acima isto é, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(difenilfosfinometil)benzeno etc.

[00072] Nas listas acima de ligantes o termo “fosfinometil-adamantil” significa qualquer um dos grupos seguintes 2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decila, 2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-

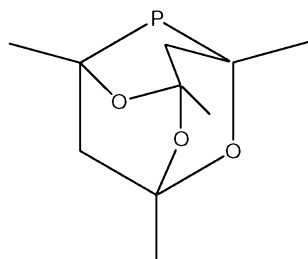
trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil 2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decila, 2-fosfinometil-perfluoro-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decila ou 2-fosfinometil-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decila.

[00073] Nas listas acima de ligantes o termo “fosfa-adamantila” significa qualquer um dos seguintes grupos 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decila, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decila, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decila, perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decila ou 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decila.

[00074] Para se evitar dúvida a estrutura de 2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decila etc é como segue:-

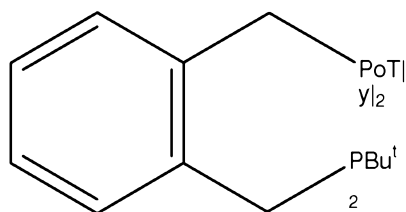


Similarmente, a estrutura de 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decila é como segue:-

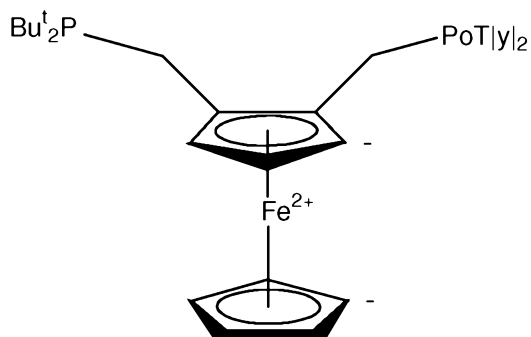


Será avaliado que em todos os casos o fósforo é ligado a dois átomos de carbono terciário no esqueleto de fosfa-adamantila.

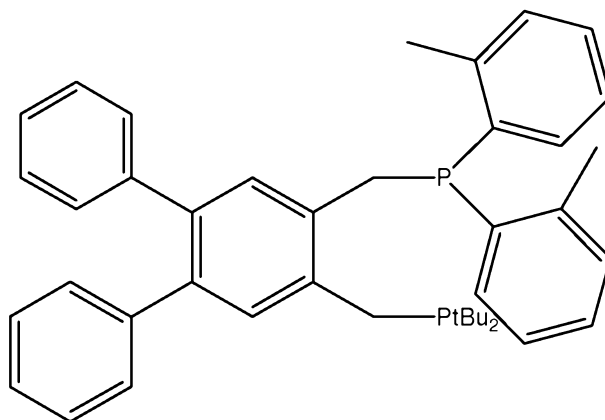
[00075] Estruturas selecionadas de ligantes da invenção incluem:-



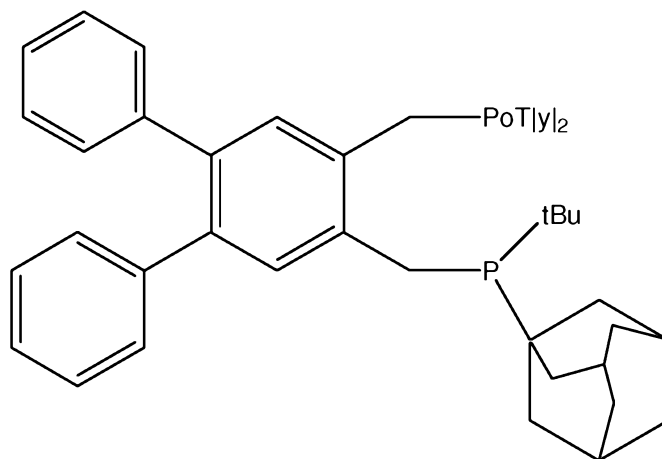
1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)benzeno



1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)ferroceno,

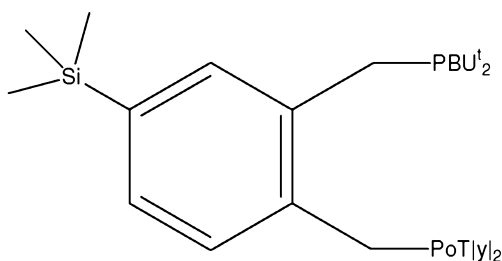


1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno;

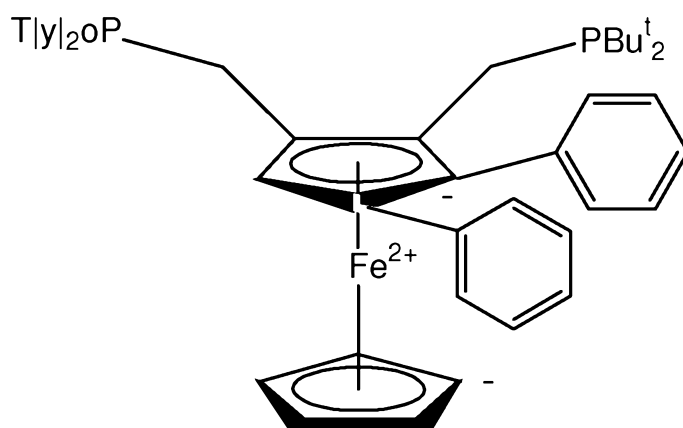


em que oTlyl representa o-tolila

1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-difenilbenzeno;



1-(di-o-tolilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfino)-4-(trimetilsilil)benzeno



1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno;

No exemplo acima estruturas de ligantes de um ou mais dos grupos que portam carbono terciário X^1 a X^4 , t-butila, ligados ao grupo fósforo Q^1 e/ou Q^2 podem ser substituídas por uma alternativa adequada. Alternativas preferidas são adamantila, 1,3 dimetil adamantila, congressila, norbornila ou 1-norbondienila, ou X^1 e X^2 juntos e/ou X^3 e X^4 juntos formam junto com o fósforo um grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7} decila tal como 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantila ou 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantila. Na maioria das formas de realização, é preferido que os grupos X^1 a X^4 ou os grupos X^1/X^2 e X^3/X^4 combinados sejam os mesmos mas também pode ser vantajoso usar grupos diferentes para produzir assimetria em torno do sítio ativo nestes ligantes selecionados e geralmente nesta invenção.

[00076] Similarmente, um dos grupos de ligação A ou B pode estar ausente como mostrado em algumas das estruturas acima de modo que apenas A ou B é metileno e o átomo de fósforo não conectado ao grupo metileno é conectado diretamente ao carbono do anel fornecendo uma ponte de 3

carbonos entre os átomos de fósforo.

Substituintes X¹⁻⁴

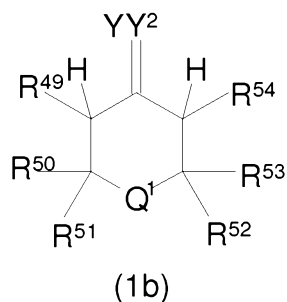
[00077] Sujeitos às restrições definidas nas reivindicações os substituintes X¹⁻⁴ podem representar vários grupos. Por exemplo, o grupo X¹ pode representar CH(R²) (R³), X² pode representar CH(R⁴) (R⁵), X³ pode representar CR⁷(R⁸) (R⁹) e X⁴ pode representar CR¹⁰(R¹¹) (R¹²), em que R² a R⁵ representam hidrogênio, alquila, arila ou het e R⁷ a R¹² representam alquila, arila ou het. Alternativamente, X¹ representa Ar e/ou X² representa Ar. De modo preferível, quando X¹ e/ou X² representa Ar, o grupo é substituído por um grupo alquila C1-C7, grupo O-alquila C1-C7, -CN, -F, -Si(alquil)₃, -COOalquila, -C(O)-, ou -CF₃. De modo preferível, o grupo Ar é substituído no carbono adjacente ao carbono do anel ligado a Q isto é, a posição orto em um anel de fenila.

[00078] Particularmente preferido é quando os grupos orgânicos R⁷ a R⁹ e /ou R¹⁰ a R¹² ou, alternativamente, R⁷ a R¹² quando associados com seu(s) respectivo(s) átomo(s) de carbono terciário formam grupos compósitos que são pelo menos tão estericamente impedidos quando t-butila(s).

[00079] Os grupos estéricos podem ser cíclicos, parcialmente cíclicos ou acíclicos. Quando cíclico ou parcialmente cíclico, o grupo pode ser substituído ou não substituído ou saturado ou insaturado. Os grupos cíclicos ou parcialmente cíclicos podem conter de modo preferível, incluindo o(s) átomo(s) de carbono terciário, de C₄-C₃₄, mais de modo preferível C₈-C₂₄, o mais de modo preferível C₁₀-C₂₀ átomos de carbono na estrutura cíclica. A estrutura cíclica pode ser substituída por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arila ou Het, em que R¹⁹ a R³⁰ todos independentemente representam hidrogênio, arila ou alquila, e/ou ser interrompida por um ou mais átomos de oxigênio ou enxofre, ou por grupos silano ou dialquilasilício.

[00080] Em particular, quando cíclicos, X^3 e/ou X^4 podem representar congressila, norbornila, l-norbornadienila ou adamantila.

[00081] X^3 e X^4 junto com Q^1 ao qual eles são ligados podem formar um grupo 2-Q1-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decila ou derivado deste, ou X^3 e X^4 junto com Q^1 ao qual eles são ligados podem formar um sistema de anel da fórmula 1b



Alternativamente, um ou mais dos grupos X^3 e/ou X^4 podem representar uma fase sólida à qual o ligante é ligado.

[00082] Particularmente preferido é quando X^3 e X^4 são os mesmos e X^1 e X^2 são os mesmos.

[00083] Em formas de realização preferidas, R^2 a R^5 todos independentemente representam hidrogênio, alquila, arila, ou Het e R^7 a R^{12} todos independentemente representam alquila, arila, ou Het;

R^{19} a R^{30} todos independentemente representam hidrogênio, alquila, arila ou Het;

R^{49} e R^{54} , quando presentes, todos independentemente representam hidrogênio, alquila ou arila;

R^{50} a R^{53} , quando presentes, todos independentemente representam alquila, arila ou Het;

YY^2 , quando presente, independentemente representa oxigênio, enxofre ou N- R^{55} , em que R^{55} representa hidrogênio, alquila ou arila.

[00084] De modo preferível, R^2 a R^5 e R^7 a R^{12} quando não hidrogênio todos independentemente representam alquila ou arila. Mais de modo

preferível, R^2 a R^5 e R^7 a R^{12} todos independentemente representam alquila C_1 a C_6 , alquila C1-C6 fenila (em que o grupo fenila é opcionalmente substituído como arila como definido aqui) ou fenila (em que o grupo fenila é opcionalmente substituído como arila como definido aqui). Ainda mais de modo preferível, R^2 a R^5 e R^7 a R^{12} todos independentemente representam alquila C_1 a C_6 , que é opcionalmente substituído como alquila como definido aqui. O mais de modo preferível, R^2 a R^5 e R^7 a R^{12} todos representam alquila C_1 a C_6 não substituído tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, iso-butila, terc-butila, pentila, hexila e cicloexila, especialmente metila.

[00085] Em uma forma de realização particularmente preferida da presente invenção R^4 , R^7 e R^{10} todos representam a mesma porção alquila, arila ou Het como definido aqui, R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} todos representam a mesma porção alquila, arila ou Het como definido aqui, e R^3 , R^9 e R^{12} todos representam a mesma porção alquila, arila ou Het como definido aqui. Mais de modo preferível R^4 , R^7 e R^{10} todos representam o mesmo alquila C1-C6, particularmente alquila C1-C6 não substituído, tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, iso-butila, terc-butila, pentila, hexila ou cicloexila; R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} todos independentemente representam o mesmo alquila C1-C6 como definido acima; e R^3 , R^9 e R^{12} todos independentemente representam o mesmo alquila C1-C6 como definido acima. Por exemplo: R^4 , R^7 e R^{10} todos representam metila; R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} todos representam etila; e, R^3 , R^9 e R^{12} todos representam n-butila ou n-pentila.

[00086] Em uma forma de realização especialmente preferida da presente invenção cada grupo R^2 a R^5 e R^7 a R^{12} representa a mesma porção alquila, arila, ou Het como definido aqui. De modo preferível, quando grupos alquila, cada R^1 a R^{12} representa o mesmo grupo alquila C_1 a C_6 , particularmente alquila C1-C6 não substituído, tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, iso-butila, terc-butila, pentila, hexila e cicloexila. Mais de modo preferível, cada R^1 a R^{12} representa metila ou terc-butila, o mais de modo

preferível, metila.

[00087] O termo “alquileno inferior” o qual A e B representam em um composto da fórmula I, quando usado aqui, inclui grupos C₁ a C₁₀ que podem ser ligados em dois lugares no grupo para deste modo conectar o grupo Q¹ ou Q² ao grupo R, e é de outro modo definido do mesmo modo como “alquila” abaixo. Não obstante, metileno é o mais preferido. Pelo caso opcional para A e B é significado que o grupo Q¹ ou Q² pode ser conectado diretamente ao grupo R e existe a opção de nenhum grupo alquileno inferior C₁-C₁₀ intermediário. Entretanto, neste caso, é preferido que pelo menos um de A e B não seja opcionalmente omitido e é um alquileno inferior C₁-C₁₀. Em qualquer caso, quando um dos grupos A ou B não está opcionalmente presente então o outro grupo está de modo preferível presente e pode ser um grupo C₁-C₁₀ como definido aqui e, portanto, é preferido que pelo menos um de A e B seja um grupo “alquileno inferior” C₁-C₁₀.

[00088] O termo “alquila” quando usado aqui, significa, a menos que indicado de outro modo, alquila C₁ a C₁₀ e inclui grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, e heptila. A menos que de outro modo especificado, grupos alquila podem, quando existe um número suficiente de átomos de carbono, ser lineares ou ramificados (grupos ramificados particularmente preferidos incluem t-butila e isopropila), ser saturados ou insaturados, ser cíclicos, acíclicos ou parcialmente cíclicos/acíclicos, ser não substituídos, substituídos ou terminados por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arila não substituído ou substituído, ou Het não substituído ou substituído, em que R¹⁹ a R³⁰ todos independentemente representam hidrogênio, halo, arila não substituído ou substituído ou alquila não substituído ou substituído, ou, no caso de R²¹, halo, nitro, ciano e amino e/ou ser interrompidos por um ou mais (de modo preferível menos do que 4) átomos de oxigênio, enxofre, silício, ou por grupos silano ou dialquilasilício,

ou misturas destes.

[00089] O termo “Ar” ou “arila” quando usado aqui, inclui grupos carbocíclicos aromáticos ou pseudo aromáticos de cinco a dez membros, de modo preferível de cinco a oito membros, tais como ânions fenila, ciclopentadienila e indenila e naftila, grupos estes que podem ser não substituídos ou substituídos com um ou mais substituintes selecionados de arila não substituído ou substituído, alquila (grupo este que pode se por si só não substituído ou substituído ou terminado como definido aqui), Het (grupo este que pode ser por si só não substituído ou substituído ou terminado como definido aqui), halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$ ou $C(S)NR^{27}R^{28}$ em que R^{19} a R^{30} todos independentemente representam hidrogênio, arila não substituído ou substituído ou alquila (grupo alquila este que pode ser por si só não substituído ou substituído ou terminado como definido aqui), ou, no caso de R^{21} , halo, nitro, ciano ou amino.

[00090] O termo “alquenila” quando usado aqui, significa alquenila C_2 a C_{10} e inclui grupos etenila, propenila, butenila, pentenila, e hexenila. A menos que de outro modo especificado, grupos alquenila podem, quando existe um número suficiente de átomos de carbono, ser lineares ou ramificados, ser saturados ou insaturados, ser cíclicos, acíclicos ou parcialmente cíclicos/acíclicos, ser não substituídos, substituídos ou terminados por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arila não substituído ou substituído, ou Het não substituído ou substituído, em que R^{19} a R^{30} são definidos como para o alquila acima e/ou ser interrompidos por um ou mais (de modo preferível menos do que 4) átomos de oxigênio, enxofre, silício, ou por grupos silano ou dialquilasilício, ou misturas destes.

[00091] O termo “alquinila” quando usado aqui, significa alquinila C_2 a C_{10} e inclui grupos etinila, propinila, butinila, pentinila, e hexinila. A menos

que de outro modo especificado, grupos alquínila podem, quando existe um número suficiente de átomos de carbono, ser lineares ou ramificados, ser saturados ou insaturados, ser cíclicos, acíclicos ou parte cíclicos/acíclicos, ser não substituídos, substituídos ou terminados por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arila não substituído ou substituído, ou Het não substituído ou substituído, em que R^{19} a R^{30} são definidos como para o alquila acima e/ou ser interrompidos por um ou mais (de modo preferível menos do que 4) átomos de oxigênio, enxofre, silício, ou por grupos silano ou dialquilasilício, ou misturas destes.

[00092] Os termos “alquila”, “aralquila”, “alcarila”, “arilenoalquila” ou semelhantes devem, na ausência de informação ao contrário, ser tomados para estar de acordo com a definição acima de “alquila” na medida em que a porção alquila ou alk do grupo é relacionada.

[00093] Os grupos Ar ou arila acima podem ser ligados por uma ou mais ligações covalentes mas referências a “arileno” ou “arilenoalquila” ou semelhantes aqui devem ser entendidas como duas ligações covalente mas de outro modo ser definidas como Ar ou aril acima na medida em que a porção arileno do grupo é relacionada. Referências a “alcarila”, “aralquila” ou semelhantes devem ser tomadas como referências a Ar ou arila acima na medida em que a porção Ar ou arila do grupo é relacionada.

[00094] Grupos halo com os quais os grupos mencionados acima podem ser substituídos ou terminados incluem flúor, cloro, bromo e iodo.

[00095] O termo “Het”, quando usado aqui, inclui sistemas de anel de quatro a doze membros, de modo preferível de quatro a dez membros, anéis estes que contêm um ou mais heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, enxofre e misturas destes, e anéis estes que contêm nenhuma, uma ou mais ligações duplas ou podem ser não aromáticos, parcialmente aromáticos ou completamente aromáticos em caráter. Os sistemas de anel

podem ser monocíclicos, bicíclicos ou fundidos. Cada grupo “Het” identificado aqui pode ser não substituído ou substituído por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquila (grupo alquila este que pode ser por si só não substituído ou substituído ou terminado como definido aqui) $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$ ou $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ em que R^{19} a R^{30} todos independentemente representam hidrogênio, arila não substituído ou substituído ou alquila (grupo alquila este que pode ser por si só não substituído ou substituído ou terminado como definido aqui) ou, no caso de R^{21} , halo, nitro, amino ou ciano. O termo “Het” assim inclui grupos tais como azetidínica opcionalmente substituído, pirrolidinílica, imidazolílica, indolílica, furanílica, oxazolílica, isoxazolílica, oxadiazolílica, tiazolílica, tiadiazolílica, triazolílica, oxatriazolílica, tiatriazolílica, piridazinílica, morfolinílica, pirimidínica, pirazinílica, quinolinílica, isoquinolinílica, piperidinílica, pirazolílica e piperazinílica. A substituição em Het pode estar em um átomo de carbono do anel de Het ou, onde apropriado, em um ou mais dos heteroátomos.

[00096] Grupos “Het” também podem estar na forma de um óxido de N.

[00097] O termo hetero como mencionado aqui significa nitrogênio, oxigênio, enxofre ou misturas destes.

[00098] O grupo adamantílica, congressílica, norbornílica ou 1-norborndienílica pode compreender opcionalmente, além de átomos de hidrogênio, um ou mais substituintes selecionados de alquila, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, halo, nitro, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, ciano, arila, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-C(S)N(R^{27})R^{28}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-CF_3$, $-P(R^{56})R^{57}$, $-PO(R^{58})(R^{59})$, $-PO_3H_2$, $-PO(OR^{60})(OR^{61})$, ou $-SO_3R^{62}$, em que R^{19} a R^{30} , alquil, halo, ciano e arila são como definidos aqui e R^{56} a R^{62} todos independentemente representam hidrogênio, alquila, arila ou Het.

[00099] Adequadamente, quando o grupo adamantílica, congressílica, norbornílica ou 1-norborndienílica é substituído com um ou mais substituintes

como definido acima, substituintes altamente preferidos incluem alquila C₁ a C₈ não substituído, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, fenila, -C(O)OR²², fluoro, -SO₃H, -N(R²³)R²⁴, -P(R⁵⁶)R⁵⁷, -C(O)N(R²⁵)R²⁶ e -PO(R⁵⁸) (R⁵⁹), -CF₃, em que R¹⁹ representa hidrogênio, alquila C₁-C₈ não substituído ou fenila, R²⁰, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶ todos independentemente representam hidrogênio ou alquila C₁-C₈ não substituído, R⁵⁶ a R⁵⁹ todos independentemente representam alquila C₁-C₈ não substituído ou fenila. Em uma forma de realização particularmente preferida os substituintes são alquila C₁ a C₈, mais de modo preferível, metila tal como encontrado em 1,3 dimetila adamantila.

[000100] Adequadamente, o grupo adamantila, congressila, norbornila ou 1-norborndienila pode compreender, além de átomos de hidrogênio, até 10 substituintes como definido acima, de modo preferível até 5 substituintes como definido acima, mais de modo preferível até 3 substituintes como definido acima. Adequadamente, quando o grupo adamantila, congressila, norbornila ou 1-norborndienila compreende, além de átomos de hidrogênio, um ou mais substituintes como definido aqui, de modo preferível cada substituinte é idêntico. Substituintes preferidos são alquila C₁-C₈ não substituído e trifluorometila, particularmente alquila C₁-C₈ não substituído tal como metila. Um grupo adamantila, congressila, norbornila ou 1-norborndienila altamente preferido compreende átomos de hidrogênio apenas isto é, o grupo adamantila congressila, norbornila ou 1-norborndienila é não substituído.

[000101] De modo preferível, quando mais do que um grupo adamantila, congressila, norbornila ou 1-norborndienila está presente em um composto da fórmula I, cada tal grupo é idêntico.

[000102] O grupo 2-Q¹-tríciclo[3.3.1.1.{3,7}]decila (referido em seguida como um grupo 2-meta-adamantila por conveniência em que 2-meta-adamantila é uma referência a Q¹ sendo um átomo de arsênico, antimônio ou fósforo isto é, 2-arsa-adamantila e/ou 2-stiba-adamantila e/ou 2-fosfa-

adamantila, de modo preferível, 2-fosfa-adamantila) podem compreender opcionalmente, além de átomos de hidrogênio, um ou mais substituintes. Substituintes adequados incluem aqueles substituintes como definido aqui referente ao grupo adamantila. Substituintes altamente preferidos incluem alquila, particularmente alquila C₁-C₈ não substituído, especialmente metila, trifluorometila, -OR¹⁹ em que R¹⁹ é como definido aqui particularmente alquila C₁-C₈ não substituído ou arila, e 4-dodecilfenila. Quando o grupo 2-meta-adamantila inclui mais do que um substituinte, de modo preferível cada substituinte é idêntico.

[000103] De modo preferível, o grupo 2-meta-adamantila é substituído em uma ou mais das posições 1, 3, 5 ou 7 com um substituinte como definido aqui. Mais de modo preferível, o grupo 2-meta-adamantila é substituído em cada uma das posições 1, 3 e 5. Adequadamente, um tal arranjo significa que o átomo de Q¹ do grupo 2-meta-adamantila é ligada a átomos de carbono no esqueleto de adamantila que não tem nenhum átomo de hidrogênio. O mais de modo preferível, o grupo 2-meta-adamantila é substituído em cada uma das posições 1, 3, 5 e 7. Quando o grupo 2-meta-adamantila inclui mais do que 1 substituinte de modo preferível cada substituinte é idêntico. Substituintes especialmente preferidos são alquila C₁-C₈ não substituído e haloalquilas, particularmente alquila C₁-C₈ não substituído tal como metila e alquila C₁-C₈ fluorado tal como trifluorometila.

[000104] De modo preferível, 2-meta-adamantila representa 2-meta-adamantila não substituído ou 2-meta-adamantila substituído com um ou mais substituintes de alquila C₁-C₈ não substituído, ou uma combinação destes.

[000105] De modo preferível, o grupo 2-meta-adamantila inclui heteroátomos adicionais, exceto o átomo de 2-Q, no esqueleto de 2-meta-adamantila. Heteroátomos adicionais adequados incluem átomos de oxigênio e enxofre, especialmente átomos de oxigênio. Mais de modo preferível, o grupo 2-meta-adamantila inclui um ou mais heteroátomos adicionais nas

posições 6, 9 e 10. Ainda mais de modo preferível, o grupo 2-meta-adamantila inclui um heteroátomo adicional em cada uma das posições 6, 9 e 10. O mais de modo preferível, quando o grupo 2-meta-adamantila inclui dois ou mais heteroátomos adicionais no esqueleto de 2-meta-adamantila, cada um dos heteroátomos adicionais é idêntico. De modo preferível, o 2-meta-adamantila inclui um ou mais átomos de oxigênio no esqueleto de 2-meta-adamantila. Um grupo 2-meta-adamantila especialmente preferido, que pode ser opcionalmente substituído com um ou mais substituintes como definido aqui, inclui um átomo de oxigênio em cada uma das posições 6, 9 e 10 do esqueleto de 2-meta-adamantila.

[000106] Grupos 2-meta-adamantila altamente preferidos como definido aqui incluem 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantila, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantila, grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantila, e grupo 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantila. O mais de modo preferível, o 2-fosfa-adamantila é selecionado de grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantila ou grupo 2-fosfa-1,3,5,-trimetil-6,9,10-trioxadamantila.

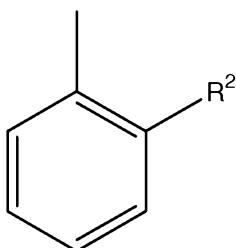
[000107] O grupo 2-meta-adamantila pode ser preparado por métodos bem conhecidos àqueles habilitados na técnica. Adequadamente, certos compostos de 2-fosfa-adamantila são obteníveis da Cytec Canada Inc, Canada. Do mesmo modo compostos de 2-meta-adamantil correspondentes da fórmula I etc podem ser obtidos do mesmo fornecedor ou preparados por métodos análogos.

[000108] Sujeitas às restrições das reivindicações, formas de realização preferidas da presente invenção incluem aquelas em que:

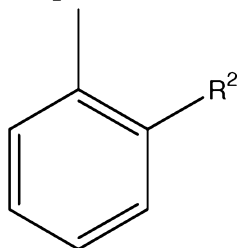
X^3 representa $CR^7(R^8)$ (R^9), X^4 representa $CR^{10}(R^{11})$ (R^{12}), X^1 representa $CH(R^2)$ (R^3) e X^2 representa $CR^4(R^5)H$;

X^3 representa $CR^7(R^8)$ (R^9), X^4 representa $CR^{10}(R^{11})$ (R^{12}), e X^1 e

X^2 representam;



X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa adamantila, e X^1 e X^2 representam

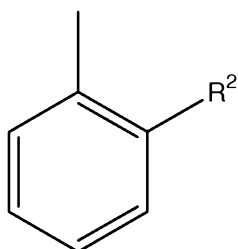


;

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa adamantila e X^1 representa $CH(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)H$;

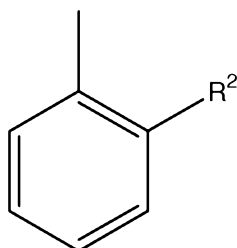
X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa congressila, e X^1 representa $CH(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)H$;

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa congressila, e X^1 e X^2 representam



;

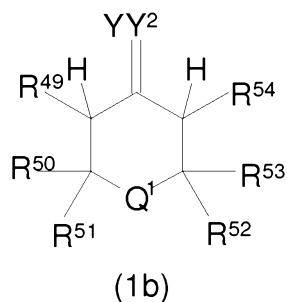
X^3 e X^4 independentemente representam adamantila, e X^1 e X^2 representam



;

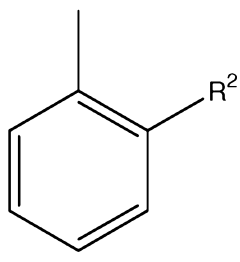
X^3 e X^4 independentemente representam adamantila, e X^1 representa $CH(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)H$;

X^3 e X^4 junto com Q^1 ao qual eles são ligados podem formar um sistema de anel da fórmula 1b

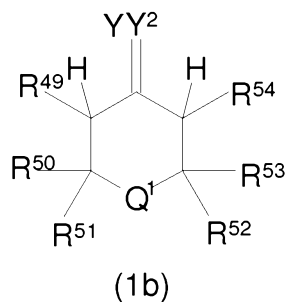


e X^1 representa $CH(R^2)$ (R^3) e X^2 representa $CR^4(R^5)H$;

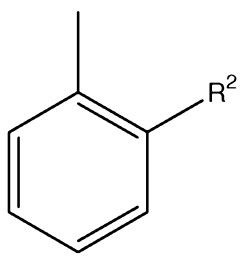
X^3 e X^4 independentemente representam congressila, e X^1 e X^2 representam



X^3 e X^4 junto com Q^1 ao qual eles são ligados podem formar um sistema de anel da fórmula 1b



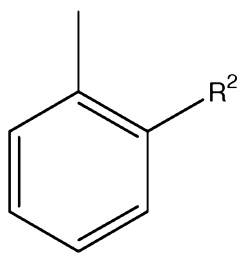
e X^1 e X^2 representam



X^3 e X^4 independentemente representam congressila, e X^1 representa $CH(R^2)$ (R^3) e X^2 representa $CR^4(R^5)H$;

X^3 e X^4 junto com Q^1 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantila, e X^1 representa $CH(R^2)$ (R^3) e X^2 representa $CR^4(R^5)H$;

X^3 e X^4 junto com Q^1 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantila, e X^1 e X^2 representam

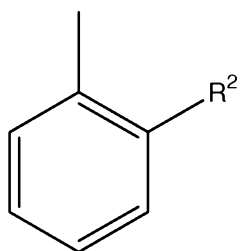


Formas de realização altamente preferidas da presente invenção incluem aquelas em que:

X^3 representa $CR^7(R^8)$ (R^9), X^4 representa $CR^{10}(R^{11})$ (R^{12}), X^1 representa $CH(R^2)$ (R^3) e X^2 representa $CH(R^4)$ (R^5); especialmente onde R^1 a R^{12} são metila; e

X^3 representa $CR^7(R^8)$ (R^9), X^4 representa $CR^{10}(R^{11})$ (R^{12}), e X^1 e

X^2 representam

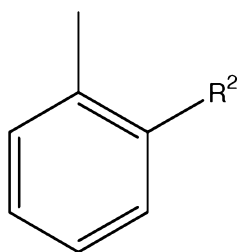


De modo preferível em um composto da fórmula I, X^3 é idêntico a X^4 e/ou X^1 é idêntico a X^2 .

[000109] Combinações particularmente preferidas na presente invenção incluem aquelas em que:-

(1) X^3 representa $CR^7(R^8)$ (R^9), X^4 representa $CR^{10}(R^{11})$ (R^{12}), e X^1 e X^2 representam

37/79



A e B são os mesmos e representam $-\text{CH}_2-$;

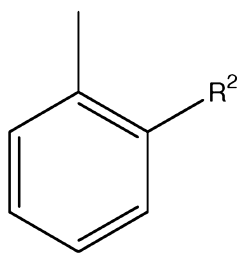
Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo ligado ao grupo R nas posições 1 e 2 do anel;

(2) X^3 representa $\text{CR}^7(\text{R}^8)$ (R^9), X^4 representa $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})$ (R^{12}), X^1 representa $\text{CH}(\text{R}^2)$ (R^3) e X^2 representa $\text{CH}(\text{R}^4)$ (R^5);

A e B são os mesmos e representam $-\text{CH}_2-$;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo ligado ao grupo R nas posições 1 e 2 do anel;

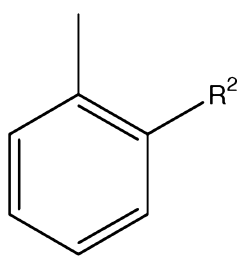
(3) X^3 e X^4 junto com Q^1 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantila, e X^1 e X^2 representam



A e B são os mesmos e representam $-\text{CH}_2-$;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo ligado ao grupo R nas posições 1 e 2 do anel;

(4) X^3 e X^4 representam adamantila e X^1 e X^2 representam



A e B são os mesmos e representam $-\text{CH}_2-$;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo ligado ao grupo R nas

posições 1 e 2 do anel.

[000110] De modo preferível, nas formas de realização acima, R^2 a R^5 são metila ou etila.

[000111] De modo preferível, no composto da fórmula I, A e B todos independentemente representam alquilenos C_1 a C_6 que é opcionalmente substituído como definido aqui, por exemplo com grupos alquila. De modo preferível, os grupos alquilenos inferior que A e B representam são não substituídos. Alquilenos particularmente preferidos que A e B podem independentemente representar são $-CH_2-$ ou $-C_2H_4-$. O mais de modo preferível, cada um de A e B representa o mesmo alquilenos como definido aqui, particularmente $-CH_2-$. Alternativamente, um de A ou B é omitido isto é, Q^2 ou Q^1 é conectado diretamente ao grupo R e o outro grupo Q é não é conectado diretamente ao grupo R e é um alquilenos C_1 a C_6 , de modo preferível $-CH_2-$ ou $-C_2H_4-$, o mais de modo preferível, $-CH_2-$.

[000112] Compostos ainda mais preferidos da fórmula I incluem aqueles em que:

R^2 a R^5 e R^7 a R^{12} são alquila e são os mesmos e de modo preferível, todos representam alquila C_1 a C_6 , particularmente metila.

[000113] Compostos específicos especialmente preferidos da fórmula I incluem aqueles em que:

cada R^7 a R^{12} é o mesmo e representa metila;

A e B são os mesmos e representam $-CH_2-$;

R representa benzeno-1,2-diila.

[000114] Para se evitar dúvida, referências aos metais do Grupo 8, 9 ou 10 aqui devem ser tomadas a incluir Grupos 8, 9 e 10 na nomenclatura da tabela periódica moderna. Pelo termo "Grupo 8, 9 ou 10" nós de modo preferível selecionamos metais tais como Ru, Rh, Os, Ir, Pt e Pd. De modo preferível, os metais são selecionados de Ru, Pt e Pd. Mais de modo preferível, o metal é Pd.

[000115] Compostos adequados de tais metais do Grupo 8, 9 ou 10 incluem sais de tais metais com, ou compostos que compreendem ânions fracamente coordenados derivados de, ácido nítrico; ácido sulfúrico; ácidos alcanóicos inferiores (até C₁₂) tais como ácido acético e ácido propiônico; ácidos sulfônicos tais como ácido metano sulfônico, ácido clorossulfônico, ácido fluorossulfônico, ácido trifluorometano sulfônico, ácido benzeno sulfônico, ácido naftaleno sulfônico, ácido tolueno sulfônico, por exemplo, ácido p-tolueno sulfônico, ácido t-butil sulfônico, e ácido 2-hidroxiopropano sulfônico; resinas de troca de íon (incluindo resinas sulfônicas de nível de ácido baixo) ácido perhálico tal como ácido perclórico; ácidos carboxílicos halogenados tais como ácido tricloroacético e ácido trifluoroacético; ácido ortofosfórico; ácidos fosfônicos tais como ácido benzenofosfônico; e ácidos derivados de interações entre ácidos de Lewis e ácidos de Broensted. Outras fontes que podem fornecer ânions adequados incluem os derivados de borato de tetrafenila opcionalmente halogenados, por exemplo, borato de perfluorotetrafenila. Adicionalmente, complexos de paládio de valência zero particularmente aqueles com ligantes lábeis, por exemplo, trifenilfosfina ou alcenos tais como dibenzilidenoacetona ou estireno ou tri(dibenzilidenoacetone)dipaládio podem ser usados. Os ânions acima podem ser introduzidos diretamente como um composto do metal mas devem ser de modo preferível introduzidos ao sistema de catalisador independentemente do metal ou composto metálico.

[000116] O ânion pode ser derivado de ou introduzido como um ou mais de um ácido que tem um pKa medido em solução aquosa diluída a 18° C de menos do que 6, mais de modo preferível, menos do que 5, o mais de modo preferível menos do que 4, um sal com um cátion que não interferem com a reação, por exemplo, sais metálicos ou sais amplamente orgânicos tais como alquil amônio, e um precursor, tal como um éster, que pode decompor-se sob condições de reação para gerar o ânion *in situ*. Ácidos e sais adequados

incluem os ácidos e os sais listados supra.

[000117] Promotores de ácido particularmente preferidos para uma alcoxicarbonilação são os ácidos sulfônicos, incluindo as resinas de troca de íon, e os ácidos carboxílicos listados supra. As resinas de troca de íon de ácido de nível baixo que podem ser usadas de modo preferível fornecem um nível de razão de $\text{SO}_3\text{H}/\text{Pd}$ na reação de menos do que 35 mol/mol, mais de modo preferível menos do que 25 mol/mol, o mais de modo preferível menos do que 15 mol/mol. Faixas típicas para a concentração de SO_3H fornecidas pela resina estão na faixa de 1 a 40 mol/mol de Pd, mais tipicamente, 2 a 30 mol/mol de Pd, o mais tipicamente 3 a 20 mol/mol de Pd.

[000118] Geralmente o(s) ânion(s) podem ser selecionados que é apropriado à reação. Certos compostos etilenicamente insaturados podem ser mais sensíveis ao pKa do ácido do ânion do que outros e condições e solvente podem ser variados conforme apropriado dentro da habilidade da pessoa na técnica. Por exemplo, na carbonilação de butadieno o pKa do ácido do ânion deve ser maior do que 2 em solução aquosa diluída a 18°C , mais de modo preferível, que tem um pKa entre 2 e 5.

[000119] Em uma reação de carbonilação, a quantidade de ânion presente não é crítica ao comportamento catalítico do sistema de catalisador. A razão molar de ânion para metal ou composto do Grupo 8, 9 ou 10 pode ser de 1 :1 a 10000:1, de modo preferível de 10:1 a 2000:1 e particularmente de 100:1 to 1000:1. Onde o ânion é fornecido por um ácido e sal, a proporção relativa do ácido e sal não é crítica. Entretanto, onde um ânion é fornecido por ácido ou parcialmente fornecido por ácido a razão de ácido para metal do grupo 8, 9 ou 10 está de modo preferível, nas mesmas razões como o ânion para metal ou composto acima. Por H^+ é significado a quantidade de sítios de ácido ativos de modo que um mol de ácido monobásico teria 1 mol de H^+ ao passo que um mol de ácido dibásico teria 2 moles de H^+ e ácidos tribásicos etc devem ser interpretados conseqüentemente. Similarmente, por C^{2+} é significado moles

de metal que tem uma carga catiônica 2^+ de modo que para íons M^+ a razão do cátion metálico deve ser ajustada conseqüentemente. Por exemplo, um cátion M^+ deve ser tomado como tendo 0,5 moles de C^{2+} por mol de M^+ .

[000120] Em uma reação de alcóxicarbonilação, de modo preferível, a razão de ligante bidentado para ácido é pelo menos 1:2 mol/mol (H^+) e de modo preferível, a razão de ligante bidentado para metal do grupo 8, 9 ou 10 é pelo menos 1:1 mol/mol (C^{2+}). De modo preferível, o ligante está em excesso de mol/mol (C^{2+}) de metal e de modo preferível em excesso de uma razão de 1:2 mol/mol (H^+) com o ácido. Ligante em excesso é vantajoso visto que o ligante por si só pode agir como uma base para tamponar os níveis de ácido na reação e impedir a degradação do substrato. Por outro lado a presença de ácido ativa a mistura de reação e melhora a taxa global da reação.

[000121] Em uma reação de hidroxicarbonilação, de modo preferível, a razão de ligante bidentado para ácido é pelo menos 1:2 mol/mol (H^+) e de modo preferível, a razão de ligante bidentado para metal do grupo 8, 9 ou 10 é pelo menos 1:1 mol/mol (C^{2+}). De modo preferível, o ligante está em excesso de mol/mol (C^{2+}) de metal. Ligante em excesso pode ser vantajoso visto que o ligante por si só pode agir como uma base para tamponar os níveis de ácido na reação e impedir a degradação do substrato. Por outro lado a presença de ácido ativa a mistura de reação e melhora a taxa global da reação.

[000122] Como mencionado, o sistema de catalisador da presente invenção pode ser usado homogênea ou heterogeneamente. De modo preferível, o sistema de catalisador é usado homogeneamente.

[000123] Adequadamente, o processo da invenção pode ser usado para catalisar a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados na presença de monóxido de carbono e um composto contendo grupo hidroxila e, opcionalmente, uma fonte de ânions. Os ligantes da invenção produzem um TON surpreendentemente alto em reações de carbonilação tal como a carbonilação de etileno, propileno, 1,3-butadieno, pentenonitrila, e octeno.

Conseqüentemente, a viabilidade comercial de um processo de carbonilação será aumentada utilizando-se o processo da invenção.

[000124] Vantajosamente, o uso do sistema de catalisador da presente invenção na carbonilação de compostos etilenicamente insaturados etc também fornece boas taxas especialmente para alcóxi- e hidroxicarbonilação.

[000125] O processo da presente invenção pode ser um processo em lote ou contínuo. Entretanto, em testes de envelhecimento nos ligantes da presente invenção, os ligantes foram descobertos ser surpreendentemente resistentes aos decaimento e mantêm atividade depois de vários ciclos. Conseqüentemente, o processo da presente invenção é particularmente adequado a um processo contínuo.

[000126] Sujeitas às reivindicações, referências aos compostos etilenicamente insaturados aqui devem ser tomadas a incluir qualquer uma ou mais ligações C-C insaturadas em um composto tais como aqueles encontrados em alcenos, alcinos, dienos conjugados e não conjugados, alcenos funcionais etc.

[000127] Compostos etilenicamente insaturados adequados para a invenção são compostos etilenicamente insaturados que têm de 2 a 50 átomos de carbono por molécula, ou misturas destes. Compostos etilenicamente insaturados adequados podem ter uma ou mais ligações insaturadas isoladas ou conjugadas por molécula. Preferidos são compostos que têm de 2 a 20 átomos de carbono, ou misturas destes, ainda mais preferido são compostos que têm no máximo 18 átomos de carbono, ainda mais no máximo 16 átomos de carbono, novamente compostos mais preferidos têm no máximo 10 átomos de carbono. Em um grupo preferido de processos, o composto etilenicamente insaturado é uma olefina ou uma mistura de olefinas. Compostos etilenicamente insaturados adequados incluem acetileno, metila acetileno, propil acetileno, 1,3-butadieno, etileno, propileno, butileno, isobutileno, pentenos, penteno nitrilas, pentenoatos de alquila tais como 3-pentenoatos de

metila, ácidos de penteno (tais como ácido 2- e 3-pentenóico), heptenos, octenos, dodecenos.

[000128] Compostos etilenicamente insaturados particularmente preferidos são etileno, 1,3-butadieno, pentenoatos de alquila, pentenonitrilas, ácidos de penteno (tal como ácido 3 pentenóico), acetileno, heptenos, butileno, octenos, dodecenos e propileno.

[000129] Compostos etilenicamente insaturados especialmente preferidos são etileno, propileno, heptenos, octenos, dodecenos, 1,3-butadieno e penteno nitrilas.

[000130] Ainda mais, é possível carbonilar misturas de alcenos contendo ligações duplas internas e/ou alcenos ramificados com hidrocarbonetos saturados. Exemplos são refinato 1, refinato 2 e outras correntes mistas derivadas de um craqueador, ou correntes mistas derivadas da dimerização de alceno (a dimerização de buteno é um exemplo específico) e reações de Fischer Tropsch.

[000131] Referência aos compostos etilenicamente insaturados aqui exclui ésteres vinílicos incluindo acetato de vinila e outros alcenos funcionalizados.

[000132] Onde um composto de uma fórmula aqui (por exemplo, fórmula I) contém um grupo alquenila ou uma porção cicloalquila como definido, o isomerismo cis (E) e trans (Z) também pode ocorrer. A presente invenção inclui os estereoisômeros individuais dos compostos de qualquer uma das fórmulas definidas aqui e, onde apropriado, as formas tautoméricas individuais destes, junto com misturas destes. A separação de diastereoisômeros ou isômeros cis e trans pode ser obtida por técnicas convencionais, por exemplo, por cristalização fracionada, cromatografia ou H.P.L.C. de uma mistura estereoisomérica de um composto um das fórmulas ou um sal adequado ou derivado deste. Um enantiômero individual de um composto de uma das fórmulas também pode ser preparado a partir de um intermediário opticamente puro correspondente ou por resolução, tal como

por H.P.L.C. do racemato correspondente usando um suporte quiral adequado ou por cristalização fracionada dos sais diaestereoisoméricos formados por reação do racemato correspondente com um ácido ou base opticamente ativos adequados, conforme apropriado.

[000133] Todos os estereoisômeros são incluídos dentro do escopo do processo da invenção.

[000134] Será avaliado por aqueles habilitados na técnica que os compostos da fórmula (I) podem funcionar como ligantes que se coordenam com o metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou composto deste para formar os compostos para o uso na invenção. Tipicamente, o metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou composto deste se coordena a um ou mais átomos de fósforo, arsênico e/ou antimônio do composto da fórmula (I).

[000135] Como mencionado acima, a presente invenção fornece um processo para a carbonilação de composto etilenicamente insaturado tais como aqueles listados supra compreendendo contatar um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono e uma fonte de grupos hidroxila tal como água ou um álcool na presença de um composto de catalisador como definido na presente invenção.

[000136] Adequadamente, a fonte de grupos hidroxila inclui uma molécula orgânica que tem um grupo funcional hidroxila. De modo preferível, a molécula orgânica que tem um grupo funcional hidroxila pode ser ramificada ou linear, e compreende um álcool, particularmente um álcool C₁-C₃₀, incluindo aril alcóis, que podem ser opcionalmente substituídos com um ou mais substituintes selecionados de alquila, arila, Het, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S)NR²⁷R²⁸, SR²⁹ ou C(O)SR³⁰ como definido aqui. Alcoóis altamente preferidos são alcoóis C₁-C₈ tais como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, iso-butanol, álcool t-butílico, n-butanol, fenol e álcool clorocaprílico. Embora os monoalcoóis sejam os mais preferidos, poli-alcoóis, de modo preferível, selecionados de

di-octa óis tais como dióis, trióis, tetra-óis e açúcares também podem ser utilizados. Tipicamente, tais polialcanóis são selecionados de 1, 2-etanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, 1,2,4 butanotriol, 2-(hidroximatil)-1,3-propanodiol, 1,2,6 triidroxihexano, pentaeritritol, 1,1,1 tri(hidroximatil)etano, nannose, sorbase, galactose e outros açúcares. Açúcares preferidos incluem sacarose, frutose e glicose. Alcanóis especialmente preferidos são metanol e etanol. O alcanol mais preferido é metanol.

[000137] A quantidade de álcool não é crítica. Geralmente, quantidades são usadas em excesso da quantidade de substrato a ser carbonilado. Assim o álcool também pode servir como o solvente de reação, embora, se desejado, solventes separados também possam ser usados.

[000138] Será avaliado que o produto final da reação é determinado pelo menos em parte pela fonte de alcanol usada. Por exemplo, o uso de metanol produz o éster metílico correspondente. Reciprocamente, o uso de água produz os ácidos correspondentes. Conseqüentemente, a invenção fornece um modo conveniente de adicionar o grupo $-C(O)O$ alquila C_1-C_{30} ou arila ou $-C(O)OH$ através da ligação etilenicamente insaturada.

[000139] No processo de acordo com a presente invenção, o monóxido de carbono pode ser usado na forma pura ou diluído com um gás inerte tal como nitrogênio, dióxido de carbono ou um gás nobre tal como argônio. Pequenas quantidades de hidrogênio, tipicamente menos do que 5 % em volume, também podem estar presentes.

[000140] A razão (volume/volume) de compostos etilenicamente insaturados para fonte de grupo hidroxila em um meio de reação de fase líquida pode variar entre limites amplos e adequadamente encontra-se na faixa de 1:0,1 a 1:10, de modo preferível entre 2:1 a 1:2 e até um excesso grande de alcanol ou água quando o último também é o solvente de reação tal como até um excesso de 100:1 de alcanol ou água. Entretanto, se o composto etilenicamente insaturado é um gás na temperatura de reação ele pode estar

presente em níveis mais baixos no meio de reação de fase líquida tal como em uma razão para fonte de grupo hidroxila de 1:20.000 a 1:10 mais de modo preferível, 1:10.000 a 1:50, o mais de modo preferível, 1:5000 a 1:500

[000141] A quantidade do catalisador da invenção usado no processo de carbonilação não é crítica. Bons resultados podem ser obtidos quando, de modo preferível, a quantidade de metal do Grupo 8, 9 ou 10 está na faixa de 10^{-7} a 10^{-1} , mais de modo preferível, 10^{-6} a 10^{-2} , o mais de modo preferível, 10^{-5} a 10^{-2} moles por mol de composto etilenicamente insaturado no meio de reação de carbonilação de fase líquida.

[000142] Adequadamente, embora não essencial para a invenção, a carbonilação do composto etilenicamente insaturado como definido aqui pode ser realizada em um ou mais solventes apróticos. Solventes adequados incluem cetonas, tais como por exemplo metilbutilcetona; éteres, tais como por exemplo anisol (éter metil fenílico), 2,5,8-trioxanonano (diglima), éter dietílico, éter dimetílico, tetraidrofurano, éter difenílico, éter diisopropílico e o éter dimetílico de di-etileno-glicol; ésteres, tais como por exemplo acetato de metila, adipato de dimetila benzoato de metila, ftalato de dimetila e butirolactona; amidas, tais como por exemplo dimetilacetamida, N-metilpirrolidona e dimetil formamida; sulfóxidos e sulfonas, tais como por exemplo sulfóxido de dimetila, di-isopropilsulfona, sulfolano (tetraidrotiofeno-2,2-dióxido), 2-metilsulfolano, dietil sulfona, tetraidrotiofeno 1,1-dióxido e 2-metil-4-etilsulfolano; compostos aromáticos, incluindo variantes halo de tais compostos por exemplo, benzeno, tolueno, etil benzeno o-xileno, m-xileno, p-xileno, clorobenzeno, o-diclorobenzeno, m-diclorobenzeno: alcanos, incluindo variantes halo de tais compostos por exemplo, hexano, heptano, 2,2,3-trimetilpentano, cloreto de metileno e tetracloro de carbono; nitrilas por exemplo, benzonitrila e acetonitrila.

[000143] Muito adequados são solventes apróticos que têm uma constante dielétrica que está abaixo de um valor de 50, mais de modo preferível na faixa

de 3 a 8, em 298,15 K e $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$. No presente contexto, a constante dielétrica para um solvente dado é usada em seu significado normal de representar a razão da capacidade de um condensador com aquela substância como dielétrica à capacidade do mesmo condensador com um vácuo para dielétrico. Valores para as constantes dielétricas de líquidos orgânicos comuns podem ser encontrados em livros de referência gerais, tais como the Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edição, editado por David R. Lide *et al*, e publicado por CRC press em 1995, e são usualmente cotados quanto a uma temperatura de cerca de 20° C ou 25° C, isto é, cerca de 293,15 k ou 298,15 K, e pressão atmosférica, isto é, cerca de $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, ou podem ser facilmente convertidos àquela temperatura e pressão usando os fatores de conversão cotados. Se nenhum dado de literatura para um composto particular estiver disponível, a constante dielétrica pode ser facilmente medida usando métodos físico-químicos estabelecidos.

[000144] Por exemplo, a constante dielétrica de anisol é 4,3 (em 294,2 K), de éter dietílico é 4,3 (em 293,2 K), de sulfolano é 43,4 (em 303,2 K), de pentanoato de metila é 5,0 (em 293,2 K), de éter difenílico é 3,7 (em 283,2 K), de adipato de dimetila é 6,8 (em 293,2 K), de tetraidrofurano é 7,5 (em 295,2 K), de nonanoato de metila é 3,9 (em 293,2 K). Um solvente aprótico preferido é anisol.

[000145] Na presença de um alcanol, um solvente aprótico será gerado pela reação como o produto de carbonilação de éster do composto etilenicamente insaturado, monóxido de carbono e o alcanol é um solvente aprótico.

[000146] O processo pode ser realizado em um excesso de solvente aprótico, isto é, em uma razão (v/v) de solvente aprótico para alcanol de pelo menos 1:1. De modo preferível, esta razão varia de 1:1 a 10:1 e mais de modo preferível de 1:1 a 5:1. O mais de modo preferível a razão (v/v) varia de 1,5:1 a 3:1.

[000147] Não obstante do precedente é preferido que a reação seja realizada na ausência de qualquer solvente aprótico adicionado externo isto é, na ausência de um solvente aprótico não gerado pela reação propriamente dita.

[000148] Durante a hidroxicarbonilação, a presença de um solvente prótico também é preferida. O solvente prótico pode incluir um ácido carboxílico ou um álcool. Misturas dos solventes apróticos e próticos também podem ser utilizadas.

[000149] Hidrogênio pode ser adicionado à reação de carbonilação para melhorar a taxa de reação. Níveis adequados de hidrogênio quando utilizado podem estar na razão entre 0,1 e 20 % vol/vol do monóxido de carbono, mais de modo preferível, 1 a 20 % vol/vol do monóxido de carbono, mais de modo preferível, 2 a 15 % vol/vol do monóxido de carbono, o mais de modo preferível 3 a 10 % vol/vol de monóxido de carbono.

[000150] Os compostos de catalisador da presente invenção podem agir como um catalisador “heterogêneo” ou um catalisador “homogêneo”, de modo preferível, um catalisador homogêneo.

[000151] Pelo termo catalisador “homogêneo” nós significamos um catalisador, isto é, um composto da invenção, que não é sustentado mas é simplesmente misturado ou formado *in situ* com os reagentes da reação de carbonilação (por exemplo, o composto etilenicamente insaturado, o composto contendo hidroxila e monóxido de carbono), de modo preferível em um solvente adequado como descrito aqui.

[000152] Pelo termo catalisador “heterogêneo” nós significamos um catalisador, isto é, o composto da invenção, que é carregado em um suporte.

[000153] Assim de acordo com um outro aspecto, a presente invenção fornece um processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados como definido aqui em que o processo é realizado com o catalisador que compreende um suporte, de modo preferível um suporte

insolúvel.

[000154] De modo preferível, o suporte compreende um polímero tal como um copolímero de poliolefina, poliestireno ou poliestireno tal como um copolímero de divinilbenzeno ou outros polímeros ou copolímeros adequados conhecidos àqueles habilitados na técnica; um derivado de silício tal como uma sílica funcionalizada, um silicona ou um borracha de silicona; ou outro material particulado poroso tal como por exemplo óxidos inorgânicos e cloretos inorgânicos.

[000155] De modo preferível o material de suporte é sílica porosa que tem uma área de superfície na faixa de 10 a 700 m²/g, um volume de poro total na faixa de 0,1 a 4,0 cc/g e um tamanho de partícula médio na faixa de 10 a 500 μm. Mais de modo preferível, a área de superfície está na faixa de 50 a 500 m²/g, o volume de poro está na faixa de 0,5 a 2,5 cc/g e o tamanho de partícula médio está na faixa de 20 a 200 μm. O mais desejavelmente a área de superfície está na faixa de 100 a 400 m²/g, o volume de poro está na faixa de 0,8 a 3,0 cc/g e o tamanho de partícula médio está na faixa de 30 a 100 μm. O tamanho de poro médio de materiais de suporte porosos típicos está na faixa de 10 a 1000 Å. De modo preferível, um material de suporte é usado que tem um diâmetro de poro médio de 50 a 500 Å, e o mais desejavelmente de 75 a 350 Å. Pode ser particularmente desejável desidratar a sílica em uma temperatura de 100° C a 800° C em qualquer lugar de 3 a 24 horas.

[000156] Adequadamente, o suporte pode ser flexível ou um suporte rígido, o suporte insolúvel é revestido e/ou impregnado com os compostos do processo da invenção por técnicas bem conhecidas àqueles habilitados no ramo.

[000157] Alternativamente, os compostos do processo da invenção são fixados à superfície de um suporte insolúvel, opcionalmente por intermédio de uma ligação covalente, e o arranjo opcionalmente inclui uma molécula espaçadora bifuncional para espaçar o composto do suporte insolúvel.

[000158] Os compostos da invenção podem ser fixados à superfície do suporte insolúvel promovendo-se a reação de um grupo funcional presente no composto da fórmula I, por exemplo um substituinte da estrutura aromática, com um grupo reativo favorável presente em ou previamente inserido no suporte. A combinação do grupo reativo do suporte com um substituinte favorável do composto da invenção fornece um catalisador heterogêneo onde o composto da invenção e o suporte são ligados por intermédio de uma ligação tal como um grupo éter, éster, amida, amina, uréia, ceto.

[000159] A escolha de condições de reação para ligar um composto do processo da presente invenção ao suporte depende do composto etilicamente insaturado e dos grupos do suporte. Por exemplo, reagentes tais como carbodiimidas, 1,1'-carbonildiimidazol, e processos tais como o uso de anidridos mistos, a aminação redutiva pode ser utilizada.

[000160] De acordo com um outro aspecto, a presente invenção fornece o uso do processo ou composição catalisadora de ligante de qualquer aspecto da invenção em que o catalisador é ligado a um suporte.

[000161] Adicionalmente, o fosfino bidentado pode ser ligado a um substrato polimérico adequado por intermédio de pelo menos um dos substituintes de ponte, o grupo de ligação em ponte R, o grupo de ligação A ou o grupo de ligação B podem ser ligados, de modo preferível, por intermédio dos 3, 5 ou 6 carbonos cíclicos do grupo benzeno ao poliestireno para fornecer um catalisador heterogêneo imóvel.

[000162] A quantidade de ligante bidentado usado pode variar dentro de limites amplos. De modo preferível, o ligante bidentado está presente em uma quantidade tal que a razão do número de moles do ligante bidentado presente para o número de moles do metal do Grupo 8, 9 ou 10 metal é de 1 a 50 por exemplo, 1 a 15 e particularmente de 1 a 10 mol por mol de metal. Mais de modo preferível, a faixa de mol:mol de compostos da fórmula I para o metal do Grupo 8, 9 ou 10 está na faixa de 1:1 a 20:1, o mais de modo preferível na

faixa de 1:1 a 10:1 ou ainda 1:1 a 1,5:1. Convenientemente, a possibilidade de aplicar estas razões molares baixas é vantajosa, visto que ela evita o uso de um excesso do composto da fórmula I e conseqüentemente minimiza o consumo destes compostos usualmente caros. Adequadamente, os catalisadores da invenção são preparados em uma etapa separada que precede seu uso *in situ* na reação de carbonilação.

[000163] Convenientemente, o processo da invenção pode ser realizado dissolvendo-se o metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou composto deste como definido aqui em um solvente adequado tal como um dos alcanóis ou solventes apróticos previamente descritos (um solvente particularmente preferido seria o produto de éster ou ácido da reação de carbonilação específica por exemplo, propionato de metila para a carbonilação de etileno) e subseqüentemente misturando-se com um composto da fórmula I como definido aqui.

[000164] O monóxido de carbono pode ser usado na presença de outros gases que são inertes na reação. Exemplos de tais gases incluem hidrogênio, nitrogênio, dióxido de carbono e os gases nobres tais como argônio.

[000165] O produto da reação pode ser separado dos outros componentes por quaisquer meios adequados. Entretanto, é uma vantagem do presente processo que significativamente menos subprodutos são formados deste modo reduzindo a necessidade para a purificação adicional depois da separação inicial do produto como pode ser evidenciado pela seletividade no geral significativamente mais alta. Uma outra vantagem é que os outros componentes que contêm o sistema de catalisador podem ser reciclados e/ou reutilizados em outras reações com suplementação mínima de catalisador fresco.

[000166] De modo preferível, a carbonilação é realizada em temperaturas entre -30 e 170° C, mais de modo preferível -10° C e 160° C, o mais de modo preferível 20° C e 150° C. Uma temperatura especialmente preferida é uma escolhida entre 40° C e 150° C. Vantajosamente, a carbonilação pode ser

realizada em temperaturas moderadas, é particularmente vantajoso ser capaz de realizar a reação na temperatura ambiente (20° C).

[000167] De modo preferível, quando da operação de uma carbonilação em temperatura baixa, a carbonilação é realizada entre -30° C e 49° C, mais de modo preferível, -10° C e 45° C, ainda mais de modo preferível 0° C e 45° C, o mais de modo preferível 10° C e 45° C. Especialmente preferida é um faixa de 10 a 35° C.

[000168] De modo preferível, a carbonilação é realizada em uma pressão parcial de CO entre $0,80 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ e $90 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, mais de modo preferível $1 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ e $65 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, o mais de modo preferível 1 a $50 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$. Especialmente preferida é uma pressão parcial de CO de 5 a $45 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$.

[000169] De modo preferível, uma carbonilação em baixa pressão também é considerada. De modo preferível, quando da operação de uma carbonilação em baixa pressão a carbonilação é realizada em uma pressão parcial de CO entre 0,1 a $5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, mais de modo preferível 0,2 a $2 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, o mais de modo preferível 0,5 a $1,5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$.

[000170] Não existe nenhuma restrição particular na duração da carbonilação exceto que a carbonilação em uma escala de tempo que é comercialmente aceitável é obviamente preferida. A carbonilação em uma reação em lote pode ocorrer em até 48 horas, mais tipicamente, em até 24 horas e o mais tipicamente em até 12 horas. Tipicamente, a carbonilação é durante pelo menos 5 minutos, mais tipicamente, pelo menos 30 minutos, o mais tipicamente, pelo menos 1 hora. Em uma reação contínua tais escalas de tempo são obviamente irrelevantes e uma reação contínua pode continuar contanto que o TON seja comercialmente aceitável antes que catalisador requeira reposição.

[000171] O sistema de catalisador da presente invenção é de modo preferível constituído na fase líquida que pode ser formada por um ou mais

dos reagentes ou pelo uso de um solvente adequado.

[000172] O uso de compostos estabilizantes com o sistema de catalisador também pode ser benéfico em melhorar a recuperação do metal que foi perdido do sistema de catalisador. Quando o sistema de catalisador é utilizado em um meio de reação líquido tais compostos estabilizantes podem ajudar na recuperação do metal do grupo 8, 9 ou 10.

[000173] De modo preferível, portanto, o sistema de catalisador inclui em um meio de reação líquido um dispersante polimérico dissolvido em um carregador líquido, o dito dispersante polimérico sendo capaz de estabilizar uma suspensão coloidal de partículas do metal do grupo 8, 9 ou 10 ou composto metálico do sistema de catalisador dentro do carregador líquido.

[000174] O meio de reação líquido pode ser um solvente para a reação ou pode compreender um ou mais dos reagentes ou produtos de reação por si só. Os reagentes e produtos de reação em forma líquida podem ser miscíveis com ou dissolvidos em um solvente ou diluente líquido.

[000175] O dispersante polimérico é solúvel no meio de reação líquido, mas não deve aumentar significativamente a viscosidade do meio de reação em um modo que seria prejudicial à cinética da reação ou transferência de calor. A solubilidade do dispersante no meio líquido sob as condições de reação de temperatura e pressão não deve ser tão grande como para deter significativamente a adsorção das moléculas de dispersante nas partículas de metal.

[000176] O dispersante polimérico é capaz de estabilizar uma suspensão coloidal de partículas do dito metal do grupo 8, 9 ou 10 ou composto metálico dentro do meio de reação líquido tal que as partículas de metal formadas como um resultado da degradação do catalisador são mantidas em suspensão no meio de reação líquido e são descarregadas do reator junto com o líquido para reclamação e opcionalmente para reutilização na fabricação de quantidades adicionais de catalisador. As partículas de metal são normalmente

de dimensões coloidais, por exemplo, na faixa de 5 a 100 nm de tamanho de partícula médio embora partículas maiores podem se formar em alguns casos. Porções do dispersante polimérico são adsorvidas na superfície das partículas de metal embora o restante das moléculas de dispersante permaneça pelo menos parcialmente solvatado pelo meio de reação líquido e deste modo as partículas de metal do grupo 8, 9 ou 10 dispersas são estabilizadas contra o sedimento nas paredes do reator ou em espaços inativos do reator e contra a formação de aglomerados de partículas de metal que podem crescer por colisão de partículas e eventualmente coagular. Alguma aglomeração de partículas pode ocorrer mesmo na presença de um dispersante adequado mas quando o tipo e concentração de dispersante são otimizados então tal aglomeração deve estar em um nível relativamente baixo e os aglomerados podem formar apenas livremente de modo que eles pode ser quebrados e as partículas redispersas por agitação.

[000177] O dispersante polimérico pode incluir homopolímeros ou copolímeros incluindo polímeros tais como copolímeros de enxerto e polímeros em estrela.

[000178] De modo preferível, o dispersante polimérico tem funcionalidade suficientemente ácida ou básica para estabilizar substancialmente a suspensão coloidal do dito metal do grupo 8, 9 ou 10 ou composto metálico.

[000179] Por estabilizar substancialmente é significado que a precipitação do metal do grupo 8, 9 ou 10 a partir da fase de solução é substancialmente evitada.

[000180] Dispersantes particularmente preferidos para este propósito incluem polímeros ácidos ou básicos incluindo ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos, aminas e amidas tais como poliacrilatos ou heterociclo, particularmente heterociclo de nitrogênio, polímeros de polivinila substituídos tais como polivinil pirrolidona ou copolímeros do supracitado.

[000181] Exemplos de tais dispersantes poliméricos podem ser

selecionados de polivinilpirrolidona, poliacrilamida, poliacrilonitrila, polietilenimina, poliglicina, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, poli(ácido 3-hidroxi-butírico), poli-L-leucina, poli-L-metionina, poli-L-prolina, poli-L-serina, poli-L-tirosina, poli(ácido vinilbenzenossulfônico) e poli(ácido vinilsulfônico), polietilenimina acilada. Polietileniminas aciladas adequadas são descritas na publicação de patente da BASF EP 1330309 A1 e US 6.723.882.

[000182] De modo preferível, o dispersante polimérico incorpora porções ácidas ou básicas pendentes ou dentro da estrutura principal do polímero. De modo preferível, as porções ácidas têm uma constante de dissociação (pK_a) de menos do que 6,0, mais de modo preferível, menos do que 5,0, o mais de modo preferível menos do que 4,5. De modo preferível, as porções básicas têm uma constante de dissociação de base (pK_b) sendo de menos do que 6,0, mais de modo preferível menos do que 5,0 e o mais de modo preferível menos do que 4,5, pK_a e pK_b sendo medidos em solução aquosa diluída a 25° C.

[000183] Dispersantes poliméricos adequados, além de serem solúveis no meio de reação em condições de reação, contêm pelo menos uma porção ácida ou básica, dentro da estrutura principal do polímero ou como um grupo pendente. Nós descobrimos que polímeros que incorporam porções ácidas e de amida tais como polivinilpirrolidona (PVP) e poliacrilatos tais como ácido poliacrílico (PAA) são particularmente adequadas. O peso molecular do polímero que é adequado para o uso na invenção depende da natureza do meio de reação e da solubilidade do polímero neste. Nós descobrimos que normalmente o peso molecular médio é menor do que 100.000. De modo preferível, o peso molecular médio está na faixa de 1.000 a 200.000, mais de modo preferível, 5.000 a 100.000, o mais de modo preferível, 10.000 a 40.000 por exemplo, M_w está de modo preferível na faixa de 10.000 a 80.000, mais de modo preferível 20.000 a 60.000 quando PVP é usado e da ordem de 1.000 a 10.000 no caso de PAA.

[000184] A concentração eficaz do dispersante dentro do meio de reação deve ser determinada para cada reação/sistema de catalisador que deve ser usado.

[000185] O metal do grupo 8, 9 ou 10 disperso pode ser recuperado da corrente líquida removida do reator por exemplo, por filtração e depois disposta de ou processada para reutilização como um catalisador ou outras aplicações. Em um processo contínuo a corrente líquida pode ser circulada através de um trocador de calor externo e em tais casos pode ser conveniente localizar filtros para as partículas de paládio neste aparelho de circulação.

[000186] De modo preferível, a razão em massa de polímero:metal em g/g está entre 1:1 e 1000:1, mais de modo preferível, entre 1:1 e 400:1, o mais de modo preferível, entre 1:1 e 200:1. De modo preferível, a razão em massa de polímero:metal em g/g é até 1000, mais de modo preferível, até 400, o mais de modo preferível, até 200.

[000187] Será avaliado que qualquer uma das características apresentadas no primeiro aspecto da invenção pode ser considerada como características preferidas do segundo, terceiro, quarto, quinto ou outro aspecto da presente invenção e vice versa.

[000188] A invenção não apenas estende-se a novos ligantes bidentados da fórmula (I) mas também novos complexos de tais ligantes com o metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou um composto deste.

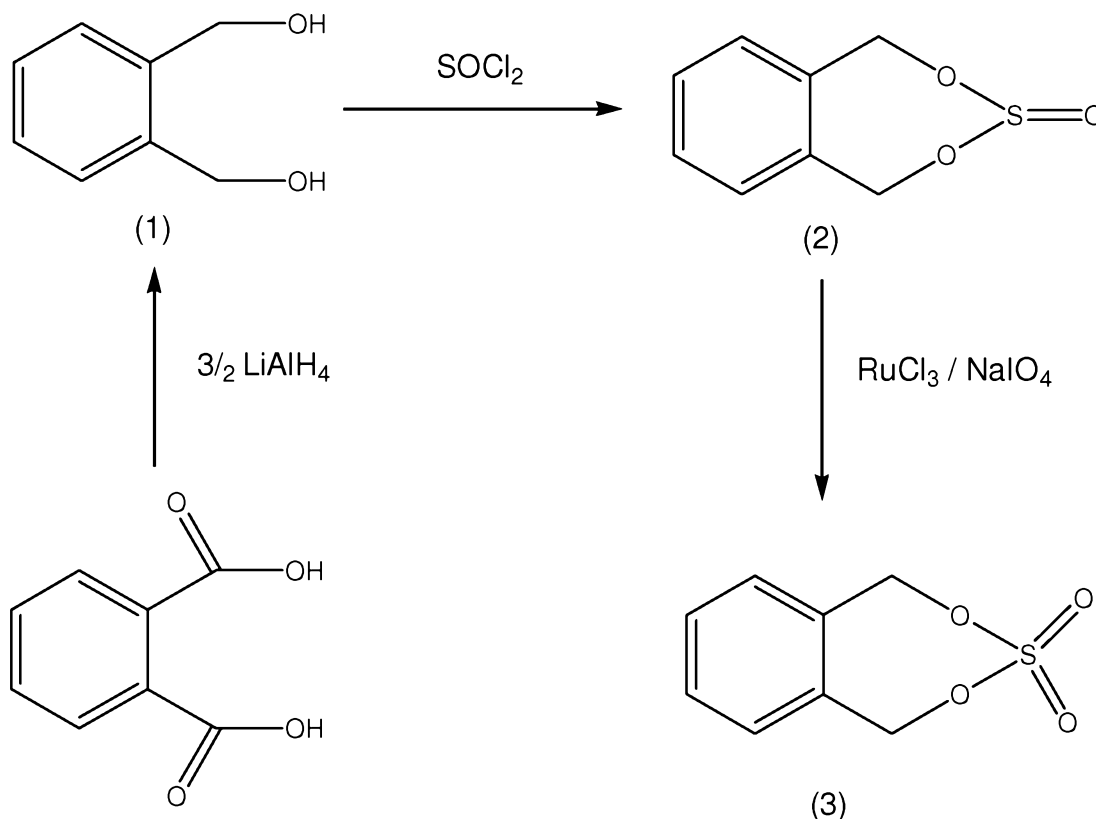
[000189] A invenção agora será descrita e ilustrada por via dos seguintes exemplos não limitantes e exemplos comparativos.

Exemplos Preparativos

Preparação de sulfato cíclico de 1,2-benzenodimetanol (3)

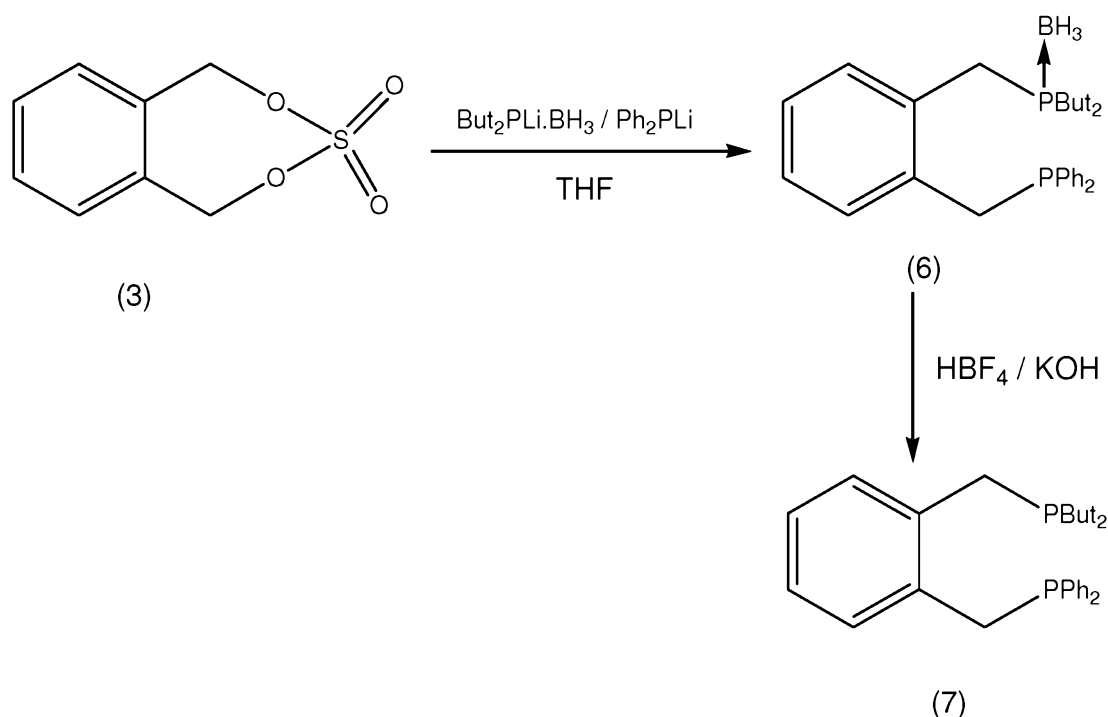
[000190] O método empregado para a síntese de ligantes de fosfino dos derivados dos exemplos inicia com a síntese do sulfato cíclico (3). O composto de sulfato cíclico (3) é formado em uma síntese de duas etapas. O 1,2-benzenodimetanol di-alcoólico comercialmente disponível (1) (que

também pode ser preparado pela redução de hidreto de lítio alumínio do ácido ftálico) foi reagido com cloreto de tionila (SOCl_2) em diclorometano para fornecer o complexo de sulfito cíclico (2). O complexo de sulfito cíclico depois foi oxidado com periodato de sódio e tricloreto de rutênio para fornecer o complexo de sulfato cíclico (3).



Preparação de 1-(di-terc-butilfosfinometano)-2-(difenilfosfinometano)-benzeno (7)

[000191] O fosfino misturado (7) foi preparado em um processo de duas etapas; o sulfato cíclico foi sequencialmente reagido com o sal de lítio de $\text{Bu}^t_2\text{PH.BH}_3$ (4) seguido pelo sal de lítio de Ph_2PH (5). O fosfino protegido por boro (6) depois foi desboronado pela adição de ácido tetrafluorobórico o sal de bis-fosfônio preparado *in situ* depois foi reduzido ao fosfino livre (7) por adição de hidróxido de potássio. Os outros três fosfinos misturados foram preparados em uma maneira similar a (7).



Experimental

Geral

[000192] A menos que estabelecido ao contrário todas as manipulações foram realizadas sob uma atmosfera de Nitrogênio usando linha de Schlenk padrão, técnicas de cânula e caixa de luvas. Todos os experimentos de RMN foram realizados usando CDCl_3 como o solvente.

Preparação de sulfato cíclico (3)

[000193] O diálcool (1) (21,2 g, 153 mmol) foi parcialmente dissolvido em diclorometano (250 ml). A este foi adicionado cloreto de tionila (13,8 ml, 189 mmol) lentamente. Isto forneceu um volume grande de evolução gasosa. A solução resultante depois foi aquecida ao refluxo (50°C) durante 90 minutos. A solução resultante depois foi esfriada até a temperatura ambiente e agitada durante a noite. Neste ponto o complexo de sulfito cíclico (2) foi formado. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um óleo marrom claro. O sulfito cíclico depois foi diluído com diclorometano (100 ml), acetonitrila (100 ml) e água (150 ml). À solução bifásica resultante foi adicionado periodato de sódio (65,3 g, 306 mmol) e tricloreto de rutênio hidratado (300 mg). A suspensão resultante depois foi agitada na temperatura ambiente

durante uma hora durante o tempo em que um volume grande de precipitado branco foi formado. A suspensão final foi diluída com água (100 ml) e éter (100 ml) adicionado. A camada orgânica foi coletada por separação e os resíduos aquosos lavados com éter (2 * 100 ml). Os extratos orgânicos combinados depois foram lavados com água (2 * 200 ml) antes de serem secos em sulfato de sódio. Os extratos orgânicos depois foram filtrados através de filtro de papel contendo celite. Isto forneceu uma solução incolor. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um sólido branco amarelado. O sólido foi armazenado no congelador a -20° C. Produção = 24,6 g, 80 %. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, δ), 7,46 (m, 2 H, Ph), 7,38 (m, 2 H, Ph), 5,44 (s, 4H, CH₂) ppm.

Preparação de di-terc-butilfosfino borano (4)

[000194] Cloreto de di-terc-butilfosfino (34 g, 188,41 mmol) foi adicionado a um frasco de Schlenk seguido por éter dietílico (200 ml). A solução de éter foi esfriada em um banho de água fria e LiAlH₄ (1 M em éter dietílico, 100 ml, 100 mmol) foi adicionado lentamente. Isto forneceu uma suspensão amarela que foi deixada agitar na temperatura ambiente durante a noite. A suspensão foi extinta pela adição de água (50 ml, degaseificada com nitrogênio durante 20 minutos). Isto forneceu uma solução bifásica. A superior (camada orgânica) foi transferida pôr cânula em um Schlenk limpo e os resíduos aquosos lavados com um adicional de 100 ml de éter. Os extratos de éter foram combinados e secos com sulfato de sódio. Os extratos de éter depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e o éter removido por destilação. Isto forneceu um óleo incolor. O óleo incolor depois foi diluído com THF (200 ml) e esfriado a 0° C, a este foi adicionado BH₃ em THF (1 M de solução, 250 ml, 250 mmol). A solução resultante depois foi agitada na temperatura ambiente durante a noite. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um sólido cristalino branco que depois foi isolado na caixa de luvas. Produção = 22,1 g, 73 % de rendimento. ³¹P {¹H}

RMN (80 MHz, CDCl_3 , δ): δ 49,23 ppm (multiplete).

Preparação de difenilfosfino (5)

[000195] Difenilclorofosfino (34,8 ml, 188,41 mmol) foi adicionado a um frasco de Schlenk seguido por éter dietílico (200 ml). A solução de éter foi esfriada em um banho de água fria e LiAlH_4 (1 M em éter dietílico, 100 ml, 100 mmol) foi adicionado lentamente. Isto forneceu uma suspensão amarela que foi deixada agitar na temperatura ambiente durante a noite. A suspensão foi extinta pela adição de HCl (conc. 20 ml) em água (40 ml, desgaseificada com nitrogênio durante 20 minutos). Isto forneceu uma solução bifásica. A superior (camada orgânica) foi transferida por cânula em um Schlenk limpo e os resíduos aquosos lavados com um adicional de 100 ml de éter. Os extratos de éter foram combinados e secos com sulfato de sódio. Os extratos de éter depois foram secos sob vácuo. Isto forneceu um óleo amarelo claro, produção = 36 g. O fosfino foi armazenado no congelador. ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (161,9 MHz, CDCl_3 , δ): -37,9 ppm.

[000196] NB. Difenil fosfino é claro e termicamente sensível e deve ser armazenado no congelador. Como uma modificação deste procedimento o éter deve ser removido sob vácuo antes que por destilação devido ao ponto de ebulição alto do fosfino.

Preparação de di-terc-butilfosfino (5b)

[000197] Cloreto de di-terc-butilfosfino (34 g, 188,41 mmol) foi adicionado a um frasco de Schlenk seguido por éter dietílico (200 ml). A solução de éter foi esfriada em um banho de água fria e LiAlH_4 (1 M em éter dietílico, 100 ml, 100 mmol) foi adicionado lentamente. Isto forneceu uma suspensão amarela que foi deixada agitar na temperatura ambiente durante a noite. A suspensão foi extinta pela água (50 ml, desgaseificada com nitrogênio durante 20 minutos). Isto forneceu uma solução bifásica. A superior (camada orgânica) foi transferida por cânula em um Schlenk limpo e os resíduos aquosos lavados com um adicional de 100 ml de éter. Os extratos

de éter foram combinados e secos com sulfato de sódio. Os extratos de éter depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e o éter removido por destilação. Isto forneceu um óleo incolor. Produção = 22,0 g, 80 %. ^{31}P { ^1H } RMN (161,9 MHz, CDCl_3): δ 21,0 ppm

Preparação de 1-(di-terc-butilfosfino{borano}metil)-2-(difenilfosfinometil)-benzeno (6)

[000198] O $\text{Bu}^t_2\text{PH.BH}_3$ (4) (9,68 g, 60,50 mmol) foi dissolvido em THF (70 ml), a este foi adicionado Bu^nLi (2,5 M em hexanos, 28,6 ml, 71,39 mmol). A solução amarela resultante foi agitada durante uma hora. O sulfato cíclico (3) (11,0 g, 55,0 mmol) foi dissolvido em THF (100 ml) e resfriado a -78°C . A solução de fosfeto de lítio depois foi adicionada às gotas à solução de sulfato cíclico. Depois que a adição foi concluída a solução resultante foi agitada a -78°C durante trinta minutos antes de ser deixada aquecer até a temperatura ambiente. A solução depois foi agitada durante três horas na temperatura ambiente. A solução depois foi resfriada até -78°C .

[000199] O difenil fosfino (5) (85 % de pureza, devido à decomposição, 11,05 ml, 60,0 mmol) foi diluído com THF (70 ml). A este foi adicionado Bu^nLi (2,5 M em hexanos, 26,4 ml, 65,95 mmol). A solução vermelha resultante depois foi adicionada às gotas à solução de sulfato cíclico a -78°C . Depois que a adição foi concluída a solução foi agitada a -78°C durante trinta minutos antes de ser deixada aquecer até a temperatura ambiente e depois agitada durante a noite. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um sólido/gel amarelo. Éter (250 ml) depois foi adicionado seguido por água (100 ml, degaseificada durante trinta minutos com nitrogênio). Isto forneceu uma solução bifásica. A fase orgânica (superior) foi transferida por cânula em um Schlenk limpo e os resíduos aquosos lavados com éter (2 * 100 ml). Os extratos de éter depois foram combinados e secos em sulfato de sódio. Os extratos de éter secos depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e secos sob vácuo. Isto forneceu um óleo amarelo claro, produção =

27,9 g.

Preparação de 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(difenilfosfinometil)-benzeno (7)

[000200] O complexo 1-(di-terc-butilfosfino{borano}metil)-2-(difenilfosfinometil)benzeno (6) (27,9 g, produção máxima = 55 mmol) foi dissolvido em MTBE (250 ml). A este foi adicionado ácido tetrafluorobórico (45,2 ml, 330 mmol). Isto forneceu evolução gasosa e a formação de um precipitado branco. A suspensão resultante depois foi aquecida até 63° C durante 16 horas. O solvente foi removido sob vácuo para fornecer uma solução amarela clara. A esta foi adicionado KOH (30 g, 455 mmol) em água (75 ml, degaseificada com nitrogênio durante 30 minutos). Isto forneceu a formação de um precipitado branco amarelado. Éter dietílico (300 ml) foi adicionado e o material solúvel em éter transferido por cânula em um Schlenk limpo. Os resíduos aquosos depois foram lavados com éter dietílico (2 * 100 ml). Os extratos de éter depois foram combinados e secos em sulfato de sódio. O extrato de éter depois foi transferido por cânula em um Schlenk limpo e seco sob vácuo. Isto forneceu um sólido pegajoso amarelo claro. Produção = 8,0 g. O sólido foi colocado em suspensão em metanol (50 ml) e aquecido ao refluxo, a solução resultante depois foi esfriada até a temperatura ambiente e mantida no congelador durante a noite. Isto forneceu um volume grande de um sólido branco amarelado. O sólido foi isolado por filtração e seco sob vácuo. Isto forneceu um sólido branco amarelado de livre escoamento. Produção = 5,6 g, 23 %. 95 % de pureza. ³¹P {¹H.} RMN (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 28,4 (s), -13,1 (s) ppm

Preparação de Di-iso-propilfosfino borano (10)

[000201] Cloreto de di-iso-propilfosfino (40 g, 262,1 mmol) foi adicionado a um frasco de Schlenk seguido por éter dietílico (200 ml). A solução de éter foi esfriada em um banho de água fria e LiAlH₄ (1 M em éter dietílico, 150 ml, 150 mmol) foi adicionado lentamente. Isto forneceu uma suspensão

amarela que foi deixada agitar na temperatura ambiente durante a noite. A suspensão foi extinta pela adição de água (50 ml, desgaseificada com nitrogênio durante 20 minutos). Isto forneceu uma solução bifásica. A superior (camada orgânica) foi transferida por cânula em um Schlenk limpo e os resíduos aquosos lavados com um adicional de 100 ml de éter. Os extratos de éter foram combinados e secos com sulfato de sódio. Os extratos de éter depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e o éter removido por destilação. Isto forneceu um óleo incolor. O óleo incolor depois foi diluído com THF (200 ml) e esfriado até 0° C, a este foi adicionado BH₃ em THF (solução 1 M, 300 ml, 300 mmol). A solução resultante depois foi agitada na temperatura ambiente durante a noite. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um óleo incolor. Produção = 27,1 g, 79 % de rendimento. ³¹P {¹H} RMN (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 28,0 (m), ppm

Preparação de 1-(di-*terc*-butilfosfino{borano}metil)-2-(di-*iso*-propilfosfino{borano}metil)benzeno (11)

[000202] O Bu^t₂PH.BH₃ (4) (12,12 g, 75.75 mmol) foi dissolvido em THF (100 ml), a este foi adicionado BuⁿLi (2,5M em hexanos, 30,5 ml, 75.75 mmol). A solução amarela resultante foi agitada durante uma hora. O sulfato cíclico (3) (15,15 g, 75.75 mmol) foi dissolvido em THF (100 ml) e resfriado até -78° C. A solução de fosfeto de lítio depois foi adicionada às gotas à solução de sulfato cíclico. Depois que a adição foi concluída a solução resultante foi agitada a -78° C durante trinta minutos antes de ser deixada aquecer até a temperatura ambiente. A solução depois foi agitada durante trinta minutos na temperatura ambiente. A solução depois foi resfriada até -78° C.

[000203] O di-*iso*-propilfosfino borano (10) (10 g, 75,75 mmol) foi diluído com THF (70 ml) e esfriado até 0° C. A este foi adicionado BuⁿLi (2,5 M em hexanos, 30,5 ml, 75,75 mmol). A solução amarela resultante depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente. A solução depois foi agitada

durante 30 minutos na temperatura ambiente. Esta solução depois foi adicionada às gotas à solução de sulfato cíclico a -78°C . Depois que a adição foi concluída a solução foi agitada a -78°C durante trinta minutos antes de ser deixada aquecer até a temperatura ambiente e depois agitada durante a noite. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um sólido/gel amarelo. Éter (250 ml) depois foi adicionado seguido por água (100 ml, degaseificado durante trinta minutos com nitrogênio). Isto forneceu uma solução bifásica. A fase orgânica (superior) foi transferida por cânula em um Schlenk limpo e os resíduos aquosos lavados com éter (250 ml). Os extratos de éter depois foram combinados e secos em sulfato de sódio. Os extratos de éter secos depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e seco sob vácuo. Isto forneceu um sólido amarelo claro, produção = 30,27 g.

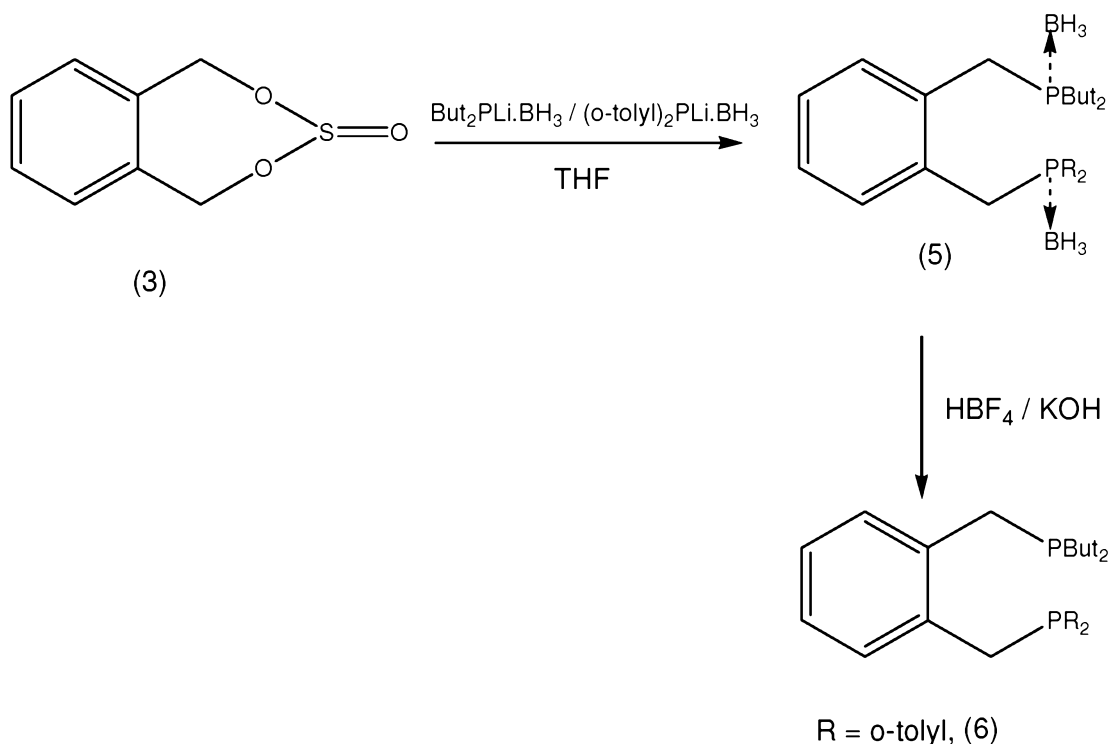
Preparação de 1-(di-*terc*-butilfosfinometil)-2-(di-*iso*-propilfosfinometil)-benzeno (12)

[000204] O complexo de 1-(di-*terc*-butilfosfino{borano}metil)-2-(di-*iso*-propilfosfino{borano}metil)benzeno (11) (30,27 g, produção máxima = 75,75 mmol) foi dissolvido em MTBE (300 ml). A este foi adicionado ácido tetraflurobórico (63 ml, 454,5 mmol). Isto forneceu evolução gasosa e a formação de um precipitado branco. A suspensão resultante depois foi aquecida até 57°C durante 16 horas. O solvente foi removido sob vácuo para fornecer uma solução amarela clara. A esta foi adicionado KOH (40 g, 605 mmol) em água (50 ml, degaseificada com nitrogênio durante 30 minutos). Isto forneceu a formação de um precipitado branco amarelado. Pentano (2 * 250) foi adicionado e o material solúvel de pentano transferido por cânula em um Schlenk limpo. Os extratos de pentano depois foram secos em sulfato de sódio. Os extratos de pentano depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e seco sob vácuo. Isto forneceu um óleo amarelo claro. Produção = 10,0 g. Os resíduos aquosos depois foram extraídos com mais pentano (2 * 250 ml), o material solúvel de pentano foi transferido por cânula

em um Schlenk limpo. Os extratos de pentano depois foram secos em sulfato de sódio. Os extratos de pentano depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e seco sob vácuo, Produção = 4,9 g. A produção combinada = 14,9 g, 54 %. 95 % de pureza. ^{31}P { ^1H .} RMN (CDCl_3 , 202,3 MHz, δ); 28,3 (s), 5,1 (s) ppm.

Preparação de 1-(di-terc-butilfosfinometano)-2-(di-*o*-tolilfosfinometano)-benzeno (6)

[000205] Fosfino (6) foi preparado em um processo de duas etapas; o sulfato cíclico foi sequencialmente reagido com o sal de lítio de $\text{Bu}^t_2\text{PH.BH}_3$ seguido pelo sal de lítio de $(o\text{-tolil})_2\text{PH.BH}_3$ (4). O fosfino protegido por boro intermediário (5) depois foi desboronado pela adição de ácido tetrafluorobórico, o sal de bis-fosfônio preparado *in situ* depois foi reduzido ao fosfino livre (7) pela adição de hidróxido de potássio.



Preparação de di-*o*-tolilfosfino borano (4)

[000206] Cloreto de di-*o*-tolilfosfino (10 g, 40,2 mmol) foi adicionado a um frasco de Schlenk seguido por éter dietílico (200 ml). A solução de éter foi esfriada em um banho de água fria e LiAlH_4 (1 M em éter dietílico, 100

ml, 100 mmol) foi adicionado lentamente. Isto forneceu uma suspensão que depois foi deixada agitar na temperatura ambiente durante a noite. A suspensão foi extinta pela adição de água (50 ml, desgaseificada com nitrogênio durante 20 minutos). Isto forneceu uma solução bifásica. A superior (camada orgânica) foi transferida por cânula em um Schlenk limpo e os resíduos aquosos lavados com um adicional de 100 ml de éter. Os extratos de éter foram combinados e secos com sulfato de sódio. Os extratos de éter depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e o éter removido por baixo. Isto forneceu um sólido branco. O sólido branco depois foi dissolvido em THF (200 ml) e esfriado até 0° C, a este foi adicionado BH₃ em THF (solução 1 M, 100 ml, 100 mmol). A solução resultante depois foi agitada na temperatura ambiente durante a noite. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um sólido ceroso branco. Produção = 8,5 g, 93 %, ³¹P {¹H} RMN (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 18,9 (s), ppm

Preparação de 1-(di-terc-butilfosfino{borano}metil)-2-(di-*o*-tolilfosfino{borano}metil)benzeno (5)

[000207] O Bu^t₂PH.BH₃ (6,11 g, 37,3 mmol) foi dissolvido em THF (70 ml), a este foi adicionado BuⁿLi (2,5 M em hexanos, 15,0 ml, 37,3 mmol). A solução amarela resultante foi agitada durante uma hora. O sulfato cíclico (3) (7,46 g, 37,3 mmol) foi dissolvido em THF (100 ml) e resfriado até -78° C. A solução de fosfeto de lítio depois foi adicionada às gotas à solução de sulfato cíclico. Depois que a adição foi concluída a solução resultante foi agitada a -78° C durante trinta minutos antes de ser deixada aquecer até a temperatura ambiente. A solução depois foi agitada durante três horas na temperatura ambiente. A solução depois foi resfriada até -78° C.

[000208] O bis(*o*-tolil)fosfino borano (4) (8,50 g, 37,3 mmol) foi dissolvido com THF (70 ml). A este foi adicionado BuⁿLi (2,5M em hexanos, 15,0 ml, 37,3 mmol). A solução laranja/vermelha resultante depois foi adicionada às gotas à solução de sulfato cíclico a -78° C. Depois que a adição

foi concluída a solução foi agitada a -78° C durante trinta minutos antes de ser deixada aquecer até a temperatura ambiente e depois agitada durante a noite. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um sólido/gel amarelo. Éter (250 ml) depois foi adicionado seguido por água (100 ml, degaseificado durante trinta minutos com nitrogênio). Isto forneceu uma solução bifásica. A fase orgânica (superior) foi transferida por cânula em um Schlenk limpo e os resíduos aquosos lavados com éter ($2 * 100$ ml). Os extratos de éter depois foram combinados e secos em sulfato de sódio. Os extratos de éter secos depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e seco sob vácuo. Isto forneceu um óleo amarelo claro, produção = 13,3 g.

Preparação de 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-*o*-tolilfosfinometil)-benzeno (6)

[000209] O 1-(di-terc-butilfosfino{borano}metil)-2-(di-*o*-tolilfosfino{borano}metil)benzeno (5) complexo (13,3 g, produção máxima = 37,3 mmol) foi dissolvido em MTBE (250 ml). A este foi adicionado ácido tetraflurobórico (31,0 ml, 273,7 mmol). Isto forneceu evolução gasosa e a formação de um precipitado branco. A suspensão resultante depois foi aquecida até 63° C durante 16 horas. O solvente foi removido sob vácuo para fornecer uma solução amarela clara. A este foi adicionado KOH (30 g, 300 mmol) em água (75 ml, degaseificada com nitrogênio durante 30 minutos). Isto forneceu a formação de um precipitado branco amarelado. Pentano (300 ml) foi adicionado e o material solúvel em éter transferido por cânula em um Schlenk limpo. Os resíduos aquosos depois foram lavados com pentano (200 ml). Os extratos de pentano depois foram combinados e secos em sulfato de sódio. O extrato de éter depois foi transferido por cânula em um Schlenk limpo e seco sob vácuo. Isto forneceu um sólido laranja claro. Produção = 9,7 g. O sólido foi colocado em suspensão em metanol (40 ml) e aquecido ao refluxo; a suspensão branca resultante depois foi esfriada até a temperatura

ambiente e o material solúvel em metanol removido por cânula. O material branco insolúvel depois foi seco sob vácuo e isolado na caixa de luvas. Produção = 3,4 g, 24 %. 95 % de pureza. ^{31}P { ^1H .} RMN (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 29,8 (s), -35,0 (s) ppm

Preparação de 1,2-bis(1,3,5,7-tetrametil-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantanometil)benzeno (14)

[000210] O fosfino (14) foi preparado pela adição do sal de lítio de 1,3,5,7-tetrametil-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano borano (8) com dicloro-*o*-xileno. O fosfino protegido por boro intermediário depois foi desprotegido pela adição de dietilamina para fornecer a molécula alvo.

Preparação 1,3,5,7-tetrametil-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano borano (8)

[000211] O fosfino 1,3,5,7-tetrametil-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano (7,34 g, 34 mmol) (7) foi adicionado a um frasco de Schlenk de 500 ml. A este foi adicionado BH_3 (1 M em THF, 100 ml, 100 mmol). A solução resultante depois foi mantida durante a noite. O fosfino boranado foi mantido como uma solução até que necessário.

Preparação de 1,2-bis(1,3,5,7-tetrametil-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantanometil)benzeno (14)

[000212] A solução de 1,3,5,7-tetrametil-2,4,8-trioxa-6-fosfaadamantano borano (8) (70 mmol) foi seca sob vácuo e depois redissolvida em THF (100 ml). A solução de THF depois foi resfriada até -78°C e Bu^nLi (2,5M em hexanos, 28,0 ml, 70 mmol) foi adicionado, esta solução depois foi imediatamente adicionada a uma solução de 1,2-bis(clorometil)benzeno (6,08 g, 35 mmol) a -78°C . A solução resultante depois foi agitada a -78°C durante trinta minutos antes do aquecimento até a temperatura ambiente e agitada na temperatura ambiente durante a noite. Depois de 90 minutos uma suspensão branca foi observada. Dietilamina (40 ml, desgaseificada com Nitrogênio durante 20 minutos) foi adicionada à suspensão e a suspensão aquecida ao refluxo durante duas horas. A suspensão resultante depois foi esfriada até a

temperatura ambiente e depois seca sob vácuo. O resíduo foi colocado em suspensão em tolueno (300 ml) e depois água (100 ml, degaseificada com Nitrogênio durante 20 minutos) depois foi adicionada. A fase superior (orgânica) foi transferida por cânula em um frasco de Schlenk limpo e o solvente removido sob vácuo. Isto forneceu uma pasta branca que depois foi colocada em suspensão em metanol (40 ml). A suspensão depois foi aquecida ao refluxo e depois deixada esfriar até a temperatura ambiente. O material solúvel em metanol foi removido por cânula e o sólido branco seco sob vácuo. O sólido branco depois foi isolado na caixa de luvas. Produção = 10,5 g. 95 % de pureza. ^{31}P { ^1H .} RMN (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 28,4 (s), -13,1 (s) ppm

Preparação de sulfato cíclico (1)

[000213] O 1,2-benzenodimetanol (21,2 g, 153 mmol) foi parcialmente dissolvido em diclorometano (250 ml). A este foi adicionado cloreto de tionila (13,8 ml, 189 mmol) lentamente. Isto forneceu um volume grande de evolução gasosa. A solução resultante depois foi aquecida ao refluxo (50° C) durante 90 minutos. A solução resultante depois foi esfriada até a temperatura ambiente e agitada durante a noite. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um óleo marrom claro. O resíduo depois foi diluído com diclorometano (100 ml), acetonitrila (100 ml) e água (150 ml). À solução bifásica resultante foi adicionado periodato de sódio (65,3 g, 305,3 mmol) e Tricloreto de rutênio hidratado (300 mg). A suspensão resultante depois foi agitada na temperatura ambiente durante uma hora durante o tempo em que um volume grande de precipitado branco foi formado. A suspensão final foi diluída com água (100 ml) e éter (100 ml) adicionado. A camada orgânica foi coletada por separação e os resíduos aquosos lavados com éter (2 * 100 ml). Os extratos orgânicos combinados depois foram lavados com água (2 * 200 ml) antes de ser secos em sulfato de sódio. Os extratos orgânicos depois foram filtrados através de filtro de papel contendo celite. Isto forneceu uma solução incolor. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um

sólido branco amarelado. O sólido foi armazenado no congelador a -20°C . Produção = 24,6 g, 80 %. 99 % de pureza por ^1H RMN.

Preparação de di-terc-butilfosfino borano (2)

[000214] Cloreto de di-terc-butilfosfino (34 g, 188,41 mmol) foi adicionado a um frasco de Schlenk seguido por éter dietílico (200 ml). A solução de éter foi esfriada em um banho de água fria e LiAlH_4 (1 M em éter dietílico, 100 ml, 100 mmol) foi adicionado lentamente. Isto forneceu uma suspensão amarela que foi deixada agitar na temperatura ambiente durante a noite. A suspensão foi extinta pela adição de água (50 ml, degaseificada com nitrogênio durante 20 minutos). Isto forneceu uma solução bifásica. A superior (camada orgânica) foi transferida por cânula em um Schlenk limpo e os resíduos aquosos lavados com um adicional de 100 ml de éter. Os extratos de éter foram combinados e secos com sulfato de sódio. Os extratos de éter depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e o éter removido por destilação. Isto forneceu um óleo incolor. O óleo incolor depois foi diluído com THF (200 ml) e esfriado até 0°C , a este foi adicionado BH_3 em THF (solução 1 M, 250 ml, 250 mmol). A solução resultante depois foi agitada na temperatura ambiente durante a noite. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um sólido branco cristalino que depois foi isolado na caixa de luvas. Produção = 22,1 g, 73 % de rendimento. ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (80 MHz, CDCl_3 , δ): δ 49,23 ppm (multiplete).

Preparação de óxido de bis(*o*-etilfenil)fosfino (3a)

[000215] Em um frasco de Schlenk de 1 L foi adicionado pedaços pequenos (4 cm) de fita de magnésio (7,23 g, 297,5 mmol). A este foi adicionado alguns cristais de iodo e THF (400 ml). A solução depois foi colocada em um banho de água quente durante 20 minutos até que a cor laranja da solução tenha se desbotado para amarela clara. O banho de água quente depois foi removido e o brometo (50 g, 270,4 mmol) foi adicionado às gotas durante 90 minutos. Isto forneceu uma solução marrom e uma

quantidade pequena de magnésio não reagido. A solução depois foi agitada na temperatura ambiente durante 30 minutos antes que o fosfito dietílico (11,22 ml, 87,2 mmol) fosse adicionado às gotas. A solução resultante depois foi agitada durante a noite. A reação foi extinta com ácido clorídrico (50 ml) que foi adicionado lentamente à solução de reação. Isto depois foi seguido pela adição de água (200 ml) e tolueno (300 ml). Isto forneceu uma solução bi-fásica. A fase orgânica superior foi coletada por separação e lavada com água (200 ml), solução de carbonato de potássio saturada (200 ml) e água (200 ml). A fase orgânica depois foi seca em sulfato de magnésio e depois filtrada. O filtrado depois foi seco sob vácuo para fornecer um sólido amarelo claro (3a). Produção = 17,21 g, 76 %.

Preparação de bis(*o*-etilfenil)fosfino (3b)

[000216] Em um frasco de Schlenk de 1 L foi adicionado o óxido de fosfino (3a) (17,21 g, 66,7 mmol). A este foi adicionado acetonitrila (400 ml) e trietilamina (27,9 ml, 200,1 mmol). Depois triclorossilano (20,2 ml, 200,1 mmol) foi adicionado lentamente. A adição do triclorossilano forneceu a formação de algum precipitado branco. A mistura resultante depois foi submetida ao refluxo durante a noite. A suspensão resultante depois foi esfriada até 0° em um banho de gelo e uma solução de hidróxido de potássio (40g) em água (200 ml) que foi desgaseificada com gás nitrogênio foi adicionada lentamente. Isto forneceu uma mistura bi-fásica. Acetonitrila adicional (100 ml) depois foi adicionada. A fase orgânica superior depois foi removida por cânula em um frasco de Schlenk limpo e o solvente removido sob vácuo. Isto forneceu um sólido branco amarelado (3b). Produção = 13,60 g, 84 %.

Preparação de 1-(di-terc-butilfosfino{borano}metil)-2-(di-*o*-etilfosfino-metil)benzeno (3c)

[000217] O $\text{Bu}^t_2\text{PH.BH}_3$ (2) (9,27 g, 56,2 mmol) foi dissolvido em THF (100 ml), a este foi adicionado Bu^nLi (2,5 M em hexanos, 22,5 ml, 56,2

mmol). A solução amarela resultante foi agitada durante uma hora. O sulfato cíclico (1) (11,24 g, 56,2 mmol) foi dissolvido em THF (100 ml) e resfriado até -78°C . A solução de fosfeto de lítio depois foi adicionado às gotas à solução de sulfato cíclico. Depois que a adição foi concluída a solução resultante foi agitada a -78°C durante trinta minutos antes de ser deixada aquecer até a temperatura ambiente. A solução depois foi agitada durante trinta minutos na temperatura ambiente. A solução depois foi resfriada até -78°C .

[000218] O bis(*o*-etilfenil)fosfino (3b) (13,60 g, 56,2 mmol) foi dissolvido com THF (100 ml). A este foi adicionado $\text{Bu}^{\text{n}}\text{Li}$ (2,5M em hexanos, 22,5 ml, 56,2 mmol) a -78°C isto forneceu a formação de um solução laranja/vermelha. A solução resultante depois foi agitada durante trinta minutos antes de ser removida do banho frio e depois foi adicionada lentamente à solução de sulfato cíclico a -78°C . Depois que a adição foi concluída a solução foi agitada a -78°C durante trinta minutos antes de ser deixada aquecer até a temperatura ambiente e depois agitada durante a noite. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um sólido/gel amarelo. Éter (350 ml) depois foi adicionado seguido por água (100 ml, degaseificado durante trinta minutos com nitrogênio). Isto forneceu uma solução bifásica. A fase orgânica (superior) foi transferida por cânula em um Schlenk limpo e os resíduos aquosos lavados com éter (2 * 100 ml). Os extratos de éter depois foram combinados e secos em sulfato de sódio. Os extratos de éter secos depois foram transferidos por cânula em um Schlenk limpo e seco sob vácuo. Isto forneceu um sólido branco, produção = 18,2 g.

Preparação de 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-*o*-etilfosfinometil)benzeno (3d)

[000219] O complexo de 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-*o*-tolilfosfinometil)benzeno (3d) (18,2 g, produção máxima = 56,2 mmol) foi dissolvido em MTBE (400 ml). A este foi adicionado ácido tetraflurobórico

(46,3 ml, 337,2 mmol). Isto forneceu evolução gasosa e a formação de um precipitado branco. A suspensão resultante depois foi aquecida até 63° C durante a noite. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer uma solução amarela clara. A este foi adicionado KOH (40 g, 606 mmol) em água (200 ml, desgaseificada com nitrogênio durante 30 minutos). Isto forneceu a formação de um precipitado branco amarelado. Pentano (400 ml) foi adicionado e o material solúvel de pentano transferido por cânula em um Schlenk limpo. Os resíduos aquosos depois foram lavados com pentano (100 ml). Os extratos de pentano depois foram combinados e secos sob vácuo. Isto forneceu um sólido amarelo claro. O sólido depois foi colocado em suspensão em metanol (40 ml) e aquecido ao refluxo; a suspensão branca resultante depois foi esfriada até a temperatura ambiente e o material solúvel em metanol removido por cânula. O material branco insolúvel depois foi seco sob vácuo. Produção = 9,2 g, a amostra não foi suficientemente pura para o uso na catálise assim uma etapa de purificação adicional foi adicionada.

Purificação de 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-*o*-etilfosfinometil)benzeno (3d)

[000220] O fosfino bruto (9,2 g, assume 18,78 mmol se 100 % de pureza) foi dissolvido em éter dietílico (400 ml). A este foi adicionado ácido metanossulfônico (1,22 ml, 18,78 mmol), isto forneceu a formação imediata de uma suspensão branca, o material solúvel em éter depois foi transferido por cânula em um frasco de Schlenk limpo e o resíduo seco sob vácuo. Ao material solúvel em éter foi adicionado um outro equivalente de ácido metanossulfônico (1,22 ml, 18,78 mmol) novamente isto forneceu a formação imediata de uma suspensão branca. O material solúvel em éter depois foi transferido por cânula em um frasco de Schlenk limpo e o resíduo seco sob vácuo. O primeiro resíduo insolúvel de éter foi reagido com uma solução de hidróxido de potássio (2,48 g, 37,56 mmol) em água (50 ml, que foi desgaseificada com gás nitrogênio durante trinta minutos). Isto forneceu a

formação de uma suspensão branca. Pentano (400 ml) depois foi adicionado e a suspensão rapidamente agitada durante vinte minutos. A fase orgânica superior depois foi transferida por cânula em um frasco de Schlenk limpo e o solvente removido sob vácuo. Isto forneceu um produção de sólido branco = 3,71 g, 13 %, que foi maior do que 95 % de pureza por ^{31}P { ^1H } e ^1H RMN. Este depois foi removido do frasco e armazenado na caixa de luvas.

[000221] A segunda fração de éter insolúvel foi reagida com uma solução de hidróxido de potássio (2,48 g, 37,56 mmol) em água (50 ml, que foi degaseificada com gás nitrogênio durante trinta minutos). Isto forneceu a formação de uma suspensão branca. Pentano (400 ml) depois foi adicionado e a suspensão rapidamente agitada durante vinte minutos. A fase orgânica superior depois foi transferida por cânula em um frasco de Schlenk limpo e o solvente removido sob vácuo. Isto forneceu uma produção de sólido branco = 1,90 g, que teve cerca de 80 % de pureza por RMN.

Exemplos de Carbonilação

Geral

[000222] A carbonilação é realizada como segue e os resultados com os ligantes dos exemplos 1 a 6 e exemplos comparativos 1 e 2 são mostrados nas tabelas 1 a 7.

Exemplos de Reciclagem

Experimental

[000223] Usando técnicas de linha de Schlenk padrão, soluções de reação foram preparadas dissolvendo-se 22 mg de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,1 mmol) e 0,5 mmol de ligante (equivalentes 5 molar) em 300 ml de solvente de metanol. O paládio e ligante foram deixados complexar antes da adição de 2,92 ml (45 mmol) de ácido metanossulfônico (equivalentes 450 molar) que completaram a preparação da solução do catalisador.

[000224] A solução catalítica foi adicionada à autoclave pré-evacuada e aquecida até 100°C em que o ponto de pressão gerado pelo solvente foi 2,3

bar. A autoclave depois foi pressurizada até 12,3 bar com adição de CO: eteno (gás 1:1) carregado de um reservatório de 10 Litros na pressão superior. Uma válvula reguladora assegura que a pressão da autoclave seja mantida através da reação a 12,3 bar através de injeção constante de gás do reservatório de 10 Litros. A pressão do reservatório assim como a temperatura do reator foi registrada através do período de reação de 3 h. Os mols do produto produzidos em qualquer ponto na reação podem ser calculados a partir da queda na pressão do reservatório compreendendo-se comportamento do gás ideal e 100 % de seletividade para propionato de parametila, possibilitando o TON da reação com o ligante particular a ser obtido.

[000225] Depois do período de reação, a autoclave foi esfriada e ventilada. A solução de reação foi coletada da base do vaso e imediatamente colocada sob uma atmosfera inerte. Nos exemplos onde a reciclagem foi experimentada a solução depois foi reduzida sob pressão, para aproximadamente 20 ml. Esta solução concentrada, foi deixada no repouso durante a noite sob uma atmosfera inerte e depois foi usada para formar a base da próxima solução de reação com adição de 300 ml de metanol. Este material reciclado depois foi adicionado à autoclave e reagido sob o mesmo ajuste das condições como antes. O catalisador foi reciclado neste modo, até que um queda significativa no TON da reação fosse observado.

[000226] A seletividade para o produto foi determinada usando GC calibrada com padrões apropriados.

Exemplo 1

[000227] Os exemplos 1 e 2 mostraram números de rotatividade surpreendentemente altos e nenhuma polimerização na carbonilação de etileno usando ligantes assimétricos que não tem nenhum átomo de carbono terciário em um dos átomos de fósforo. O Exemplo Comparativo 1 ilustra os resultados para um ligante com átomos de carbono terciários em ambos os átomos de fósforo (1,2-bis-(2-fosfa-adamantil)o-xileno). Pode ser observado

que o sistema com os ligantes em ponte aromáticos assimétricos que não tem átomos de carbono terciários excede em desempenho o carbono exclusivamente terciário que substitui o ligante.

Tabela 1 Exemplo 1

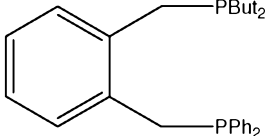
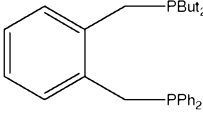
 <p>Ph = orto-tolila</p>	
22 mg de Pd(OAc) ₂ CO:Eteno 50:50, 300 ml de MeOH 100° C, 3 h. Seletividade para MEP > 99 %	
Rodada	Captação de gás (bar) (10 Litros)
Rodada 1	20,0
Rodada 2	18,7

Tabela 2 Exemplo 2

 <p>Ph = 2-etil-fen-1-ila</p>	
22 mg de Pd(OAc) ₂ CO:Eteno 50:50, 300 ml de MeOH 100° C, 3 h > 99 %	
Rodada	Captação de gás (bar) (10 Litros)
Rodada 1	20,7

Exemplo Comparativo 1

Tabela 3 Comparativo Exemplo 1

1,2-bis-(2-fosfa-adamantil)-o-xileno		
22 mg de Pd(OAc) ₂ CO:Eteno 50:50, 300 ml de MeOH 100° C, 3 h		
	Captação de gás (bar) (10 Litros)	Taxa média (mol MEP/mol Pd/hr)
Exemplo 1 (comp)	15,7	14036

Exemplo 3

[000228] Os Exemplos 3 e 4 ilustram que os ligantes são notavelmente estáveis e podem continuar a fornecer bons resultados depois de várias

reciclagens.

Tabela 4 Exemplo 3

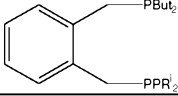
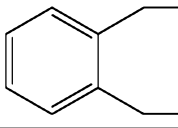
		
22 mg de Pd(OAc) ₂ CO:Eteno 50:50, 300 ml de MeOH 100° C, 3 h		
Rodada	Captação de gás (bar) (10 Litros)	% de atividade inicial
Rodada inicial	12,9	100
reciclagem 1	8,7	67,4
reciclagem 2	10,7	82,9
reciclagem 3	8,4	65,1
reciclagem 4	9,5	73,6
reciclagem 5	5,9	45,7
reciclagem 6	3,8	29,4
reciclagem 7	4,8	37,2
reciclagem 8	3,8	29,4
reciclagem 9	2,1	16,3
Seletividade para MEP > 99 %		

Tabela 5 Exemplo 4

		
22 mg de Pd(OAc) ₂ CO:Eteno 50:50, 300 ml de MeOH 100° C, 3 h		
Rodada	Captação de gás (bar) (10 Litros)	% de atividade inicial
Rodada 1	10,9	100
reciclagem 1	13,7	125,7
reciclagem 2	11,4	104,5
reciclagem 3	9,8	89,9
reciclagem 4	7,8	71,6
reciclagem 5	6,5	59,6
reciclagem 6	4,4	40,4
reciclagem 7	3,5	32,1
reciclagem 8	2,5	22,9
reciclagem 9	1,7	15,6

Exemplos 5 e 6

[000229] O seguinte exemplo ilustra que mesmo em temperaturas altas

nenhuma decomposição ou polimerização ocorre e também números de rotatividade maiores podem ser obtidos.

Tabela 6 Exemplos 5 e 6

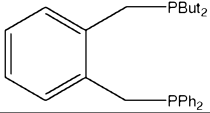
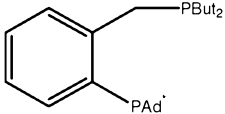
	Captação de gás (bar) (10 Litros)
22 mg de Pd(OAc) ₂ CO:Eteno 50:50, 300 ml de MeOH 110° C + 120° C, 3 h	
Ex. 5 Rodada @ 110° C	17,3
Ex. 6 Rodada @ 120° C	25,0

Tabela 7 Exemplo Comparativo 2

		
22 mg de Pd(OAc) ₂ CO:Eteno 50:50, 300 ml de MeOH 100° C, 3 h		
Rodada	Captação de gás (bar) (10 Litros)	% de atividade inicial
Rodada inicial	27,3	100
reciclagem 1	20,3	74,4
reciclagem 2	4,0	14,6
reciclagem 3	3,3	12,1

[000230] A atenção do leitor é dirigida a todos os papéis e documentos que são depositados concorrentemente com ou prévios a este relatório descritivo em combinação com este pedido e que são inspeções abertas ao público com este relatório descritivo, e os conteúdos de todos os tais papéis e documentos são incorporados aqui por referência.

[000231] Todas as características divulgadas neste relatório descritivo (incluindo quaisquer reivindicações, resumo e desenhos anexos), e/ou todas as etapas de qualquer método ou processo assim divulgados, podem ser combinadas em qualquer combinação, exceto as combinações onde pelo menos algumas de tais características e/ou etapas são mutuamente exclusivas.

[000232] Cada característica divulgada neste relatório descritivo (incluindo

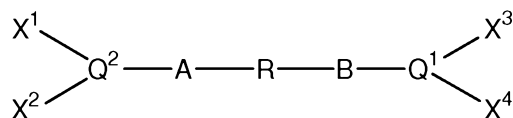
quaisquer reivindicações, resumo e desenhos anexos), pode ser substituída por características alternativas servindo ao propósito idêntico, equivalente ou similar, a menos que expressamente estabelecido de outro modo. Assim, a menos que expressamente estabelecido de outro modo, cada característica divulgada é um exemplo apenas de uma série genérica de características equivalentes ou similares.

[000233] A invenção não é restrita aos detalhes da(s) forma(s) de realização precedente(s). A invenção estende-se a qualquer unidade nova, ou qualquer combinação nova, das características divulgadas neste relatório descritivo (incluindo quaisquer reivindicações, resumo e desenhos anexos), ou a qualquer unidade nova, ou qualquer combinação nova, das etapas de qualquer método ou processo assim divulgado.

REIVINDICAÇÕES

1. Ligante bidentado caracterizado pelo fato de que é da fórmula geral (I)

(I)



em que:

A e B todos independentemente representam um grupo de ligação de alquilenos C_1 a C_{10} ;

R representa uma estrutura aromática de hidrocarbila que tem pelo menos um anel aromático ao qual Q^1 e Q^2 são todos ligados, por intermédio do grupo de ligação respectivo, se presente, em átomos adjacentes disponíveis de o pelo menos um anel aromático;

os grupos X^3 e X^4 independentemente representam radicais univalentes de até 30 átomos que têm pelo menos um átomo de carbono terciário ou X^3 e X^4 juntos formam um radical bivalente de até 40 átomos que têm pelo menos dois átomos de carbono terciário em que cada um do dito radical univalente ou bivalente é unido por intermédio de o dito pelo menos um ou dois átomos de carbono terciário respectivamente ao respectivo átomo de Q^1 ;

os grupos X^1 e X^2 independentemente representam radicais univalentes de até 30 átomos que têm pelo menos um átomo de carbono primário ou de anel aromático em que, no último caso, o carbono unido ao átomo de Q^2 é um carbono aromático que forma parte de um anel aromático substituído em uma posição adequada no anel ou X^1 e X^2 juntos formam um radical bivalente de até 40 átomos que têm pelo menos dois átomos de carbono primária ou de anel aromático em que, no último caso, os carbonos unidos ao átomo de Q^2 são carbonos aromáticos que todos formam parte de um anel aromático substituído em uma posição adequada no anel e em que

cada um do dito radical univalente ou bivalente é unido por intermédio de o dito pelo menos um ou dois átomos de carbono primário ou de anel aromático respectivamente ao respectivo átomo de Q^2 ; e

Q^1 e Q^2 todos independentemente representam fósforo.

2. Processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados selecionados de acetileno, metil acetileno, propil acetileno, 1,3-butadieno, etileno, propileno, butileno, isobutileno, pentenos, penteno nitrilas, pentenoatos de alquila C_1 a C_{10} , ácidos de penteno, heptenos, octenos, dodecenos e misturas destes caracterizado pelo fato de que compreende reagir o dito composto com monóxido de carbono na presença de uma fonte de grupos hidroxila, opcionalmente, uma fonte de ânions e de um sistema de catalisador, o sistema de catalisador obtenível combinando-se:

(a) paládio ou um composto deste; e

(b) um ligante bidentado conforme definido na reivindicação

1.

3. Ligante bidentado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os grupos X^1 e X^2 são selecionados de grupos alquila C_1 - C_{20} , alquenila C_1 - C_{20} , alquinila C_1 - C_{20} ou arila C_1 - C_{20} .

4. Ligante bidentado de acordo com a reivindicação 1 ou 3, caracterizado pelo fato de que o grupo X^1 representa Ar e/ou o grupo X^2 representa Ar,

em que o termo Ar inclui grupos carbocíclicos aromáticos ou pseudo aromáticos de cinco a dez membros, preferivelmente de cinco a oito membros, tais como ânions fenila, ciclopentadienila e indenila e naftila, ditos grupos podendo ser não substituídos ou substituídos com um ou mais substituintes selecionados de arila não substituída ou substituída, alquila podendo ser por si só não substituída ou substituída ou terminada, Het podendo ser por si só não substituído ou substituído ou terminado, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$,

SR^{29} , $C(O)SR^{30}$ ou $C(S)NR^{27}R^{28}$ em que cada R^{19} a R^{30} independentemente representa hidrogênio, arila não substituída ou substituída ou alquila podendo ser por si só não substituída ou substituída ou terminada, ou, no caso de R^{21} , halo, nitro, ciano ou amino,

em que o termo alquila significa alquila C_1 a C_{10} podendo ser linear ou ramificada, saturada ou insaturada, ser cíclica, acíclica ou parcialmente cíclica/acíclica, ser não substituída, substituída ou terminada por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arila não substituída ou substituída, ou Het não substituído ou substituído, em que cada R^{19} a R^{30} independentemente representa hidrogênio, halo, arila não substituída ou substituída ou alquila não substituída ou substituída, ou, no caso de R^{21} , halo, nitro, ciano e amino e/ou ser interrompidos por um ou mais, de modo preferível menos do que 4, átomos de oxigênio, enxofre, silício, ou por grupos silano ou dialquilasilício, ou misturas destes,

e em que o termo Het inclui sistemas de anel de quatro a doze membros, ditos anéis contendo um ou mais heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, enxofre e misturas destes, e ditos anéis contendo nenhuma, uma ou mais ligações duplas ou podem ser não aromáticos, parcialmente aromáticos ou completamente aromáticos em caráter; ditos sistemas de anel podendo ser monocíclicos, bicíclicos ou fundidos; e cada grupo Het podendo ser não substituído ou substituído por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquila, dito grupo alquila podendo ser por si só não substituída ou substituída ou terminada, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$ ou $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ em que cada R^{19} a R^{30} independentemente representa hidrogênio, arila não substituída ou substituída ou alquila, dito grupo alquila podendo ser por si só não substituído ou substituído ou terminado ou, no caso de R^{21} , halo, nitro, amino ou ciano; grupos Het podem

ainda ser na forma de um óxido de nitrogênio.

5. Ligante bidentado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que pelo menos um dos grupos X^1 ou X^2 inclui um ou mais substituintes.

6. Ligante bidentado de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o substituinte de X^1 ou X^2 está em um carbono imediatamente adjacente ao carbono diretamente unido ao átomo de Q^2 .

7. Ligante bidentado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 3 a 6, caracterizado pelo fato de que o grupo X^1 e/ou X^2 tem um átomo de carbono alfa e o átomo de carbono alfa do grupo X^1 e/ou X^2 é um átomo de carbono secundário ou terciário alifático.

8. Ligante bidentado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 3 a 7, caracterizado pelo fato de que o carbono unido ao átomo de Q^2 é um carbono aromático que forma parte de um anel aromático substituído no átomo adjacente ao átomo no anel unido ao átomo de Q^2 .

9. Ligante bidentado de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 8, caracterizado pelo fato de que o substituinte adicional é um grupo alquila C_1 - C_7 ou um grupo -O-alquila C_1 - C_7 , tal como um grupo metila, etila, n-propila, iso-butila t-butila, metóxi ou etóxi ou um grupo relativamente inerte tal como -CN, -F, -Si(alquila)₃, -COOR⁶³, -C(O)-, ou -CF₃.

10. Ligante bidentado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 3 a 7, caracterizado pelo fato de que os grupos X^1 e X^2 são grupos fenila substituídos por alquila C_1 - C_7 ou O-alquila C_1 - C_7 .

11. Ligante bidentado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o carbono unido ao átomo de Q^2 é um carbono aromático que forma parte de um anel aromático substituído na posição orto ou meta do anel com respeito ao átomo de Q^2 .

12. Ligante bidentado de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 ou 3 a 10, caracterizado pelo fato de que os grupos X¹ ou X² são selecionados do grupo que consiste em metila, etila, propila, 2-metil-fen-1-ila, 2-metóxi-fen-1-ila, 2-fluoro-fen-1-ila, 2-trifluorometil-fen-1-ila, 2-trimetilsilil-fen-1-ila, 4-metil-fen-1-ila, 3-metil-fen-1-ila, butila, pentila, neopentila, 2-etil-fen-1-ila, 2-propil-fen-1-ila e 2-prop-2'-il-fen-1-ila.

13. Ligante bidentado de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que é selecionado do grupo que consiste em 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)benzeno, 1-(di-terc-pentilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)naftaleno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)benzeno, 1-(di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)benzeno, 1-(di-5-terc-butiladamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)benzeno, 1-(1-adamantil terc-butil-fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)benzeno, 1-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona)-2-(di-o-tolilfosfino)-o-xileno, 1-(2-(fosfa-adamantil))-2-(di-o-tolilfosfino)-o-xileno, 1-(dicongressilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)ferroceno, 1-(di-terc-pentilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)ferroceno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)ferroceno, 1-(di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)ferroceno, 1-(di-5-terc-butiladamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)ferroceno, 1-(1-adamantil terc-butil-fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)ferroceno, 1-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona)-2-(di-o-tolilfosfino)-1,2-dimetilferroceno, 1-(2-(fosfa-adamantil))-2-(di-o-tolilfosfino)-1,2-dimetilferroceno, 1-(dicongressilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)ferroceno, 1-(di-o-tolilfosfinometil)-2,3-bis-(ditertbutilfosfinometil)ferroceno;.

1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-fenilbenzeno;

1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-di-t-butil benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-t-butilbenzeno;

1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-difenilbenzeno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-fenilbenzeno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-t-butilbenzeno;

1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-difenilbenzeno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-fenilbenzeno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benzeno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-t-butilbenzeno;

1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5 difenilmetilbenzeno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-fenil metilbenzeno; 1-(P-

(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5 bis-(trimetilsilil)metilbenzeno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)metilbenzeno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)metilbenzeno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)metilbenzeno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)metilbenzeno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-t-butilmetilbenzeno;

1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-difenilbenzeno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-fenilbenzeno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5- bis-(trimetilsilil)benzeno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5- di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benzeno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-t-butilbenzeno;

1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil) ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1') (trimetilsilil)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1') (2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-di-t-butil ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1')t-

butilferroceno;

1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-difenilferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil) 4-(ou 1')fenilferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-o-tolilfosfinometil) 4-(ou 1') (trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil) -2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5- di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil) -2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1') (2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil) -2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil) -2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butilferroceno;

1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5 difenilferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5 bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1') (trimetilsilil) ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil) -2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil) -2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1') (2'-fenilprop-2'-il) ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil) -2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil) ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno;

1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-difenilferroceno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5- bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1') (trimetilsilil)ferroceno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5- di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1') (2'-

fenilprop-2'-il)ferroceno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1- (P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butilferroceno;

1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5 difenil-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1')fenil-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5 bis-(trimetilsilil)-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1') (trimetilsilil)-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1') (2'-fenilprop-2'-il)- metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-cicloexan-4-ona))-2-(di-o-tolilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil- metilferroceno;

ou o grupo que consiste nos análogos de o-etilfenila e o-metoxifenila dos ligantes de o-tolila mencionados acima.

14. Ligante bidentado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 3, 5 a 7 ou 9, caracterizado pelo fato de que o grupo X^1 representa $CH(R^2)$ (R^3), X^2 representa $CH(R^4)$ (R^5), X^3 representa $CR^7(R^8)$ (R^9) e X^4 representa $CR^{10}(R^{11})$ (R^{12}), em que R^2 e R^4 representam hidrogênio e R^3 , R^5 e R^7 a R^{12} representam alquila, arila ou het;

em que o termo arila inclui grupos carbocíclicos aromáticos ou pseudo aromáticos de cinco a dez membros, preferivelmente de cinco a oito membros, tais como ânions fenila, ciclopentadienila e indenila e naftila, ditos grupos podendo ser não substituídos ou substituídos com um ou mais substituintes selecionados de arila não substituída ou substituída, alquila podendo ser por si só não substituída ou substituída ou terminada, Het podendo ser por si só não substituído ou substituído ou terminado, halo,

ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$ ou $C(S)NR^{27}R^{28}$ em que cada R^{19} a R^{30} independentemente representa hidrogênio, arila não substituída ou substituída ou alquila podendo ser por si só não substituída ou substituída ou terminada, ou, no caso de R^{21} , halo, nitro, ciano ou amino,

em que o termo alquila significa alquila C_1 a C_{10} podendo ser linear ou ramificada, saturada ou insaturada, ser cíclica, acíclica ou parcialmente cíclica/acíclica, ser não substituída, substituída ou terminada por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arila não substituída ou substituída, ou Het não substituído ou substituído, em que cada R^{19} a R^{30} independentemente representa hidrogênio, halo, arila não substituída ou substituída ou alquila não substituída ou substituída, ou, no caso de R^{21} , halo, nitro, ciano e amino e/ou ser interrompidos por um ou mais, de modo preferível menos do que 4, átomos de oxigênio, enxofre, silício, ou por grupos silano ou dialquilasilício, ou misturas destes,

e em que o termo Het inclui sistemas de anel de quatro a doze membros, ditos anéis contendo um ou mais heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, enxofre e misturas destes, e ditos anéis contendo nenhuma, uma ou mais ligações duplas ou podem ser não aromáticos, parcialmente aromáticos ou completamente aromáticos em caráter; ditos sistemas de anel podendo ser monocíclicos, bicíclicos ou fundidos; e cada grupo Het podendo ser não substituído ou substituído por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquila, dito grupo alquila podendo ser por si só não substituída ou substituída ou terminada, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$ ou $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ em que cada R^{19} a R^{30} independentemente representa hidrogênio, arila não substituída ou substituída ou alquila, dito grupo alquila podendo ser por si só não substituído ou substituído ou

terminado ou, no caso de R²¹, halo, nitro, amino ou ciano; grupos Het podem ainda ser na forma de um óxido de nitrogênio.

15. Ligante bidentado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 ou 3 a 14 caracterizado pelo fato de que X³ representa CR⁷(R⁸) (R⁹) e X⁴ representa CR¹⁰(R¹¹) (R¹²) e em que os grupos orgânicos R⁷ a R⁹ e /ou R¹⁰ a R¹² ou, alternativamente, R⁷ a R¹² quando associados com seu(s) respectivo(s) átomo(s) de carbono terciário formam grupos compostos que são pelo menos tão estericamente impedidos como t-butila(s).

16. Complexo caracterizado pelo fato de que compreende um ligante bidentado como definido em qualquer uma das reivindicações 1 ou 3 a 15 coordenado a paládio ou um composto deste.

17. Processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o composto etilenicamente insaturado é etileno.

18. Ligante bidentado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 3 a 15 precedente caracterizado pelo fato de que A e B são metileno.

19. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou 17, caracterizado pelo fato de que A e B são metileno.

20. Processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados de acordo com a reivindicação 2, 17 ou 19, caracterizado pelo fato de que o sistema de catalisador também inclui um ácido e o dito ligante está presente em pelo menos um excesso molar de 2:1 comparado ao dito metal ou ao dito metal no dito composto metálico, e que o dito ácido está presente em um excesso molar maior do que 2:1 comparado ao dito ligante.

21. Sistema de catalisador capaz de catalisar a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, sistema este caracterizado pelo fato de que é obtenível combinando-se:

a) paládio ou um composto deste,

b) um ligante de fosfino bidentado da fórmula I de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 3 a 15 ou 18, e

c) opcionalmente, um ácido.

22. Sistema de catalisador de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o dito ligante está presente em pelo menos um excesso molar de 2:1 comparado ao dito metal ou ao dito metal no dito composto metálico, e que o dito ácido está presente em pelo menos um excesso molar de 2:1 comparado ao dito ligante.

23. Processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 2, 17 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que o substituinte de X^1 ou X^2 no ligante bidentado está no carbono diretamente unido ao átomo de Q^2 ou em um carbono adjacente a este.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 17, 19, 20 ou 23, caracterizado pelo fato de que o carbono do grupo X^1 e/ou X^2 unido ao átomo de Q^2 é um átomo de carbono secundário alifático, ou o carbono alfa do grupo X^1 e/ou X^2 é um átomo de carbono secundário ou terciário alifático, ou o carbono unido ao átomo de Q^2 é um carbono aromático que forma parte de um anel aromático substituído em uma posição adequada no anel.

25. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 17, 19, 20, 23 ou 24, caracterizado pelo fato de que os grupos X^1 ou X^2 são selecionados do grupo que consiste em prop-2-ila, fen-1-ila, 2-metil-fen-1-ila, 2-metóxi-fen-1-ila, 2-fluoro-fen-1-ila, 2-trifluorometil-fen-1-ila, 2-trimetilsilil-fen-1-ila, 4-metil-fen-1-ila, 3-metil-fen-1-ila, but-2-ila, pent-2-ila, pent-3-ila, 2-etil-fen-1-ila, 2-propil-fen-1-ila e 2-prop-2'-il-fen-1-ila.

26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 17, 19, 20 ou 23 a 25, caracterizado pelo fato de que o ligante bidentado é selecionado do grupo definido na reivindicação 13 ou o grupo que consiste

nos análogos de fenila, isopropila, o-etilfenila e o-metoxifenila dos ligantes de o-tolila anteriormente mencionados.

27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 17, 19, 20 ou 23 a 26, caracterizado pelo fato de que o grupo X^1 representa $CH(R^2)$ (R^3), X^2 representa $CH(R^4)$ (R^5), X^3 representa $CR^7(R^8)$ (R^9) e X^4 representa $CR^{10}(R^{11})$ (R^{12}), em que R^2 a R^5 representam hidrogênio, alquila, arila ou het e R^7 a R^{12} representam alquila, arila ou het,

em que o termo arila inclui grupos carbocíclicos aromáticos ou pseudo aromáticos de cinco a dez membros, preferivelmente de cinco a oito membros, tais como ânions fenila, ciclopentadienila e indenila e naftila, ditos grupos podendo ser não substituídos ou substituídos com um ou mais substituintes selecionados de arila não substituída ou substituída, alquila podendo ser por si só não substituída ou substituída ou terminada, Het podendo ser por si só não substituído ou substituído ou terminado, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$ ou $C(S)NR^{27}R^{28}$ em que cada R^{19} a R^{30} independentemente representa hidrogênio, arila não substituída ou substituída ou alquila podendo ser por si só não substituída ou substituída ou terminada, ou, no caso de R^{21} , halo, nitro, ciano ou amino,

em que o termo alquila significa alquila C_1 a C_{10} podendo ser linear ou ramificada, saturada ou insaturada, ser cíclica, acíclica ou parcialmente cíclica/acíclica, ser não substituída, substituída ou terminada por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arila não substituída ou substituída, ou Het não substituído ou substituído, em que cada R^{19} a R^{30} independentemente representa hidrogênio, halo, arila não substituída ou substituída ou alquila não substituída ou substituída, ou, no caso de R^{21} , halo, nitro, ciano e amino e/ou ser interrompidos por um ou mais, de modo preferível menos do que 4, átomos de oxigênio, enxofre, silício, ou

por grupos silano ou dialquilasilício, ou misturas destes,

e em que o termo Het inclui sistemas de anel de quatro a doze membros, ditos anéis contendo um ou mais heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, enxofre e misturas destes, e ditos anéis contendo nenhuma, uma ou mais ligações duplas ou podem ser não aromáticos, parcialmente aromáticos ou completamente aromáticos em caráter; ditos sistemas de anel podendo ser monocíclicos, bicíclicos ou fundidos; e cada grupo Het podendo ser não substituído ou substituído por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquila, dito grupo alquila podendo ser por si só não substituída ou substituída ou terminada, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰ ou -C(S)N(R²⁷)R²⁸ em que cada R¹⁹ a R³⁰ independentemente representa hidrogênio, arila não substituída ou substituída ou alquila, dito grupo alquila podendo ser por si só não substituído ou substituído ou terminado ou, no caso de R²¹, halo, nitro, amino ou ciano; grupos Het podem ainda ser na forma de um óxido de nitrogênio.

28. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que os grupos X¹ e X² são selecionados de grupos alquila C₁-C₂₀ alquila, C₁-C₂₀ alquenila, C₁-C₂₀ alquinila ou C₁-C₂₀ arila.

29. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou 28, caracterizado pelo fato de que o carbono unido ao átomo de Q² é um carbono aromático que forma parte de um anel aromático substituído no átomo adjacente ao átomo no anel unido ao átomo de Q².

30. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 28 a 29, caracterizado pelo fato de que os grupos X¹ e X² são grupos fenila substituídos por alquila C₁-C₇ ou O-alquila C₁-C₇.

31. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 28 a 30, caracterizado pelo fato de que X³ representa CR⁷(R⁸) (R⁹) e X⁴ representa CR¹⁰(R¹¹) (R¹²) e em que os grupos orgânicos R⁷ a R⁹ e/ou R¹⁰ a

R^{12} ou, alternativamente, R^7 a R^{12} quando associados com seu(s) respectivo(s) átomo(s) de carbono terciário formam grupos compósitos que são pelo menos tão estericamente impedidos como t-butila(s).