

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11)

032533

(13)

B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации
и выдачи патента: **2019.06.28**

(21) Номер заявки: **200970528**

(22) Дата подачи: **2007.11.27**

(51) Int. Cl. *C07F 9/50* (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
C07F 17/02 (2006.01)
C07C 67/31 (2006.01)

(54) НОВЫЕ ЛИГАНДЫ КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАРБЕНИЛИРОВАНИИ ЭТИЛЕННАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(31) **0624114.5; 0625689.5; 0716530.1**
(32) **2006.12.02; 2006.12.21; 2007.08.24**
(33) **GB**
(43) **2009.12.30**
(86) **PCT/GB2007/050717**
(87) **WO 2008/065448 2008.06.05**
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЛУСАЙТ ИНТЕРНЕЙШНЛ Ю КЕЙ
ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:
Истхэм Грэхам Рональд, Батлер Йен (GB)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

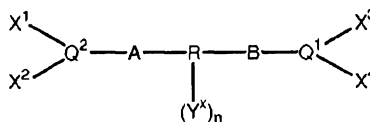
(56) RUCKLIDGE, ADAM J. ET AL.: "The
methoxycarbonylation of vinyl acetate
catalyzed by palladium complexes of [1,2-
phenylenebis(methylene)]bis[di(tert-butyl)
phosphine]" *HELVETICA CHIMICA ACTA*,
89(8), 1783-1800 CODEN: HCACAV; ISSN:
0018-019X, 2006, XP002466910 compounds
6, 7; Table 2

CLEGG, WILLIAM ET AL.: "Highly
active and selective catalysts for the
production of methyl propanoate via the
methoxycarbonylation of ethene" *CHEMICAL
COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE)*, (18),
1877-1878 CODEN: CHCOFS; ISSN: 1359-
7345, 1999, XP002466911 the whole
document

WO-A-2007119079

WO-A-2004050599

(57) Описаны новые бидентатные лиганды общей формулы (I)



где R представляет собой гидрокарбильную ароматическую структуру, заместитель(и) Y^x на ароматической структуре имеют в общей сложности $\sum \text{Y}^x$ атомов, отличных от водорода, так что $\sum \text{Y}^x \geq 4$, где n представляет собой общее число заместителей Y^x , и Y^x представляет собой общее число атомов, отличных от водорода, в конкретном заместителе Y^x . Группы X^1 , X^2 , X^3 и X^4 соединены с Q^1 или Q^2 через третичные атомы углерода при соответствующем атоме Q^1 или Q^2 ; и каждый Q^1 и Q^2 независимо представляет собой фосфор, мышьяк или сурьму. Описана также система катализатора и способ карбенилирования этиленненасыщенных соединений с применением этой системы катализатора.

032533

B1

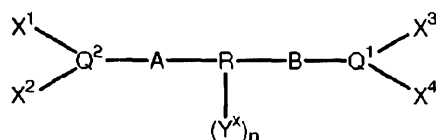
B1

032533

ной стабильностью в реакциях карбонилирования. Обычно число оборотов (TON, turnover number) (число молей металла на число молей продукта) для реакции карбонилирования, особенно гидрокси- или алкоксикарбонилирования, близко к числу оборотов или превышает число оборотов, характерное для 1,3-бис(ди-трет-бутилфосфино)пропана, реагирующего при таких же условиях, более предпочтительно превышает число оборотов, характерное для 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинотриметил)бензола, реагирующего при таких же условиях. Предпочтительно такие условия имеют место в непрерывных реакциях, но это может быть выгодным и для периодических реакций.

Поэтому согласно второму аспекту настоящее изобретение предоставляет способ карбонилирования этиленненасыщенных соединений, включающий в себя реагирование указанного соединения с монооксидом углерода в присутствии источника гидроксильных групп и системы катализатора, причем системе катализатора получают, комбинируя

- (a) металл 8, 9 или 10 группы или его соединение и
- (b) бидентатный лиганд общей формулы (I)



где каждое А и В независимо представляет собой низшие алкиленовые связующие группы;

R представляет собой гидрокарбиловую ароматическую структуру, имеющую по меньшей мере одно ароматическое кольцо, с которым связаны каждый Q¹ и Q² через соответствующую связующую группу, на доступных соседних циклических атомах этого по меньшей мере одного ароматического кольца, и замещенную одним или более заместителями Y^x на одном или более дополнительном ароматическом циклическом атоме ароматической структуры;

где заместитель (один или более) Y^x на этой ароматической структуре имеет в общей сложности $x=1-n \sum \text{tY}^x$ атомов, отличных от водорода, так что $x=1-n \sum \text{tY}^x \geq 4$, где n представляет собой общее число заместителей (одного или более) Y^x и tY^x представляет собой общее число атомов, отличных от водорода, на конкретном заместителе Y^x;

группы X¹, X², X³ и X⁴ независимо представляют собой одновалентные радикалы размером до 30 атомов, имеющие по меньшей мере один третичный атом углерода, или X¹ и X² и/или X³ и X⁴ совместно образуют двухвалентный радикал размером до 40 атомов, имеющий по меньшей мере два третичных атома углерода, где каждый из указанных одновалентных или двухвалентных радикалов связан через указанный один или два третичных атома углерода, соответственно, с соответствующим атомом Q¹ или Q²; и

каждый Q¹ и Q² независимо представляет собой фосфор, мышьяк или сурьму;
и, необязательно, источник анионов.

Обычно, когда имеется более одного заместителя Y^x, далее в настоящем документе называемого также просто Y, любые два из них могут находиться на одних и тех же или различных ароматических циклических атомах ароматической структуры. Предпочтительно имеется ≤ 10 групп Y, т.е. n равно 1-10, более предпочтительно имеется 1-6 групп Y, наиболее предпочтительно 1-4 группы Y на ароматической структуре и особенно 1, 2 или 3 группы заместителей Y на ароматической структуре. Замещенными циклическими ароматическими атомами могут быть атомы углерода или гетероатомы, но предпочтительны атомы углерода.

Предпочтительно $x=1-n \sum \text{tY}^x$ составляет 4-100, более предпочтительно, 4-60, наиболее предпочтительно 4-20, особенно 4-12.

Предпочтительно, когда имеется один заместитель Y, Y представляет собой группу, которая является, по меньшей мере, такой же стерически затрудняющей, каким является фенил, и когда имеются два или более заместителей Y, тогда каждый из них является таким же стерически затрудняющим, каким является фенил, и/или они образуют комбинацию, создавая группу, которая является более стерически затрудняющей, чем фенил.

Под "стерически затрудняющим" одинаково в контексте групп R¹-R¹², описанных ниже в настоящем документе, или в контексте заместителя Y авторы настоящего документа понимают термин, хорошо понятный специалистам в данной области, но во избежание каких бы то ни было сомнений термин "более стерически затрудняющий, чем фенил" можно понимать как "имеющий меньшую степень замещения (DS, degree of substitution), чем PH₂Ph", когда PH₂Y (представляющий группу Y) реагирует с Ni(0)(CO)₄ в восьмикратном избытке согласно условиям, описанным ниже. Подобным образом, ссылки на более стерически затрудняющий, чем трет-бутил, можно понимать как ссылки на более высокие значения DS по сравнению с PH₂t-Bu и т.д. Если сравнивают две группы Y и PHY¹ не является более стерически затрудненной, чем референсная группа, то с референсной группой следует сравнивать PHY^xY². Аналогично,

если сравнивают три группы Y и если уже определено, что RHY^1 или RHY^1Y^2 являются не более стерически затрудненными, чем стандарт, тогда следует сравнивать $\text{RY}^1\text{Y}^2\text{Y}^3$. Если имеется более трех групп Y, их следует считать более стерически затрудненными, чем трет-бутил.

Стерические препятствия в контексте настоящего изобретения обсуждаются на стр. 14 и след. "Homogenous Transition Metal Catalysis - A Gentle Art", by C. Masters, published by Chapman и Hall 1981.

Толман ("Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects", Journal of American Chemical Society, 92, 1970, 2956-2965) приходит к заключению, что свойством лигандов, первично определяющим стабильность комплексов $\text{Ni}(0)$, является их размер, а не их электронные свойства.

Для определения относительной стерической затрудненности группы Y можно применять способ Толмана для определения DS на фосфорном аналоге исследуемой группы, как описано выше.

Толуольные растворы $\text{Ni}(\text{CO})_4$ обрабатывали восьмикратным избытком фосфорного лиганда; замещение CO лигандом прослеживали по валентным колебаниям карбонила на инфракрасном спектре. Растворы уравнивали, нагревая в запаянных пробирках в течение 64 ч при 100° . Дальнейшее нагревание при 100° в течение дополнительных 74 ч не сопровождалось значительными изменениями спектров. Затем определяли частоты и интенсивности валентных полос карбонила на спектрах уравновешенных растворов. Степень замещения можно полуколичественно оценить по относительным интенсивностям, предполагая, что все коэффициенты экстинкции этих полос имеют один и тот же порядок величины. Например, в случае $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ полоса A_x комплекса $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ и полоса B_1 комплекса $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ имеют примерно одинаковую интенсивность, поэтому степень замещения оценена как 1,5. Если этот эксперимент не в состоянии различить соответствующие лиганды, то дифенилфосфор PPh_2H или ди-трет-бутилфосфор следует сравнивать с эквивалентом PY_2H . Но если и это не в состоянии различить данные лиганды, то PPh_3 или P^iBu_3 следует сравнивать с PY_3 . Такие дальнейшие эксперименты могут потребоваться с малыми лигандами, которые полностью замещают комплекс $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Группу Y можно также определить посредством ссылки на ее конический угол, который можно определить в контексте настоящего изобретения как угол при вершине цилиндрического конуса с центром в середине ароматического кольца. Под "серединой" понимают точку в плоскости кольца, которая находится на равном расстоянии от циклических атомов кольца.

Предпочтительно конический угол одной группы Y или сумма конических углов двух или более групп Y составляет по меньшей мере 10° , более предпочтительно по меньшей мере 20° , наиболее предпочтительно по меньшей мере 30° . Конический угол следует измерять согласно способу Толмана {C.A. Tolman Chem. Rev. 77, (1977), 313-348} с тем отличием, что в данном случае угол при вершине конуса центрирован в середине ароматического кольца. Это модифицированное применение конических углов Толмана применяли в других системах для измерения стерических эффектов, таких как эффекты в циклопентадиенилциркониевых катализаторах полимеризации этена (Journal of Molecular Catalysis: Chemical 188, (2002), 105-113).

Заместители Y выбирают так, чтобы они имели соответствующий размер для обеспечения стерического препятствия относительно активного центра между атомами Q^1 и Q^2 . Однако неизвестно, предотвращает ли заместитель отделение металла, направляет ли он путь его присоединения, обеспечивает ли он более стабильное каталитическое состояние или действует иным образом.

Было найдено, что особо предпочтительным является такой лиганд, в котором Y представляет собой $-\text{SR}^{40}\text{R}^{41}\text{R}^{42}$, где S представляет собой Si, C, N, S, O или арил и $\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{R}^{42}$ являются такими, как определено ниже в настоящем документе. Предпочтительно каждая группа Y и/или комбинация двух или более групп Y является по меньшей мере так же стерически затрудняющей, как трет-бутил.

Более предпочтительна ситуация, когда имеется только один заместитель Y и он является по меньшей мере так же стерически затрудняющим, как трет-бутил, тогда как в тех случаях, когда имеются два или более заместителей Y, каждый из них является по меньшей мере так же стерически затрудняющим, как фенил, и по меньшей мере так же стерически затрудняющим, как трет-бутил, если рассматривается как одиночная группа.

Предпочтительна ситуация, когда S является арилом и R^{40} , R^{41} и R^{42} независимо представляют собой водород, алкил, $-\text{BQ}^3-\text{X}^3(\text{X}^4)$ (где B, X^3 и X^4 являются такими, как определено в настоящем документе, и Q^3 определено, как вышеуказанные Q^1 или Q^2), фосфор, арил, арилен, алкарил, ариленалкил, алкенил, алкинил, Het (гетероциклы и другие гетерогруппы), гетерогруппу, галоген, цианогруппу, нитрогруппу, $-\text{OR}^{19}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{20}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{21}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{22}$, $-\text{N}(\text{R}^{23})\text{R}^{24}$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{25})\text{R}^{26}$, $-\text{SR}^{29}$, $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^{30}$, $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{R}^{27})\text{R}^{28}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{SiR}^{71}\text{R}^{72}\text{R}^{73}$ или алкилфосфор.

Указанные в настоящем документе $\text{R}^{19}-\text{R}^{30}$ могут быть независимо выбранными из водорода, незамещенного или замещенного арила или незамещенного или замещенного алкила; кроме того, R^{21} может быть нитрогруппой, галогеном, аминогруппой или тиогруппой.

Предпочтительна ситуация, когда S представляет собой Si, C, N, S или O и R^{40} , R^{41} и R^{42} независимо представляют собой водород, алкил, фосфор, арил, арилен, алкарил, ариленалкил, алкенил, алкинил, группу Het, гетерогруппу, галоген, цианогруппу, нитрогруппу, $-\text{OR}^{19}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{20}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{21}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{22}$, $-\text{N}(\text{R}^{23})\text{R}^{24}$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{25})\text{R}^{26}$, $-\text{SR}^{29}$, $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^{30}$, $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{R}^{27})\text{R}^{28}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{SiR}^{71}\text{R}^{72}\text{R}^{73}$ или алкилфос-

фор, где по меньшей мере один из R^{40} - R^{42} не является водородом и где R^{19} - R^{30} являются такими, как определено в настоящем документе, и R^{71} - R^{73} определены как R^{40} - R^{42} , но предпочтительно представляют собой C_1 - C_4 -алкил или фенил.

Предпочтительно S представляет собой Si, C или арил. Однако N, S или O могут быть также предпочтительными в качестве одной или более групп Y в комбинациях или в случае множественных групп Y. Во избежание сомнений, поскольку кислород или сера могут быть двухвалентными, R^{40} - R^{42} могут быть свободными парами электронов.

Предпочтительно в дополнение к группе Y ароматическая структура может быть незамещенной или, когда возможно, дополнительно замещенной группами, выбранными из Y (на неароматических атомах цикла), алкила, арила, арилена, алкарила, аралкила, ариленалкила, алкенила, алкинила, группы Het, гетерогруппы, галогена, цианогруппы, нитрогруппы, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-C(S)N(R^{27})R^{28}$, $-CF_3$, $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$ или алкилфосфора, где R^{19} - R^{30} определены в настоящем документе, и в случае Y или группы, удовлетворяющей определению Y согласно первому аспекту, присоединение осуществлено к нециклическому ароматическому атому ароматической структуры; и R^{71} - R^{73} определены как R^{40} - R^{42} , но предпочтительно они представляют собой C_1 - C_4 -алкил или фенил. Кроме того, по меньшей мере одно ароматическое кольцо может быть частью металлоценового комплекса, например, когда R представляет собой циклопентадиениловый или индениловый анион, он может образовывать часть металлического комплекса, такого как эквиваленты ферроценила, рутеницила, молибденоценила или инденила.

В контексте настоящего изобретения такие комплексы следует рассматривать как ароматические структуры, так что, когда они включают в себя более одного ароматического кольца, заместитель (один или более) Y^x может быть на том же ароматическом кольце, с которым связаны атомы Q^1 и Q^2 , или на другом ароматическом кольце данной структуры. Например, в случае металлоцена заместитель Y^x может быть на любом одном или более из колец металлоценовой структуры; это кольцо может быть тем кольцом, с которым связаны Q^1 и Q^2 , или другим кольцом.

Подходящие лиганды металлоценового типа, которые могут быть замещенными группой Y, как определено в настоящем документе, будут известны квалифицированному специалисту; они экстенсивно определены в WO 04/024322. Особо предпочтителен заместитель Y для таких ароматических анионов при S, представляющем собой Si.

Однако в общем случае, когда S представляет собой арил, этот арил может быть незамещенным или замещенным далее, в дополнение к R^{40} , R^{41} , R^{42} , любым из дальнейших заместителей, определенных выше для ароматической структуры.

Более предпочтительные заместители Y в настоящем изобретении могут быть выбраны из трет-алкила или трет-алкил, арила, такого как -трет-бутил или 2-фенилпроп-2-ил, $-SiMe_3$, -фенила, группы алкилфенил-, группы фенилалкил- или группы фосфиноалкил-, такой как фосфинометил.

Предпочтительна ситуация, когда S представляет собой Si или C и один или более из R^{40} - R^{42} представляет собой водород, а по меньшей мере один из R^{40} - R^{42} является достаточно объемным, чтобы создавать необходимое стерическое препятствие, и такие группы предпочтительно представляют собой фосфор, фосфиноалкил-, третичный углерод, несущий такую группу, как -трет-бутил, -арил, -алкарил, -аралкил или третичный силлил.

Предпочтительно гидрокарбильная ароматическая структура имеет, включая заместители, от 5 до 70 циклических атомов, более предпочтительно от 5 до 40 циклических атомов, наиболее предпочтительно 5-22 циклических атома, особенно 5 или 6 циклических атомов, если это не металлоценовый комплекс.

Предпочтительно ароматическая гидрокарбильная структура может быть моноциклической или полициклической. Циклические ароматические атомы могут быть атомами углерода или гетероатомами, причем ссылки на гетероатомы в настоящем документе являются ссылками на серу, кислород и/или азот. Однако предпочтительно, чтобы атомы Q^1 и Q^2 были связаны с доступными соседними циклическими атомами углерода по меньшей мере одного ароматического кольца.

Обычно, когда циклическая гидрокарбильная структура является полициклической, она предпочтительно является бициклической или трициклической. Дальнейшие циклы в ароматической структуре могут быть или могут не быть сами по себе ароматическими, и соответствующим образом следует понимать и ароматическую структуру. Неароматическое циклическое кольцо (одно или более), как определено в настоящем документе, может включать в себя ненасыщенные связи. Под "циклическим атомом" понимают атом, который образует часть циклической структуры.

Предпочтительно мостиковая группа $-R(Y^x)_n$ независимо от того, замещена она или нет, предпочтительно содержит менее 200 атомов, более предпочтительно менее 150 атомов, более предпочтительно менее 100 атомов.

Термин "дальнейший ароматический циклический атом ароматической структуры" означает любой дальнейший ароматический циклический атом в ароматической структуре, который не доступен соседнему циклическому атому по меньшей мере одного ароматического кольца, с которым связаны атомы Q^1 или Q^2 , через связующую группу.

Предпочтительно непосредственно соседние циклические атомы с каждой стороны указанных доступных соседних циклических атомов, предпочтительно, являются незамещенными. Например, ароматическое фенильное кольцо, связанное с атомом Q¹ через положение 1 на кольце и связанное с атомом Q² через положение 2 на кольце, имеет предпочтительно один или более указанных дальнейших ароматических циклических атомов, замещенных в кольце в положениях 4 и/или 5, и два циклических атома, непосредственно соседних с указанными доступными соседними циклическими атомами, незамещенными в положениях 3 и 6. Однако это только предпочтительная конфигурация заместителей, и возможно, например, замещение в кольце в положениях 3 и 6.

Термин "ароматическое кольцо" означает, что по меньшей мере одно кольцо, с которым атом Q¹ и Q² связан через В и А, является соответственно ароматическим, и термин "ароматический" следует предпочтительно интерпретировать в широком смысле, включая не только структуры типа фенила, циклопентадиенилового аниона, пирролила, пиридила, но и другие кольца с ароматичностью, которую находят в любом кольце с делокализованными пи-электронами, способными свободно перемещаться в указанном кольце.

Предпочтительные ароматические кольца имеют 5 или 6 атомов в кольце, но также возможны кольца с 4n+2 пи-электронами, такие как [14]-аннулен, [18]-аннулен и т.д.

Ароматическая гидрокарбильная структура может быть выбрана из 4- и/или 5-трет-алкилбензол-1,2-дила, 4,5-дифенилбензол-1,2-дила, 4- и/или 5-фенилбензол-1,2-дила, 4,5-ди-трет-бутилбензол-1,2-дила, 4- и/или 5-трет-бутилбензол-1,2-дила, 2-, 3-, 4- и/или 5-трет-алкилнафталин-8,9-дила, 1Н-инден-5,6-дила, 1-, 2- и/или 3-метил-1Н-инден-5,6-дила, 4,7-метано-1Н-инден-1,2-дила, 1-, 2- и/или 3-диметил-1Н-инден-5,6-дилов, 1,3-бис(триметилсилил)изобензофуран-5,6-дила, 4-(триметилсилил)бензол-1,2-дила, 4-фосфинометилбензол-1,2-дила, 4-(2'-фенилпроп-2'-ил)бензол-1,2-дила, 4-диметилсилилбензол-1,2-дила, 4-ди-трет-бутил, метилсилилбензол-1,2-дила, 4-(трет-бутилдиметилсилил)бензол-1,2-дила, 4-трет-бутилсилил-бензол-1,2-дила, 4-(три-трет-бутилсилил)бензол-1,2-дила, 4-(2'-трет-бутилпроп-2'-ил)бензол-1,2-дила, 4-(2',2',3',4',4'-пентаметил-пент-3'-ил)бензол-1,2-дила, 4-(2',2',4',4'-тетраметил, 3'-трет-бутил-пент-3'-ил)бензол-1,2-дила, 4-(или 1')-трет-алкилферроцен-1,2-дила, 4,5-дифенилферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-фенилферроцен-1,2-дила, 4,5-ди-трет-бутилферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-трет-бутилферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-(триметилсилил)ферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-фосфинометилферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-(2'-фенилпроп-2'-ил)ферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-диметилсилилферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-ди-трет-бутил, метилсилилферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-(трет-бутилдиметилсилил)-ферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-трет-бутилсилилферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-(три-трет-бутилсилил)-ферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-(2'-трет-бутилпроп-2'-ил)ферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-(2',2',3',4',4'-пентаметилпент-3'-ил)ферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-(2',2',4',4'-тетраметил,3'-трет-бутилпент-3'-ил)-ферроцен-1,2-дила.

В структурах, указанных в настоящем документе, там где возможно более одной стереоизомерной формы, все такие стереоизомеры считаются включенными.

Как указано выше, в некоторых вариантах осуществления возможно наличие двух или более указанных Y-заместителей или заместителей, не относящихся к типу Y, на дальнейших ароматических циклических атомах ароматической структуры. Необязательно, указанные два или более заместителей могут связываться, особенно когда они находятся на соседних циклических ароматических атомах, образуя дополнительную кольцевую структуру, такую как циклоалифатическая кольцевая структура.

Такие циклоалифатические кольцевые структуры могут быть насыщенными или ненасыщенными, с мостиками или без мостиков, замещенными алкилом, Y-группами, как определено выше, арилом, ариленом, алкарилом, аралкилом, ариленалкилом, алкенилом, алкинилом, группой Het, гетерогруппой, галогеном, цианогруппой, нитрогруппой, -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 или фосфиноалкилом, и где, когда они присутствуют, по меньшей мере один из R⁴⁰-R⁴² не является водородом, и где R¹⁹-R³⁰ являются такими, как определено в настоящем документе; и R⁷¹-R⁷³ определены как R⁴⁰-R⁴², но предпочтительно они представляют собой C₁-C₄-алкил или фенил и/или их структура разорвана вставкой одного или более (предпочтительно не более чем в общей сложности четырех) атомов кислорода, азота, серы, кремния или силаногрупп или групп диалкилкремния или их смесей.

Примеры таких структур включают в себя пиперидин, пиридин, морфолин, циклогексан, циклогептан, циклооктан, циклононан, фуран, диоксан, DIOP, замещенный алкилом, 1,3-диоксан, замещенный 2-алкилом, циклопентанон, циклогексанон, циклопентен, циклогексен, циклогексадиен, 1,4-дитиан, пиперизин, пирролидин, тиоморфолин, циклогесенон, бицикло[4.2.0]октан, бицикло[4.3.0]нонан, адамантан, тетрагидропиран, дигидропиран, тетрагидротиипиран, тетрагидрофуран-2-он, дельта-валеролактон, гамма-бутиролактон, глутаровый ангидрид, дигидроимидазол, триазициклононан, триазициклодекан, тиазолдин, гексагидро-1Н-инден(5,6-диил), октагидро-4,7-метаноинден(1,2-диил) и тетрагидро-1Н-инден(5,6-диил), которые все могут быть незамещенными или замещенными, как определено в настоящем документе для арила.

Однако с образованием комбинированных групп или иначе менее предпочтительно, чтобы непосредственно соседние ароматические циклические атомы, с каждой стороны указанных доступных со-

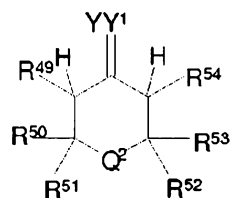
седних циклических атомов, с которыми связаны Q^1 и Q^2 , через указанную связующую группу были бы замещенными; замещение предпочтительно в другом месте по меньшей мере на одном ароматическом кольце или в другом месте ароматической структуры, когда эта ароматическая структура содержит более одного ароматического кольца, и предпочтительные положения комбинированных Y -заместителей следует понимать соответственно.

Обычно группа X^1 представляет собой $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 представляет собой $CR^4(R^5)(R^6)$, X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$ и X^4 представляет собой $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, где R^1 - R^{12} представляют собой алкил, арил или группу Het.

Особо предпочтительно, когда органические группы R^1 - R^3 , R^4 - R^6 , R^7 - R^9 и/или R^{10} - R^{12} или в качестве альтернативы R^1 - R^6 и/или R^7 - R^{12} , когда они, будучи связанными с их соответствующим третичным атомом углерода (одним или более), образуют составные группы, которые являются по меньшей мере так же стерически затрудняющими, как трет-бутил(ы).

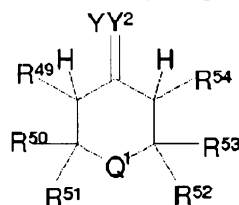
Стерические группы могут быть циклическими, частично циклическими или ациклическими. Когда группа является циклической или частично циклической, такая группа может быть замещенной или незамещенной или насыщенной или ненасыщенной. Циклические или частично циклические группы могут предпочтительно содержать в циклической структуре от C_4 - C_{34} , более предпочтительно C_8 - C_{24} , наиболее предпочтительно C_{10} - C_{20} атомов углерода, включая третичный атом углерода (один или более). Циклическая структура может быть замещенной одним или более заместителями, выбранными из галогена, цианогруппы, нитрогруппы, 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} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, арила или группы Het, где каждый из R^{19} - R^{30} независимо представляет собой водород, арил или алкил, и/или его структура разорвана вставкой одного или более атомов кислорода или серы или силаногрупп или групп диалкилкремния.

В частности, когда они являются циклическими, группы X^1 , X^2 , X^3 и/или X^4 могут представлять собой конгрессил, норборнил, 1-норборнадиенил или адамантил, или X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют необязательно замещенную 2- Q^2 -трицикло[3.3.1.1{3,7}]децильную группу или ее производное, или X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют кольцевую систему формулы 1a



(1a)

Аналогичным образом, X^3 и X^4 совместно с Q^1 , к которому они присоединены, могут образовывать необязательно замещенную 2- Q^1 -трицикло[3.3.1.1{3,7}]децильную группу или ее производное, или X^3 и X^4 совместно с Q^1 , к которому они присоединены, могут образовывать кольцевую систему формулы 1b



(1b)

В качестве альтернативы одна или более из групп X^1 , X^2 , X^3 и/или X^4 может представлять собой твердую фазу, к которой присоединен лиганд.

Особо предпочтительно, когда X^1 , X^2 , X^3 и X^4 или X^1 и X^2 вместе с их соответствующим атомом Q^2 , и X^3 и X^4 вместе с их соответствующим атомом Q^1 являются одинаковыми или когда X^1 и X^3 являются одинаковыми, тогда как X^2 и X^4 являются отличными от них, но одинаковыми между собой.

В предпочтительных вариантах осуществления каждый R^1 - R^{12} независимо представляет собой алкил, арил или группу Het;

каждый R^{19} - R^{30} независимо представляет собой водород, алкил, арил или группу Het;

когда они присутствуют, каждый R^{49} и R^{54} независимо представляет собой водород, алкил или арил;

когда они присутствуют, каждый R^{50} - R^{53} независимо представляет собой алкил, арил или группу Het;

когда они присутствуют, каждый $Y-Y^1$ и $Y-Y^2$ независимо представляет собой кислород, серу или N- R^{55} , где R^{55} представляет собой водород, алкил или арил.

Предпочтительно каждый R^1 - R^{12} независимо представляет собой алкил или арил. Более предпочтительно каждый R^1 - R^{12} независимо представляет собой C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_6 -алкилфенил (где фенильная

группа является необязательно замещенной как арил, как определено в настоящем документе) или фенил (где фенильная группа является необязательно замещенной как арил, как определено в настоящем документе). Даже более предпочтительно каждый R^1 - R^{12} независимо представляет собой C_1 - C_6 -алкил, который необязательно замещен как алкил, как определено в настоящем документе. Наиболее предпочтительно каждый R^1 - R^{12} представляет собой незамещенный C_1 - C_6 -алкил, такой как метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, гексил и циклогексил, особенно метил.

В особо предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения каждый R^1 , R^4 , R^7 и R^{10} представляет собой один и тот же фрагмент алкила, арила или группы Het, как определено в настоящем документе, и каждый R^2 , R^5 , R^8 и R^{11} представляет собой один и тот же фрагмент алкила, арила или группы Het, как определено в настоящем документе, и каждый R^3 , R^6 , R^9 и R^{12} представляет собой один и тот же фрагмент алкила, арила или группы Het, как определено в настоящем документе. Более предпочтительно каждый R^1 , R^4 , R^7 и R^{10} представляет собой один и тот же C_1 - C_6 -алкил, в частности незамещенный C_1 - C_6 -алкил, такой как метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, гексил или циклогексил; каждый R^2 , R^5 , R^8 и R^{11} независимо представляет собой один и тот же C_1 - C_6 -алкил, как определено выше; и каждый R^3 , R^6 , R^9 и R^{12} независимо представляет собой один и тот же C_1 - C_6 -алкил, как определено выше. Например, каждый R^1 , R^4 , R^7 и R^{10} представляет собой метил; каждый R^2 , R^5 , R^8 и R^{11} представляет собой этил; и каждый R^3 , R^6 , R^9 и R^{12} представляет собой н-бутил или н-пентил.

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения каждая группа R^1 - R^{12} представляет собой один и тот же фрагмент алкила, арила или группы Het, как определено в настоящем документе. Предпочтительно, когда они являются алкильными группами, каждый R^1 - R^{12} представляет собой одну и ту же C_1 - C_6 -алкильную группу, в частности незамещенный C_1 - C_6 -алкил, такой как метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, гексил и циклогексил. Более предпочтительно каждый R^1 - R^{12} представляет собой метил или трет-бутил, наиболее предпочтительно метил.

Используемый в настоящем документе термин "низший алкилен", где А и В представляют в соединении формулы I, включает группы C_0 - C_{10} или C_1 - C_{10} , которые в последнем случае могут быть связаны в двух местах на группе, тем самым соединяя группу Q^1 или Q^2 с группой R, и в последнем случае этот термин определен таким же образом, как "алкил", определенный ниже. Тем не менее, в последнем случае наиболее предпочтителен метилен. В первом случае C_0 понимают в том смысле, что группа Q^1 или Q^2 связана прямо с группой R и нет никакой низшей C_1 - C_{10} -алкиленовой группы, и в этом случае только одна из групп А и В представляет собой низший C_1 - C_{10} -алкилен. В любом случае, когда одна из групп А или В представляет собой C_0 , тогда другая группа не может представлять собой C_0 и должна быть C_1 - C_{10} -группой, как определено в настоящем документе, поэтому по меньшей мере одна из групп А и В представляет собой "низшую C_1 - C_{10} -алкиленовую группу".

Используемый в настоящем описании термин "алкил" означает C_1 - C_{10} -алкил и включает в себя метильную, этильную, этенильную, пропильную, пропенильную, бутильную, бутенильную, пентильную, пентенильную, гексиленную, гексенильную и гептильную группы. Если не указано иначе, алкильные группы могут быть, когда имеется достаточное число атомов углерода, линейными или разветвленными (особо предпочтительные разветвленные группы включают в себя трет-бутил и изопропил), насыщенными или ненасыщенными, циклическими, ациклическими или частично циклическими/ациклическими, незамещенными, замещенными или оканчивающимися одним или более заместителями, выбранными из галогена, цианогруппы, нитрогруппы, 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} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, незамещенного или замещенного арила или незамещенной или замещенной группы Het, где каждый R^{19} - R^{30} независимо представляет собой водород, галоген, незамещенный или замещенный арил или незамещенный или замещенный алкил, или в случае R^{21} галоген, нитрогруппу, цианогруппу и аминогруппу и/или его структура может быть разорвана вставкой одного или более (предпочтительно менее четырех) атомов кислорода, серы, кремния или силаногрупп или групп диалкилкремния или их смесей.

Используемый в настоящем описании термин "Аг" или "арил" включает в себя 5-10-членные, предпочтительно 5-8-членные карбоциклические ароматические или псевдоароматические группы, такие как фенил, цикlopentadiенильный и инденильный анионы и нафтил, т.е. группы, которые могут быть незамещенными или замещенными одним или более заместителями, выбранными из незамещенных или замещенных арила, алкила (группы, которые сами могут быть незамещенными или замещенными или могут оканчиваться, как определено в настоящем документе), группы Het (группа, которая сама может быть незамещенной или замещенной или может оканчиваться, как определено в настоящем документе), галогена, цианогруппы, нитрогруппы, 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} , $C(O)SR^{30}$ или $C(S)NR^{27}R^{28}$, где каждый R^{19} - R^{30} независимо представляет собой водород, незамещенный или замещенный арил или алкил (алкильная группа, которая сама может быть незамещенной или замещенной или оканчиваться, как определено в настоящем документе), или в случае R^{21} галоген, нитрогруппу, цианогруппу или аминогруппу.

Используемый в настоящем описании термин "алкенил" означает C_2 - C_{10} -алкенил и включает в себя

этильную, пропенильную, бутенильную, пентенильную и гексенильную группы. Если не указано иначе, алкенильные группы могут быть, если имеется достаточное число атомов углерода, линейными или разветвленными, насыщенными или ненасыщенными, циклическими, ациклическими или частично циклическими/ациклическими, незамещенными, замещенными или могут оканчиваться одним или более заместителями, выбранными из галогена, цианогруппы, нитрогруппы, OR^{19} , OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)OR^{22} , $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$, $\text{C(O)NR}^{25}\text{R}^{26}$, SR^{29} , C(O)SR^{30} , $\text{C(S)NR}^{27}\text{R}^{28}$, незамещенного или замещенного арила или незамещенной или замещенной группы Het, где R^{19} - R^{30} определены выше для алкила или их структура разорвана вставкой одного или более (предпочтительно менее четырех) атомов кислорода, серы, кремния, или силаногрупп или групп диалкилкремния или их смесей.

Используемый в настоящем описании термин "алкинил" означает C_2 - C_{10} -алкинил и включает в себя этинильную, пропилильную, бутилильную, пентилильную и гексилильную группы. Если не указано иначе, алкинильные группы могут быть, если имеется достаточное число атомов углерода, линейными или разветвленными, насыщенными или ненасыщенными, циклическими, ациклическими или частично циклическими/ациклическими, незамещенными, замещенными или могут оканчиваться одним или более заместителями, выбранными из галогена, цианогруппы, нитрогруппы, OR^{19} , OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)OR^{22} , $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$, $\text{C(O)NR}^{25}\text{R}^{26}$, SR^{29} , C(O)SR^{30} , $\text{C(S)NR}^{27}\text{R}^{28}$, незамещенного или замещенного арила, или незамещенной или замещенной группы Het, где R^{19} - R^{30} определены выше для алкила или их структура разорвана вставкой одного или более (предпочтительно менее четырех) атомов кислорода, серы, кремния, или силаногрупп или групп диалкилкремния или их смесей.

Термины "алкил", "аралкил", "алкарил", "арилалкил" или им подобные следует понимать, в отсутствие информации об обратном, согласно указанному выше определению "алкила", если имеют в виду алкил или алкильную часть группы.

Вышеуказанные Ar-группа или арильная группа могут быть присоединенными одной или более ковалентными связями, но ссылки на "арил" или "арилалкил" или им подобное в настоящем документе следует понимать как присоединение двумя ковалентными связями; в противном случае они определены как вышеуказанные Ar или арил, если имеют в виду ариленовую часть группы. Ссылки на "алкарил", "аралкил" или им подобное следует понимать как ссылки на вышеуказанные Ar или арил, если имеют в виду арильную часть группы.

Галогеновые группы, которыми могут быть замещены или оканчиваться вышеуказанные группы, включают в себя фтор, хлор, бром и йод.

Использованный в настоящем описании термин Het включает в себя 4-12-членную, предпочтительно 4-10-членную кольцевую систему, кольца которой содержат один или более гетероатомов, выбранных из азота, кислорода, серы и их смесей, кольца которой не содержат ни одной двойной связи, содержат одну или более двойных связей или могут быть неароматическими, частично ароматическими или полностью ароматическими по своему характеру. Кольцевые системы могут быть моноциклическими, бициклическими или конденсированными. Каждая Het-группа, идентифицированная в настоящем документе, может быть незамещенной или замещенной одним или более заместителями, выбранными из галогена, цианогруппы, нитрогруппы, оксогруппы, алкила (алкильная группа, которая сама может быть незамещенной или замещенной или может оканчиваться, как определено в настоящем документе), $-\text{OR}^{19}$, $-\text{OC(O)R}^{20}$, C(O)R^{21} , $-\text{C(O)OR}^{22}$, $-\text{N(R}^{23})\text{R}^{24}$, $-\text{C(O)N(R}^{25})\text{R}^{26}$, $-\text{SR}^{29}$, $-\text{C(O)SR}^{30}$ или $-\text{C(S)N(R}^{27})\text{R}^{28}$, где каждый R^{19} - R^{30} независимо представляет собой водород, незамещенный или замещенный арил или алкил (алкильная группа, которая сама может быть незамещенной или замещенной или может оканчиваться, как определено в настоящем документе), или в случае R^{21} галоген, нитрогруппу, аминогруппу или цианогруппу. Термин Het, таким образом, включает в себя такие группы, как необязательно замещенные азетидинил, пирролидинил, имидазолил, индолил, фуранил, оксазолил, изоксазолил, оксадиазолил, тиазолил, тиадиазолил, триазолил, оксатриазолил, тиатриазолил, пиридазинил, морфолинил, пиримидинил, пиазинил, хинолинил, изохинолинил, пиперидинил, пиразолил и пиперазинил. Замещение в группе Het может иметь место при атоме углерода кольца Het или, где это возможно, при одном или более из гетероатомов.

Het-группа может также быть в форме N-оксида.

Использованный в настоящем описании термин "гетероатом" означает азот, кислород, серу или их смеси.

Адамантильная, конгрессиальная, норборнильная или 1-норборнодиенильная группа может необязательно содержать наряду с атомами водорода один или более заместителей, выбранных из алкила, $-\text{OR}^{19}$, $-\text{OC(O)R}^{20}$, галогена, нитрогруппы, $-\text{C(O)R}^{21}$, $-\text{C(O)OR}^{22}$, цианогруппы, арила, $-\text{N(R}^{23})\text{R}^{24}$, $-\text{C(O)N(R}^{25})\text{R}^{26}$, $-\text{C(S)N(R}^{27})\text{R}^{28}$, $-\text{SR}^{29}$, $-\text{C(O)SR}^{30}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{P(R}^{56})\text{R}^{57}$, $-\text{PO(R}^{58})\text{(R}^{59})$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO(OR}^{60})\text{(OR}^{61})$ или $-\text{SO}_3\text{R}^{62}$, где R^{19} - R^{30} , алкил, галоген, цианогруппа и арил являются такими, как определено в настоящем документе, и каждый R^{56} - R^{62} независимо представляет собой водород, алкил, арил или группу Het.

Соответственно, когда адамантильная, конгрессиальная, норборнильная или 1-норборнодиенильная группа замещена одним или более заместителями, как определено выше, весьма предпочитаемые заместители включают в себя незамещенный C_1 - C_8 -алкил, $-\text{OR}^{19}$, $-\text{OC(O)R}^{20}$, фенил, $-\text{C(O)OR}^{22}$, фтор, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{N(R}^{23})\text{R}^{24}$, $-\text{P(R}^{56})\text{R}^{57}$, $-\text{C(O)N(R}^{25})\text{R}^{26}$ и $-\text{PO(R}^{58})\text{(R}^{59})$, $-\text{CF}_3$, где R^{19} представляет собой водород, незаме-

щенный C_1 - C_8 -алкил или фенил, каждый R^{20} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} независимо представляет собой водород или незамещенный C_1 - C_8 -алкил, каждый R^{56} , R^{59} независимо представляет собой незамещенный C_1 - C_8 -алкил или фенил. В особо предпочтительном варианте осуществления заместителями являются C_1 - C_8 -алкил, более предпочтительно метил, как в 1,3-диметиладамантине.

Соответственно, адамантильная, конгрессильная, норборнильная или 1-норборнодиенильная группа может содержать наряду с атомами водорода до 10 заместителей, как определено выше, предпочтительно до 5 заместителей, как определено выше, более предпочтительно до 3 заместителей, как определено выше. Соответственно, когда адамантильная, конгрессильная, норборнильная или 1-норборнодиенильная группа содержит наряду с атомами водорода один или более заместителей, как определено в настоящем документе, тогда предпочтительно каждый заместитель является одним и тем же. Предпочтительными заместителями являются незамещенный C_1 - C_8 -алкил и трифторметил, в частности такой незамещенный C_1 - C_8 -алкил, как метил. Весьма предпочтительная адамантильная, конгрессильная, норборнильная или 1-норборнодиенильная группа содержит только атомы водорода, т.е. эта адамантильная конгрессильная, норборнильная или 1-норборнодиенильная группа является незамещенной.

Предпочтительно, когда в соединении формулы I присутствует более одной адамантильной, конгрессильной, норборнильной или 1-норборнодиенильной группы, все такие группы идентичны.

2- Q^2 (или Q^1)-трицикло[3.3.1.1. $\{3,7\}$]децильная группа (далее в настоящем документе для удобства называемая 2-метаадамантильной группой, где 2-метаадамантил означает, что Q^1 или Q^2 представляют собой атом мышьяка, сурьмы или фосфора, т.е. 2-арсаадамантил, и/или 2-стибаадамантил, и/или 2-фосфаадамантил, предпочтительно 2-фосфаадамантил) может необязательно содержать наряду с атомами водорода один или более заместителей. Подходящие заместители включают в себя заместители, которые определены в настоящем документе для адамантильной группы. Весьма предпочтительные заместители включают в себя алкил, в частности незамещенный C_1 - C_8 -алкил, особенно метил, трифторметил, -OR¹⁹, где R¹⁹ является таким, как определено в настоящем документе, в частности незамещенным C_1 - C_8 -алкилом или арилом и 4-додецилфенилом. Когда 2-метаадамантильная группа включает в себя более одного заместителя, предпочтительно все заместители являются одинаковыми.

Предпочтительно 2-метаадамантильная группа замещена на одном или более из положений 1, 3, 5 или 7 заместителем, как определено в настоящем документе. Более предпочтительно 2-метаадамантильная группа замещена на каждом из положений 1, 3 и 5. Соответственно, такая конфигурация означает, что Q-атом 2-метаадамантильной группы связан с атомами углерода в адамантильном скелете, не имеющем водородных атомов. Наиболее предпочтительно 2-метаадамантильная группа замещена на каждом из положений 1, 3, 5 и 7. Когда 2-метаадамантильная группа включает в себя более одного заместителя, тогда предпочтительно все заместители являются одинаковыми. Особенно предпочтительными заместителями являются незамещенный C_1 - C_8 -алкил и галогеналкилы, в частности такой незамещенный C_1 - C_8 -алкил, как метил, и такой фторированный C_1 - C_8 -алкил, как трифторметил.

Предпочтительно 2-метаадамантил представляет собой незамещенный 2-метаадамантил или 2-метаадамантил, замещенный одним или более незамещенными C_1 - C_8 -алкильными заместителями или их комбинацией.

Предпочтительно 2-метаадамантильная группа включает в себя дополнительные гетероатомы, отличные от 2-Q-атома, в 2-метаадамантильном скелете. Подходящие дополнительные гетероатомы включают в себя атомы кислорода и серы, особенно атомы кислорода. Более предпочтительно 2-метаадамантильная группа включает в себя один или более дополнительных гетероатомов в положениях 6, 9 и 10. Даже более предпочтительно 2-метаадамантильная группа включает в себя дополнительный гетероатом в каждом из положений 6, 9 и 10. Наиболее предпочтительно, когда 2-метаадамантильная группа включает в себя два или более дополнительных гетероатомов в 2-метаадамантильном скелете, причем все эти дополнительные гетероатомы одинаковы. Предпочтительно 2-метаадамантил включает в себя один или более атомов кислорода в 2-метаадамантильном скелете. Особенно предпочтительная 2-метаадамантильная группа, которая может необязательно быть замещенной одним или более заместителями, как определено в настоящем документе, включает в себя атом кислорода в каждом из положений 6, 9 и 10 скелета 2-метаадамантила.

Весьма предпочтительные 2-метаадамантильные группы, как определено в настоящем документе, включают в себя 2-фосфа-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантильную, 2-фосфа-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксаадамантильную, 2-фосфа-1,3,5,7-тетра(трифторметил)-6,9,10-триоксаадамантильную группу и 2-фосфа-1,3,5-три(трифторметил)-6,9,10-триоксаадамантильную группу. Наиболее предпочтителен 2-фосфаадамантил, выбранный из 2-фосфа-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантильной группы или 2-фосфа-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксаадамантильной группы.

Предпочтительно, когда более одной 2-метаадамантильной группы присутствует в соединении формулы I, все 2-метаадамантильные группы являются одинаковыми. Однако может также оказаться выгодным получение асимметричных лигандов, если такие лиганды включают в себя 2-метаадамантильную группу, включающую в себя атом Q^1 , тогда как на атоме Q^2 могут находиться другие группы, и наоборот.

2-Метаадамантильную группу можно получать способами, хорошо известными специалистам в

данной области.

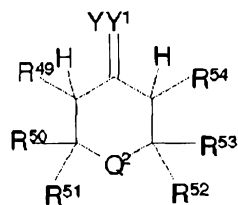
Соответственно, определенные 2-фосфаадамантильные соединения доступны у Cytex Canada Inc, Канада. Подобным же образом, соответствующие 2-метаадамантильные соединения формулы I и т.п. можно приобретать у того же поставщика или получать аналогичными способами.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения включают в себя те, в которых

X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 представляет собой $CR^1(R^2)(R^3)$ и X^2 представляет собой $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют 2-фосфаадамантильную группу;

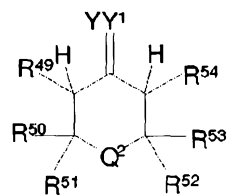
X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют кольцевую систему формулы 1a



(1a)

X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой адамантил и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют 2-фосфаадамантильную группу;

X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой адамантил и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют кольцевую систему формулы 1a



(1a)

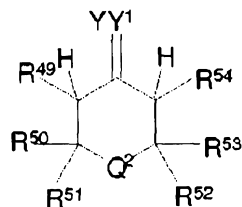
X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой адамантил, X^1 представляет собой $CR^1(R^2)(R^3)$ и X^2 представляет собой $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой конгрессил и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют 2-фосфаадамантильную группу;

X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой конгрессил, X^1 представляет собой $CR^1(R^2)(R^3)$ и X^2 представляет собой $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^3 и X^4 независимо представляют собой адамантил и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют 2-фосфаадамантильную группу;

X^3 и X^4 независимо представляют собой адамантил и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют кольцевую систему формулы 1a

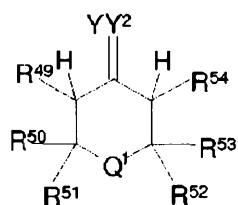


(1a)

X^3 и X^4 независимо представляют собой адамантил, X^1 представляет собой $CR^1(R^2)(R^3)$ и X^2 представляет собой $CR^4(R^5)(R^6)$;

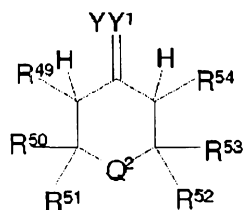
X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляют собой адамантил;

X^3 и X^4 совместно с Q^1 , к которому они присоединены, могут образовывать кольцевую систему формулы 1b



(1b)

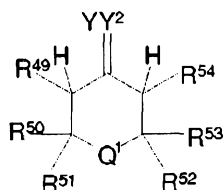
и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют кольцевую систему формулы 1a



(1a)

X^3 и X^4 независимо представляют собой конгрессил и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют 2-фосфаадамантильную группу;

X^3 и X^4 совместно с Q^1 , к которому они присоединены, могут образовывать кольцевую систему формулы 1b

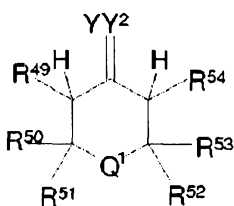


(1b)

и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют 2-фосфаадамантильную группу;

X^3 и X^4 независимо представляют собой конгрессил и X^1 представляет собой $CR^1(R^2)(R^3)$ и X^2 представляет собой $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^3 и X^4 совместно с Q^1 , к которому они присоединены, могут образовывать кольцевую систему формулы 1b



(1b)

X^1 представляет собой $CR^1(R^2)(R^3)$ и X^2 представляет собой $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^3 и X^4 совместно с Q^1 , к которому они присоединены, образуют 2-фосфаадамантильную группу, и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют 2-фосфаадамантильную группу.

Весьма предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения включают в себя те, в которых

X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 представляет собой $CR^1(R^2)(R^3)$ и X^2 представляет собой $CR^4(R^5)(R^6)$; особенно где R^1 - R^{12} представляют собой метил.

Предпочтительно в соединении формулы I X^3 идентичен X^4 и/или X^1 идентичен X^2 .

Особо предпочтительные комбинации в настоящем изобретении включают в себя те, в которых:

(1) X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 представляет собой $CR^1(R^2)(R^3)$ и X^2 представляет собой $CR^4(R^5)(R^6)$;

A и B одинаковы и представляют собой $-CH_2-$;

оба Q^1 и Q^2 представляют собой фосфор, связанный с группой R в 1 и 2 положениях кольца;

R представляет собой 4-(триметилсилил)бензол-1,2-диил;

(2) X^3 представляет собой $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 представляет собой $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 представляет собой $CR^1(R^2)(R^3)$ и X^2 представляет собой $CR^4(R^5)(R^6)$;

A и B одинаковы и представляют собой $-CH_2-$;

оба Q^1 и Q^2 представляют собой фосфор, связанный с группой R в 1 и 2 положениях кольца;

R представляет собой 4-трет-бутилбензол-1,2-диил;

(3) X^3 и X^4 совместно с Q^1 , к которому они присоединены, образуют 2-фосфаадамантильную группу, и X^1 и X^2 совместно с Q^2 , к которому они присоединены, образуют 2-фосфаадамантильную группу;

A и B одинаковы и представляют собой $-CH_2-$;

оба Q^1 и Q^2 представляют собой фосфор, связанный с группой R в 1 и 2 положениях кольца;

R представляет собой 4-(триметилсилил)бензол-1,2-диил;

(4) X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляют собой адамантил; A и B одинаковы и представляют собой $-CH_2-$;

оба Q^1 и Q^2 представляют собой фосфор, связанный с группой R в 1 и 2 положениях кольца;

R представляет собой 4-(триметилсилил)бензол-1,2-диил.

Предпочтительно в соединении формулы I каждый A и B независимо представляют собой C_1 - C_6 -алкилен, который необязательно замещен, как определено в настоящем документе, например, алкильными группами. Предпочтительно низшие алкиленовые группы, которые представляют собой A и B, являются незамещенными. Особо предпочтителен алкилен, в котором A и B могут независимо представлять собой $-CH_2-$ или $-C_2H_4-$. Особо предпочтителен алкилен, который могут независимо представлять собой A и B, является тем же алкиленом, как определено в настоящем документе, в частности $-CH_2-$. В качестве альтернативы одно из A или B представляет собой C_0 , т.е. Q^2 или Q^1 прямо связан с группой R, а другая группа Q не связана прямо с группой R и является C_1 - C_6 -алкиленом, предпочтительно $-CH_2-$ или $-C_2H_4-$, наиболее предпочтительно $-CH_2-$.

Следующая группа предпочтительных соединений формулы I включает в себя те, у которых

R^1 - R^{12} представляют собой алкил и являются одинаковыми, предпочтительно каждый из них представляет собой C_1 - C_6 -алкил, в частности метил.

Особенно предпочтительные конкретные соединения формулы I включают в себя те, у которых все R^1 - R^{12} являются одинаковыми и представляют собой метил;

A и B одинаковы и представляют собой $-CH_2-$;

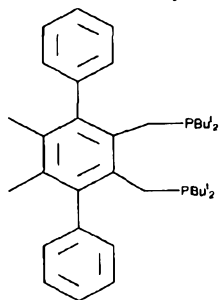
R представляет собой 4-трет-бутилбензол-1,2-диил или 4-(триметилсилил)бензол-1,2-диил.

Примерами подходящих бидентатных лигандов являются 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-дифенилбензол; 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-фенилбензол; 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-бис(триметилсилил)бензол; 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-(триметилсилил)бензол; 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-4,5-дифенилбензол; 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-4-фенилбензол; 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-4,5-бис-(триметилсилил)бензол; 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-4-(триметилсилил)бензол; 1,2-бис(диадамантилфосфинометил)-4,5-дифенилбензол; 1,2-бис(диадамантилфосфинометил)-4-фенилбензол; 1,2-бис(диадамантилфосфинометил)-4,5-бис(триметилсилил)бензол; 1,2-бис(диадамантилфосфинометил)-4-(триметилсилил)бензол; 1-(P,P-адамантил,трет-бутилфосфинометил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-дифенилбензол; 1-(P,P-адамантил,трет-бутилфосфинометил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-фенилбензол; 1-(P,P-адамантил,трет-бутилфосфинометил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-бис(триметилсилил)бензол; 1-(P,P-адамантил,трет-бутилфосфинометил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-(триметилсилил)бензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-дифенилбензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-фенилбензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-бис(триметилсилил)бензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-(триметилсилил)бензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-2-(диадамантилфосфинометил)-4,5-дифенилбензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-2-(диадамантилфосфинометил)-4-фенилбензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-2-(диадамантилфосфинометил)-4,5-бис(триметилсилил)бензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил)-2-(диадамантилфосфинометил)-4-(триметилсилил)бензол; 1-(ди-трет-бутилфосфинометил)-2-(диадамантилфосфинометил)-4,5-дифенилбензол; 1-(ди-трет-бутилфосфинометил)-2-(диадамантилфосфинометил)-4-фенилбензол; 1-(ди-трет-бутилфосфинометил)-2-(диадамантилфосфинометил)-4,5-бис-(триметилсилил)бензол; 1-(ди-трет-бутилфосфинометил)-2-(диадамантилфосфинометил)-4-(триметилсилил)бензол; 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-4,5-дифенилбензол; 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-4-фенилбензол; 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-4,5-бис(триметилсилил)бензол; 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-4-(триметилсилил)бензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-дифенилбензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-фенилбензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-бис(триметилсилил)бензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-(триметилсилил)бензол; 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(диадамантилфосфино-

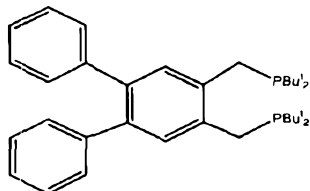
[illegible]

- 15 -

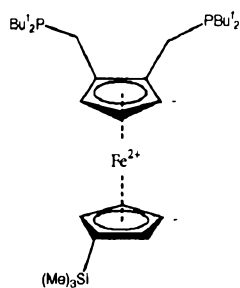
Избранные структуры лигандов согласно настоящему изобретению включают в себя



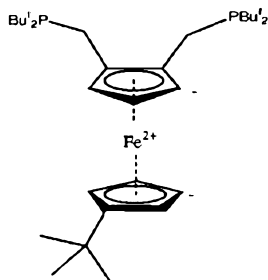
1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-3,6-дифенил-4,5-диметилбензол,



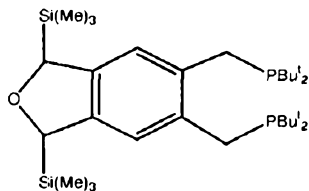
1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-дифенилбензол,



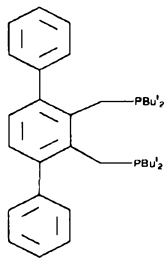
1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-1'-триметилсилилферроцен,



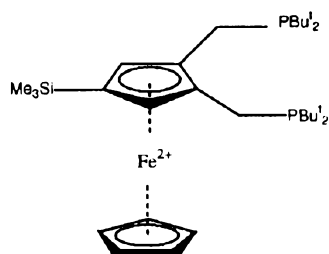
1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-1'-трет-бутилферроцен,



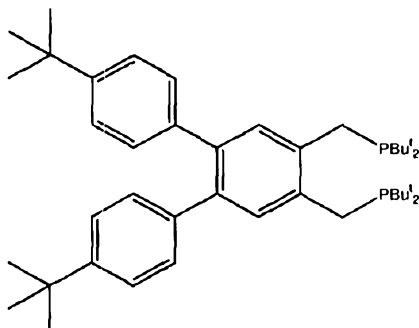
5,6-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-1,3-бис-триметилсилил-1,3-дигидроизобензофуран,



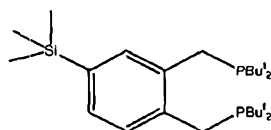
1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-3,6-дифенилбензол,



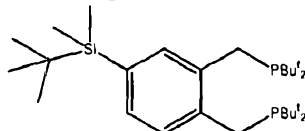
1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-триметилсилилферроцен,



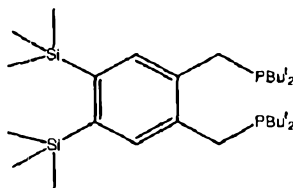
1, 2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4,5-ди(4'-трет-бутилфенил)бензол,



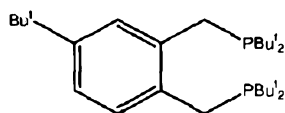
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-триметилсилилбензол,



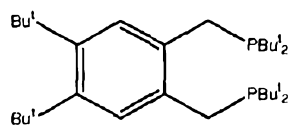
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(трет-бутилдиметилсилил)бензол,



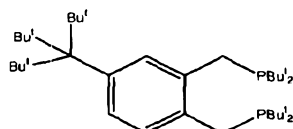
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4,5-бис(триметилсилил)бензол,



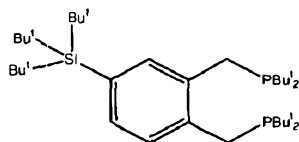
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-трет-бутилбензол,



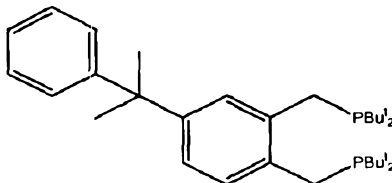
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4,5-ди-трет-бутилбензол,



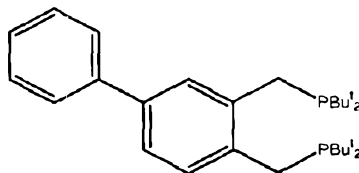
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(три-трет-бутилметил)бензол,



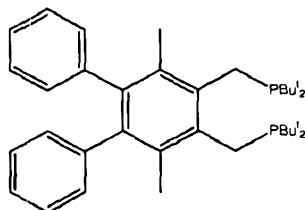
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(три-трет-бутилсилил)бензол,



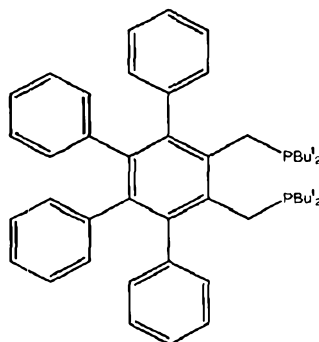
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(2'-фенилпроп-2'-ил)бензол,



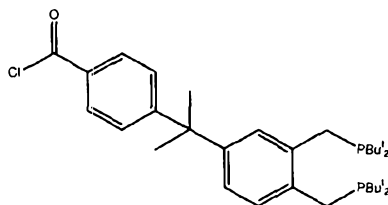
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-фенилбензол,



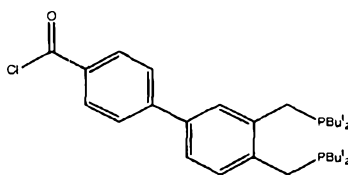
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-3,6-диметил-4,5-дифенилбензол,



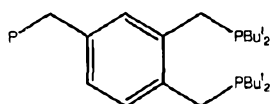
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-3,4,5,6-тетрафенилбензол,



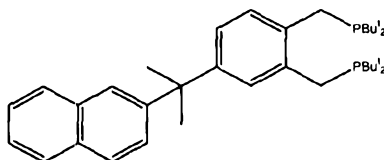
4-(1-{3,4-бис-[(ди-трет-бутилфосфанил)метил]фенил}-1-метилэтил)бензоилхлорид,



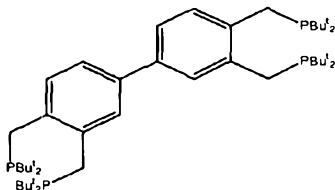
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(4'-хлоркарбонилфенил)бензол,



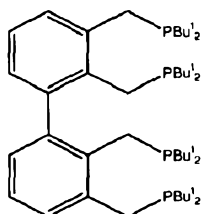
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(фосфинометил)бензол,



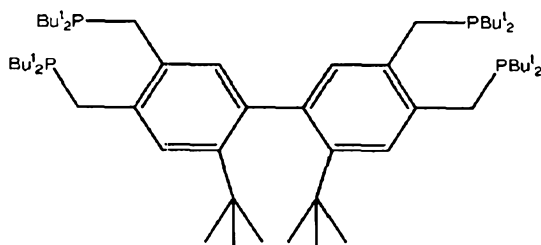
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(2'-нафтилпроп-2'-ил)бензол,



1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(3',4'-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))фенил)бензол,



1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-3-(2',3'-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))фенил)бензол,



1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-трет-бутил-5-(2'-трет-бутил-4',5'-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))фенил)бензол.

В вышеуказанном примере структур лигандов общей формулы (I) одну или более из групп X^1 - X^4 , несущих третичный углерод, трет-бутил, связанный с фосфором групп Q^1 и/или Q^2 , можно заменить подходящей альтернативой. Предпочтительными альтернативами являются адамантил, 1,3-диметиладамантил, конгрессил, норборнил или 1-норборнодиенил, или совместно X^1 и X^2 и/или совместно X^3 и X^4 образуют совместно с фосфором 2-фосфатрицикло[3.3.1.1^{3,7}]децильную группу, такую как 2-фосфа-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксаадамантил или 2-фосфа-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксаадамантил. В большинстве вариантов осуществления предпочтительно, чтобы группы X^1 - X^4 или объединенные группы X^1/X^2 и X^3/X^4 были одними и теми же, но может также быть выгодным применение неодинаковых групп для создания асимметрии вокруг активного центра в этих избранных лигандах и в общем настоящем изобретении.

Аналогично, во всех структурах вышеуказанного примера для лигандов общей формулы (I), включая трет-бутильные альтернативы, можно удалить один из членов группы, состоящей из A или B в формуле (I), представляющих собой метиленовые связующие группы, хотя бы в качестве альтернативы, так что соответствующий атом фосфора, представляющий Q^1 и Q^2 , оказывается связанным прямо с R, представляющим собой ароматическое кольцо. В этих модифицированных структурах данного примера все еще присутствует другая метиленовая группа, связывающая другой атом фосфора, так что C_3 -мостик соединяет Q^1 и Q^2 , представляющие собой два соответствующих атома фосфора, в каждой структуре данного примера.

Предпочтительно Q^2 представляет собой фосфор, и предпочтительно Q^1 независимо представляет собой фосфор.

Предпочтительно бидентатный лиганд является бидентатным фосфиновым, арсиновым или стибниновым лигандом, предпочтительно фосфиновым лигандом.

Во избежание сомнений ссылки на металлы 8, 9 или 10 групп в настоящем документе следует понимать как включающие 8, 9 или 10 группы Периодической таблицы по современной номенклатуре. Посредством термина "8, 9 или 10 группа" авторы настоящего изобретения предпочтительно выбирают такие металлы, как Ru, Rh, Os, Ir, Pt и Pd. Предпочтительно металлы выбирают из Ru, Pt и Pd. Более предпочтительно металлом является Pd.

Подходящие соединения таких металлов 8, 9 или 10 групп включают в себя соли таких металлов с указанными ниже кислотами или соединения, содержащие слабокоординированные анионы, производимые из следующих кислот: азотной кислоты; серной кислоты; низших алкановых (до C_{12}) кислот, таких как уксусная кислота и пропионовая кислота; сульфоновые кислоты, такие как метансульфоновая кислота, хлорсульфоновая кислота, фторсульфоновая кислота, трифторметансульфоновая кислота, бензолсульфоновая кислота, нафталинсульфоновая кислота, толуолсульфоновая кислота, например п-толуолсульфоновая кислота, трет-бутилсульфоновая кислота и 2-гидроксипропансульфоновая кислота; сульфонируемые ионообменные смолы (включая сульфонируемые смолы с низким уровнем кислотности); пергалогенированные кислоты, такие как перхлорная кислота; галогенированные карбоновые кислоты, такие как трихлоруксусная кислота и трифторуксусная кислота; ортофосфорная кислота; фосфоновые кислоты, такие как бензолфосфоновая кислота; и кислоты, производимые при взаимодействиях между кислотами Льюиса и кислотами Бренстеда. Другие источники, которые могут предоставить подходящие анионы, включают в себя необязательно галогенированные тетрафенилборатные производные, например перфтортетрафенилборат. Кроме того, можно применять комплексы палладия нулевой валентности, в частности комплексы с лабильными лигандами, например с трифенилфосфином, или алкенами, такими как дибензилиденацетон или стирол или три(дибензилиденацетон)дипалладий. Вышеуказанные анионы можно вводить прямо как соединения металла, но предпочтительно их следует вводить в систему катализатора независимо от металла или соединения металла.

Анион может быть произведен из кислоты или введен как одна или более из кислот, имеющих pK_a , измеренное в разбавленном водном растворе при $18^\circ C$, на уровне меньшем 6, более предпочтительно меньшем 5, наиболее предпочтительно меньшем 4, как соль с катионом, который не мешает реакции, например соли металлов или преимущественно органические соли, такие как алкиламмоний, и как предшественник, такой как сложный эфир, который может распадаться в условиях реакции, производя анион *in situ*. Подходящие кислоты и соли включают в себя кислоты и соли, перечисленные выше.

Особо предпочтительными промоторами для алкоксикарбонилирования являются сульфоновые кислоты, включая сульфонируемые ионообменные смолы, и карбоновые кислоты, перечисленные выше. Применимые ионообменные смолы с низким уровнем кислоты предпочтительно обеспечивают отношение SO_3H/Pd в реакции на уровне меньшем 35 мол./мол., более предпочтительно меньшем 25 мол./мол., наиболее предпочтительно меньшем 15 мол./мол. Типичные диапазоны для концентрации SO_3H , предоставляемой смолой, составляют 1-40 мол./мол. Pd, более типично 2-30 мол./мол. Pd, наиболее типично 3-20 мол./моль Pd.

Обычно можно выбрать анион (один или более), который подходит для реакции. Определенные этиленненасыщенные соединения могут быть более чувствительными к pK_a кислоты аниона, чем другие, и можно соответствующим образом изменять условия и растворитель, что входит в компетенцию специалиста в данной области. Например, при карбонилировании бутадиена pK_a кислоты аниона должно быть большим 2 в разбавленном водном растворе при $18^\circ C$, более предпочтительно pK_a в диапазоне от 2 до 5.

В реакции карбонилирования количество присутствующего аниона не является критическим для каталитических свойств системы катализатора. Молярное отношение аниона к металлу 8, 9 или 10 группы или к его соединению может быть в диапазоне от 1:1 до 10000:1, предпочтительно от 10:1 до 2000:1 и особенно от 100:1 до 1000:1. В тех случаях, когда анион предоставлен кислотой и солью, относительное соотношение кислоты и соли не является критическим. Однако в тех случаях, когда анион предоставлен кислотой или частично предоставлен кислотой, предпочтительно такое же отношение кислоты к металлу 8, 9 или 10 группы, какое указано выше для отношения аниона к металлу или его соединению. Посредством символа " H^+ " обозначено количество активных кислотных центров, так что моль одноосновной кислоты будет иметь 1 моль H^+ , тогда как моль двухосновной кислоты будет иметь 2 моль H^+ , и трехосновные кислоты и т.п. следует интерпретировать соответственно. Аналогично, посредством символа " C^{2+} " обозначены моли металла, имеющего заряд катиона, равный 2^+ , так что для ионов M^+ отношение катиона металла следует устанавливать соответственно. Например, для катиона M^+ следует считать, что он имеет 0,5 моль C^{2+} на 1 моль M^+ .

В реакции алкоксикарбонилирования предпочтительно отношение бидентатного лиганда к кислоте составляет по меньшей мере 1:2 моль/моль (H^+) и предпочтительно, отношение бидентатного лиганда к металлу 8, 9 или 10 группы составляет по меньшей мере 1:1 моль/моль (C^{2+}). Предпочтительно лиганд находится в избытке к металлу по соотношению моль/моль (C^{2+}) и предпочтительно в избытке к кислоте с соотношением, равным 1:2 моль/моль (H^+). Избыток лиганда выгоден, поскольку сам лиганд может действовать как основание, оказывая буферное воздействие на уровни кислоты в реакции и предотвращая разложение субстрата. С другой стороны, присутствие кислоты активирует реакционную смесь и улучшает общую скорость реакции.

В реакции гидроксикарбонилирования предпочтительно отношение бидентатного лиганда к кислоте составляет по меньшей мере 1:2 моль/моль (H^+) и предпочтительно отношение бидентатного лиганда к металлу 8, 9 или 10 группы составляет по меньшей мере 1:1 моль/моль (C^{2+}). Предпочтительно лиганд находится в избытке к металлу по соотношению моль/моль (C^{2+}). Избыток лиганда может быть выгод-

ным, поскольку лиганд сам может действовать как основание, оказывая буферное воздействие на уровни кислоты в реакции и предотвращая разложение субстрата. С другой стороны, присутствие кислоты активирует реакционную смесь и улучшает общую скорость реакции.

Как было указано, систему катализатора согласно настоящему изобретению можно применять гомогенно или гетерогенно. Предпочтительно систему катализатора применяют гомогенно.

Соответственно, способ согласно настоящему изобретению можно применять для катализа карбонилирования этиленненасыщенных соединений в присутствии монооксида углерода и соединения, содержащего гидроксильную группу, и, необязательно, источник анионов. Лиганды согласно настоящему изобретению дают неожиданно высокий уровень ТОН в реакциях карбонилирования, таких как карбонилирование этилена, пропилена, 1,3-бутадиена, пентеннитрила и октена. Поэтому применение способа согласно настоящему изобретению повысит коммерческую эффективность процесса карбонилирования.

Выгодно и то, что применение системы катализатора согласно настоящему изобретению в карбонилировании этиленненасыщенных соединений и т.п. также обеспечивает высокие скорости реакций, особенно для алкокси- и гидроксикарбонилирования.

Ссылки на этиленненасыщенные соединения в настоящем документе следует понимать как включающие в себя любую одну или более ненасыщенных связей С-С в соединении, такие как те, которые находят в алкенах, алкинах, сопряженных и несопряженных диенах, функциональных алкенах и т.п.

Этиленненасыщенными соединениями, подходящими для настоящего изобретения, являются этиленненасыщенные соединения, имеющие от 2 до 50 атомов углерода на молекулу, или их смеси. Подходящие этиленненасыщенные соединения могут иметь одну или более изолированных или сопряженных ненасыщенных связей на молекулу. Предпочтительны соединения, имеющие от 2 до 20 атомов углерода, или их смеси, еще более предпочтительны соединения, имеющие не более 18 атомов углерода, еще более предпочтительно не более 16 атомов углерода и опять более предпочтительные соединения имеют не более 10 атомов углерода.

Этиленненасыщенное соединение, кроме того, может содержать функциональные группы или гетероатомы, такие как азот, сера или оксид. Примеры включают в себя карбоновые кислоты, сложные эфиры или нитрилы в качестве функциональных групп. В предпочтительной группе процессов этиленненасыщенным соединением является олефин или смесь олефинов. Подходящие этиленненасыщенные соединения включают в себя ацетилен, метилацетилен, пропилацетилен, 1,3-бутадиен, этилен, пропилен, бутилен, изобутилен, пентены, пентеннитрилы, алкилпентеноаты, такие как метил-3-пентеноаты, пентеновые кислоты (такие как 2- и 3-пентеновая кислота), гептены, виниловые сложные эфиры, такие как винилацетат, октены, додецены.

Особо предпочтительными этиленненасыщенными соединениями являются этилен, винилацетат, 1,3-бутадиен, алкилпентеноаты, пентеннитрилы, пентеновые кислоты (такие как 3-пентеновая кислота), ацетилен, гептены, бутилен, октены, додецены и пропилен.

Особенно предпочтительными этиленненасыщенными соединениями являются этилен, пропилен, гептены, октены, додецены, винилацетат, 1,3-бутадиен и пентеннитрилы.

Кроме того, можно карбонилировать насыщенными углеводородами смеси алкенов, содержащих внутренние двойные связи, и/или разветвленных алкенов. Примерами являются раффинат 1, раффинат 2 и другие смешанные продукты, получаемые из установки крекинга, или смешанные продукты, получаемые при димеризации алкенов (одним из конкретных примеров является димеризация бутена) и при реакциях Фишера-Тропша.

Ссылки на виниловые сложные эфиры включают в себя ссылки на замещенный или незамещенный эфир формулы (IV)



где R^{62} может быть выбран из водорода, алкила, арила, группы Het, галогена, цианогруппы, нитрогруппы, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{27}R^{28}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, где R^{19} - R^{30} являются такими, как определено в настоящем документе.

Предпочтительно R^{62} выбран из водорода, алкила, фенила или алкилфенила, более предпочтительно из водорода, фенила, C_1 - C_6 -алкилфенила или C_1 - C_6 -алкила, таких как метил, этил, пропил, бутил, пентил и гексил, даже более предпочтительно из C_1 - C_6 -алкила, особенно метила.

Предпочтительно каждый R^{63} - R^{65} независимо представляет собой водород, алкил, арил или группу Het, как определено в настоящем документе. Наиболее предпочтительно R^{63} - R^{65} независимо представляет собой водород.

Необязательно, однако, ссылка на этиленненасыщенные соединения в настоящей заявке может включать виниловые сложные эфиры, включающие винилацетат.

В тех случаях, когда соединение с формулой, указанной в настоящем документе (например, формулы I или IV), содержит алкенильную группу или циклоалкильный фрагмент, как определено, может также иметь место цис- (E) и транс- (Z) изомерия. Настоящее изобретение включает в себя индивидуальные стереоизомеры соединений любой из формул, определенных в настоящем документе, и, где это необходимо, их индивидуальные таутомерные формы вместе с их смесями. Разделение диастереоизомеров или

цис- и транс-изомеров может быть достигнуто традиционными способами, например, фракционной кристаллизацией, хроматографией или ВЭЖХ стереоизомерной смеси соединения одной из формул или его подходящей соли или производного. Индивидуальный энантиомер соединения одной из формул можно также получить из соответствующего оптически чистого промежуточного соединения или посредством разделения, таким как ВЭЖХ, соответствующего рацемата с использованием подходящей хиральной основы, или, при необходимости, фракционной кристаллизацией диастереомерных солей, образованных по реакции соответствующего рацемата с подходящими оптически активными кислотой или основанием.

Все стереоизомеры включены в объем способа согласно настоящему изобретению.

Специалисту в данной области будет понятно, что соединения формулы (I) могут функционировать как лиганды, которые координируются с металлом 8, 9 или 10 группы или его соединением, образуя соединение для применения в настоящем изобретении. Обычно металл 8, 9 или 10 группы или его соединение координируются с одним или более атомов фосфора, мышьяка и/или сурьмы соединения формулы (I).

Как указано выше, настоящее изобретение предоставляет способ для карбонилирования этиленненасыщенного соединения, включающий в себя контактирование этиленненасыщенного соединения с монооксидом углерода и источником гидроксильных групп, таким как вода или алканол, в присутствии соединения-катализатора, как определено в настоящем изобретении.

Соответственно, источник гидроксильных групп включает в себя органическую молекулу, имеющую гидроксильную функциональную группу. Предпочтительно органическая молекула, имеющая гидроксильную функциональную группу, может быть разветвленной или линейной и содержать алканол, в частности C_1 - C_{30} -алканол, включая арилалканола, которые могут быть необязательно замещенными одним или более заместителями, выбранными из алкила, арила, группы Het, галогена, цианогруппы, нитрогруппы, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{27}R^{28}$, SR^{29} или $C(O)SR^{30}$, как определено в настоящем документе. Весьма предпочтительными алканами являются C_1 - C_8 -алканола, такие как метанол, этанол, пропанол, изопропанол, изобутанол, трет-бутиловый спирт, н-бутанол, фенол и хлоркаприловый спирт.

Хотя наиболее предпочтительны моноалканола, можно применять и полиалканола, предпочтительно выбранные из (ди-окта)олов (2-8-атомных спиртов), таких как диолы, триолы, тетраолы и сахара. Обычно такие полиалканола выбирают из 1,2-этандиола, 1,3-пропандиола, глицерина, 1,2,4-бутантриола, 2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиола, 1,2,6-тригидроксигексана, пентаэритрита, 1,1,1-три(гидроксиметил)этана, наннозы, сорбазы, галактозы и других сахаров. Предпочтительные сахара включают в себя сахарозу, фруктозу и глюкозу. Особенно предпочтительными алканами являются метанол и этанол. Наиболее предпочтительным алканом является метанол.

Количество спирта не является критическим. Обычно применяют количества, находящиеся в избытке к количеству карбонилируемого субстрата. Таким образом, спирт может также служить реакционным растворителем, хотя, при желании, можно также применять отдельные растворители.

Понятно, что конечный продукт реакции определяется хотя бы частично источником применяемого алкана. Например, применение метанола производит соответствующий метиловый сложный эфир. Наоборот, применение воды производит соответствующие кислоты. Соответственно, настоящее изобретение предоставляет удобный путь добавления группы $-C(O)O-(C_1-C_{30}\text{-алкил})$ или $-C(O)O-(C_1-C_{30}\text{-арил})$ или $-C(O)OH$ по этиленненасыщенной связи.

В способе согласно второму аспекту настоящего изобретения монооксид углерода можно применять в чистой форме или разбавленным инертным газом, таким как азот, диоксид углерода или благородный газ, такой как аргон. Могут также присутствовать небольшие количества водорода, обычно менее 5 об. %.

Отношение (об./об.) этиленненасыщенных соединений к источнику гидроксильной группы в среде жидкофазной реакции можно менять в широких пределах; подходящим диапазоном является интервал от 1:0,1 до 1:10, предпочтительно от 2:1 до 1:2 и до большого избытка алкана или воды, когда последняя также является реакционным растворителем, например до избытка алкана или воды, составляющего 100:1. Однако если этиленненасыщенное соединение при реакционной температуре является газом, оно может присутствовать в среде жидкофазной реакции в меньших концентрациях, соответствующих отношению к источнику гидроксильной группы, составляющему от 1:20000 до 1:10, более предпочтительно от 1:10000 до 1:50, наиболее предпочтительно от 1:5000 до 1:500.

Количество катализатора согласно настоящему изобретению, применяемого в процессе карбонилирования, не является критическим. Хорошие результаты можно получить, когда предпочтительно количество металла 8, 9 или 10 группы находится в диапазоне от 10^{-7} до 10^{-1} , более предпочтительно от 10^{-6} до 10^{-2} , наиболее предпочтительно от 10^{-5} до 10^{-2} моль на 1 моль этиленненасыщенного соединения в реакционной среде жидкофазного карбонилирования.

Соответственно, хотя и несущественно для настоящего изобретения, карбонилирование этиленненасыщенного соединения, как определено в настоящем документе, можно проводить в одном или более апротонных растворителях. Подходящие растворители включают в себя кетоны, такие как, например, метилбутилкетон; простые эфиры, такие как, например, анизол (простой метилфениловый эфир), 2,5,8-

триоксанон (диглим), простой диэтиловый эфир, простой диметиловый эфир, тетрагидрофуран, простой дифениловый эфир, простой диизопропиловый эфир и простой диметиловый эфир диэтиленгликоля; сложные эфиры, такие как, например, метилацетат, диметиладипат, метилбензоат, диметилфталат и бутиролактон; амиды, такие как, например, диметилацетамид, N-метилпирролидон и диметилформамид; сульфоксиды и сульфоны, такие как, например, диметилсульфоксид, диизопропилсульфон, сульфолан (тетрагидротиофен-2,2-диоксид), 2-метилсульфолан, диэтилсульфон, тетрагидротиофен-1,1-диоксид и 2-метил-4-этилсульфолан; ароматические соединения, включая галогенированные варианты таких соединений, как, например, бензол, толуол, этилбензол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол, хлорбензол, о-дихлорбензол, м-дихлорбензол; алканы, включая галогенированные варианты таких соединений, как, например, гексан, гептан, 2,2,3-триметилпентан, метиленхлорид и тетрахлорид углерода; нитрилы, например бензонитрил и ацетонитрил.

Весьма подходящими являются апротонные растворители, имеющие диэлектрическую константу меньшую 50, более предпочтительно в диапазоне от 3 до 8, при 298,15 K и $1 \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$. В настоящем контексте диэлектрическую константу для данного растворителя применяют в ее нормальном смысле, как представляющую собой отношение емкости конденсатора с данным веществом в качестве диэлектрика, к емкости такого же конденсатора с вакуумом в качестве диэлектрика. Значения диэлектрических констант обычных органических жидкостей можно найти в общих справочниках, таких как Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition, edited by David R. Lide et al., опубликованный в CRC press в 1995 г.; их обычно дают для температуры около 20 или 25°C, т.е. около 293,15 K или 298,15 K, и атмосферного давления, т.е. около $1 \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, или их можно легко пересчитать к этим температуре и давлению, используя приведенные факторы пересчета. Если недоступны литературные данные для конкретного соединения, диэлектрическую константу можно легко измерить, применяя общепринятые физико-химические способы.

Например, диэлектрическая константа анизола равна 4,3 (при 294,2 K), простого диэтилового эфира - 4,3 (при 293,2 K), сульфолана - 43,4 (при 303,2 K), метилпентаноата - 5,0 (при 293,2 K), простого дифенилового эфира - 3,7 (при 283,2 K), диметиладипата - 6,8 (при 293,2 K), тетрагидрофурана - 7,5 (при 295,2 K), метилнонаноата - 3,9 (при 293,2 K). Предпочтительным апротонным растворителем является анизол.

В присутствии алканола апротонный растворитель будет генерироваться по реакции в качестве продукта сложноэфирного карбонилирования этиленненасыщенного соединения, монооксида углерода и алканола в качестве апротонного растворителя.

Процесс можно проводить в избытке апротонного растворителя, т.е. при отношении (объем к объему) апротонного растворителя к алканолу, равном по меньшей мере 1:1. Предпочтительно это отношение находится в диапазоне от 1:1 до 10:1 и более предпочтительно от 1:1 до 5:1. Наиболее предпочтительно это отношение (объем к объему) находится в диапазоне от 1,5:1 до 3:1.

Несмотря на указанное выше, реакцию предпочитают проводить в отсутствие какого бы то ни было добавленного внешнего апротонного растворителя, т.е. в отсутствие такого апротонного растворителя, который не генерируется самой реакцией.

Во время гидроксикарбонилирования также предпочтительно присутствие протонного растворителя. Протонные растворители могут включать в себя карбоновую кислоту или спирт. Можно также применять смеси апротонных и протонных растворителей.

Для улучшения скорости реакции карбонилирования к ней можно добавлять водород. При таком применении подходящие уровни водорода могут быть в диапазоне от 0,1 до 20% от объема монооксида углерода, более предпочтительно 1-20% от объема монооксида углерода, более предпочтительно 2-15% от объема монооксида углерода, наиболее предпочтительно 3-10% от объема монооксида углерода.

Соединения-катализаторы согласно настоящему изобретению могут действовать как "гетерогенный" катализатор или как "гомогенный" катализатор, предпочтительно как гомогенный катализатор.

Посредством термина "гомогенный" катализатор авторы настоящего изобретения обозначают катализатор (т.е. соединение согласно настоящему изобретению), который не находится на подложке, а просто смешан с реагентами реакции карбонилирования (например, с этиленненасыщенным соединением, соединением, содержащим гидроксил, и монооксидом углерода) или образован *in situ*, предпочтительно в подходящем растворителе, как описано в настоящем документе.

Посредством термина "гетерогенный" катализатор авторы настоящего изобретения обозначают катализатор (т.е. соединение согласно настоящему изобретению), который нанесен на подложку.

Таким образом, согласно дальнейшему аспекту настоящее изобретение предоставляет процесс карбонилирования этиленненасыщенных соединений, как определено в настоящем документе, при котором этот процесс проводят с катализатором, содержащим подложку, предпочтительно нерастворимую подложку.

Предпочтительно эта подложка содержит полимер, такой как полиолефин, полистирол или сополимер полистирола, такой как сополимер дивинилбензола, и другие подходящие полимеры или сополимеры, известные специалистам в данной области; производное кремния, такое как функционализированный кремнезем, силикон или силиконовая смола; или другие пористые дисперсные материалы, такие как, например, неорганические оксиды или неорганические хлориды.

Предпочтительно материалом подложки является пористый кремнезем, который имеет площадь поверхности в диапазоне от 10 до 700 м²/г, общий объем пор в диапазоне от 0,1 до 4,0 см³/г и средний размер частиц в диапазоне от 10 до 500 мкм. Более предпочтительны площадь поверхности в диапазоне от 50 до 500 м²/г, объем пор в диапазоне от 0,5 до 2,5 см³/г и средний размер частиц в диапазоне от 20 до 200 мкм. Наиболее желательна площадь поверхности в диапазоне от 100 до 400 м²/г, объем пор в диапазоне от 0,8 до 3,0 см³/г и средний размер частиц в диапазоне от 30 до 100 мкм. Средний размер пор типичных пористых материалов подложки находится в диапазоне от 10 до 1000 Å. Предпочтительно применяют материал подложки, который имеет средний диаметр пор от 50 до 500 Å и наиболее желательно от 75 до 350 Å. Может быть особо желательным дегидратирование кремнезема при температуре от 100 до 800°C в течение примерно 3-24 ч.

При необходимости подложка может быть гибкой или жесткой подложкой, на нерастворимую подложку наносят покрытие и/или ее пропитывают соединениями, участвующими в процессе согласно настоящему изобретению, применяя способы, хорошо известные специалистам в данной области.

В качестве альтернативы соединения, участвующие в процессе согласно настоящему изобретению, прикреплены к поверхности нерастворимой подложки посредством ковалентной связи, и эта конфигурация необязательно включает в себя бифункциональную спейсерную молекулу для пространственного отделения указанного соединения от нерастворимой подложки.

Соединения согласно настоящему изобретению можно прикреплять к поверхности нерастворимой подложки посредством активирования реакции функциональной группы, присутствующей в соединении формулы I, например, заместителя ароматической структуры, с комплементарной реактивной группой, присутствующей на подложке или внедренной в нее ранее. Связывание реактивной группы подложки с комплементарным заместителем соединения согласно настоящему изобретению создает гетерогенный катализатор, в котором соединение согласно настоящему изобретению и подложка связаны такой связью, которая имеется в простом эфире, сложном эфире, амиде, амине, мочеvine, кето-группе.

Выбор условий реакции для связывания соединения, участвующего в процессе согласно настоящему изобретению, с подложкой зависит от этиленненасыщенного соединения и группы в подложке. Например, можно применять такие реагенты, как карбодиимиды, 1,1'-карбонилдиимидазол, и такие процессы, как применение смешанных ангидридов, восстановительное аминирование.

Согласно дальнейшему аспекту настоящее изобретение предоставляет применение способа или композиции лигандного катализатора любого аспекта согласно настоящему изобретению, в котором катализатор прикреплен к подложке.

Кроме того, бидентатный фосфин может быть связан с подходящей полимерной подложкой по меньшей мере через один из мостиковых заместителей, мостиковую группу R, связующую группу A или связующую группу B; например 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-трет-бутилбензол может быть связан предпочтительно через 3, 5 или 6 циклических атомов углерода бензольной группы с полистиролом, давая иммобилизованный гетерогенный катализатор.

Количество бидентатного лиганда можно менять в широких пределах. Предпочтительно бидентатный лиганд присутствует в таком количестве, чтобы отношение числа молей присутствующего бидентатного лиганда к числу молей присутствующего металла 8, 9 или 10 группы составляло от 1 до 50, например, от 1 до 15, и в частности от 1 до 10 моль на 1 моль металла. Более предпочтительно отношение числа молей соединения формулы I к числу молей металла 8, 9 или 10 группы находится в диапазоне от 1:1 до 20:1, наиболее предпочтительно в диапазоне от 1:1 до 10:1 или даже от 1:1 до 1,5:1. Обычно возможность применения этих низких молярных отношений является выгодной, поскольку она устраняет применение избытка соединения формулы I и, следовательно, минимизирует потребление этих обычно дорогих соединений. Соответственно, катализаторы согласно настоящему изобретению получают на отдельной стадии, предшествующей их применению *in situ* в реакции карбонилирования.

Обычно процесс согласно настоящему изобретению можно проводить, растворяя металл 8, 9 или 10 группы или его соединение, как определено в настоящем документе, в подходящем растворителе, таком как один из алканолов или апротонных растворителей, описанных прежде (особо предпочтительным растворителем мог бы быть сложнэфирный или кислотный продукт специфической реакции карбонилирования, например 2-ацетоксиметилпропионат или 3-ацетоксиметилпропионат при карбонилировании винилацетата или метилпропионат при карбонилировании этилена), и затем смешивая с соединением формулы I, как определено в настоящем документе.

Монооксид углерода можно применять в присутствии других газов, которые инертны в данной реакции. Примеры таких газов включают в себя водород, азот, диоксид углерода и благородные газы, такие как аргон.

Продукт реакции можно отделить от остальных компонентов подходящими средствами. Однако преимуществом настоящего способа является значительно меньшее образование побочных продуктов, что уменьшает необходимость дальнейшей очистки после начального отделения продукта, о чем может свидетельствовать обычно значительно более высокая селективность. Дополнительным преимуществом является то, что можно повторно применять в дальнейших реакциях другие компоненты, которые содержат систему катализатора, с минимальным добавлением свежего катализатора.

Предпочтительно карбонилирование проводят при температурах от -30 до 170°C, более предпочтительно от -10 до 160°C, наиболее предпочтительно от 20 до 150°C. Особенно предпочтительна температура, выбранная между 40 и 150°C. Выгодно, что карбонилирование можно проводить при умеренных температурах; особо выгодно иметь возможность проводить реакцию при комнатной температуре (20°C).

Предпочтительно, проводя низкотемпературное карбонилирование, проводить карбонилирование в диапазоне от -30 до 49°C, более предпочтительно от -10 до 45°C, еще более предпочтительно от 0 до 45°C, наиболее предпочтительно от 10 до 45°C. Особенно предпочтителен диапазон от 10 до 35°C.

Предпочтительно проводить карбонилирование при парциальном давлении СО в диапазоне от $0,80 \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ до $90 \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, более предпочтительно от $1 \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ до $65 \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, наиболее предпочтительно в диапазоне $(1-50) \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$. Особенно предпочтительно парциальное давление СО в диапазоне $(5-45) \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Предпочтительно также предусмотреть карбонилирование низкого давления. Предпочтительно, проводя карбонилирование низкого давления, проводить карбонилирование при парциальном давлении СО в диапазоне $(0,1-5) \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, более предпочтительно $(0,2-2) \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, наиболее предпочтительно $(0,5-1,5) \times 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Нет никаких конкретных ограничений продолжительности карбонилирования за исключением того, что очевидно предпочтительным является коммерчески приемлемый масштаб времени карбонилирования. При периодическом проведении реакции карбонилирование может продолжаться до 48 ч, более типично до 24 ч и наиболее типично до 12 ч. Обычно карбонилирование проводят в течение по меньшей мере 5 мин, более типично по меньшей мере 30 мин, наиболее типично по меньшей мере 1 ч. При осуществлении непрерывной реакции такие масштабы времени, очевидно, не имеют значения, и непрерывную реакцию проводят до тех пор, пока величина ТОН остается коммерчески приемлемой, прежде чем потребуется восполнить катализатор.

Система катализатора согласно настоящему изобретению предпочтительно организована в жидкой фазе, которую можно образовать из одного или более реагентов или применяя подходящий растворитель.

Применение стабилизирующих компонентов с системой катализатора может также оказаться полезным для улучшения возврата металла, который теряют из системы катализатора. Когда систему катализатора применяют в жидкой реакционной среде, такие стабилизирующие соединения могут помочь вернуть металл 8, 9 или 10 группы.

Поэтому система катализатора предпочтительно включает в жидкой реакционной среде полимерный дисперсант, растворенный в жидком носителе, причем указанный полимерный дисперсант способен стабилизировать коллоидную суспензию частиц металла 8, 9 или 10 группы или соединений металла системы катализатора в жидком носителе.

Жидкая реакционная среда может быть растворителем для реакции или может содержать один или более реагентов или самих продуктов реакции. Реактанты и продукты реакции в жидкой форме могут быть способными смешиваться с растворителем или жидким разбавителем или растворяться в них.

Полимерный дисперсант растворим в жидкой реакционной среде, но не должен значительно увеличивать вязкость реакционной среды таким образом, чтобы не мешать кинетике реакции или переносу тепла. Растворимость дисперсанта в жидкой среде в условиях реакционной температуры и давления не должна быть слишком большой, чтобы значительно не уменьшить адсорбцию молекул дисперсанта на частицах металла.

Полимерный дисперсант способен стабилизировать коллоидную суспензию частиц указанного металла 8, 9 или 10 групп или соединений металла в жидкой реакционной среде, так что частицы металла, образованные в результате разложения катализатора, удерживаются в суспензии в жидкой реакционной среде и удаляются из реактора вместе с жидкостью для регенерации и необязательно для повторного использования при получении дополнительных количеств катализатора. Частицы металла имеют нормальные коллоидные размеры, например средний размер частиц находится в диапазоне 5-100 нм, хотя в некоторых случаях могут образовываться более крупные частицы. Некоторые части полимерного дисперсанта адсорбируются на поверхности частиц металла, тогда как остальная часть молекул дисперсанта остается, по крайней мере частично, сольватированной жидкой реакционной средой, и таким образом диспергированные частицы металла 8, 9 или 10 групп стабилизируются против осаждения на стенках реактора или в мертвых объемах реактора и против образования агломератов металлических частиц, которые могут вырастать при столкновении частиц и, в конце концов, могут коагулировать. Некоторая агломерация частиц может происходить даже в присутствии подходящего дисперсанта, но когда тип дисперсанта и его концентрация оптимизированы, такая агломерация будет на относительно низком уровне; в этом случае могут образовываться только непрочные агломераты, которые разрушаются при интенсивном перемешивании, в результате чего частицы редиспергируются.

Полимерный дисперсант может включать в себя гомополимеры или сополимеры, включая такие полимеры, как привитые сополимеры и звездообразные полимеры.

Предпочтительно полимерный дисперсант имеет достаточно кислотную или основную функцио-

нальность для того, чтобы существенно стабилизировать коллоидную суспензию указанного металла 8, 9 или 10 группы или соединения металла.

Выражение "существенно стабилизировать" означает, что существенно избегают осаждение металла 8, 9 или 10 группы из фазы раствора.

Дисперсанты, особо предпочтительные для этой цели, включают в себя кислотные или основные полимеры, включая карбоновые кислоты, сульфоновые кислоты, амины и амиды, такие как полиакрилаты, или гетероцикл, в частности азотный гетероцикл, замещенные поливиниловые полимеры, такие как поливинилпирролидон или сополимеры, указанные выше.

Примеры таких полимерных дисперсантов можно выбрать из поливинилпирролидона, полиакриламида, полиакрилонитрила, полиэтиленimina, полиглицина, полиакриловой кислоты, полиметакриловой кислоты, поли(3-гидроксимасляной кислоты), поли-L-лейцина, поли-L-метионина, поли-L-пролина, поли-L-серина, поли-L-тирозина, поли(винилбензолсульфоновой кислоты) и поли(винилсульфоновой кислоты), ацилированного полиэтиленimina. Подходящие ацилированные полиэтиленимины описаны в патентной публикации BASF EP 1330309 A1 и US 6723882.

Предпочтительно полимерный дисперсант имеет в своем составе кислотный или основной фрагменты либо в виде боковых групп, либо встроенные в основную цепь полимера. Предпочтительно кислотные фрагменты имеют константу диссоциации (pK_a), меньшую чем 6,0, более предпочтительно меньшую чем 5,0, наиболее предпочтительно меньшую чем 4,5. Предпочтительно основные фрагменты имеют константу диссоциации основания (pK_b), меньшую чем 6,0, более предпочтительно меньшую чем 5,0 и наиболее предпочтительно меньшую чем 4,5, причем pK_a и pK_b измерены в разбавленном водном растворе при 25°C.

Подходящие полимерные дисперсанты в добавление к тому, что они растворимы в реакционной среде в условиях реакции, содержат по меньшей мере один кислотный или основной фрагмент либо в основной цепи полимера, либо в качестве боковой группы. Авторы настоящего изобретения нашли, что особо подходящими являются полимеры, содержащие в своем составе кислотные и амидные фрагменты, такие как поливинилпирролидон (PVP) и полиакрилаты, такие как полиакриловая кислота (PAA). Молекулярная масса полимера, подходящего для применения в настоящем изобретении, зависит от природы реакционной среды и растворимости в ней полимера. Авторы настоящего изобретения нашли, что нормально средняя молекулярная масса составляет менее 100000. Предпочтительно средняя молекулярная масса находится в диапазоне 1000-200000, более предпочтительно 5000-100000, наиболее предпочтительно 10000-40000; например, в тех случаях, когда применяют PVP, M_w находится предпочтительно в диапазоне 10000-80000, более предпочтительно 20000-60000, а в случае PAA она имеет порядок 1000-10000.

Эффективную концентрацию дисперсанта в реакционной среде следует определять для каждой применяемой системы катализатора и реакции.

Диспергированный металл 8, 9 или 10 группы можно вернуть из потока жидкости, удаленной из реактора, например, фильтрованием, и затем либо отправить в отходы, либо переработать для повторного применения катализатора или для других областей применения. В непрерывном процессе поток жидкости может циркулировать через внешний теплообменник, и в таких случаях может оказаться удобным размещение фильтров для частиц палладия в этих циркуляционных аппаратах.

Предпочтительно отношение масс полимера к металлу в г/г находится между 1:1 и 1000:1, более предпочтительно между 1:1 и 400:1, наиболее предпочтительно между 1:1 и 200:1. Предпочтительно отношение масс полимера к металлу в г/г составляет до 1000, более предпочтительно до 400, наиболее предпочтительно до 200.

Будет понятно, что любые особенности, указанные в первом аспекте настоящего изобретения, можно рассматривать как предпочтительные особенности второго, третьего, четвертого, пятого или другого аспекта настоящего изобретения, и наоборот.

Настоящее изобретение не только распространяется на новые бидентатные лиганды формулы (I), но и на новые комплексы таких лигандов с металлом 8, 9 или 10 группы или его соединением.

Настоящее изобретение далее будет описано и проиллюстрировано посредством следующих неограничивающих примеров и сравнительных примеров.

Примеры синтеза

Характерные лиганды согласно настоящему изобретению получают следующим образом.

Соединение 1. Синтез 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-триметилсиллбензола.

Часть (I). Синтез 4-триметилсилл-о-ксилола.

Магниевую ленту (2,91 г, 115,41 ммоль) добавляли в сосуд Шленка. Туда же добавляли несколько (3-4) кристаллов иода. Затем добавляли ТГФ (150 мл), получая оранжево-желтый раствор. 4-бром-о-ксилол (19,41 г, 104,91 ммоль) разбавляли ТГФ (80 мл) и затем медленно добавляли в течение 1 ч к суспензии магния, поместив реакционный сосуд в теплую (50°C) водяную баню на всю продолжительность реакции. Это давало темный оранжево-коричневый раствор с некоторым количеством нерастворенного магния. Затем этот раствор нагревали до 85°C в течение 1 ч. Этому раствору давали охладиться до комнатной температуры, после чего с помощью канюли переносили в чистый сосуд Шленка, отделяя от не-

прореагировавшего магния. Затем тетрагидрофурановый раствор охлаждали до -78°C , после чего шприцом добавляли триметилсилилхлорид (13,41 мл, 104,91 ммоль). Полученный раствор перемешивали при -78°C в течение 30 мин, затем ему давали возможность нагреться до комнатной температуры. После этого полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Раствор гасили добавлением воды (100 мл). Затем добавляли эфир (100 мл) и разделяли двухфазную смесь. Водный слой промывали эфиром (100 мл) и органические экстракты объединяли. Затем органические экстракты сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Фильтрат сушили в вакууме, получая бесцветное масло. Выход 14,47 г, 77%.

Часть (II).

4-Триметилсилил-о-ксилол (5,00 г, 28,1 ммоль) (полученный в части (I)) разбавляли гептаном (100 мл) и к нему добавляли NaOBu^t (8,1 г, 84,3 ммоль), TMEDA (12,6 мл, 84,3 ммоль) и Bu^nLi (2,5М в гексанах, 33,7 мл, 84,3 ммоль). Бутиллитий добавляли по каплям, что немедленно меняло окраску от бесцветной через желтую и оранжевую до темно-красной. Затем раствор нагревали до 65°C в течение 3 ч. Это давало коричнево-оранжевую суспензию. Суспензию охлаждали до комнатной температуры и канюлей удаляли надосадочную жидкость. Затем остаток коричневого осадка промывали пентаном (100 мл). Промывной пентан удаляли канюлей. Твердый остаток суспендировали в пентане (100 мл) и затем охлаждали на холодной водяной бане. Затем к суспензии по каплям добавляли Bu_2PCl (7,5 мл, 39,3 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение 3 ч и оставляли стоять в течение ночи. Воду (100 мл) дегазировали газом азотом в течение 30 мин и затем добавляли к суспензии. Это давало двухфазный раствор. Верхнюю (органическую) фазу разбавляли пентаном (100 мл) и органическую фазу удаляли канюлей в чистый сосуд Шленка. Затем пентановый экстракт сушили над сульфатом натрия и канюлей переносили в чистый сосуд Шленка. После этого в вакууме удаляли растворитель, получая оранжевое масло. К нему добавляли метанол (100 мл), что давало двухфазный раствор. Его нагревали до температуры кипения с обратным холодильником (70°C), что давало бледно-желтый раствор и некоторое количество бесцветного нерастворимого материала. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и фильтровали в чистый сосуд Шленка. Раствор помещали на ночь в холодильник при -20°C . В результате этого происходило отложение серовато-белого осадка. Оставшийся метанольный раствор удаляли канюлей и сушили в вакууме до твердого состояния. Твердое вещество выделяли в перчаточном боксе. Выход = 4,70 г, 36%. Чистота 92%.

^{31}P [^1H] ЯМР (CDCl_3 , 161,9 МГц, δ); 27,3 (с), 26,1 (с) ч./млн.

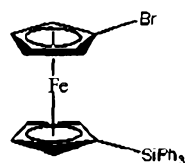
Соединение 2. Синтез 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-трет-бутилбензола.

4-трет-Бутил-о-ксилол (4,55 г, 28,1 ммоль) (Aldrich) разбавляли гептаном (100 мл) и к нему добавляли NaOBu^t (8,1 г, 84,3 ммоль), TMEDA (12,6 мл, 84,3 ммоль) и Bu^nLi (2,5М в гексанах, 33,7 мл, 84,3 ммоль). Бутиллитий добавляли по каплям, что немедленно меняло окраску от бесцветной через желтую и оранжевую до темно-красной. Затем раствор нагревали до 65°C в течение 3 ч. Это давало коричнево-оранжевую суспензию. Суспензию охлаждали до комнатной температуры и канюлей удаляли надосадочную жидкость. Затем остаток коричневого осадка промывали пентаном (100 мл). Промывной пентан удаляли канюлей. Твердый остаток суспендировали в пентане (100 мл) и затем охлаждали на холодной водяной бане. Затем к суспензии по каплям добавляли Bu_2PCl (7,5 мл, 39,3 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение 3 ч и оставляли стоять в течение ночи. Воду (100 мл) дегазировали газом азотом в течение 30 мин и затем добавляли к суспензии. Это давало двухфазный раствор. Верхнюю (органическую) фазу разбавляли пентаном (100 мл) и органическую фазу удаляли канюлей в чистый сосуд Шленка. Затем пентановый экстракт сушили над сульфатом натрия и канюлей переносили в чистый сосуд Шленка. После этого в вакууме удаляли растворитель, получая оранжевое масло. К нему добавляли метанол (100 мл), что давало двухфазный раствор. Его нагревали до температуры кипения с обратным холодильником (70°C), что давало бледно-желтый раствор и некоторое количество бесцветного нерастворимого материала. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и фильтровали в чистый сосуд Шленка. Раствор помещали на ночь в холодильник при -20°C . В результате этого происходило отложение серовато-белого осадка. Оставшийся метанольный раствор удаляли канюлей и сушили в вакууме до твердого состояния. Твердое вещество выделяли в перчаточном боксе. Выход = 4,20 г, 33%. Чистота 95%.

^{31}P [^1H] ЯМР (CDCl_3 , 161,9 МГц, δ); 27,1 (с), 26,3 (с) ч./млн.

Соединение 3. Синтез 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-1'-(трифенилсилил)ферроцена.

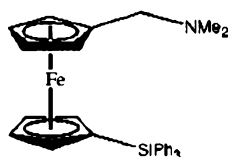
Часть (I). Получение 1-бром-1'-трифенилсилилферроцена.



К 1,1'-дибромферроцену (10,14 г, 29,49 ммоль) в сухом ТГФ (200 мл), охлажденному до -78°C (баня с сухим льдом в ацетоне), добавляли н-бутиллитий (12,56 мл, 28,02 ммоль, 0,95 экв.) и реакцию переме-

шивали в атмосфере N_2 в течение 30 мин. Затем по каплям добавляли хлортрифенилсилан (8,26 г, 28,02 ммоль, 0,95 экв.), растворенный в минимальном количестве сухого ТГФ, и затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали далее в течение 12 ч, получая в результате красный раствор. Затем реакцию гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Эфирный слой, содержащий продукт, отделяли, а водный слой дополнительно экстрагировали несколько раз диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали колоночной хроматографией. Исходный материал удаляли петролейным эфиром, после чего получали продукт в смеси петролейного эфира с 10% Et_2O в виде оранжевой полосы. Полученное масло окончательно сушили в вакууме, оставляя чистый продукт в виде оранжевых кристаллов (11,09 г, выход 72%).

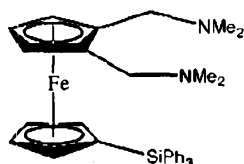
Часть (II). Получение 1-диметиламинометил-1'-трифенилсилилферроцена.



К 1-бром-1'-трифенилсилилферроцену (8 г, 15,29 ммоль) в сухом диэтиловом эфире (100 мл) добавляли н-бутиллитий (6,73 мл, 16,82 ммоль, 1,1 экв.) и реакционную смесь перемешивали в атмосфере N_2 в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли сухой ТГФ (100 мл) и раствор охлаждали до $-78^\circ C$ (баня с сухим льдом в ацетоне) и гасили солью Эшенмозера (3,11 г, 16,82 ммоль, 1,1 экв.). Затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали далее в течение 12 ч, в результате получая желтый раствор.

Затем реакцию гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Эфирный слой, содержащий продукт, отделяли, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали колоночной хроматографией. Исходный материал удаляли петролейным эфиром (10% Et_2O), после чего получали продукт в смеси 1:1 петролейного эфира с Et_2O (5% триэтиламина). Полученное красное масло окончательно сушили в вакууме, оставляя чистый продукт в виде красно-оранжевых кристаллов: (3 г, выход 39%).

Часть (III). Получение 1,2-бис-диметиламинометил-1'-трифенилсилилферроцена.



К 1-диметиламинометил-1'-трифенилсилилферроцену (2,66 г, 5,30 ммоль) в сухом диэтиловом эфире (100 мл) добавляли н-бутиллитий (2,5 мл, 6,36 ммоль, 1,2 экв.) и реакционную смесь перемешивали в атмосфере N_2 в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли сухой ТГФ (100 мл) и раствор охлаждали до $-78^\circ C$ (баня с сухим льдом в ацетоне) и гасили солью Эшенмозера (1,08 г, 5,83 ммоль, 1,1 экв.). Затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали далее в течение 12 ч, в результате получая оранжевый раствор.

Затем реакцию гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Эфирный слой, содержащий продукт, отделяли, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали колоночной хроматографией. Исходный материал удаляли петролейным эфиром (10% Et_2O), после чего получали продукт в смеси 1:1 петролейного эфира с Et_2O (5% триэтиламина). Полученное красное масло окончательно сушили в вакууме (2,94 г, выход 99%).

Часть (IV).

В сосуд Шленка добавляли 1,2-бис(диметиламинометил)-1'-(трифенилсилил)ферроцен (5,15 г, 9,23 ммоль) вместе с ди-трет-бутилфосфином (4,00 г, 27,40 ммоль). Туда же добавляли уксусную кислоту с уксусным ангидридом (100 мл; 10 мл), которые дегазировали азотом в течение 30 мин. Полученную суспензию нагревали до $130^\circ C$ в течение 5 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и растворитель удаляли в вакууме.

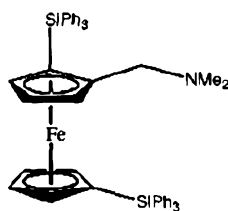
Остаток суспендировали в метаноле (50 мл) и перемешивали в течение 20 мин. Затем метанол удаляли в вакууме. Остаток затем суспендировали в этаноле (50 мл) и этанольную суспензию нагревали до температуры кипения с обратным холодильником. Это давало красный раствор, которому затем давали охладиться до комнатной температуры, после чего его помещали на ночь в холодильник при $-20^\circ C$. В результате этого происходило осаждение красно-оранжевого твердого вещества. Маточный раствор ка-

нюлей переносили в чистый сосуд Шленка и остаток сушили в вакууме. Твердое вещество выделяли в перчаточном боксе. Выход = 2,8 г, 40%. Чистота 95%.

^{31}P [^1H] ЯМР (CDCl_3 , 161,9 МГц, δ); 23,5 ч./млн.

Соединение 4. Синтез 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-1'-3-бис(трифенилсилил)ферроцена.

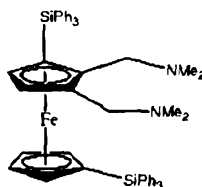
Часть (I). Получение 1-диметиламинометил-2,1'-бис-трифенилсилилферроцена.



К диметиламинометилферроцену (20 г, 82,26 ммоль) в сухом диэтиловом эфире (300 мл) добавляли н-бутиллитий (82,26 мл, 205,65 ммоль, 2,5 экв.) и TMEDA (13,66 мл, 90,49 ммоль, 1,1 экв.) и реакцию перемешивали в атмосфере N_2 в течение 12 ч при комнатной температуре. Затем раствор охлаждали до -78°C (баня с сухим льдом в ацетоне) и гасили хлортрифенилсиланом (50,94 г, 172,75 ммоль, 2,1 экв.), растворенным в сухом ТГФ (200 мл). Затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали далее в течение 12 ч, получая в результате красный раствор.

Затем реакцию гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Эфирный слой, содержащий продукт, отделяли, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали, расслаивая масло с петролейным эфиром и Et_2O и оставляя кристаллизоваться в течение ночи. Жидкий остаток декантировали, а оранжево-красные кристаллы сушили в вакууме. Вторую порцию оранжево-красных кристаллов получали, расслаивая декантированную жидкость и повторяя процесс (42,75 г, выход 68%).

Часть (II). Получение 1,2-бис-диметиламинометил-3,1'-бис-трифенилсилилферроцена.



К 1-диметиламинометил-2,1'-бис-трифенилсилилферроцену (40 г, 52,63 ммоль) в сухом диэтиловом эфире (400 мл) добавляли н-бутиллитий (25,26 мл, 63,16 ммоль, 1,2 экв.) и реакцию перемешивали в атмосфере N_2 в течение 20 ч при комнатной температуре. Затем добавляли сухой ТГФ (250 мл) и раствор охлаждали до -78°C (баня с сухим льдом в ацетоне) и гасили солью Эшенмозера (12,65 г, 68,42 ммоль, 1,3 экв.). Затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали далее в течение 12 ч, получая в результате оранжевый раствор.

Затем реакцию гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Отделяли эфирный слой, содержащий продукт, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали, расслаивая масло с минимальным количеством Et_2O и слоем петролейного эфира и оставляя кристаллизоваться в течение ночи. Жидкий остаток декантировали и красные кристаллы сушили в вакууме. Вторую порцию красных кристаллов получали, расслаивая декантированную жидкость и повторяя процесс (21,50 г, выход 50%).

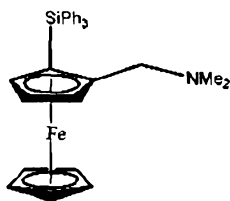
Часть (III).

В сосуд Шленка добавляли 1,2-бис(диметиламинометил)-1'-3-бис(трифенилсилил)ферроцен (15,37 г, 18,84 ммоль) вместе с ди-трет-бутилфосфином (8,00 г, 54,79 ммоль). Туда же добавляли уксусную кислоту с уксусным ангидридом (100 мл, 10 мл), которые дегазировали азотом в течение 30 мин. Полученную суспензию нагревали до 130°C в течение 4 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и растворитель удаляли в вакууме. Остаток суспендировали в метаноле (100 мл) и перемешивали в течение 20 мин. Затем метанол удаляли в вакууме. Остаток затем суспендировали в этаноле (50 мл) и этанольную суспензию нагревали до 80°C . Полученной суспензии давали охладиться до комнатной температуры и материал, растворимый в этаноле, отфильтровывали в чистый сосуд Шленка. Остаток сушили в вакууме, получая бледно-оранжевое твердое вещество. Выход = 8,0 г, 42%. Чистота 95%.

^{31}P [^1H] ЯМР (CDCl_3 , 161,9 МГц, δ); 23,9 (с), 20,4 (с) ч./млн.

Соединение 5. Синтез 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-3-(трифенилсилил)ферроцена.

Часть (I). Получение 1-диметиламинометил-2-трифенилсилилферроцена.



К диметиламинометилферроцену (20 г, 82,26 ммоль) в сухом диэтиловом эфире (300 мл) добавляли н-бутиллитий (41,13 мл, 102,82 ммоль, 1,25 экв.) и TMEDA (13,66 мл, 90,49 ммоль, 1,1 экв.) и реакцию перемешивали в атмосфере N_2 в течение 12 ч при комнатной температуре. Затем раствор охлаждали до $-78^\circ C$ (баня с сухим льдом в ацетоне) и гасили хлортрифенилсианом (25,48 г, 86,38 ммоль, 1,05 экв.), растворенным в сухом ТГФ (200 мл). Затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и продолжали перемешивание в течение 12 ч, получая в результате красный раствор.

Затем реакцию гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Отделяли эфирный слой, содержащий продукт, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали, расслаивая масло с петролейным эфиром и Et_2O и оставляя кристаллизоваться в течение ночи. Жидкий остаток декантировали и оранжево-красные кристаллы сушили в вакууме. Вторую порцию оранжево-красных кристаллов получали, расслаивая декантированную жидкость и повторяя процесс (25,63 г, выход 62%).

Часть (II). Получение 1,2-бис-диметиламинометил-3,1'-бис-трифенилсиллферроцена.

К 1-диметиламинометил-2-трифенилсиллферроцену (20 г, 39,87 ммоль) в сухом диэтиловом эфире (400 мл) добавляли н-бутиллитий (19,13 мл, 47,84 ммоль, 1,2 экв.) и реакцию перемешивали в атмосфере N_2 в течение 20 ч при комнатной температуре. Затем добавляли сухой ТГФ (250 мл) и раствор охлаждали до $-78^\circ C$ (баня с сухим льдом в ацетоне) и гасили солью Эшенмозера (9,59 г, 51,83 ммоль, 1,3 экв.). Затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали далее в течение 12 ч, получая в результате оранжевый раствор.

Затем реакцию гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Отделяли эфирный слой, содержащий продукт, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали, расслаивая масло с минимальным количеством Et_2O и слоем петролейного эфира и оставляя кристаллизоваться в течение ночи. Жидкий остаток декантировали и красные кристаллы сушили в вакууме. Вторую порцию красных кристаллов получали, расслаивая декантированную жидкость и повторяя процесс (14,7 г, выход 66%).

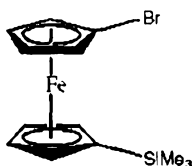
Часть (III).

В сосуд Шленка добавляли диамин из части (II) (5,00 г, 8,96 ммоль) вместе с ди-трет-бутилфосфином (3,50 г, 23,97 ммоль). Туда же добавляли уксусную кислоту с уксусным ангидридом (100 мл, 10 мл), которые дегазировали азотом в течение 30 мин. Полученную суспензию нагревали до $130^\circ C$ в течение 3 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и растворитель удаляли в вакууме. Остаток суспендировали в метаноле (50 мл) и перемешивали в течение 20 мин. Затем метанол удаляли в вакууме. Затем добавляли пентан (50 мл) и материал, растворимый в пентане, канюлей переносили в чистый сосуд Шленка. Растворитель затем удаляли в вакууме, получая оранжево-красно маслянистое твердое вещество. Выход = 2,0 г, 30%. Чистота 90%.

^{31}P [1H] ЯМР ($CDCl_3$, 161,9 МГц, δ); 26,0 (с), 20,3 (с) ч./млн.

Соединение 6. Получение 1,2-бис(ди-1-(3,5-диметиладамантил)фосфинометил)-1'-триметилсиллферроцена.

Часть (I). Получение 1-бром-1'-триметилсиллферроцена.

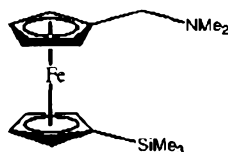


К 1,1'-дибромферроцену (10 г, 29,08 ммоль) в сухом ТГФ (200 мл), охлажденному до $-78^\circ C$ (баня с сухим льдом в ацетоне), добавляли н-бутиллитий (11,05 мл, 27,63 ммоль, 0,95 экв.) и реакцию перемешивали в атмосфере N_2 в течение 30 мин. Затем по каплям добавляли хлортриметилсилан (3,7 мл, 29,08 ммоль, 1 экв.) и раствору давали нагреться до комнатной температуры и продолжали перемешивание в течение 12 ч, получая в результате красный раствор.

Реакцию затем гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Отделяли эфирный

слой, содержащий продукт, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали колоночной хроматографией (начальная красная полоса с петролейным эфиром). Полученное красное масло окончательно сушили в вакууме (7,11 г, выход 73%).

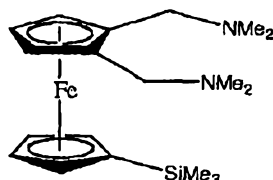
Часть (II). Получение 1-диметиламинометил-1'-триметилсилилферроцена.



К 1-бром-1'-триметилсилилферроцену (5,52 г, 16,37 ммоль) в сухом диэтиловом эфире (100 мл) добавляли н-бутиллитий (7,2 мл, 18,01 ммоль, 1,1 экв.) и реакцию перемешивали в атмосфере N_2 в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли сухой ТГФ (100 мл) и раствор охлаждали до $-78^\circ C$ (баня с сухим льдом с ацетоном) и гасили солью Эшенмозера (3,33 г, 18 ммоль, 1 экв.). Затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и продолжали перемешивание в течение 12 ч, получая в результате желтый раствор.

Реакцию затем гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Отделяли эфирный слой, содержащий продукт, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали колоночной хроматографией. Исходный материал удаляли петролейным эфиром (10% Et_2O), а затем продукт получали со смесью 1:1 петролейного эфира и Et_2O (5% триэтиламина). Полученное красное масло окончательно сушили в вакууме (4,09 г, выход 79%).

Часть (III). Получение 1,2-бис-диметиламинометил-1'-триметилсилилферроцена.



К 1-диметиламинометил-1'-триметилсилилферроцену (3,86 г, 12,24 ммоль) в сухом диэтиловом эфире (100 мл) добавляли н-бутиллитий (5,88 мл, 14,69 ммоль, 1,2 экв.) и реакцию перемешивали в атмосфере N_2 в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли сухой ТГФ (100 мл) и раствор охлаждали до $-78^\circ C$ (баня с сухим льдом с ацетоном) и гасили солью Эшенмозера (2,50 г, 13,47 ммоль, 1,1 экв.). Затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и продолжали перемешивание в течение 12 ч, получая в результате оранжевый раствор.

Реакцию затем гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Отделяли эфирный слой, содержащий продукт, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали колоночной хроматографией. Исходный материал удаляли петролейным эфиром (10% Et_2O), а затем продукт получали со смесью 1:1 петролейного эфира и Et_2O (5% триэтиламина). Полученное красное масло окончательно сушили в вакууме: (4,33 г, выход 95%).

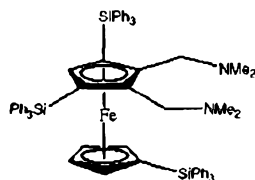
Часть (IV). Синтез 1,2-бис-(ди-1-(3,5-диметиладамантил)фосфинометил)-1'-(триметилсилил)ферроцена.

Диамин из части (III) (1,00 г, 2,68 ммоль) растворяли в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом (18 мл, 2 мл), которую дегазировали азотом в течение 10 мин. Раствор диамина затем канюлей переносили в 500-мл сосуд Шленка, содержащий диметиладамантилфосфин (1,98 г, 5,36 ммоль). Полученную суспензию затем нагревали до $130^\circ C$ в течение 5 ч. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры и в вакууме удаляли растворитель. Остаток суспендировали в метаноле (50 мл) и перемешивали в течение 20 мин. Метанол затем удаляли в вакууме. Остаток промывали этанолом (50 мл) и промывной этанол удаляли канюлей. Оставшееся твердое вещество затем сушили в вакууме и выделяли в перчаточном боксе в виде желто-оранжевого твердого вещества. Выход = 1,10 г, 41%. Чистота 86%.

^{31}P [1H] ЯМР ($CDCl_3$, 161,9 МГц, δ); 18,7 ч./млн.

Соединение 7. Получение 1,2-бис-(ди-трет-бутил(фосфинометил)-3,5,1'-трис-трифенилсилил)ферроцена.

Часть (I). Получение 1,2-бис-диметиламинометил-3,5,1'-трис-трифенилсилилферроцена.



К 1,2-бис-диметиламинометил-3,5-бис-трифенилсилилферроцену (10,2 г, 12,48 ммоль) (полученному, как описано выше для соединения 4) в сухом диэтиловом эфире (200 мл) добавляли н-бутиллитий (5,99 мл, 14,98 ммоль, 1,2 экв.) и реакцию перемешивали в атмосфере N_2 в течение 4 ч при комнатной температуре. Затем раствор охлаждали до $-78^\circ C$ (баня с сухим льдом в ацетоне) и гасили по каплям хлортрифенилсиланом (4,78 г, 16,23 ммоль, 1,3 экв.), растворенным в минимальном количестве сухого диэтилового эфира. Затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали далее в течение 12 ч, получая в результате красный раствор.

Затем реакцию гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Отделяли эфирный слой, содержащий продукт, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротаторном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали, расставляя масло с минимальным количеством Et_2O и слоем петролейного эфира и оставляя кристаллизоваться в течение ночи. Жидкий остаток декантировали и полученные красные кристаллы сушили в вакууме (10,41 г, выход 78%). Произведенный 1,2-бис-диметиламинометил-3,5,1'-трис(трифенилсилил)ферроцен (18,24 ммоль) преобразовывали в ди-трет-бутилфосфин, как описано ниже.

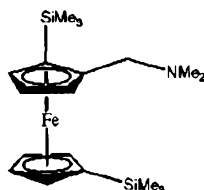
Часть (II). Синтез 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-1',3,5-трис(трифенилсилил)ферроцена.

В сосуд Шленка добавляли диамин из части (I) (10,41 г, 9,69 ммоль) вместе с ди-трет-бутилфосфином (5,00 г, 34,2 ммоль). К этому добавляли смесь уксусной кислоты с уксусным ангидридом (100 мл, 10 мл), которую дегазировали азотом в течение 30 мин. Полученную суспензию затем нагревали до $130^\circ C$ в течение 4 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и в вакууме удаляли растворитель. Остаток суспендировали в метаноле (100 мл) и перемешивали в течение 20 мин. Затем метанол удаляли в вакууме. Затем добавляли пентан (50 мл) и материал, растворимый в пентане, канюлей переносили в чистый сосуд Шленка. Растворитель удаляли в вакууме, получая твердое вещество бледно-оранжево-коричневого цвета. Выход = 1,7 г, 14%. Чистота 95%.

^{31}P [1H] ЯМР ($CDCl_3$, 161,9 МГц, δ); 23,9 (с), 20,4 (с) ч./млн.

Соединение 8. Получение 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-3,1'-бис-триметилсилилферроцена.

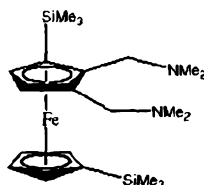
Часть (I). Получение 1-диметиламинометил-2,1'-бис-триметилсилилферроцена.



К диметиламинометилферроцену (30 г, 123,39 ммоль) (Aldrich) в сухом диэтиловом эфире (200 мл) добавляли н-бутиллитий (123,39 мл, 308,48 ммоль, 2,5 экв.) и TMEDA (20,48 мл, 135,73 ммоль, 1,1 экв.) и реакцию перемешивали в атмосфере N_2 в течение 12 ч при комнатной температуре. Затем раствор охлаждали до $-78^\circ C$ (баня с сухим льдом в ацетоне) и гасили хлортриметилсиланом (34,45 мл, 271,46 ммоль, 2,2 экв.). Затем раствору давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали далее в течение 12 ч, получая в результате оранжевый раствор.

Реакцию гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Отделяли эфирный слой, содержащий продукт, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротаторном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали колоночной хроматографией (крупномасштабная колонка). Небольшие количества исходного материала удаляли петролейным эфиром (5% триэтиламина) и затем получали продукт со смесью 1:1 петролейного эфира с Et_2O (5% триэтиламина). Полученное красное масло окончательно сушили в вакууме: (40 г, выход 84%).

Часть (II). Получение 1,2-бис-диметиламинометил-3,1'-бис-триметилсилилферроцена.



К 1-диметиламинометил-2,1'-бис-триметилсилилферроцену (30 г, 77,42 ммоль) в сухом диэтиловом эфире (200 мл) добавляли н-бутиллитий (37,2 мл, 92,91 ммоль, 1,2 экв.) и реакцию перемешивали в атмосфере N_2 в течение 20 ч при комнатной температуре. Затем добавляли сухой ТГФ (250 мл) и раствор охлаждали до $-78^\circ C$ (баня с сухим льдом в ацетоне) и гасили солью Эшенмозера (17,18 г, 92,91 ммоль, 1,2 экв.). Раствору затем давали нагреться до комнатной температуры и перемешивали далее в течение 12 ч, в результате получая красный раствор.

Затем реакцию гасили водой и перемешивали в течение следующих 15 мин. Отделяли эфирный слой, содержащий продукт, а водный слой дополнительно несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные фракции сушили над сульфатом магния и фильтровали через целит. Эфирный растворитель удаляли в ротормном испарителе (получая красное масло). Продукт очищали колоночной хроматографией (крупномасштабная колонка). Небольшие количества исходного материала удаляли петролейным эфиром (5% триэтиламина) и затем получали продукт со смесью 1:1 петролейного эфира с Et_2O (5% триэтиламина). Полученное красное масло окончательно сушили в вакууме (32,11 г, выход 93%).

Часть (III).

Соединение 8 получали как вышеописанное соединение 3 с использованием 1,2-бис-диметиламинометил-3,1'-бис-триметилсилилферроцена (9,23 ммоль) вместо 1,2-бис(диметиламинометил)-1'-(трифенилсилил)ферроцена.

Соединение А. Синтез 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4- CMe_2Ph -бензола.

Часть (I). Синтез 4- CMe_2Ph -о-ксилола.

В 500-мл сосуд Шленка добавляли 3,4-диметилбензофенон (15,0 г, 71,43 ммоль), к которому добавляли бензойную кислоту (150 мг). Твердое вещество затем растворяли в толуоле (100 мл). Затем к ним добавляли триметилалюминий (2,0М в толуоле, 100 мл, 200 ммоль). Полученный раствор нагревали до $125^\circ C$ в течение 60 ч. Затем раствору давали охладиться до комнатной температуры и гасили очень медленным добавлением воды (100 мл). Это давало белую суспензию, к которой затем добавляли диэтиловый эфир (150 мл), после чего суспензию фильтровали. Фильтрат затем сушили над сульфатом натрия и фильтровали еще раз. Фильтрат сушили в вакууме, получая бесцветное масло, выход = 13,4 г, 84%.

В сосуд Шленка добавляли 4- CMe_2Ph -о-ксилол (13,0 г, 58,0 ммоль) из вышеописанной части I вместе с $NaOBu^t$ (16,7 г, 174,1 ммоль). Затем к ним добавляли гептан (150 мл) и TMEDA (26,1 мл, 174,1 ммоль), после чего медленно добавляли Bu^tLi (2,5М в гексанах, 69,6 мл, 174,1 ммоль). Добавление бутиллития немедленно изменяло окраску от бесцветной через желтую и оранжевую до темно-красной. Полученный раствор затем нагревали до $70^\circ C$ в течение 3 ч. Это давало темно-красную суспензию. Суспензию охлаждали до комнатной температуры и канюлей удаляли надосадочную жидкость. Затем остаток коричневого осадка промывали пентаном (200 мл). Промывной пентан удаляли канюлей. Твердый остаток затем суспендировали в пентане (250 мл) и затем охлаждали до $0^\circ C$. Затем к суспензии по каплям добавляли Bu^t_2PCl (19,8 мл, 104,5 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение ночи. Воду (100 мл) дегазировали газом азотом в течение 30 мин и затем добавляли к суспензии. Это давало двухфазный раствор. Верхнюю (органическую) фазу добавляли пентаном (100 мл) и органическую фазу удаляли канюлей в чистый сосуд Шленка. Затем водный слой дополнительно промывали пентаном (100 мл) и пентановые экстракты объединяли. Пентановые экстракты сушили над сульфатом натрия и канюлей переносили в чистый сосуд Шленка. После этого в вакууме удаляли растворитель, получая красно-коричневое масло. Затем добавляли метанол (100 мл) и полученную суспензию нагревали до температуры кипения с обратным холодильником, после чего полученной суспензии давали охладиться до комнатной температуры и канюлей удаляли материал, растворимый в метаноле. Остаток сушили в вакууме, что давало оранжево-коричневое масло. Выход = 10,9 г, 45%.

^{31}P [1H] ЯМР соответствовало структуре, соединение очищали преобразованием в соль бис-метансульфоната (см. ниже).

Синтез соли бис-метансульфоновой кислоты и 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4- CMe_2Ph -бензола.

Фосфин (соединение А) (10,9 г, 21,3 ммоль) суспендировали в метаноле (100 мл). К нему добавляли метансульфоновую кислоту (2,76 мл, 42,6 ммоль). Полученный раствор перемешивали в течение 1 ч. Затем в вакууме удаляли метанол, получая вязкое коричневое масло. Затем добавляли диэтиловый эфир (50 мл) и канюлей удаляли материал, растворимый в эфире. Оставшийся материал сушили в вакууме, получая липкое желтое твердое вещество. Затем добавляли диэтиловый эфир (60 мл) и твердое вещество шпателем перемешивали в эфире. Удаляли материал, растворимый в эфире, и остаток сушили в вакууме, получая свободно сыпучее бледно-желтое твердое вещество. Выход = 11,0 г, 85%. Чистота 95%.

^{31}P [1H] ЯМР ($CDCl_3$, 161,9 МГц, δ); 42,6 (шир.), 39,0 (шир.) ч./млн.

Соединение В. Синтез 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-трет-бутилдиметилсилилбензола.

Часть (I). Синтез 4-трет-бутилдиметилсилил-о-ксилола.

Магниевую ленту (2,91 г, 115,41 ммоль) добавляли в сосуд Шленка. Туда же добавляли несколько (3-4) кристаллов иода. Затем добавляли ТГФ (150 мл), получая оранжево-желтый раствор. 4-Бром-о-ксилол (19,41 г, 104,91 ммоль) разбавляли ТГФ (80 мл) и затем медленно в течение 1 ч добавляли к сус-

пензии магния, поместив реакционный сосуд в теплую (50°C) водяную баню на всю продолжительность реакции. Это давало темный оранжево-коричневый раствор с некоторым количеством нерастворенного магния. Затем этот раствор нагревали до 85°C в течение 1 ч. Раствору давали охладиться до комнатной температуры, затем канюлей его переносили в чистый сосуд Шленка, отделяя от непрореагировавшего магния. Затем тетрагидрофурановый раствор охлаждали до -78°C и добавляли раствор трет-бутилдиметилсилилхлорида (15,81 г, 104,91 ммоль) в ТГФ (50 мл). Полученный раствор перемешивали при -78°C в течение 30 мин, после чего ему давали нагреться до комнатной температуры. Затем полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Раствор гасили добавлением воды (100 мл). После этого добавляли эфир (100 мл) и разделяли двухфазную смесь. Водный слой промывали эфиром (100 мл) и органические экстракты объединяли. Затем органические экстракты сушили над сульфатом натрия и фильтровали. Фильтрат сушили в вакууме, получая бесцветное масло. Выход = 15,64 г, 68%.

Часть (II).

В сосуд Шленка добавляли 4-трет-бутилдиметилсилил-о-ксилол (7,5 г, 34,1 ммоль) из вышеописанной части (I) вместе с NaOBu^t (13,1 г, 136,4 ммоль). Затем добавляли гептан (100 мл), после него добавляли TMEDA (20,5 мл, 136,4 ммоль), а затем медленно добавляли BuⁿLi (2,5М в гексанах, 54,5 мл, 136,4 ммоль). Добавление бутиллития немедленно изменяло окраску от бесцветной через желтую и оранжевую до темно-красной. Затем раствор нагревали до 75°C в течение 3 ч. Это давало коричневый раствор с небольшим количеством осадка. Раствор охлаждали до 0°C и к суспензии по каплям добавляли Bu₂PCl (11 мл, 62,5 ммоль). Полученную суспензию перемешивали в течение ночи. Воду (100 мл) дегазировали газом азотом в течение 30 мин и затем добавляли к суспензии. Это давало двухфазный раствор. Верхнюю (органическую) фазу разбавляли пентаном (150 мл) и органическую фазу удаляли канюлей в чистый сосуд Шленка. Затем к водному остатку добавляли пентан (150 мл) и пентановые экстракты объединяли. Затем пентановые экстракты сушили над сульфатом натрия и канюлей переносили в чистый сосуд Шленка. После этого в вакууме удаляли растворитель, получая коричневое масло. К нему добавляли метанол (50 мл), получая двухфазный раствор. Его нагревали до температуры кипения с обратным холодильником (70°C), затем давали охладиться до комнатной температуры. Материал, растворимый в метаноле, канюлей переносили в чистый сосуд Шленка и затем помещали на ночь в холодильник при -20°C. В результате этого происходило образование коричневого масла. Метанольный маточный раствор переносили в чистый сосуд Шленка и помещали в холодильник. После стояния в холодильнике в течение трех дней образовывалось бледно-коричневое твердое вещество. Метанольный маточный раствор удаляли и остаток сушили в вакууме. Это давало бледно-коричневое твердое вещество. Выход = 0,80 г, 5%. Чистота 95%.

³¹P [1H] ЯМР (CDCl₃, 161,9 МГц, δ); 28,3 (с), 26,0 (с) ч./млн.

Сравнительные примеры получали как описано ниже.

Сравнительный пример 1. 1,2-бис(ди-трет-Бутилфосфинометил)бензол доступен у Aldrich.

Сравнительный пример 2. Синтез 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)ферроцена.

Часть (I). Получение 1,2-бис-(диметиламинометил)ферроцена.

n-Бутиллитий (Aldrich, 2,5-молярный в гексане, 24 мл, 54 ммоль) добавляли к раствору (диметиламинометил)ферроцена (Aldrich, 13,13 г, 10,69 ммоль) в диэтиловом эфире (80 мл) в атмосфере азота при температуре 25°C и реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч. Полученный в результате этого красный раствор охлаждали до приблизительно -70°C в бане с сухим льдом в ацетоне и добавляли соль Эшенмозера (ICH₂NMe₂) (Aldrich, 10 г, 54 ммоль). Реакции давали нагреться до комнатной температуры и продолжали перемешивание в течение ночи.

Полученный в результате этого раствор гасили избытком водного гидроксида натрия и полученный продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (3×80 мл), сушили над безводным сульфатом магния, фильтровали над целитом и удаляли летучие соединения в вакууме, получая неочищенное соединение, указанное в заголовке, в виде светло-оранжевого кристаллического твердого вещества. Этот неочищенный продукт перекристаллизовывали из петролейного эфира, охлаждая его до -17°C, и перекристаллизованный продукт промывали холодным петролейным эфиром, получая соединение, указанное в заголовке, в виде светло-оранжевого твердого вещества (13,2 г, 74%). Это соединение можно очищать далее посредством сублимации, что давало 8,5 г (52%) соединения, указанного в заголовке части (I) (т.пл. 74°C).

¹H ЯМР (250 МГц; CDCl₃): δ 4,23 (шир.д. 2H); 4,11-4,10 (т, 1H); 4,04 (с, 5H); 3,43, 3,38, 3,23, 3,18 (AB-квартет, 2H); 2,22 (с, 6H).

¹³C ЯМР (63 МГц; CDCl₃): δ 83,81; 70,40; 69,25; 66,84; 57,35; 45,23.

Элементный анализ:

Найдено: C 63,7%; H 8,9%; N 9,5%.

Рассчитано: C 64,0%; H 8,1%; N 9,4%.

Часть (II).

В 500-мл сосуд Шленка добавляли ди-трет-бутилфосфин (13,3 г, 90,8 ммоль) и 1,2-бис(диметиламинометил)ферроцен (13,6 г, 45,4 ммоль). Затем этот материал суспендировали в смеси

уксусной кислоты с уксусным ангидридом (100 мл, 30 мл), которую дегазировали азотом в течение 30 мин. Суспензию нагревали до 130°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Полученному раствору давали охладиться до температуры окружающей среды и растворитель удаляли в вакууме. Полученное липкое твердое вещество суспендировали в метаноле (50 мл) и перемешивали в течение 30 мин. Метанол удаляли в вакууме и остаток суспендировали в этаноле (50 мл). Этанольную суспензию нагревали до 70°C. Полученный раствор перемешивали, давая охладиться до комнатной температуры, и затем помещали на ночь в холодильник при -20°C. Это давало большое количество оранжевого кристаллического продукта. Этанольный маточный раствор удаляли канюлей и твердое вещество сушили в вакууме. Это давало свободно сыпучие оранжевые кристаллы. Выход 15,1 г, 57%.

^{31}P ЯМР [^1H] (CDCl_3 , 161,9 МГц, δ); 23,6 ч./млн, чистота 99%.

Сравнительный пример 3. Синтез 1,2-бис(ди-1-(3,5-диметиладамантил)фосфинометил)ферроцена.

Часть (I). Получение 1-гидроксиметил-2-диметиламинометилферроцена.

n-Бутиллитий (Aldrich, 1,6-молярный раствор в диэтиловом эфире, 5,14 мл, 8,24 ммоль) добавляли к раствору 1-диметиламинометилферроцена (Aldrich, 1,0 г, 4,12 ммоль) в диэтиловом эфире (20 мл) в атмосфере аргона. Реакцию перемешивали в течение 3 ч, при этом развивалась красноватая окраска. Затем раствор охлаждали в бане с сухим льдом в ацетоне, добавляли кальцинированный параформальдегид (0,247 г, 2-кратный избыток) и полученную в результате этого смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Затем реакцию гасили водой, экстрагировали диэтиловым эфиром, сушили над MgSO_4 и фильтровали над целитом. Растворитель удаляли в вакууме, получая неочищенное соединение, указанное в заголовке. Этот неочищенный продукт наносили на колонку с нейтральным глиноземом и элюировали смесью петролейного эфира с диэтиловым эфиром (отношение 9:1) для удаления исходного материала, 1-диметиламинометилферроцена. Затем колонку промывали существенно чистым этилацетатом для элюирования соединения, указанного в заголовке. Этилацетат удаляли в вакууме, получая соединение, указанное в заголовке, в виде оранжевой маслянистой кристаллической массы.

^1H ЯМР (250 МГц; CDCl_3) δ 2,131 (с, 6H), δ 2,735 (д, 1H, 12,512 Гц), δ 3,853 (д, 1H, 12,512 Гц), δ 3,984 (дд, 1H, 2,156 Гц), δ 4,035 (с, 5H), δ 4,060 (дд, 1H, 2,136 Гц), δ 4,071 (д, 1H, 12,207 Гц), δ 4,154 (м, 1H), δ 4,73 (д, 1H, 12,207 Гц).

^{13}C ЯМР (61 МГц; CDCl_3) δ 7,688, δ 84,519, δ 70,615, δ 68,871, δ 68,447, δ 65,369, δ 60,077, δ 58,318, δ 44,414.

COSY 2D ^1H ЯМР.

Подтвержден частично неясный дублет при 4,071 ч./млн и его сопряжение с дуплетом при 4,73 ч./млн.

Инфракрасные спектры (CHCl_3) (с.а. 0,06 г/0,8 мл) 2953,8 cm^{-1} , 2860,6 cm^{-1} , 2826,0 cm^{-1} , 2783,4 cm^{-1} , 1104,9 cm^{-1} .

Часть (II).

В перчаточном боксе в 500-мл сосуд Шленка добавляли диметиладамантилфосфин (29,5 г, 82,3 ммоль) и 1-гидроксиметил-2-диметиламинометилферроцен (11,2 г, 41,2 ммоль). Затем этот материал суспендировали в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом (150 мл:30 мл), которую дегазировали азотом в течение 30 мин. Суспензию нагревали до 130°C и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. Полученному раствору давали охладиться до температуры окружающей среды и в вакууме удаляли растворитель. Полученное липкое твердое вещество суспендировали в метаноле (50 мл) и перемешивали в течение 30 мин. Затем метанол удаляли в вакууме и остаток суспендировали с этанолом (100 мл). Этанольную суспензию перемешивали до образования желто-оранжевого порошка и темного красно-коричневого раствора. Затем фильтрованием удаляли материал, растворимый в этаноле, и остаток сушили в вакууме. Это давало свободно сыпучее желто-оранжевое твердое вещество, которое выделяли в перчаточном боксе. Выход 26,7 г, 70,1%.

^{31}P ЯМР [^1H] (CDCl_3 , 161,9 МГц, δ); 18,9 ч./млн, чистота 95%.

Результаты тестов

Табл. 1 показывает активность шести фосфиновых лигандов в катализе после первоначального нагревания при 80°C в течение ночи в присутствии смеси CO с этеном. В каждом случае количества молей палладия, лиганда и кислоты были такими же, как при работе со стандартной партией, в которой лиганды не подвергались предварительной обработке (табл. 2). Поэтому потребление газа и прирост массы обработанного (преждевременно состаренного) лиганда можно сравнивать со стандартом для необработанного лиганда. Термическую обработку применяли для исследования различий в стабильности катализатора, которая может не быть очевидной при стандартном 3-часовом периодическом тесте. Другими словами, применяли условия, которые приводили к преждевременному старению катализатора.

Можно видеть, что фосфин, содержащий триметилсилильную группу в положении 4 бензольного кольца, сохраняет большую часть своей активности в этих условиях старения, тогда как незамещенный лиганд 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)бензол терял 85% своей активности необработанного стандарта. Во всех тех случаях, в которых на кольце присутствует заместитель, наблюдали результат, лучший чем у 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)бензола.

Таблица 1

Результаты новых лигандов в сравнении с 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил) бензолом

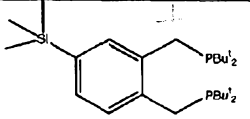
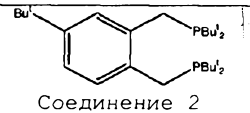
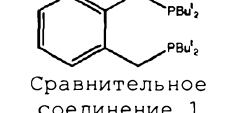
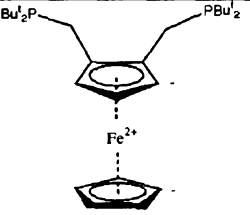
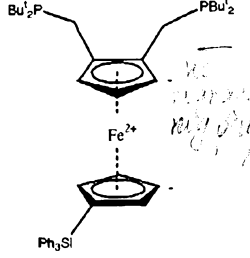
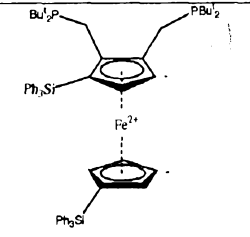
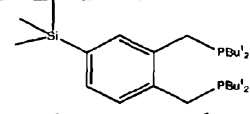
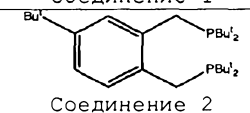
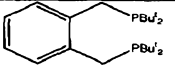
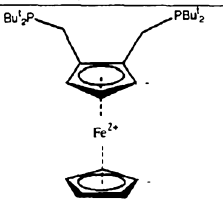
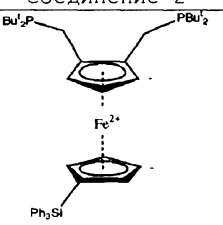
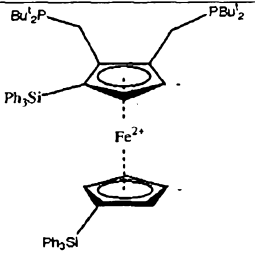
Лиганд	Потребление газа из 2,25-л резервуара (бар)	Среднее максимальное значение TON для MeP в повторном цикле (моль Pd на моль MeP)	Средний % активности стандарта (на основе TON для потребления газа)
 Соединение 1	20,6	88182	100,34
 Соединение 2	12,5	52480	56,00
 Сравнительное соединение 1	4,4	12095	13,01
 Сравнительное соединение 2	20,3	82359	78,3
 Соединение 3	21,5	86493	98,86
 Соединение 4	21,3	86239	98,3

Таблица 2

Стандарты, применявшиеся для всех состаренных лигандов

Лиганд	Потребление газа из 2,25-л резервуара (бар)	Среднее максимальное значение TON для MeP в повторном цикле (моль Pd на моль MeP)
 Соединение 1	23,2	87886
 Соединение 2	22,4	93792

 Сравнительное соединение 1	22,9	92730
 Сравнительное соединение 2	26,0	105206
 Соединение 3	22,0	87487
 Соединение 4	21,7	87735

Экспериментальный способ испытаний

Часть 1. Старение.

Растворы катализаторов получали, применяя стандартные технологические линии с сосудами Шленка. $1,45 \times 10^{-5}$ моль $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ и 6 экв. фосфинового лиганда отвешивали в 500-мл круглодонную колбу, используя продутый азотом перчаточный бокс. Затем колбу переносили в линию сосудов Шленка. В эту колбу добавляли 172 мл (63,2 мас.%) дегазированного MeP и 116 мл (36,8 мас.%) дегазированного MeOH. К этому добавляли 450 экв. (420 мкл) метансульфоновой кислоты.

Затем реакционным раствором заполняли предварительно эвакуированный автоклав. Этен добавляли до давления 5 бар при температуре окружающей среды, затем добавляли 10 бар смеси этена с CO (50:50) до общего давления газа, равного 15 бар. После этого запускали мешалку (1000 об/мин) и автоклав нагревали до 80°C . При достижении этой температуры отмечали время и автоклав оставляли перемешиваться при этих условиях на 17 ч в течение ночи.

Применяли такой начальный состав растворителя (63,2 мас.% MeP и 36,8 мас.% MeOH), чтобы потребление 10 бар смеси этена с CO при производстве MeP давало бы такой новый состав (70 мас.% MeP и 30 мас.% MeOH), который был бы оптимальным и готовым для второй части эксперимента.

Часть 2. Проведение испытания.

По истечении этого времени общее давление в автоклаве снижалось примерно до 5 бар, поскольку 10 бар смеси этена с CO (1:1) полностью прореагировали. После этого автоклав нагревали с 80 до 100°C . При этой температуре этен добавляли непосредственно до давления 10,2 бар (давление этилена было приблизительно на 8 бар выше давления пара растворителя при 100°C). Предполагали, что к этой стадии уже прореагировал весь первоначально присутствовавший CO, что означало, что в автоклаве оставался только этен. Реакцию запускали, открывая непосредственное соединение автоклава с питательным резервуаром (баллон объемом 2,25 л под давлением 40 бар) смеси этена с CO (50:50) через клапан регулирования давления (Tescom 1500, модель № 26-1025-24-007), поставляемый Tescom Corporation и установленный на давление в автоклаве, равное 12,2 бар, что давало возможность достигнуть в газовой фазе отношения этен/CO, равного 9:1. Эту реакцию проводили в течение 3 ч, после чего автоклав охлаждали и разгерметизировали.

Часть 3. Стандартное определение TON.

Для расчета среднего % активности в сравнении со стандартом реакционные стандартные растворы получали таким же образом, применяя стандартные технологические линии с сосудами Шленка. В продут азотом перчаточном боксе в 500-мл круглодонную колбу отвешивали 7,8 мг $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ($1,45 \times 10^{-5}$

моль) и 6 экв. фосфинового лиганда ($8,7 \times 10^{-5}$ моль). Затем колбу переносили в линию сосудов Шленка. Лиганд и палладий растворяли в 125 мл дегазированного метилпропионата. Для стимулирования комплексообразования палладий и лиганд сначала растворяли в метилпропионате и перемешивали в течение 45 мин, после чего в раствор добавляли дополнительные растворители. Это позволяло *in situ* образовать нейтральный треугольный плоский комплекс $\text{Pd}(0)[\text{Pd}(\text{лиганд})(\text{dba})]$.

После образования комплекса дегазировали 175 мл смеси метилпропионата с метанолом (50 мас.% метанола, 50 мас.% метилпропионата) и добавляли в колбу. Добавление метансульфоновой кислоты (MSA), 420 мкл, завершало получение раствора катализатора. Окончательно раствор состоял из приблизительно 70 мас.% метилпропионата и 30 мас.% метанола.

Каталитический раствор добавляли в предварительно эвакуированный автоклав и нагревали до 100°C . Затем в автоклав добавляли этен до давления, на 8 бар превышавшего давление пара, создавая общее давление 10,2 бар при 100°C . Затем в автоклав из 10-литрового резервуара добавляли смесь СО с этеном (газ 1:1) до давления 12,2 бар. Регуляторный клапан поддерживал давление в автоклаве на уровне 12,2 бар в течение всей реакции постоянным инъецированием газа из 10-литрового резервуара. Давление резервуара и температуру реактора регистрировали в течение всего периода реакции продолжительностью 1 ч.

Количество молей, произведенных в любой точке каждой реакции, рассчитывали по снижению давления в резервуаре, считая, что система соответствует поведению идеального газа, и предполагая 100%-ную селективность для метилпропионата, что позволяло получать значения TON и скорости реакции. Результаты показаны в табл. 1 и 2.

Примеры рециклинга Экспериментальная часть

Применяя стандартные технологические линии с сосудами Шленка, реакционные растворы получали, растворяя $1,45 \times 10^{-5}$ моль Pd и $8,7 \times 10^{-5}$ моль лиганда в 300 мл растворителя, состоявшего из 70 мас.% метилпропионата и 30 мас.% метанола. Палладию и лиганду давали возможность образовать комплекс в метилпропионате прежде добавления метанола к этой смеси. Добавление 420 мкл метансульфоновой кислоты (450 экв.) завершало получение раствора катализатора.

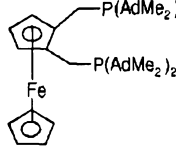
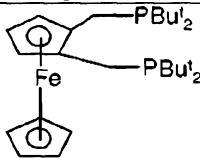
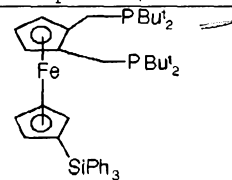
Каталитический раствор добавляли в предварительно эвакуированный автоклав и нагревали до 100°C . Затем в автоклав вводили этен до давления, на 8 бар превышавшего давление пара и создававшего общее давление 10,2 бар при 100°C . Затем в автоклаве поднимали давление до 12,2 бар добавлением смеси СО с этеном (газ 1:1) из 10-литрового резервуара при высоком давлении. Регуляторный клапан поддерживал давление в автоклаве в течение всей реакции на уровне 12,2 бар постоянным инъецированием газа из 10-литрового резервуара. В течение всего периода реакции продолжительностью 3 ч регистрировали давление в резервуаре и температуру в реакторе. Количество молей, произведенных в любой момент реакции, можно рассчитать по снижению давления в резервуаре, допуская, что система соответствует поведению идеального газа, и предполагая 100%-ную селективность для метилпропионата, что позволяло получать значения TON для конкретного лиганда.

После завершения периода реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали. С основания сосуда собирали реакционный раствор, который немедленно помещали в инертную атмосферу. Затем его объем уменьшали при пониженном давлении приблизительно до 50 мл. Концентрирование раствора удаляет метанол (наиболее летучий компонент смеси) и любые следы СО, каждый из которых может восстанавливать Pd(II) до Pd(0), вызывая осаждение палладия из раствора в виде металлического палладия. Этот концентрированный раствор оставляли стоять в течение ночи в инертной атмосфере и затем применяли для образования основы для следующего реакционного раствора с добавлением 200 мл метилпропионата, 100 мл метанола и 140 мкл метансульфоновой кислоты (150 экв.). Избыток кислоты добавляли для восполнения возможной потери кислоты при концентрировании раствора. Этот рециклизованный материал затем добавляли в автоклав и проводили реакцию при тех же условиях, что и прежде. Катализатор подвергали такому рециклингу до тех пор, пока не наблюдали значительного снижения реакционного TON. Рециклинг катализатора прекращали, когда TON падало ниже 20000 моль MeP/моль Pd в одном цикле.

Экспериментальные данные по рециклингу.

Числа оборотов (turnover number, TON), выраженные в молях произведенного MeP на моль палладия, для каждого эксперимента по рециклингу, подробно представлены в табл. 3. Можно видеть, что лиганды, основанные на замещенном ферроцене, демонстрируют большую стабильность, чем незамещенный эквивалент.

Таблица 3

 Сравнительное соединение 3	TON (моли MeP/моль Pd)	Кумулятивное TON
Номер повторного цикла		
Начальный цикл	90834	90834
Повторный цикл 1	79113	169947
Повторный цикл 2	84796	254743
Повторный цикл 3	80001	334744
Повторный цикл 4	71211	405955
Повторный цикл 5	17936	423891
 Сравнительное соединение 2		
Начальный цикл	84772	84772
Повторный цикл 1	71637	156409
Повторный цикл 2	69118	225527
Повторный цикл 3	42847	268374
Повторный цикл 4	14227	282601
 Соединение 3		
Начальный цикл	90000	90000
Повторный цикл 1	91968	181968
Повторный цикл 2	80355	262323
Повторный цикл 3	72307	334630
Повторный цикл 4	57821	392451
Повторный цикл 5	86050	478501
Повторный цикл 6	32934	511436
Повторный цикл 7	9534	520969

Эксперименты со стандартными партиями высокозамещенных лигандов в растворе, содержащем 70 мас.% MeP и 30 мас.% MeOH.

Экспериментальная часть.

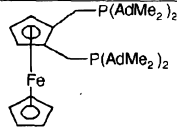
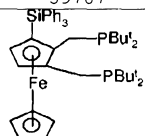
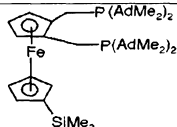
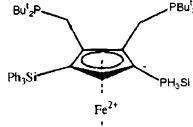
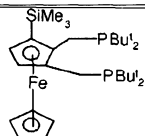
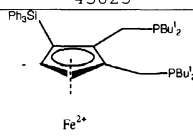
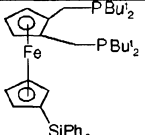
Реакционные растворы получали, применяя стандартные технологические линии с сосуда Шленка. В продутном азотом перчаточном боксе в 500-мл круглодонную колбу отвешивали 7,8 мг $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ($1,45 \times 10^{-5}$ моль) и 6 экв. фосфинового лиганда ($8,7 \times 10^{-5}$ моль). Затем колбу переносили в линию сосудов Шленка. Лиганд и палладий растворяли в 125 мл дегазированного метилпропионата. Для стимулирования комплексообразования палладий и лиганд сначала растворяли в метилпропионате и перемешивали в течение 45 мин, после чего в раствор добавляли дополнительные растворители. Это позволяет *in situ* образовать нейтральный треугольный плоский комплекс $\text{Pd}(0) [\text{Pd}(\text{лиганд})(\text{dba})]$.

После образования комплекса дегазировали 175 мл смеси метилпропионата с метанолом (50 мас.% метанола, 50 мас.% метилпропионата) и добавляли в колбу. Добавление метансульфонової кислоты (MSA), 420 мкл, завершало получение раствора катализатора.

Каталитический раствор добавляли в предварительно эвакуированный автоклав и нагревали до 100°C . Затем в автоклав добавляли этен до давления, на 8 бар превышавшего давление пара, создавая общее давление 10,2 бар при 100°C . Затем в автоклав из 10-литрового резервуара добавляли смесь CO с этеном (газ 1:1) до давления 12,2 бар. Регуляторный клапан поддерживал давление в автоклаве на уровне 12,2 бар в течение всей реакции постоянным инъецированием газа из 10-литрового резервуара. Давление резервуара и температуру реактора регистрировали в течение всего периода реакции продолжительностью 1 ч. Количество молей, произведенных в любой точке реакции, можно рассчитать по снижению давления в резервуаре, допуская, что система соответствует поведению идеального газа, и предполагая

100%-ную селективность для метилпропионата, что позволяет получать значения реакционного TON.

Таблица 4

 <p>Соединение 3</p>		
Максимальная начальная скорость	Скорость после 1 часа	TON после 1 часа
39787	39543	35068
 <p>Соединение 5</p>		
Максимальная начальная скорость	Скорость после 1 часа	TON после 1 часа
76117	57599	59995
 <p>Соединение 6</p>		
Максимальная начальная скорость	Скорость после 1 часа	TON после 1 часа
54449	53081	48798
 <p>Соединение 7</p>		
Максимальная начальная скорость	Скорость после 1 часа	TON после 1 часа
61472	56391	57137
 <p>Соединение 8</p>		
Максимальная начальная скорость	Скорость после 1 часа	TON после 1 часа
43823	36346	38317
 <p>Соединение 4</p>		
Максимальная начальная скорость	Скорость после 1 часа	TON после 1 часа
51875	45793	51052
 <p>Соединение 3</p>		
Максимальная начальная скорость	Скорость после 1 часа	TON после 1 часа
55565	44176	47783

Из вышеприведенных данных можно видеть, что замещение цикlopentadiенильного кольца в положениях на обоих (верхнем и нижнем) кольцах создает более активные и стабильные катализаторы.

Кроме того, более объемные лиганды и множественно замещенные виды обеспечивают дополнительное улучшение стабильности.

Авторы настоящего изобретения обращают внимание читателя на все статьи и документы, которые были зарегистрированы одновременно с настоящей спецификацией или до нее, в связи с настоящей заявкой, и доступ к которым открыт вместе с настоящей спецификацией; содержание всех таких статей и документов включено в настоящий документ посредством ссылки.

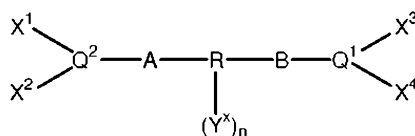
Все особенности, раскрытые в настоящей спецификации (включая сопровождающие ее пункты формулы изобретения, реферат и чертежи), и/или все стадии любого способа или процесса, раскрытого таким образом, можно комбинировать в любой комбинации за исключением комбинаций, в которых, по меньшей мере, некоторые из таких особенностей и/или стадий являются взаимоисключающими.

Каждая особенность, раскрытая в настоящей спецификации (включая любые сопровождающие ее пункты формулы изобретения, реферат и чертежи), можно заменить альтернативными особенностями, служащими той же, эквивалентной или подобной цели, если явно не указано иначе. В частности, если явно не указано иначе, каждая из раскрытых особенностей является только одним примером типового ряда эквивалентных или подобных особенностей.

Настоящее изобретение не ограничено деталями вышеуказанных вариантов осуществления. Настоящее изобретение распространяется на любую новую особенность или любую новую комбинацию особенностей, раскрытых в настоящей спецификации (включая любые сопровождающие ее пункты формулы изобретения, реферат и чертежи), или на любую новую стадию или любую новую комбинацию стадий любого способа или процесса, раскрытых таким образом.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Бидентатный лиганд общей формулы (I)



где A и B представляют собой C₀ или метиленовую группу, где C₀ означает, что группа Q¹ или Q² связана прямо с группой R, и отсутствует метиленовая группа, и в этом случае другая группа не может представлять собой C₀ и должна представлять собой метиленовую группу, и, следовательно, по меньшей мере одна из групп A и B представляет собой метиленовую группу;

R представляет собой ароматическую структуру, выбранную из бензола или ферроцена, с которым связан каждый Q¹ и Q² через соответствующую метиленовую группу на доступных соседних циклических атомах этого по меньшей мере одного ароматического кольца, и замещенную одним или более заместителями Y^x на одном или более дополнительном ароматическом циклическом атоме(атомах) ароматической структуры;

где непосредственно соседние циклические атомы с каждой стороны указанных доступных соседних циклических атомов являются незамещенными;

заместитель(заместители) Y^x на этой ароматической структуре имеет в общей сложности $\sum Y^x = 1-n$ атомов, отличных от водорода, так что $\sum Y^x \geq 4$, где n представляет собой общее число заместителей (одного или более) Y^x и n равно от 1 до 10, и tY^x представляет собой общее число атомов, отличных от водорода, на конкретном заместителе Y^x;

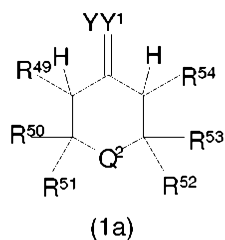
каждый Y^x независимо представляет собой -SR⁴⁰R⁴¹R⁴²;

S выбран из Si и C;

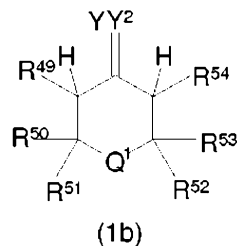
если S представляет собой Si или C, то R⁴⁰, R⁴¹ и R⁴² независимо выбраны из C₁-C₁₀ алкила и 5-10-членного карбоциклического арила;

группы X¹, X², X³ и X⁴ независимо представляют собой одновалентные радикалы размером до 30 атомов, имеющие по меньшей мере один третичный атом углерода, или X¹ и X² и/или X³ и X⁴ совместно образуют двухвалентный радикал размером до 40 атомов, имеющий по меньшей мере два третичных атома углерода, где каждый из указанных одновалентных или двухвалентных радикалов связан через указанный по меньшей мере один или два третичных атома углерода, соответственно, с соответствующим атомом Q¹ или Q², где группа X¹ представляет собой CR¹(R²)(R³), X² представляет собой CR⁴(R⁵)(R⁶), X³ представляет собой CR⁷(R⁸)(R⁹) и X⁴ представляет собой CR¹⁰(R¹¹)(R¹²), где R¹-R¹² представляют собой незамещенный C₁-C₆ алкил, или, альтернативно, где органические группы R¹-R³, R⁴-R⁶, R⁷-R⁹ и/или R¹⁰-R¹² или, альтернативно, R¹-R⁶ и/или R⁷-R¹², когда они ассоциированы с их соответствующим третичным атомом(атомами) углерода, образуют составные группы; в котором, когда они являются циклическими, X¹, X², X³ и/или X⁴ представляют собой конгрессил, норборнил, 1-норборнадиенил или адамантил; или, альтернативно, где X¹ и X² совместно с Q², к которому они присоединены, образуют

необязательно замещенную 2-Q²-трицикло[3.3.1.1{3,7}]децильную группу или X¹ и X² совместно с Q², к которому они присоединены, образуют кольцевую систему формулы (1a)



и/или X³ и X⁴ совместно с Q¹, к которому они присоединены, образуют optionally замещенную 2-Q¹-трицикло[3.3.1.1{3,7}]децильную группу, или X³ и X⁴ совместно с Q¹, к которому они присоединены, образуют кольцевую систему формулы (1b)



; и

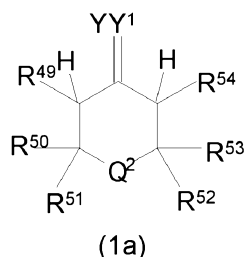
каждый Q¹ и Q² независимо представляет собой фосфор.

2. Лиганд по п.1, в котором заместители выбраны из трет-алкила, представляющего собой трет-бутил; трет-алкила, арила, представляющего собой 2-фенилпроп-2-ил; алкилсилила, представляющего собой -SiMe₃; фенилалкила-, представляющего собой 2-фенилпроп-2-ил; причем эти группы могут быть незамещенными или замещенными.

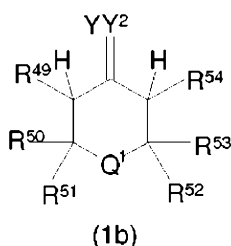
3. Лиганд по любому из пп.1 или 2, в котором имеются два или более указанных заместителей Y^x.

4. Лиганд по любому из пп.1, 2 или 3, в котором гидрокарбиловая ароматическая структура R(Y^x)_n выбрана из 4- и/или 5-трет-алкилбензол-1,2-дила, 4,5-ди-трет-бутилбензол-1,2-дила, 4- и/или 5-трет-бутилбензол-1,2-дила, 2-, 3-, 4- и/или 5-трет-алкилнафталин-8,9-дила, 1,4-(триметилсилил)бензол-1,2-дила, 4-(2'-фенилпроп-2'-ил)бензол-1,2-дила, 4-ди-трет-бутил,метилсилилбензол-1,2-дила, 4-(трет-бутилдиметилсилил)бензол-1,2-дила, 4-(три-трет-бутилсилил)бензол-1,2-дила, 4-(2'-трет-бутилпроп-2'-ил)бензол-1,2-дила, 4-(или 1')-трет-алкилферроцен-1,2-дила, 4,5-ди-трет-бутилферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')-трет-бутилферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')(триметилсилил)ферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')(2'-фенилпроп-2'-ил)ферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')(трет-бутилдиметилсилил)ферроцен-1,2-дила, 4-(или 1')(три-трет-бутилсилил)ферроцен-1,2-дила или 4-(или 1')(2'-трет-бутилпроп-2'-ил)ферроцен-1,2-дила.

5. Лиганд по любому из пп.1-4, в котором X¹ и X² совместно с Q², к которому они присоединены, образуют optionally замещенную 2-Q²-трицикло[3.3.1.1{3,7}]децильную группу, или X¹ и X² совместно с Q², к которому они присоединены, образуют кольцевую систему формулы (1a)



6. Лиганд по любому из пп.1-5, в котором X³ и X⁴ совместно с Q¹, к которому они присоединены, образуют optionally замещенную 2-Q¹-трицикло[3.3.1.1{3,7}]децильную группу, или X³ и X⁴ совместно с Q¹, к которому они присоединены, образуют кольцевую систему формулы (1b)



7. Лиганд по любому из пп.1-6, в котором бидентатный лиганд выбран из

[illegible]

[illegible]

- 1-(ди-трет-бутилфосфинометил)-2-(диадмантилфосфинометил)-4-(или 1')-трет-бутилферроцена;
 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-4,5-ди(2'-фенилпроп-2'-ил)ферроцена;
 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-4-(или 1')(2'-фенилпроп-2'-ил)ферроцена;
 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-4,5-(ди-трет-бутил)ферроцена;
 1,2-бис(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-4-(или 1')-трет-бутилферроцена;
 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-ди(2'-фенилпроп-2'-ил)ферроцена;
 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-(или 1')(2'-фенилпроп-2'-ил)ферроцена;
 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4,5-(ди-трет-бутил)ферроцена;
 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-(или 1')-трет-бутилферроцена;
 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(диадмантилфосфинометил)-4,5-ди(2'-фенилпроп-2'-ил)ферроцена;
 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(диадмантилфосфинометил)-4-(или 1')(2'-фенилпроп-2'-ил)ферроцена;
 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(диадмантилфосфинометил)-4,5-(ди-трет-бутил)ферроцена;
 1-(2-фосфинометил-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксатрицикло-{3.3.1.1[3.7]}децил)-2-(диадмантилфосфинометил)-4-(или 1')-трет-бутилферроцена

или любого из вышеуказанных лигандов, в котором удален один из членов группы, состоящей из группы А или группы В, представляющих собой метиленовые группы, так что один из соответствующих атомов фосфора связан прямо с группой R, представляющей собой ферроценовое или бензольное кольцо, тем самым образуя С₃-мостик, соединяющий Q¹ и Q², представляющие собой два атома фосфора.

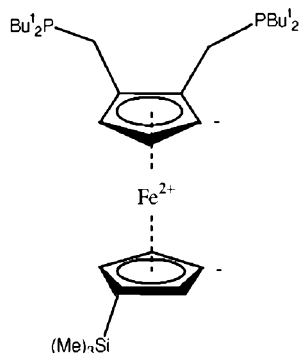
8. Способ карбонилирования этиленненасыщенных соединений, включающий взаимодействие указанного соединения с монооксидом углерода в присутствии источника гидроксильных групп и системы катализатора, причем систему катализатора получают, объединяя:

- палладий или его соединение и
- бидентатный лиганд общей формулы (I) по п.1 и, необязательно, источник анионов.

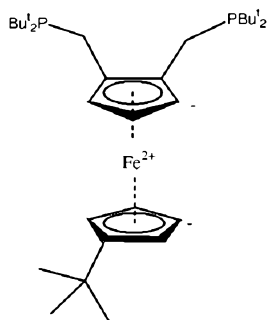
9. Способ по п.8, в котором этиленненасыщенные соединения являются этиленненасыщенными соединениями, имеющими от 2 до 50 атомов углерода на молекулу, или их смесями.

10. Способ по п.8, в котором этиленненасыщенные соединения выбирают из ацетилена, метилацетилена, пропилацетилена, 1,3-бутадиена, этилена, пропилена, бутилена, изобутилена, пентенов, пентенитрилов, алкилпентеноатов, пентеновых кислот, гептенов, виниловых сложных эфиров, октенов, додеценов.

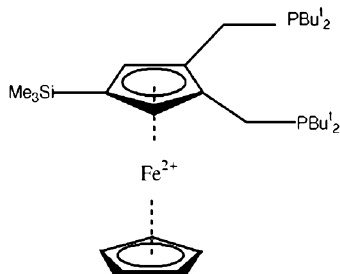
- Способ по п.10, в котором алкилпентеноат представляет собой метил-3-пентеноат.
- Способ по п.10, в котором пентеновую кислоту выбирают из 2- и 3-пентеновой кислоты.
- Способ по п.10, в котором виниловый сложный эфир представляет собой винилацетат.
- Система катализатора, получаемая путем объединения:
 - палладия или его соединения и
 - бидентатного лиганда общей формулы (I) по п.1 и, необязательно, источника анионов.
- Бидентатный лиганд по п.1, в котором лиганды формулы (I) выбирают из



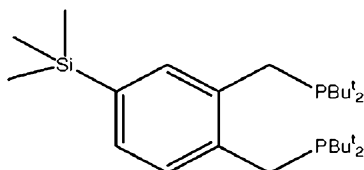
1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-1'-триметилсиллилферроцена,



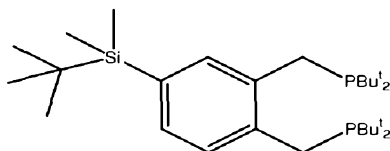
1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-1'-трет-бутилферроцена,



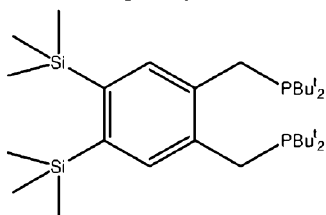
1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)-4-триметилсилилферроцена,



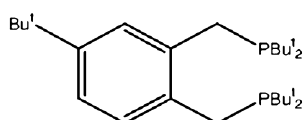
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-триметилсилилбензола,



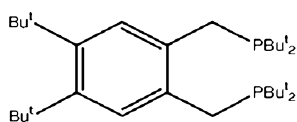
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(трет-бутилдиметилсилил)бензола,



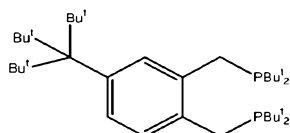
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4,5-бис(триметилсилил)бензола,



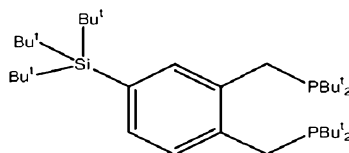
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-трет-бутилбензола,



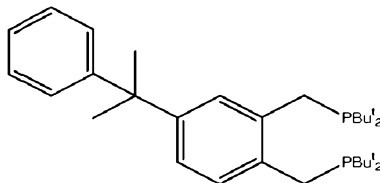
1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4,5-ди-трет-бутилбензола,



1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(три-трет-бутилметил)бензола,



1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(три-трет-бутилсилил)бензола,



1,2-бис(ди-трет-бутил(фосфинометил))-4-(2'-фенилпроп-2'-ил)бензола;

или выбирают из любой из вышеуказанных структур, в которой одна или более из трет-бутильных групп X^1 - X^4 , присоединенных к фосфору групп Q^1 и/или Q^2 , заменена альтернативой, выбранной из адамантила или 1,3-диметиладамантила, или совместно X^1 и X^2 и/или совместно X^3 и X^4 образуют совместно с фосфором 2-фосфатрицикло[3.3.1.1(3,7)]децильную группу; или выбирают из любой из вышеуказанных структур или альтернативных структур, в которых удалена одна из групп А или В, представляющих метиленовые связующие группы в формуле (I), так что соответствующий атом фосфора присоединен прямо к R, представляющему собой ароматическое кольцо, и, следовательно, по меньшей мере один из А и В представляет собой метиленовую группу, и так что C_3 -мостик связывает Q^1 и Q^2 , представляющие собой два атома фосфора.

16. Бидентатный лиганд по п.15, в котором 2-фосфатрицикло[3.3.1.1{3,7}]децильная группа представляет собой 2-фосфа-1,3,5,7-тетраметил-6,9,10-триоксадамантил или 2-фосфа-1,3,5-триметил-6,9,10-триоксадамантил.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2