



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0719344-0 A2



* B R P I 0 7 1 9 3 4 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 27/11/2007
(43) Data da Publicação: 11/02/2014
(RPI 2249)

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

(54) Título: LIGANDO BIDENTADO, PROCESSO PARA A CARBONILAÇÃO DE COMPOSTOS ETILENICAMENTE INSATURADOS, E, SISTEMA DE CATALISADOR **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 02/12/2006 GB 0624114.5,
21/12/2006 GB 0625689.5, 24/08/2007 GB 0716530.1

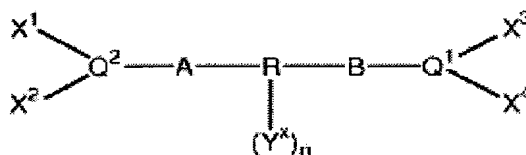
(73) Titular(es): Lucite International Uk Limited

(72) Inventor(es): Graham Ronald Eastham, Ian Butler

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT GB2007050717 de
27/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/065448de
05/06/2008



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

A presente invenção diz respeito aos novos ligandos bidentados, novos sistemas de catalisador incorporando tais ligandos, e seu uso na carbonilação de compostos etilenicamente insaturados.

A carbonilação de compostos etilenicamente insaturados usando monóxido de carbono na presença de um álcool ou água e um sistema de catalisador compreendendo um metal do grupo 6, 8, 9 ou 10, por exemplo, paládio, e um ligando de fosfino, por exemplo um alquil fosfino, cicloalquil fosfino, aril fosfino, piridil fosfino ou fosfino bidentado, foi descrito em numerosas patentes e pedidos de patente Europeus, por exemplo EP-A-0055875, EP-A-04489472, EP-A-0106379, EP-A-0235864, EP-A0274795, EP-A-0499329, EP-A-0386833, EP-A-0441447, EP-A0489472, EP-A-0282142, EP-A-0227160, EP-A-0495547 e EP-A-0495548. Em particular, EP-A-0227160, EP-A-0495547 e EP-A-0495548 divulgam que os ligandos de fosfino bidentado fornecem sistemas de catalisador que permitem que taxas de reação elevadas sejam obtidas. Pontes de alquila C3 entre os átomos de fósforo são exemplificadas em EPO495548 juntamente com substituintes de butila terciário no fósforo.

A WO96/19434 subsequentemente divulgou que um grupo particular de compostos de fosfino bidentado tendo uma ponte de arila pode fornecer catalisadores notavelmente estáveis que requerem pouco ou nenhum reabastecimento; este uso de tais catalisadores bidentados leva a taxas de reação que são significativamente mais altas do que aquelas previamente divulgadas; e que poucas ou nenhuma impureza são produzidas em conversões elevadas.

A WO 01/68583 divulga taxas para o mesmo processo como a WO 96/19434 quando usadas para alcenos superiores e quando na presença

de um solvente aprótico externamente adicionado.

A WO 98/42717 divulga uma modificação aos fosfinos bidentados usados na EPO495548 em que um ou ambos os átomos de fósforo são incorporados em um grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decila opcionalmente substituído ou um derivado deste em que um ou mais dos átomos de carbono são substituídos por heteroátomos (grupo “2-PA”). Os exemplos incluem várias alcóxicarbonilações de eteno, propeno e algumas olefinas terminais e internas superiores.

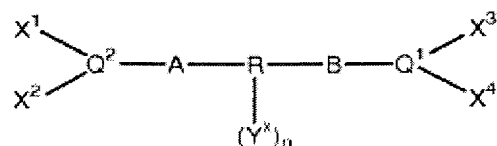
A WO 03/070370 expande o ensinamento da WO 98/42717 para fosfinos bidentados tendo 1, 2 pontes de arila substituído do tipo divulgado na WO96/19434. Os substratos de olefina adequados divulgados incluem vários tipos tendo vários substituintes.

A WO 04/103948 descreve ambos os tipos acima de pontes de ligando tão úteis para a carbonilação de butadieno e a WO 05/082830 descreve uma seleção de WO 04/103948 onde os substituintes de carbono terciário são diferentes nos átomos de fósforo respectivos.

Verificou-se agora que substituindo-se ainda a estrutura aromática da ponte de arila do tipo descrito na WO 96/19434, WO 01/68583 e WO 03/070370 catalisadores mais estáveis e consequentemente TON's superiores podem ser obtidos.

De acordo com o primeiro aspecto da presente invenção é fornecido um novo ligando bidentado da fórmula geral (I)

(I)



em que:

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

R representa uma estrutura aromática de hidrocarbila tendo pelo menos um anel aromático ao qual Q^4 e Q^2 são todos ligados, por intermédio do respectivo grupo de ligação, em átomos cíclicos adjacentes disponíveis de o pelo menos um anel aromático e que é substituído com um ou mais substituintes Y^x em um ou mais átomos cíclicos aromáticos adicionais da estrutura aromática;

em que o(s) substituinte(s) Y^x na estrutura aromática tem um $\sum_{x=1-n} tY^x$ total de átomos exceto hidrogênio tal que $\sum_{x=1-n} tY^x \geq 4$, onde n é o número total de substituinte(s) Y^x e tY^x representa o número total de átomos exceto hidrogênio em um substituinte particular Y^x ;

os grupos X^1 , X^2 , X^3 e X^4 independentemente representam radicais univalentes de até 30 átomos tendo pelo menos um átomo de carbono terciário ou X^1 e X^2 e/ou X^3 e X^4 juntos formam um radical bivalente de até 40 átomos tendo pelo menos dois átomos de carbono terciário em que cada dito radical univalente ou bivalente é unido por intermédio de o dito pelo menos um ou dois átomos de carbono terciário respectivamente ao respectivo átomo Q^1 ou Q^2 ; e

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

Os novos ligandos bidentados acima foram descobertos terem estabilidade surpreendentemente melhorada em reações de carbonilação. Tipicamente, o número de rotatividade (TON) (moles de metal/moles de produto) para a reação de carbonilação, especialmente, hidróxi-ou alcóxi-carbonilação é próximo a ou maior do que aquele para 1,3-bis (di-t-butilfosfino)propano reagido sob as mesmas condições, mais preferivelmente, maior do que 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil) benzeno reagido sob as mesmas condições. Preferivelmente, tais condições estão em reações contínuas mas reações em lote também se beneficiarão.

Portanto, de acordo com um segundo aspecto da presente

•

1

•

•

•



•

•

1

•

•

menos um ou dois átomos de carbono terciário respectivamente ao respectivo átomo Q^1 ou Q^2 ; e

Q^1 e Q^2 todos independentemente representam fósforo, arsênio ou antimônio;

e, opcionalmente, uma fonte de ânions.

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

Preferivelmente, $\sum_{x=1}^n Y^x$ está entre 4 a 100, mais preferivelmente, 4 a 60, o mais preferivelmente, 4 a 20, especialmente 4 a 12.

Preferivelmente, quando existe um substituinte Y , Y representa um grupo que é pelo menos tão estericamente impedido quanto fenila e quando existem dois ou mais substituintes Y eles são todos tão estericamente impedidos quanto fenila e/ou combinam para formar um grupo que é mais estericamente impedido do que fenila.

Por estericamente impedido aqui, se no contexto dos grupos R^1 a R^{12} descritos em seguida ou o substituinte Y , nós significamos o termo como facilmente entendido por aqueles habilitados na técnica mas para se evitar qualquer dúvida, o termo mais estericamente impedido do que fenila pode ser tomado a significar tendo um grau mais baixo de substituição (DS) do que PH_2Ph quando PH_2Y (representando o grupo Y) é reagido com $Ni(0)(CO)_4$ em excesso de oito vezes de acordo com as condições abaixo. Similarmente, referências a mais estericamente impedido do que t-butila podem ser tomadas como referências aos valores de DS comparado com

$\text{PH}_2\text{t-Bu}$ etc. Se dois grupos Y estão sendo comparados e PHY^1 não é mais estericamente impedido do que a referência então PHY^1Y^2 deveria ser comparado com a referência. Similarmente, se três grupos Y estão sendo comparados e PHY^1 ou PHY^1Y^2 já não são determinados para serem mais estericamente impedidos do que o padrão então $\text{PY}^1\text{Y}^2\text{Y}^3$ deveria ser comparado. Se existem mais do que três grupos Y eles deveriam ser tomados para serem mais estericamente impedidos do que t-butila.

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

Tolman (“Phosphorus Ligand Exchange Equilibria em Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects”, Journal of American Chemical Society, 92, 1970, 2956-2965) concluiu que a propriedade dos ligandos que principalmente determina a estabilidade dos complexos de $\text{Ni}(0)$ é seu tamanho ao invés de seu caráter eletrônico.

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

Soluções de tolueno de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ foram tratadas com um excesso de oito vezes de ligando de fósforo; a substituição de CO por ligando foi seguida por meio das vibrações de extensão de carbonila no espectro de infravermelho. As soluções foram equilibradas por aquecimento em tubos selados durante 64 h a 100° . Aquecimento adicional a 100° durante um adicional de 74 h não mudou significativamente os espectros. As frequências e intensidades das faixas de extensão de carbonila nos espectros das soluções equilibradas depois são determinadas. O grau de substituição pode ser estimado semiquantitativamente das intensidades relativas e a hipótese de que os coeficientes de extinção das faixas são todos da mesma ordem de magnitude. Por exemplo, no caso de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ a faixa de A_1 de $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ e a

faixa de B_1 de $Ni(CO)_2L_2$ são de cerca da mesma intensidade, de modo que o grau de substituição é estimado em 1,5. Se este experimento falha para distinguir os ligandos respectivos então o difenil fósforo PPh_2H ou di-*t*-butil fósforo deveriam ser comparados ao equivalente de PY_2H como o caso pode ser. Ainda mais, se este também falha para distinguir os ligandos então o ligando de PPh_3 ou $P(tBu)_3$ deveria ser comparado a PY_3 , como o caso pode ser. Tal experimentação adicional pode ser necessária com ligandos pequenos que completamente substituem o complexo de $Ni(CO)_4$.

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

Preferivelmente, o ângulo de cone de o pelo menos um grupo Y ou a soma dos ângulos de cone de dois ou mais grupos Y é pelo menos 10° , mais preferivelmente, pelo menos 20° , o mais preferivelmente, pelo menos 30° . O ângulo de cone deveria ser medido de acordo com o método de Tolman {C. A. Tolman Chem. Rev. 77, (1977), 313-348} exceto que o ângulo de pico do cone é agora centralizado no ponto central do anel aromático. Este uso modificado de ângulos de cone de Tolman foi usado em outros sistemas para medir efeitos estéricos tais como aqueles em catalisadores de polimerização de ciclopentadienil zircônio eteno (Journal of Molecular Catalysis: Chemical 188, (2002), 105-113).

Os substituintes Y são selecionados para serem do tamanho apropriado para fornecer impedimento estérico com respeito ao sítio ativo entre os átomos Q^1 e Q^2 . Entretanto, não é conhecido se o substituinte está impedindo a saída de metal, direcionando seu caminho de chegada, geralmente fornecendo uma confirmação catalítica mais estável, ou agindo de outro modo.

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

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

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

R^{19} a R^{90} referidos aqui independentemente podem ser geralmente selecionados de hidrogênio, arila não substituído ou substituído ou alquila não substituído ou substituído, além disso R^{21} pode ser nitro, halo, amino ou tio.

Preferivelmente, quando S é Si, C, N, S ou O, R^{40} , R^{41} e R^{42} são independentemente hidrogênio, alquila, fósforo, arila, arileno, alcarila, aralquila, arilenalquila, alquenila, alquinila, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR^{19} , -OC(O)R^{20} , -C(O)R^{21} , -C(O)OR^{22} , $\text{-N(R}^{23})\text{R}^{24}$, $\text{-C(O)N(R}^{25})\text{R}^{26}$, -SR^{29} , -C(O)SR^{30} , $\text{-C(S)N(R}^{27})\text{R}^{28}$, -CF_3 , $\text{-SiR}^{71}\text{R}^{72}\text{R}^{73}$, ou alquilfósforo em que pelo menos um de R^{40} a R^{42} não é hidrogênio e em que R^{19} a R^{30} são como definidos aqui; e R^{71} a R^{73} são definidos como R^{40} a R^{42} mas são preferivelmente alquila $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou fenila.

Preferivelmente, S é Si, C ou arila. Entretanto, N, S ou O

também podem ser preferidos como um ou mais dos grupos Y em grupos combinados ou no caso de grupos Y múltiplos. Para se evitar dúvida, visto que oxigênio ou enxofre podem ser bivalentes, R^{40} a R^{42} também podem ser pares solitários.

Preferivelmente, além do grupo Y, a estrutura aromática pode ser não substituída ou, quando possível ser mais substituída com grupos selecionados de Y (nos átomos cíclicos não aromáticos), alquila, arila, arileno, alcarila, aralquila, arilenalquila, alquenila, alquinila, het, hetero, halo, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-C(S)N(R^{27})R^{28}$, $-CF_3-SiR^{71}R^{72}R^{73}$, ou alquilfósforo em que R^{19} a R^{30} são como definidos aqui e no caso de Y ou um grupo que completa a definição de Y do primeiro aspecto a ligação é a um átomo aromático não cíclico da estrutura aromática; e R^{71} a R^{73} são definidos como R^{40} a R^{42} mas são preferivelmente alquila C_1-C_4 ou fenila. Além disso, o pelo menos um anel aromático pode ser parte de um complexo de metalloceno, por exemplo quando R é um ânion ciclopentadienila ou indenila ele pode formar parte de um complexo metálico tal como equivalentes de ferrocenila, rutenocila, molibdenocenila ou indenila.

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

Ligandos do tipo metalloceno adequados que podem ser substituídos com um grupo Y como definido aqui serão conhecidos à pessoa habilitada e são extensivamente definidos na WO 04/024322. Um substituinte

de Y particularmente preferido para tais ânions aromáticos é quando S é Si.

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

Substituintes de Y mais preferidos na presente invenção podem ser selecionados de t-alquila ou t-alquil, arila tal como t-butila ou 2-fenilprop-2-ila, -,SiMe₃-,fenila, alquilfenila-, fenilalquila- ou fosfinoalquila- tal como fosfinometila.

Preferivelmente, quando S é Si ou C e um ou mais de R^{40} a R^{42} são hidrogênio, pelo menos um de R^{40} a R^{42} deveria ser suficientemente grande para fornecer o impedimento estérico necessário e tais grupos são preferivelmente fósforo, fosfinoalquila-, um grupo que porta carbono terciário tal como-t-butila,-arila,-alcarila,-aralquila ou silila terciário.

Preferivelmente, a estrutura aromática de hidrocarbila tem, incluindo substituintes, de 5 até 70 átomos cíclicos, mais preferivelmente, 5 a 40 átomos cíclicos, o mais preferivelmente, 5 a 22 átomos cíclicos, especialmente 5 ou 6 átomos cíclicos, se não um complexo de metalloceno.

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

Preferivelmente, o grupo de ligação em ponte- $R(Y^x)_n$, se substituído ainda ou de outro modo preferivelmente compreende menos do que 200 átomos, mais preferivelmente, menos do que 150 átomos, mais preferivelmente, menos do que 100 átomos.

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

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

O termo anel aromático significa que o pelo menos um anel ao qual os átomos Q^1 e Q^2 são ligados por intermédio de B & A respectivamente é aromático, e aromática deveria ser preferivelmente interpretado amplamente para incluir não apenas um fenila, ânion ciclopentadienila, pirolila, piridinila, estruturas do tipo mas outros anéis com aromaticidade tal como aquela encontrada em qualquer anel com elétrons Pi deslocados capazes de mover livremente no dito anel.

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

A estrutura de hidrocarbila aromática pode ser selecionada de 4 e/ou 5 t-alquil benzeno-1,2-diila, 4,5-difenil-benzeno-1,2-diila, 4 e/ou 5-fenil-benzeno-1,2-diila, 4,5-di-t-butil benzeno-1,2-diila, 4 ou 5-t-butil benzeno-1,2-diila, 2, 3, 4 e/ou 5 t-alquil-naftaleno-8,9-diila, 1H-inden-5,6-diila, 1, 2 e/ou 3 metil-1H-inden-5,6-diila, 4,7 metano-1H-indeno-1,2-diila, 1, 2 e/ou 3-dimetil-1H-inden 5,6-diila, 1,3-bis(trimetilsilil)-isobenzofurano 5,6-diila, 4-(trimetilsilil) benzeno-1,2 diila, 4-fosfinometil benzeno-1,2 diila, 4-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno-1,2 diila, 4-dimetilsilil benzeno-1,2 diila, 4-di-t-butil,metilsilil benzeno-1,2diila,4-(t-butildimetilsilil)-benzeno-1,2diila,4-t-butilsilil-benzeno-1,2diila,4-(tri-t-butilsilil)-benzeno-1,2diila,4-(2'-terc-butylprop-2'-il)benzeno-1,2 diila, 4-(2',2',3',4',4' pentametil-pent-3'-il)-benzeno-1,2diila, 4-(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butil-pent-3'-il)-benzeno-1,2 diila, 4-(ou 1')t-alquilferroceno-1,2-diila, 4,5-difenil-ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')fenil-ferroceno-1,2-diila, 4,5-di-t-butil-ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')t-butilferroceno-1,2diila, 4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno-1,2 diila, 4-(ou 1')fosfinometil ferroceno-1,2 diila, 4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno 1,2 diila, 4-(ou 1')dimetilsililferroceno-1,2diila, 4-(ou 1')di-t-butil,metilsilil ferroceno-1,2diila, 4-(ou 1')(t-butildimetilsilil)-ferroceno-1,2diila, 4-(ou 1')t-butilsilil-ferroceno-1,2diila, 4-(ou 1')(tri-t-butilsilil)-ferroceno-1,2diila, 4-(ou 1')(2'-terc-butylprop-2'-il)ferroceno-1,2 diila, 4-(ou 1')(2',2',3',4',4' pentametil-pent-3'-il)-ferroceno-1,2diila, 4-(ou 1')(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butil-pent-3'-il)-ferroceno-1,2 diila.

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

Como mencionado acima, em algumas formas de realização, podem existir dois ou mais dos ditos Substituintes de Y e/ou que não Y em outros átomos cíclicos aromáticos da estrutura aromática. Opcionalmente, o dito dois ou mais substituintes, especialmente quando por si só em átomos cíclicos aromáticos vizinhos, podem combinar para formar uma outra

estrutura de anel tal como uma estrutura de anel cicloalifático.

Tais estruturas de anel cicloalifático podem ser saturadas ou insaturadas, ligadas em ponte ou não ligadas em ponte, substituídas com alquila, grupos Y como definido aqui, arila, arileno, alcarila, aralquila, arilenalquila, alquenila, alquinila, het, hetero, halo, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-C(S)N(R^{27})R^{28}$, $-CF_3$, $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$, ou fosfinoalquila em que, quando presente, pelo menos um de R^{40} a R^{42} não é hidrogênio e em que R^{19} a R^{30} são como definidos aqui; e R^{71} a R^{73} são definidos como R^{40} a R^{42} mas são preferivelmente alquila C_1 - C_4 ou fenila e/ou ser interrompidas por um ou mais (preferivelmente menos do que um total de 4) átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício ou por grupos silano ou dialquil silício ou misturas dos mesmos.

Exemplos de tais estruturas incluem piperidina, piridina, morfolina, cicloexano, cicloeptano, ciclo-octano, ciclononano, furano, dioxano, DIOP substituído por alquila, 1,3 dioxano substituído por 2-alquila, ciclopentanona, cicloexanona, ciclopenteno, cicloexeno, cicloexadieno, 1,4 ditiano, piperizina, pirrolidina, tiomorfolina, cicloexenona, biciclo[4.2.0]octano, biciclo[4.3.0]nonano, adamantano, tetraidropirano, diidropirano, tetraidrotiopirano, tetraidrofuran-2-ona, delta valerolactona, gama-butirolactona, anidrido glutárico, diidroimidazol, triazaciclonoanano, triazaciclodecano, tiazolidina, hexaidro-1H-indeno (5,6 diil), octaidro-4,7 metano-indeno (1,2 diil) e tetraidro-1H-indeno (5,6 diil) todos os quais podem ser não substituídos ou substituídos como definido para arila aqui.

Entretanto, se formando grupos combinados ou de outro modo, é preferido que os átomos cíclicos aromáticos adjacentes imediatos, em qualquer lado dos ditos átomos cíclicos adjacentes disponíveis ao qual Q^1 e Q^2 são ligados, por intermédio do dito grupo de ligação, sejam não substituídos e a substituição preferível é em outra parte em pelo menos um

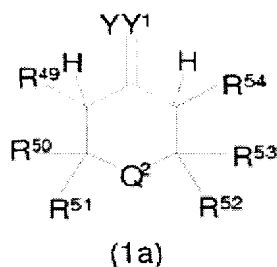
anel aromático ou em outra parte na estrutura aromática quando a estrutura aromática compreende mais do que um anel aromático e a posição preferida de substituintes de Y combinados deveria ser entendida consequentemente.

Tipicamente, o grupo X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$ e X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, em que R^1 a R^{12} representam alquila, arila ou het.

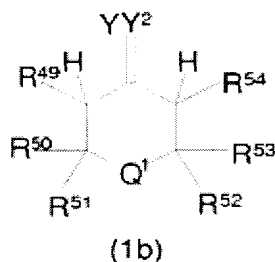
Particularmente preferido é quando os grupos orgânicos R^1 a R^3 , R^4 a R^6 , R^7 a R^9 e/ou R^{10} a R^{12} ou, alternativamente, R^1 a R^6 e/ou R^7 a R^{12} quando associados com seu(s) átomo(s) de carbono terciário respectivo(s) formam grupos compósitos que são pelo menos tão estericamente impedidos quanto t-butila(s).

Os grupos estéricos podem ser cíclicos, parcialmente cíclicos ou acíclicos. Quando cíclico ou parcialmente cíclico, o grupo pode ser substituído ou não substituído ou saturado ou insaturado. Os grupos cíclicos ou parcialmente cíclicos preferivelmente podem conter, incluindo o(s) átomo(s) de carbono terciário, de C_4 - C_{34} , mais preferivelmente C_8 - C_{24} , o mais preferivelmente átomos de carbono C_{10} - C_{20} na estrutura cíclica. A estrutura cíclica pode ser substituída por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arila ou Het, em que R^{19} a R^{30} todos independentemente representam hidrogênio, arila ou alquila, e/ou ser interrompidos por um ou mais átomos de oxigênio ou enxofre, ou por grupos silano ou dialquilsilício.

Em particular, quando cíclicos, X^1 , X^2 , X^3 e/ou X^4 podem representar congressil, norbornil, 1-norbornadienila ou adamantil, ou X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2- Q^2 -tríciclo[3.3.1.1{3,7}]decila opcionalmente substituído ou derivado deste, ou X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um sistema de anel da fórmula 1^a



Similarmente, X^3 e X^4 juntamente com Q^1 ao qual eles estão ligados podem formar um grupo 2- Q^1 -tríciclo[3.3.1.1{3,7}]decila opcionalmente substituído ou derivado deste, ou X^3 e X^4 juntamente com Q^1 ao qual eles estão ligados podem formar um sistema de anel da fórmula 1b



Alternativamente, um ou mais dos grupos X^1 , X^2 , X^3 e/ou X^4 podem representar uma fase sólida à qual o ligando é ligado.

Particularmente preferido é quando X^1 , X^2 , X^3 e X^4 ou X^1 e X^2 juntamente com seu átomo Q^2 respectivo e X^3 e X^4 juntamente com seu átomo Q^1 respectivo são os mesmos ou quando X^1 e X^3 são os mesmos embora X^2 e X^4 sejam diferentes mas os mesmos entre si.

Em formas de realização preferidas, R^1 a R^{12} todos independentemente representam alquila, arila, ou Het;

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

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

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

YY^1 e YY^2 , quando presentes, todos independentemente representam oxigênio, enxofre ou $N-R^{55}$, em que R^{55} representa hidrogênio,

alquila ou arila.

Preferivelmente, R^1 a R^{12} todos independentemente representam alquila ou arila. Mais preferivelmente, R^1 a R^{12} todos independentemente representam alquila C_1 a C_6 , alquila C_1 - C_6 fenila (em que o grupo fenila é opcionalmente substituído como arila como definido aqui) ou fenila (em que o grupo fenila é opcionalmente substituído como arila como definido aqui). Ainda mais preferivelmente, R^9 a R^{92} todos independentemente representam alquila C_1 a C_6 , que é opcionalmente substituído como alquila como definido aqui. O mais preferivelmente, R^9 a R^{92} todos representam alquila C_1 a C_6 não substituído tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, iso-butila, terc-butila, pentila, hexila e cicloexila, especialmente metila.

Em uma forma de realização particularmente preferida da presente invenção R^1 , R^4 , R^7 e R^{10} todos representam a mesma porção alquila, arila ou Het como definido aqui, R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} todos representam a mesma porção alquila, arila ou Het como definido aqui, e R^3 , R^6 , R^9 e R^{12} todos representam a mesma porção alquila, arila ou Het como definido aqui. Mais preferivelmente R^9 , R^4 , R^7 e R^{10} todos representam a mesma porção alquila C_1 - C_6 , particularmente alquila C_1 - C_6 não substituído, tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, iso-butila, terc-butila, pentila, hexila ou cicloexila; R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} todos independentemente representam o mesmo alquila C_1 - C_6 como definido acima; e R^3 , R^6 , R^9 e R^{12} todos independentemente representam o mesmo alquila C_1 - C_6 como definido acima. Por exemplo, R^9 , R^4 , R^7 e R^{10} todos representam metila; R^2 , R^5 , R^8 e R^{11} todos representam etila; e, R^3 , R^6 , R^9 e R^{12} todos representam n-butila ou n-pentila.

Em uma forma de realização especialmente preferida da presente invenção cada grupo R^9 a R^{12} representa a mesma porção alquila, arila, ou Het como definido aqui. Preferivelmente, quando grupos alquila, cada R^9 a R^{12} representa o mesmo grupo C_1 a C_6 , particularmente alquila C_1 -

C_6 não substituído, tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, iso-butila, terc-butila, pentila, hexila e cicloexila. Mais preferivelmente, cada R^9 a R^{12} representa metila ou terc-butila, o mais preferivelmente, metila.

O termo “alquilenos inferiores” que A e B representam em um composto da fórmula I, quando usado aqui, inclui grupos C_0 - C_{10} ou C_1 a C_{10} que, no último caso, podem ser ligados em dois lugares no grupo para conectar deste modo o grupo Q^1 ou Q^2 ao grupo R, e, no último caso, é de outro modo definido do mesmo modo como “alquila” abaixo. Não obstante, no último caso, metileno é o mais preferido. No primeiro caso, por C_0 é significado que o grupo Q^1 ou Q^2 é conectado diretamente ao grupo R e não existe nenhum grupo alquilenos inferiores C_1 - C_{10} e neste caso apenas um de A e B é um alquilenos inferiores C_1 - C_{10} . Em qualquer caso, quando um dos grupos A ou B é C_0 então o outro grupo não pode ser C_0 e deveria ser um grupo C_1 - C_{10} como definido aqui e, portanto, pelo menos um de A e B é um grupo “alquilenos inferiores” C_1 - C_{10} .

O termo “alquila” quando usado aqui, significa alquila C_1 a C_{10} e inclui grupos metila, etila, etenila, propila, propenila butila, butenila, pentila, pentenila, hexila, hexenila e heptila. A menos que de outro modo especificado, grupos alquila, quando existir um número suficiente de átomos de carbono, podem ser lineares ou ramificados (grupos ramificados particularmente preferidos incluem t-butila e isopropila), ser saturados ou insaturados, ser cíclicos, acíclicos ou parcialmente cíclicos/acíclicos, ser não substituídos, substituídos ou terminados por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arila não substituído ou substituído, ou Het não substituído ou substituído, em que R^{19} a R^{30} independentemente representam hidrogênio, halo, arila não substituído ou substituído ou alquila não substituído ou substituído, ou, no caso de R^{21} , halo, nitro, ciano e amino e/ou ser interrompidos por um ou mais (preferivelmente

menos do que 4) átomos de oxigênio, enxofre, silício, ou por grupos silano ou dialquilsilício, ou misturas dos mesmos.

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

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

O termo “alquinila” quando usado aqui, significa alquinila C_2 a C_{10} e inclui grupos etinila, propinila, butinila, pentinila, e hexinila. A menos que de outro modo especificado, grupos alquinila, quando existir um número suficiente de átomos de carbono, podem ser lineares ou ramificados, ser saturados ou insaturados, ser cíclicos, acíclicos ou parcialmente cíclicos/acíclicos, ser não substituídos, substituídos ou terminados por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arila não substituído ou substituído, ou Het não substituído ou substituído, em que R^{19} a R^{30} são definidos como para o alquil acima e/ou ser interrompidos por um ou mais (preferivelmente menos do que 4) átomos de oxigênio, enxofre, silício, ou por grupos silano ou dialquilsilício, ou misturas dos mesmos.

Os termos “alquila”, “aralquila”, “alcarila”, “arilenoalquila” ou semelhantes deveriam, na ausência de informação ao contrário, ser tomados para estarem de acordo com a definição acima de “alquila” até que a porção alquila ou alq do grupo seja participante.

Os grupos Ar ou arila acima podem ser ligados por uma ou mais ligações covalentes mas referências a “arileno” ou “arilenoalquila” ou semelhantes aqui deveriam ser entendidos como duas ligações covalentes mas de outro modo ser definidos como Ar ou aril acima até que a porção arileno do grupo seja participante. Referências para “alcarila”, “aralquila” ou semelhantes deveriam ser tomadas como referências para Ar ou arila acima até que a porção Ar ou arila do grupo seja participante.

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

O termo “Het”, quando usado aqui, inclui sistemas de anel de quatro a doze membros, preferivelmente quatro a dez membros, anéis estes que contêm um ou mais heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio,

enxofre e misturas dos mesmos, e anéis estes que contêm nenhuma, uma ou mais ligações duplas ou podem ser não aromáticos, parcialmente aromáticos ou completamente aromáticos apropriados. Os sistemas de anel podem ser monocíclicos, bicíclicos ou fundidos. Cada grupo “Het” identificado aqui pode ser não substituído ou substituído por um ou mais substituintes selecionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquila (grupo alquila este que por si só pode ser não substituído ou substituído ou terminado como definido aqui)-OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰ ou -C(S)N(R²⁷)R²⁸ em que R¹⁹ a R³⁰ todos independentemente representam hidrogênio, arila não substituído ou substituído ou alquila (grupo alquila este que por si só pode ser não substituído ou substituído ou terminado como definido aqui) ou, no caso de R²¹, halo, nitro, amino ou ciano. O termo “Het” desse modo inclui grupos tais como azetidinila opcionalmente substituído, pirrolidinila, imidazolila, indolila, furanila, oxazolila, isoxazolila, oxadiazolila, tiazolila, tiadiazolila, triazolila, oxatriazolila, tiatriazolila, piridazinila, morfolinila, pirimidinila, pirazinila, quinolinila, isoquinolinila, piperidinila, pirazolila e piperazinila. A substituição em Het pode estar em um átomo de carbono do anel de Het ou, onde apropriado, em um ou mais dos heteroátomos.

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

O termo hetero como mencionado aqui significa nitrogênio, oxigênio, enxofre ou misturas dos mesmos.

O grupo adamantil, congressil, norbornil ou 1-norborndienila opcionalmente pode compreender, além de átomos de hidrogênio, um ou mais substituintes selecionados de alquila, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, halo, nitro, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², ciano, arila, -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, C(S)(R²⁷)R²⁸, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -CF₃, -P(R⁵⁶)R⁵⁷, -PO(R⁵⁸)(R⁵⁹), -PO₃H₂, -PO(OR⁶⁰)(OR⁶¹), ou -SO₃R⁶², em que R¹⁹ a R⁹⁰, alquila, halo, ciano e arila são como definidos aqui e R⁵⁶ a R⁶² todos independentemente representam hidrogênio, alquila, arila ou

Het.

Adequadamente, quando o grupo adamantil, congressil, norbornil ou 1-norborndienila é substituído com um ou mais substituintes como definido acima, substituintes altamente preferidos incluem alquila C₁ a C₈ não substituído, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁹, fenila, -C(O)OR²², fluoro, -SO₃H, -N(R²³)R²⁴, -P(R⁵⁶)R⁵⁷, -C(O)N(R²⁵)R²⁶ e -PO(R⁵⁸)(R⁵⁹), -CF₃, em que R¹⁹ representa hidrogênio, alquila C₁-C₈ não substituído ou fenila, R²⁰, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶ todos independentemente representam hidrogênio ou alquila C₁-C₈ não substituído, R⁵⁶ a R⁵⁹ todos independentemente representam alquila C₁-C₈ não substituído ou fenila. Em uma forma de realização particularmente preferida os substituintes são alquila C₁ a C₈, mais preferivelmente, metila tal como encontrado em 1,3 dimetil adamantil.

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

Preferivelmente, quando mais do que um grupo adamantil, congressil, norbornil ou 1-norborndienila está presente em um composto da fórmula I, cada tal grupo é idêntico.

O grupo 2-Q² (ou Q¹)-tríciclo[3.3.1.1.{3,7}]decila (referido em seguida como um grupo 2-meta-adamantil por conveniência em que 2-meta-

adamantil é uma referência a Q¹ ou Q² sendo um átomo de arsênio, antimônio ou fósforo isto é, 2-arsa-adamantil e/ou 2-stiba-adamantil e/ou 2-fosfa-adamantil, preferivelmente, 2-fosfa-adamantil) opcionalmente pode compreender, além de átomos de hidrogênio, um ou mais substituintes. Substituintes adequados incluem aqueles substituintes como definido aqui em relação ao grupo adamantil. Substituintes altamente preferidos incluem alquila, particularmente alquila C₁-C₈ não substituído, especialmente metila, trifluorometila, -OR¹⁹ em que R¹⁹ é como definido aqui alquila C₁-C₈ particularmente não substituído ou arila, e 4-dodecilfenila. Quando o grupo 2-meta-adamantil inclui mais do que um substituinte, preferivelmente cada substituinte é idêntico.

Preferivelmente, o grupo 2-meta-adamantil é substituído em uma ou mais das posições 1, 3, 5 ou 7 com um substituinte como definido aqui. Mais preferivelmente, o grupo 2-meta-adamantil é substituído em cada uma das posições 1, 3 e 5. Adequadamente, um tal arranjo significa que o átomo Q do grupo 2-meta-adamantil é ligado a átomos de carbono no esqueleto de adamantil não tendo nenhum átomo de hidrogênio. O mais preferivelmente, o grupo 2-meta-adamantil é substituído em cada uma das posições 1, 3, 5 e 7. Quando o grupo 2-meta-adamantil inclui mais do que 1 substituinte preferivelmente cada substituinte é idêntico. Substituintes especialmente preferidos são alquila C₁-C₈ não substituído e haloaquilas, particularmente alquila C₁-C₈ não substituído tal como metila e alquila C₁-C₈ fluorado tal como trifluorometila.

Preferivelmente, 2-meta-adamantil representa 2-meta-adamantil não substituído ou 2-meta-adamantil substituído com um ou mais substituintes de alquila C₁-C₈ não substituído, ou uma combinação destes.

Preferivelmente, o grupo 2-meta-adamantil inclui heteroátomos adicionais, exceto o átomo 2-Q, no esqueleto de 2-meta-adamantil. Heteroátomos adicionais adequados incluem átomos de oxigênio e

enxofre, especialmente átomos de oxigênio. Mais preferivelmente, o grupo 2-meta-adamantil inclui um ou mais heteroátomos adicionais nas posições 6, 9 e 10. Ainda mais preferivelmente, o grupo 2-meta-adamantil inclui um heteroátomo adicional em cada uma das posições 6, 9 e 10. O mais preferivelmente, quando o grupo 2-meta-adamantil inclui dois ou mais heteroátomos adicionais no esqueleto de 2-meta-adamantil, cada um dos heteroátomos adicionais são idênticos. Preferivelmente, o 2-meta-adamantil inclui um ou mais átomos de oxigênio no esqueleto de 2-meta-adamantil. Um grupo 2-meta-adamantil especialmente preferido, que opcionalmente pode ser substituído com um ou mais substituintes como definido aqui, inclui um átomo de oxigênio em cada uma das posições 6, 9 e 10 do esqueleto de 2-meta-adamantil.

Grupos 2-meta-adamantil altamente preferidos como definido aqui incluem 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantil, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantil, grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantil, e grupo 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantil. O mais preferivelmente, o 2-fosfa-adamantil é selecionado de grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantil ou grupo 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantil.

Preferivelmente, quando mais do que um grupo 2-meta-adamantil está presente em um composto da fórmula I, cada grupo 2-meta-adamantil é idêntico. Entretanto, também pode ser vantajoso se ligandos assimétricos são preparados e se tais ligandos incluem um grupo 2-meta-adamantil incorporando o átomo Q^1 então outros grupos podem ser encontrados no átomo Q^2 ou vice versa.

O grupo 2-meta-adamantil pode ser preparado por métodos bem conhecidos àqueles habilitados na técnica. Adequadamente, certos compostos de 2-fosfa-adamantil são obteníveis da Cytec Canada Inc, Canada. Compostos de 2-meta-adamantil igualmente correspondentes da fórmula I etc

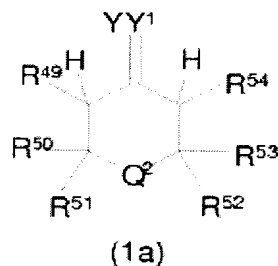
podem ser obtidos do mesmo fornecedor ou preparados por métodos análogos.

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

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

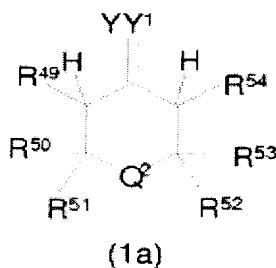
X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantil;

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$; e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um sistema de anel da fórmula 1a;



X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa adamantil, e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantil;

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa adamantil e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um sistema de anel da fórmula 1a;



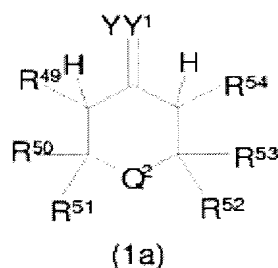
X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa adamantil, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa congressil, e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfaadamantil;

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa congressil, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^3 e X^4 independentemente representam adamantil, e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfaadamantil;

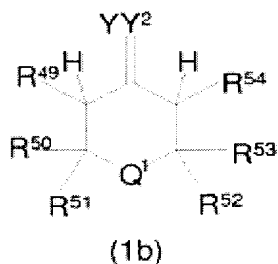
X^3 e X^4 independentemente representam adamantil, e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um sistema de anel da fórmula 1a;



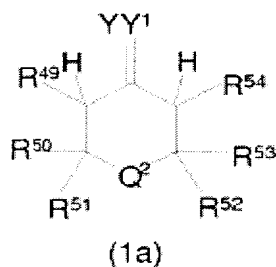
X^3 e X^4 independentemente representam adamantil, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^1 , X^2 , X^3 e X^4 representam adamantil;

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

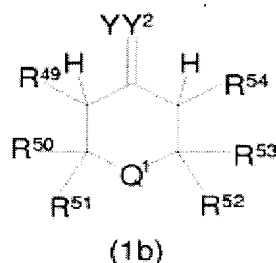


e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um sistema de anel da fórmula 1a;



X^3 e X^4 independentemente representam congressil, e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantil;

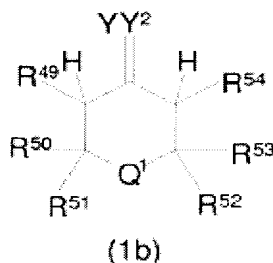
X^3 e X^4 juntamente com Q^1 ao qual eles estão ligados podem formar um sistema de anel da fórmula 1b



e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 , ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantil;

X^3 e X^4 independentemente representam congressil, e X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;

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



X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^3 e X^4 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantil, e X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantil.

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

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$; especialmente onde R^1 a R^{12} são metila.

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

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

- (1) X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;
A e B são os mesmos e representam- CH_2 -;
 Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo ligado ao grupo R nas posições 1 e 2 do anel;
R representa 4-(trimetilsilil)-benzeno-1,2-diila
- (2) X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ e X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$; A e B são os mesmos e representam- CH_2 -;
 Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo ligado ao grupo R nas posições 1 e 2 do anel;
R representa 4-t-butil-benzeno-1,2-diila.
- (3) X^3 e X^4 juntamente com Q^1 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantil, e, X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantil;
A e B são os mesmos e representam- CH_2 -;
 Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo ligado ao grupo R nas posições 1 e 2 do anel;
R representa 4-(trimetilsilil)-benzeno-1,2-diila.
- (4) X^1 , X^2 , X^3 e X^4 representam adamantil;

A e B são os mesmos e representam-CH₂-;

Q¹ e Q² ambos representam fósforo ligado ao grupo R nas posições 1 e 2 do anel;

R representa 4-(trimetilsilil)-benzeno-1,2-diila.

Preferivelmente, no composto da fórmula I, A e B todos independentemente representam o alquilenos C₁ a C₆ que é opcionalmente substituído como definido aqui, por exemplo com grupos alquila. Preferivelmente, os grupos alquilenos inferior que A e B representam são não substituídos. Alquilenos particularmente preferido que A e B podem representar independentemente são-CH₂-ou-C₂H₄-. O mais preferivelmente, cada um de A e B representa o mesmo alquilenos como definido aqui, particularmente-CH₂-. Alternativamente, um de A ou B é C₀ isto é, Q² ou Q¹ é conectado diretamente ao grupo R e o outro grupo Q não é conectado diretamente ao grupo R e é um alquilenos C₁ a C₆, preferivelmente-CH₂-ou-C₂H₄-, o mais preferivelmente,-CH₂-.

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

R¹ a R¹² são alquila e são os mesmos e preferivelmente, cada um representa alquila C₁ a C₆, particularmente metila.

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

cada R¹ a R¹² é o mesmo e representa metila;

A e B são os mesmos e representam-CH₂-;

R representa 4-t-butil-benzeno-1,2-diila ou 4(trimetilsilil)-benzeno-1,2-diila.

Exemplos de ligandos bidentados adequados são 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil) benzeno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-

1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-difenil benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-fenil benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5 difenil benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5 bis-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil) benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-

fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-difenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(2-

fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2 (di-t-butilfosfinometil)4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-

tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil) 2 (di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-

(diadamantilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-

(trimetilsilil) benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-

(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil) benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil) benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-4,5-difenil benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-fenil benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil) benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(trimetilsilil) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil) benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}-decil)-4,5-difenil benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-fenil benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}-decil)-4,5-bis-(trimetilsilil) benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(trimetilsilil) benzeno; 1,2-bis-(2-

fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-difenil benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo {3.3.1.1[3.7]}decil)-4-fenil benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil) benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(trimetilsilil) benzeno; 1,2-bis(di-t-butylfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis(di-t-butylfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis(di-t-butylfosfinometil)-4,5-di-t-butyl benzeno; 1,2-bis(di-t-butylfosfinometil)-4-t-butyl benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxaadamantil)-4,5-(di-t-butyl)benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-t-butyl benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butyl) benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-t-butyl benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butyl fosfinometil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butyl fosfinometil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butyl fosfinometil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4,5-(di-t-butyl)benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butyl fosfinometil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4-t-butyl benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butylfosfinometil)4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4-(2'-

fenilprop-2'-il)

benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benzeno; 1-(2-
fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-
butilfosfinometil)-4-t-butil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-
6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-
il) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-
(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno; 1-(2-fosfinometil-
1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-
(di-t-butil) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-t-butil benzeno; 1-(di-t-
butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)
benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-
fenilprop-2'-il) benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-
(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil) benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-
2-(diadamantilfosfinometil)-4-t-
butil benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno; 1,2-
bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-
(2'-
fenilprop-2'-il) benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-
6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil) benzeno; 1,2-bis(2-
fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butil
benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)
benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno;
1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-
(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-

butil) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-tbutilfosfinometil)-4-t-butil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil) benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-t-butil benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-(di-t-butil) benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butil benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil) benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butil benzeno e 1-(8-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-2,4,6-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-(trimetilsilil) benzeno.

Exemplos de ligandos do tipo ferroceno bidentado adequados são 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1,2-bis(di-t-

butilfosfinometil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-difenilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5 difenilferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5 bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; (2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-

adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-difenil ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-

trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-difenil ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)

ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4,5-difenil ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-t-butil ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(ou 1')t-butilferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil

fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-

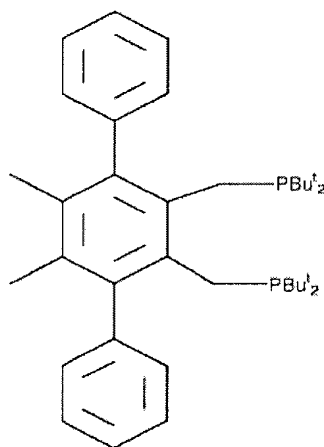
il)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)
 -2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;
 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-

{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(di-tbutilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3,7]}decil)-2-diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}-decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}-decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-

trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3,7]}decil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno.

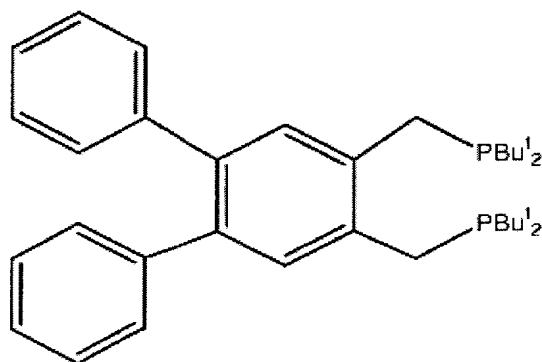
A invenção também estende-se a uma modificação de todos os exemplos acima de ligandos bidentados adequados e ligandos do tipo ferroceno bidentado adequados em que um dos grupos de ligação de metileno ligados ao anel aromático é removido de modo que o átomo de fósforo respectivo é ligado diretamente ao anel representando R. Nestes exemplos modificados, quando um metileno foi removido, o outro grupo metileno que liga o outro átomo de fósforo ainda está presente de modo que uma ponte de C_3 conecta os dois átomos de fósforo representando Q^1 e Q^2 em cada exemplo acima.

Estruturas selecionadas de ligandos da invenção incluem:-

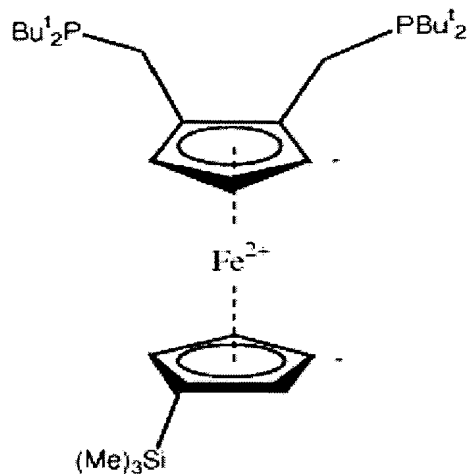


1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-3,6-difenil-4,5-dimetil

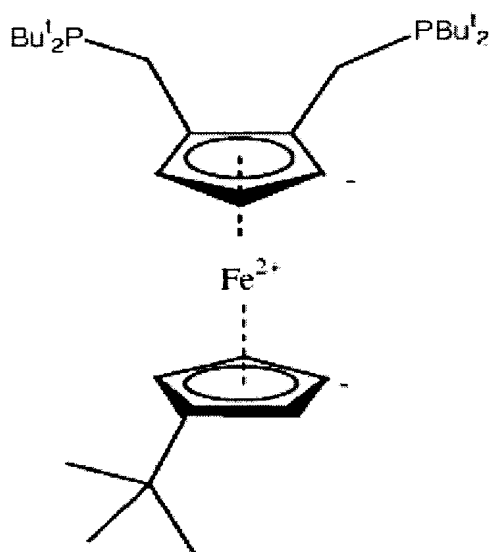
benzeno



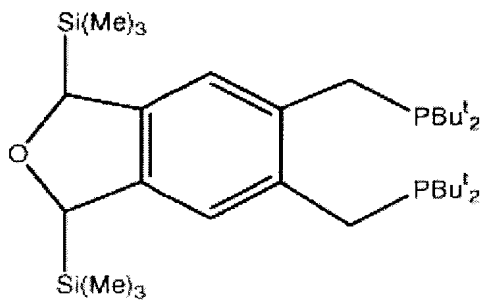
1,2bis(di-terc-butil(fosfinometil)-4,5-difenil benzeno



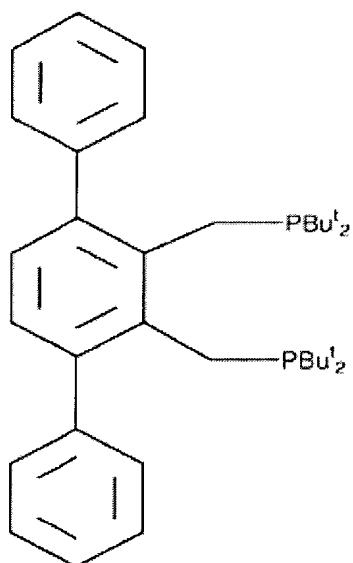
1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1'-trimetilsilil ferroceno



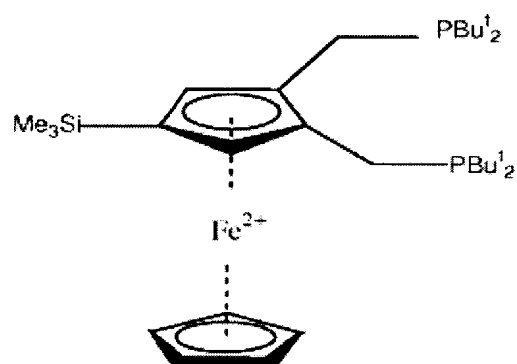
1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1'-terc-butil ferroceno



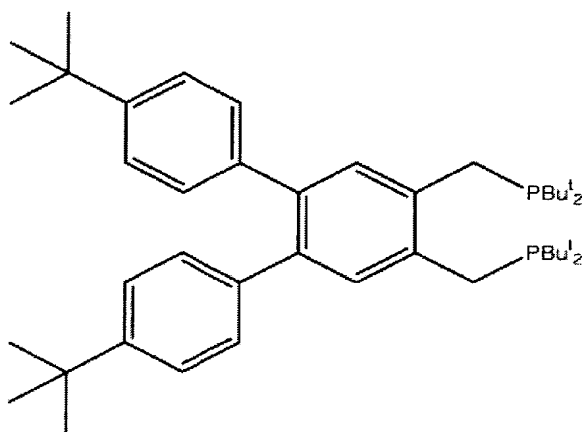
5,6-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1,3-bistrimetilsilil-1,3-diidroisobenzofurano.



1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-3,6-difenil benzeno

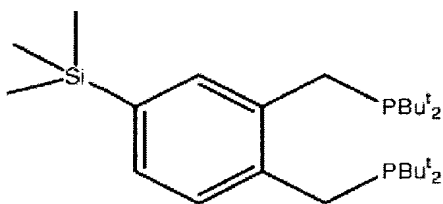


1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-4-trimetilsilil ferroceno

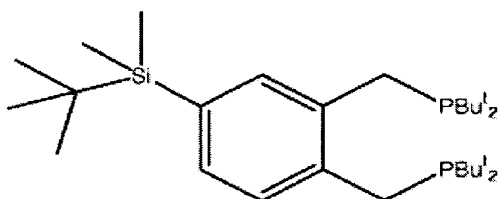


1,2 bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4,5-di(4'-terc butil fenil)

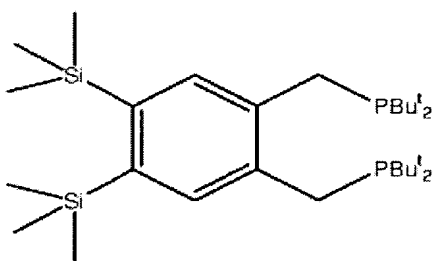
benzeno



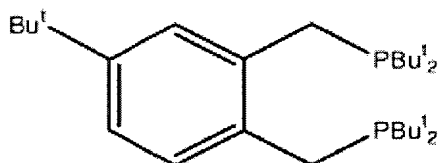
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-trimetilsilil benzeno



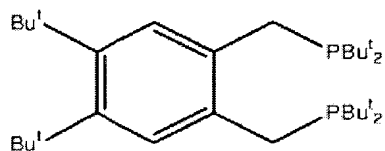
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(terc-butildimetilsilil)benzeno



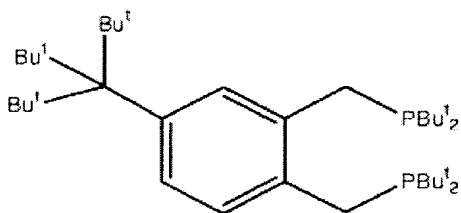
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4,5-bis(trimetilsilil)benzeno



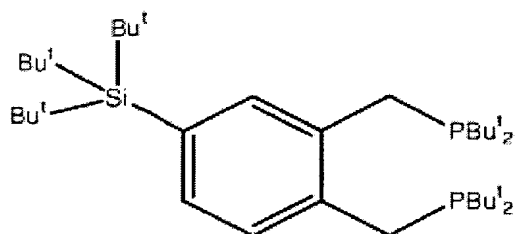
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-terc-butil benzeno



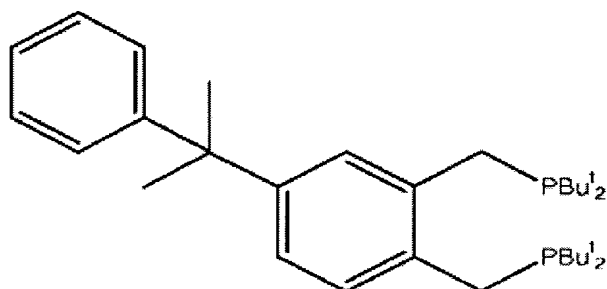
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4,5-di-terc-butil benzeno



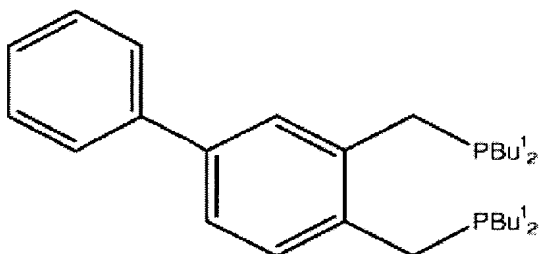
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(tri-terc-butilmetil)benzeno



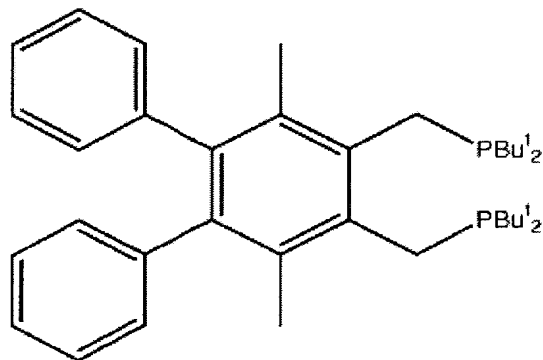
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(tri-terc-butilsilil)benzeno



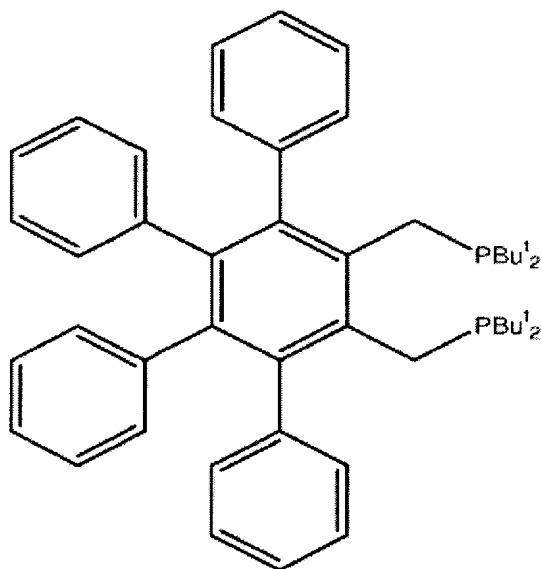
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno



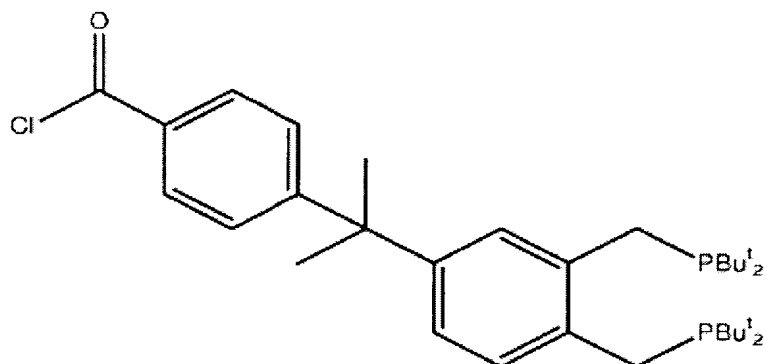
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-fenil benzeno



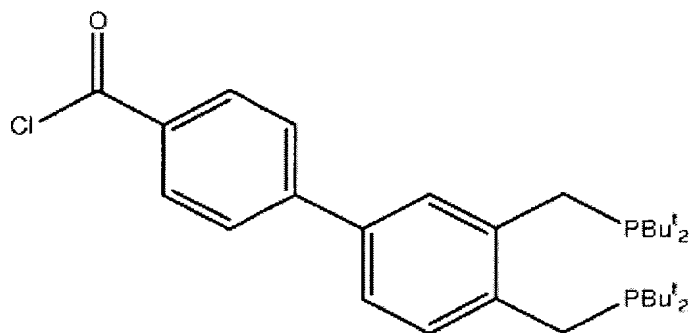
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-3,6-dimetil-4,5-difenil benzeno



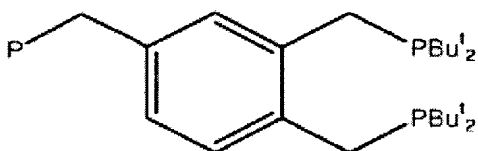
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-3,4,5,6-tetrafenil benzeno



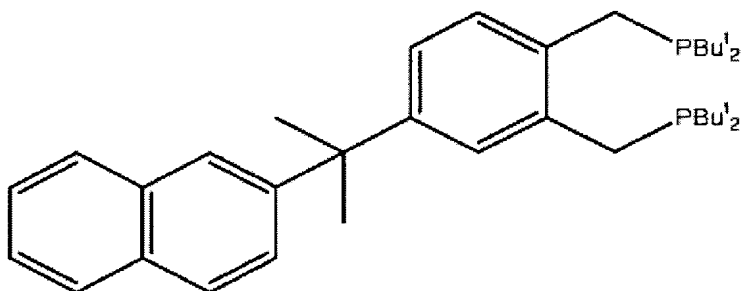
Cloreto de 4-(1-{3,4-Bis-[(di-terc-butil-fosfanil)-metil]-fenil}-1-metil-etil)-benzoíla



1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(4'-clorocarbonil-fenil)benzeno

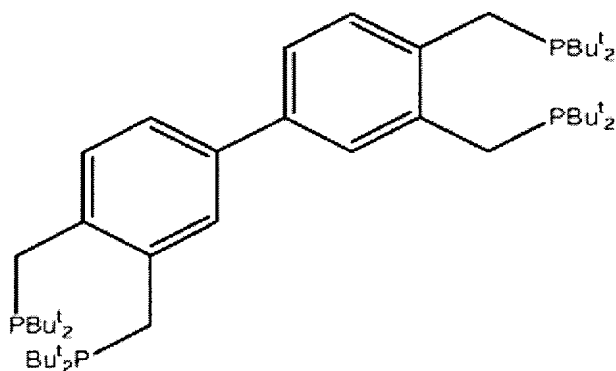


1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(fosfinometil)benzeno

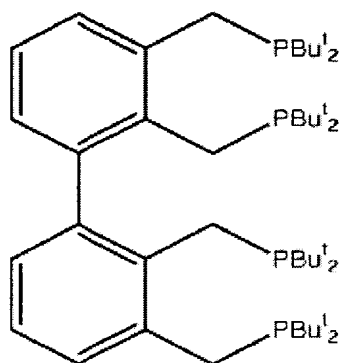


1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(2'-naftilprop-2'-il)

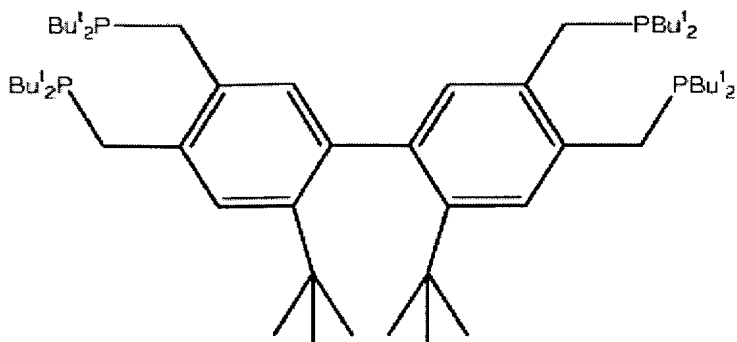
benzeno



1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(3',4'-bis(di-terc-butil(fosfinometil))fenil)benzeno



1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-3-(2',3'-bis(di-terc-butil(fosfinometil))fenil)benzeno



1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-tercbutil-5-(2'-terc-butil-4',5'-bis(di-terc-butil(fosfinometil))fenil)benzeno

No exemplo acima, estruturas de ligandos da fórmula geral (I), um ou mais dos grupos que portam carbono terciário X^1 a X^4 , t-butila, ligados ao grupo fósforo de Q^1 e/ou Q^2 podem ser substituídos por uma alternativa adequada. Alternativas preferidas são adamantil, 1,3 dimetil adamantil, congressil, norbornil ou 1-norbondienila, ou X^1 e X^2 juntos e/ou X^3 e X^4 juntos formam juntamente com o fósforo um grupo 2-fosfatriciclo[3.3.1.1{3,7} decil tal como 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantil ou 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantil. Na maioria das formas de realização, é preferido que os grupos X^1 a X^4 ou os grupos X^1/X^2 e X^3/X^4 combinados são os mesmos mas também pode ser vantajoso usar diferentes grupos para produzir assimetria em torno do sítio ativo nestes ligandos selecionados e geralmente nesta invenção.

Similarmente, em todas as estruturas de exemplo acima de ligandos da fórmula geral (I) incluindo as alternativas de t-butila, um dos grupos de ligação de metileno representando A ou B na fórmula (I), pode como uma alternativa, ser removido de modo que o átomo de fósforo respectivo, representando Q^1 e Q^2 seja ligado diretamente ao anel aromático representando R. Nestas estruturas de exemplo modificadas, o outro grupo metileno que liga o outro átomo de fósforo ainda está presente de modo que uma ponte de C_3 conecta os dois átomos de fósforo respectivos representando Q^1 e Q^2 em cada estrutura de exemplo.

Preferivelmente, Q^2 é fósforo e preferivelmente, Q^1 é independentemente, fósforo.

Preferivelmente, o ligando bidentado é um ligando bidentado de fosfino, arsina ou estibina, preferivelmente, um ligando de fosfino.

Para se evitar dúvida, referências aos metais do Grupo 8, 9 ou 10 aqui deveriam ser tomadas para incluir Grupos 8, 9 e 10 na nomenclatura moderna da tabela periódica. Pelo termo “Grupo 8, 9 ou 10” nós preferivelmente selecionamos metais tais como Ru, Rh, Os, Ir, Pt e Pd. Preferivelmente, os metais são selecionados de Ru, Pt e Pd. Mais preferivelmente, o metal é Pd.

Compostos adequados de tais metais do Grupo 8, 9 ou 10 incluem sais de tais metais com, ou compostos compreendendo ânions fracamente co-ordenados derivados de, ácido nítrico; ácido sulfúrico; ácidos alcanóicos inferiores (até C_{12}) tais como ácido acético e ácido propiônico; ácidos sulfônicos tais como ácido metano sulfônico, ácido clorossulfônico, ácido fluorossulfônico, ácido trifluorometano sulfônico, ácido benzeno sulfônico, ácido naftaleno sulfônico, ácido tolueno sulfônico, por exemplo, ácido p-tolueno sulfônico, ácido t-butil sulfônico, e ácido 2-hidroxipropano sulfônico; resinas de troca de íon sulfonadas (incluindo resinas sulfônicas de nível ácido baixo) ácido perálico tal como ácido perclórico; ácidos carboxílicos halogenados tais como ácido tricloroacético e ácido trifluoroacético; ácido ortofosfórico; ácidos fosfônicos tais como ácido benzenofosfônico; e ácidos derivados de interações entre ácidos de Lewis e ácidos de Broensted. Outras fontes que podem fornecer ânions adequados incluem os derivados de borato de tetrafenila opcionalmente halogenado, por exemplo, borato de perfluorotetrafenila. Adicionalmente, complexos de paládio de valência zero particularmente aqueles com ligandos lábeis, por exemplo, trifenilfosfino ou alcenos tais como dibenzilidenoacetona ou estireno ou tri(dibenzilidenoacetona)dipaládio podem ser usados. Os ânions

acima podem ser introduzidos diretamente como um composto do metal mas deveriam preferivelmente ser introduzidos ao sistema de catalisador independentemente do metal ou composto metálico.

O ânion pode ser derivado de ou introduzido como um ou mais de um ácido tendo um pKa medido em solução aquosa diluída a 18° C de menos do que 6, mais preferivelmente, menos do que 5, o mais preferivelmente menos do que 4, um sal com um cátion que não interfere com a reação, por exemplo, sais de metal ou sais basicamente orgânicos tais como alquil amônio, e um precursor, tal como um éster, que pode decompor sob condições de reação para gerar o ânion in situ. Ácidos e sais adequados incluem os ácidos e sais listados supra.

Promotores ácidos particularmente preferidos para uma alcoxicarbonilação são os ácidos sulfônicos, incluindo as resinas de troca de íon sulfonadas, e os ácidos carboxílicos listados supra. As resinas de troca de íon de ácido de nível baixo que podem ser usadas preferivelmente fornecem um nível de razão de SO₃H/Pd na reação de menos do que 35 mol/mol, mais preferivelmente menos do que 25 mol/mol, o mais preferivelmente menos do que 15 mol/mol. Faixas típicas para a concentração de SO₃H fornecidas pela resina estão na faixa de 1 a 40 mol/mol de Pd, mais tipicamente, 2 a 30 mol/mol de Pd, o mais tipicamente 3 a 20 mol/mol de Pd.

Geralmente o(s) ânion(s) pode(m) ser selecionado(s) o que é apropriado para a reação. Certos compostos etilenicamente insaturados podem ser mais sensíveis ao pKa do ácido do ânion do que outros e condições e solvente podem ser variados conforme apropriado dentro da habilidade da pessoa na técnica. Por exemplo, na carbonilação de butadieno o pKa do ácido do ânion deveria ser maior do que 2 em solução aquosa diluída a 18° C, mais preferivelmente, tendo um pKa entre 2 e 5.

Em uma reação de carbonilação, a quantidade de ânion presente não é crítica para o comportamento catalítico do sistema de

catalisador. A razão molar de ânion para metal ou composto do Grupo 8, 9 ou 10 pode ser de 1:1 a 10000:1, preferivelmente de 10:1 a 2000:1 e particularmente de 100:1 a 1000:1. Onde o ânion é fornecido por um ácido e sal, a proporção relativa do ácido e sal não é crítica. Entretanto, onde um ânion é fornecido por ácido ou parcialmente fornecido por ácido a razão de ácido para metal do grupo 8, 9 ou 10 é preferivelmente, nas mesmas razões como o ânion para metal ou composto acima. Por H^+ é significado a quantidade de sítios de ácido ativos de modo que um mol de ácido monobásico teria 1 mol de H^+ ao passo que um mol de ácido dibásico teria 2 moles de H^+ e ácidos tribásicos etc deveriam ser interpretados consequentemente. Similarmente, por C^{2+} é significado mol de metal tendo uma carga catiônica de 2^+ de modo que para íons M^+ a razão do cátion metálico deveria ser ajustada consequentemente. Por exemplo, um cátion M^+ deveria ser tomado como tendo 0,5 mol de C^{2+} por mol de M^+ .

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

Em uma reação de hidroxycarbonilação, preferivelmente, a razão de ligando bidentado para ácido é pelo menos 1:2 mol/mol (H^+) e preferivelmente, a razão de ligando bidentado para metal do grupo 8, 9 ou 10 é pelo menos 1:1 mol/mol (C^{2+}). Preferivelmente, o ligando está em excesso de mol/mol (C^{2+}) de metal. Ligando em excesso pode ser vantajoso visto que o ligando por si só pode agir como uma base para tamponar os níveis de ácido

na reação e impedir a degradação do substrato. Por outro lado, a presença de ácido ativa a mistura de reação e melhora a taxa global da reação.

Como mencionado, o sistema de catalisador da presente invenção pode ser usado homogênea ou heterogeneamente. Preferivelmente, o sistema de catalisador é usado homogeneamente.

Adequadamente, o processo da invenção pode ser usado para catalisar a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados na presença de monóxido de carbono e um composto contendo grupo hidroxila e, opcionalmente, uma fonte de ânions. Os ligandos da invenção produzem um TON surpreendentemente alto em reações de carbonilação tais como carbonilação de etileno, propileno, 1,3-butadieno, pentenonitrila, e octeno. Consequentemente, a viabilidade comercial de um processo de carbonilação será aumentada utilizando-se o processo da invenção.

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

Referências aos compostos etilenicamente insaturados aqui deveriam ser tomadas para incluir qualquer uma ou mais ligações C-C insaturadas em um composto tais como aquelas encontradas em alcenos, alcinos, dienos conjugados e não conjugados, alcenos funcionais etc.

Compostos etilenicamente insaturados adequados para a invenção são compostos etilenicamente insaturados tendo de 2 a 50 átomos de carbono por molécula, ou misturas dos mesmos. Compostos adequados etilenicamente insaturados podem ter uma ou mais ligações insaturadas isoladas ou conjugadas por molécula. Preferidos são compostos tendo de 2 a 20 átomos de carbono, ou misturas dos mesmos, ainda mais preferidos são compostos tendo no máximo 18 átomos de carbono, ainda mais no máximo 16 átomos de carbono, novamente compostos mais preferidos têm no máximo 10 átomos de carbono. O composto etilenicamente insaturado pode

compreender ainda grupos funcionais ou heteroátomos, tais como nitrogênio, enxofre ou óxido. Exemplos incluem ácidos carboxílicos, ésteres ou nitrilas como grupos funcionais. Em um grupo preferido de processos, o composto etilenicamente insaturado é uma olefina ou uma mistura de olefinas. Compostos adequados etilenicamente insaturados incluem acetileno, metil acetileno, propil acetileno, 1,3-butadieno, etileno, propileno, butileno, isobutileno, pentenos, penteno nitrilas, alquil pentenoatos tais como metil 3-pentenoatos, ácidos de penteno (tais como ácido 2-e 3-pentenóico), heptenos, vivíl ésteres tais como acetato de vinila, octenos, dodecenos.

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

Compostos etilenicamente insaturados especialmente preferidos são etileno, propileno, heptenos, octenos, dodecenos, acetato de vinila, 1,3-butadieno e penteno nitrilas.

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

Referências a vivíl ésteres aqui incluem referências ao vinil éster substituído ou não substituído da fórmula (IV):



em que R^{62} pode ser selecionado de hidrogênio, alquila, arila, Het, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{27}R^{28}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$ em que R^{19} a R^{30} são como definidos aqui.

Preferivelmente, R^{62} é selecionado de hidrogênio, alquila, fenila ou alquilfenila, mais preferivelmente, hidrogênio, fenila, alquilfenila C_1-C_6 ou alquila C_1-C_6 , tal como metila, etila, propila, butila, pentila e hexila, ainda mais preferivelmente, alquila C_1-C_6 , especialmente metila.

Preferivelmente, R^{63} a R^{65} todos independentemente representam hidrogênio, alquila, arila ou Het como definido aqui. O mais preferivelmente, R^{63} a R^{65} independentemente representam hidrogênio.

Opcionalmente, entretanto, referência aos compostos etilenicamente insaturados aqui pode excluir vivel ésteres incluindo acetato de vinila.

Onde um composto de uma fórmula aqui (por exemplo, fórmulas I ou IV) contém um grupo alquenila ou um porção cicloalquila como definido, o isomerismo cis (E) e trans (Z) também pode ocorrer. A presente invenção inclui os estereoisômeros individuais dos compostos de qualquer uma das fórmulas definidas aqui e, onde apropriado, as formas tautoméricas individuais destes, juntamente com misturas dos mesmos. A separação de diaestereoisômeros ou isômeros cis e trans pode ser obtida por técnicas convencionais, por exemplo, por cristalização fracionada, cromatografia ou H.P.L.C. de uma mistura estereoisomérica de um composto de uma das fórmulas ou um sal adequado ou derivado deste. Um enantiômero individual de um composto de uma das fórmulas também pode ser preparado a partir de um intermediário opticamente puro correspondente ou por resolução, tal como por H.P.L.C. do racemato correspondente usando um suporte quiral adequado ou por cristalização fracionada dos sais diaestereoisoméricos formados por reação do racemato correspondente com um ácido ou base opticamente ativo adequados, conforme apropriado.

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

Será avaliado por aqueles habilitados na técnica que os

compostos da fórmula (I) podem funcionar como ligandos que co-ordenam-se com o metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou composto do mesmo para formar os compostos para o uso na invenção. Tipicamente, o metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou composto do mesmo co-ordena-se a um ou mais átomos de fósforo, arsênio e/ou antimônio do composto da fórmula (I).

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

Adequadamente, a fonte de grupos hidroxila inclui uma molécula orgânica tendo um grupo funcional hidroxila. Preferivelmente, a molécula orgânica tendo um grupo funcional hidroxila pode ser ramificada ou linear, e compreende um álcool, particularmente um álcool C_1 - C_{30} , incluindo aril alcânóis, que podem ser opcionalmente substituídos com um ou mais substituintes selecionados de alquila, arila, Het, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{27}R^{28}$, SR^{29} ou $C(O)SR^{30}$ como definido aqui. Alcânóis altamente preferidos são alcânóis C_1 - C_8 tais como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, iso-butanol, álcool t-butílico, n-butanol, fenol e álcool clorocaprílico. Embora os monoalcânóis sejam os mais preferidos, poli-alcânóis, preferivelmente, selecionados de di-alcânóis tais como dióis, trióis, tetraóis e açúcares também podem ser utilizados. Tipicamente, tais polialcânóis são selecionados de 1, 2-etanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, 1,2,4 butanotriol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 1,2,6-triidroxiexano, pentaeritritol, 1,1,1-tri(hidroximetil)etano, nanose, sorbase, galactose e outros açúcares. Açúcares preferidos incluem sacarose, frutose e glicose. Alcânóis especialmente preferidos são metanol e etanol. O álcool mais preferido é metanol.

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

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

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

A razão (volume/volume) de compostos etilenicamente insaturados para fonte de grupo hidroxila em um meio de reação de fase líquida pode variar entre limites amplos e adequadamente encontra-se na faixa de 1:0,1 a 1:10, preferivelmente entre 2:1 a 1:2 e até um grande excesso de álcool ou água quando o último também for o solvente de reação tal como até um excesso de 100:1 de álcool ou água. Entretanto, se o composto etilenicamente insaturado for um gás na temperatura de reação ele pode estar presente em níveis mais baixos no meio de reação de fase líquida tal como em uma razão para fonte de grupo hidroxila de 1:20.000 a 1:10 mais preferivelmente, 1:10.000 a 1:50, o mais preferivelmente, 1:5000 a 1:500

A quantidade do catalisador da invenção usado no processo de carbonilação não é crítica. Bons resultados podem ser obtidos quando, preferivelmente, a quantidade de metal do Grupo 8, 9 ou 10 estiver na faixa de 10^{-7} a 10^{-1} , mais preferivelmente, 10^{-6} a 10^{-2} , o mais preferivelmente, 10^{-5} a

10^{-2} mol por mol de composto etilenicamente insaturado no meio de reação de carbonilação de fase líquida.

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

Muito adequados são solventes apróticos tendo uma constante dielétrica que está abaixo de um valor de 50, mais preferivelmente na faixa de 3 a 8, em 298,15 K e $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$. No presente contexto, a constante dielétrica para um solvente dado é usada em seu significado normal de representação da razão da capacidade de um condensador com esta substância como dielétrico para a capacidade do mesmo condensador com um vácuo para dielétrico. Valores para as constantes dielétricas de líquidos orgânicos comuns podem ser encontrados em livros de referência gerais, tais como the Handbook of Chemistry and Physics, 76^a edição, editado por David R. Lide et al, e

publicado por CRC impresso em 1995, e são usualmente cotados para uma temperatura de cerca de 20° C ou 25° C, isto é, cerca de 293,15 K ou 298,15 K, e pressão atmosférica, isto é, cerca de $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, ou podem ser facilmente convertidos àquela temperatura e pressão usando os fatores de conversão cotados. Se nenhum dado de literatura para um composto particular estiver disponível, a constante dielétrica pode ser facilmente medida usando métodos físico-químicos estabelecidos.

Por exemplo, a constante dielétrica de anisol é 4,3 (a 294,2 K), de éter dietílico é 4,3 (a 293,2 K), de sulfolano é 43,4 (a 303,2 K), de metilpentanoato é 5,0 (a 293,2 K), de éter difenílico é 3,7 (a 283,2 K), de dimetiladipato é 6,8 (a 293,2 K), de tetraidrofurano é 7,5 (a 295,2 K), de metilnonanoato é 3,9 (a 293,2 K). Um solvente aprótico preferido é anisol.

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

O processo pode ser realizado em um excesso de solvente aprótico, isto é, em uma razão (v/v) de solvente aprótico para álcool de pelo menos 1:1. Preferivelmente, esta razão varia de 1:1 a 10:1 e mais preferivelmente de 1:1 a 5:1. O mais preferivelmente a razão (v/v) varia de 1,5:1 a 3:1.

Apesar do precedente é preferido que a reação seja realizada na ausência de qualquer solvente aprótico adicionado externo isto é, na ausência de um solvente aprótico não gerado pela reação por si só.

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

Hidrogênio pode ser adicionado à reação de carbonilação para

melhorar a taxa de reação. Níveis adequados de hidrogênio quando utilizado podem estar na razão entre 0,1 e 20% vol/vol do monóxido de carbono, mais preferivelmente, 1 a 20% vol/vol do monóxido de carbono, mais preferivelmente, 2 a 15% vol/vol do monóxido de carbono, o mais preferivelmente 3 a 10% vol/vol de monóxido de carbono.

Os compostos catalisadores da presente invenção podem agir como um catalisador “heterogêneo” ou um catalisador “homogêneo”, preferivelmente, um catalisador homogêneo.

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

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

Desse modo de acordo com um outro aspecto, a presente invenção fornece um processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados como definido aqui em que o processo é realizado com o catalisador compreendendo um suporte, preferivelmente um suporte insolúvel.

Preferivelmente, o suporte compreende um polímero tal como uma poliolefina, poliestireno ou copolímero de poliestireno tal como um copolímero de divinil benzeno ou outros polímeros ou copolímeros adequados conhecidos àqueles habilitados na técnica; um derivado de silício tal como uma sílica funcionalizada, uma sílica ou uma borracha de sílica; ou outro material particulado poroso tal como por exemplo óxidos inorgânicos e cloretos inorgânicos.

Preferivelmente o material de suporte é sílica porosa que tem

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

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

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

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

A escolha de condições de reação para ligar um composto do

processo da presente invenção ao suporte depende do composto etilenicamente insaturado e dos grupos do suporte. Por exemplo, reagentes tais como carbodiimidas, 1,1'-carbonildiimidazol, e processos tais como o uso de anidridos mistos, aminação redutiva pode ser utilizada.

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

Adicionalmente, o fosfino bidentado pode ser ligado a um substrato polimérico adequado por intermédio de pelo menos um dos substituintes de ponte, o grupo de ligação em ponte R, o grupo de ligação A ou o grupo de ligação B por exemplo, 1,2 bis(di-t-butilfosfinometil)-4-tbutil-benzeno pode ser ligado, preferivelmente, por intermédio dos 3, 5 ou 6 carbonos cíclicos do grupo benzeno ao poliestireno para fornecer um catalisador heterogêneo imóvel.

A quantidade de ligando bidentado usado pode variar dentro de limites amplos. Preferivelmente, o ligando bidentado está presente em uma quantidade tal que a razão do número de mol do ligando bidentado presente ao número de mol do metal do Grupo 8, 9 ou 10 presente é de 1 a 50 por exemplo, 1 a 15 e particularmente de 1 a 10 mol por mol de metal. Mais preferivelmente, a faixa em mol:mol de compostos da fórmula I para metal do Grupo 8, 9 ou 10 está na faixa de 1:1 a 20:1, o mais preferivelmente na faixa de 1:1 a 10:1 ou ainda 1:1 a 1,5:1. Convenientemente, a possibilidade de aplicar estas razões molares baixas é vantajoso, visto que ela evita o uso de um excesso do composto da fórmula I e conseqüentemente minimiza o consumo destes compostos usualmente caros. Adequadamente, os catalisadores da invenção são preparados em uma etapa separada que precede seu uso in situ na reação de carbonilação.

Convenientemente, o processo da invenção pode ser realizado dissolvendo-se o metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou composto do mesmo como

definido aqui em um solvente adequado tal como um dos alcanóis ou solventes apróticos previamente descritos (um solvente particularmente preferido seria o produto de éster ou ácido da reação de carbonilação específica por exemplo, 2-acetoximetilpropionato ou 3-acetoximetilpropionato para carbonilação de acetato de vinila ou propionato de metila para a carbonilação de etileno) e subsequentemente misturando-se com um composto da fórmula I como definido aqui.

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

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

Preferivelmente, a carbonilação é realizada em temperaturas entre -30 a 170° C, mais preferivelmente -10° C a 160° C, o mais preferivelmente 20° C a 150° C. Uma temperatura especialmente preferida é uma escolhida entre 40° C a 150° C. Vantajosamente, a carbonilação pode ser realizada em temperaturas moderadas, isto é particularmente vantajoso para ser capaz de realizar a reação em temperatura ambiente (20° C).

Preferivelmente, quando operando uma carbonilação em temperatura baixa, a carbonilação é realizada entre -30° C a 49° C, mais preferivelmente, -10° C a 45° C, ainda mais preferivelmente 0° C a 45° C, o mais preferivelmente 10° C a 45° C. Especialmente preferida é uma faixa de

10 a 35° C.

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

Preferivelmente, uma carbonilação em pressão baixa também é considerada. Preferivelmente, quando operando uma carbonilação em pressão baixa a carbonilação é realizada em uma pressão parcial de CO entre 0,1 a $5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, mais preferivelmente 0,2 a $2 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, o mais preferivelmente 0,5 a $1,5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$.

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

O sistema de catalisador da presente invenção é preferivelmente constituído na fase líquida que pode ser formado por um ou mais dos reagentes ou pelo uso de um solvente adequado.

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

Preferivelmente, portanto, o sistema de catalisador inclui em

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

O meio de reação líquido pode ser um solvente para a reação ou pode compreender um ou mais dos reagentes ou produtos de reação propriamente ditos. Os reagentes e produtos de reação na forma líquida podem ser miscíveis com ou dissolvidos em um solvente ou diluente líquido.

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

O dispersante polimérico é capaz de estabilizar uma suspensão coloidal de partículas do dito metal do grupo 8, 9 ou 10 ou composto metálico dentro do meio de reação líquido tal que as partículas de metal formadas como um resultado da degradação do catalisador são mantidas em suspensão no meio de reação líquido e são descarregadas do reator junto com o líquido para recuperação e opcionalmente para a reutilização na fabricação de quantidades adicionais do catalisador. As partículas de metal são normalmente de dimensões coloidais, por exemplo, na faixa de 5 a 100 μm de tamanho de partícula médio embora partículas maiores podem formar em alguns casos. Porções do dispersante polimérico são adsorvidas sobre a superfície das partículas de metal embora o restante das moléculas dispersantes permaneçam pelo menos parcialmente solvatadas pelo meio de reação líquido e deste modo as partículas de metal do grupo 8, 9 ou 10 dispersas são estabilizadas contra a sedimentação nas paredes do reator ou em

espaços inativos do reator e contra a formação de aglomerados de partículas de metal que podem crescer por colisão das partículas e eventualmente coagulam. Alguma aglomeração de partículas pode ocorrer mesmo na presença de um dispersante adequado mas quando o tipo e concentração do dispersante são otimizados então tal aglomeração deveria estar em um nível relativamente baixo e os aglomerados podem formar apenas livremente de modo que eles pode ser decompostos e as partículas dispersas novamente por agitação.

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

Preferivelmente, o dispersante polimérico tem funcionalidade suficientemente ácida ou básica para estabilizar substancialmente a suspensão coloidal do dito metal do grupo 8, 9 ou 10 ou composto metálico.

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

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

Exemplos de tais dispersantes poliméricos podem ser selecionados de polivinilpirrolidona, poliacrilamida, poliacrilonitrila, polietilenimina, poliglicina, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, poli(ácido 3-hidroxibutírico), poli-L-leucina, poli-L-metionina, poli-L-prolina, poli-L-serina, poli-L-tirosina, poli(ácido vinil benzenossulfônico) e poli(ácido vinilsulfônico), polietilenimina acilada. Polietileniminas aciladas adequadas são descritas na publicação de patente da BASF EP1330309 A1 e

US 6.723.882.

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

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

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

O metal do grupo 8, 9 ou 10 disperso pode ser recuperado da corrente líquida removida do reator por exemplo, por filtração e depois descartado de ou processado para a reutilização como um catalisador ou

outras aplicações. Em um processo contínuo a corrente líquida pode ser circulada através de um trocador de calor externo e em tais casos pode ser conveniente para local filtros para as partículas de paládio neste aparelho de circulação.

Preferivelmente, a razão de massa de polímero:metal em g/g está entre 1:1 e 1000:1, mais preferivelmente, entre 1:1 e 400:1, o mais preferivelmente, entre 1:1 e 200:1. Preferivelmente, a razão de massa de polímero:metal em g/g é até 1000, mais preferivelmente, até 400, o mais preferivelmente, até 200.

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

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

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

Exemplos de Síntese

Preparação de ligandos de exemplo da invenção é como segue:

Composto 1

Síntese de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-4-trimetilsilil benzeno

Parte (I)

Síntese de 4-trimetilsilil-o-xileno

Fita de magnésio (2,91 g, 115,41 mmol) foi adicionado a um frasco tipo schlenk. A este foi adicionado poucos (3 a 4) cristais de iodo. THF (150 ml) depois foi adicionado para fornecer uma solução laranja/amarela. 4-bromo-o-xileno (19,41 g, 104,91 mmol) foi diluído com THF (80 ml) e depois adicionado lentamente durante uma hora à suspensão de magnésio, o frasco

de reação sendo colocado em um banho em água quente (50° C) durante a duração da reação. Isto forneceu uma solução laranja/marrom escura com algum magnésio insolúvel. Esta solução depois foi aquecida a 85° C durante uma hora. A solução depois foi deixada esfriar até a temperatura ambiente antes de ser transferida por cânula em um frasco tipo schlenk limpo imediatamente para o magnésio não reagido. A solução de THF depois foi resfriada a -78° C antes que cloreto de trimetilsilila (13,41 ml, 104,91 mmol) fosse adicionado por seringa. A solução resultante depois foi deixada agitar a -78° C durante trinta minutos antes de ser deixada aquecer até a temperatura ambiente. A solução resultante depois foi agitada na temperatura ambiente durante a noite. A solução foi extinta pela adição de água (100 ml). Éter (100 ml) depois foi adicionado e a mistura bifásica separada. A camada aquosa foi lavada com éter (100 ml) e os extratos orgânicos combinados. Os extratos orgânicos depois foram secos em sulfato de sódio antes de serem filtrados. O filtrado depois foi seco sob vácuo para fornecer um óleo incolor. Rendimento = 14,47 g, 77 %.

Parte (II)

O 4-trimetilsilil-o-xileno (5,00 g, 28,1 mmol) (preparado na Parte (I)) foi diluído com heptano (100 ml) e a este foi adicionado NaOBut (8,1 g, 84,3 mmol), TMEDA (12,6 ml, 84,3 mmol) e BuⁿLi (2,5 M em hexanos, 33,7 ml, 84,3 mmol). O lítio butílico foi adicionado às gotas e forneceu uma troca de cor imediata de incolor para amarela, para laranja, para vermelho escuro. A solução depois foi aquecida a 65° C durante três horas. Isto forneceu uma suspensão marrom/laranja. A suspensão foi esfriada até a temperatura ambiente e o líquido sobrenadante removido por cânula. O resíduo do precipitado marrom depois foi lavado com pentano (100 ml). As lavagens de pentano depois foram removidas por cânula. O resíduo sólido depois foi colocado em suspensão em pentano (100 ml) e depois esfriado em um banho em água fria. But₂PCl (7,5 ml, 39,3 mmol) depois foi adicionado às

gotas à suspensão. A suspensão resultante depois foi agitada durante três horas e mantida durante a noite. Água (100 ml) foi desgaseificada com gás nitrogênio durante 30 minutos e depois adicionada à suspensão. Isto forneceu uma solução bifásica. A superior (fase orgânica) foi diluída com pentano (100 ml) e a fase orgânica removida por cânula em um frasco tipo schlenk limpo. O extrato de pentano depois foi seco em sulfato de sódio e transferido em um frasco tipo schlenk limpo por cânula. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer óleo laranja. A este foi adicionado metanol (100 ml) que forneceu uma solução bifásica. Esta depois foi aquecida até o refluxo (70° C) que forneceu uma solução amarela clara e algum material insolúvel incolor. A solução depois foi esfriada até a temperatura ambiente e filtrada em um frasco tipo schlenk limpo. A solução depois foi colocada no congelador a -20° C durante a noite. Isto forneceu a deposição de um sólido branco amarelado. A solução de metanol remanescente depois foi removida por cânula e o sólido seco sob vácuo. O sólido foi isolado na caixa de luvas. Rendimento = 4,70 g, 36 %. 92% de pureza. ^{31}P { ^1H } RMN (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 27,3 (s), 26,1 (s) ppm.

Composto 2

Síntese de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-4-terc-butil-benzeno

O 4-terc-butil-o-xileno (4,55 g, 28,1 mmol) (Aldrich) foi diluído com heptano (100 ml) e para isto foi adicionado NaOBut (8,1 g, 84,3 mmol), TMEDA (12,6 ml, 84,3 mmol) e Bu^nLi (2,5 M em hexanos, 33,7 ml, 84,3 mmol). O lítio butílico foi adicionado às gotas e forneceu uma troca de cor imediata de incolor para amarela, para laranja, para vermelho escuro. A solução depois foi aquecida a 65° C durante três horas. Isto forneceu uma suspensão marrom/laranja. A suspensão foi esfriada até a temperatura ambiente e o líquido sobrenadante removido por cânula, o resíduo do precipitado marrom depois foi lavado com pentano (100 ml). As lavagens de pentano depois foram removidas por cânula. O resíduo sólido depois foi

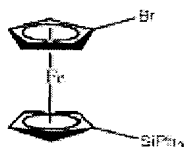
colocado em suspensão em pentano (100 ml) e depois esfriado em um banho em água fria. But_2PCl (7,5 ml, 39,3 mmol) depois foi adicionado às gotas à suspensão. A suspensão resultante depois foi agitada durante três horas e mantida durante a noite. Água (100 ml) foi desgaseificada com gás nitrogênio durante 30 minutos e depois adicionada à suspensão. Isto forneceu uma solução bifásica. A superior (fase orgânica) foi diluída com pentano (100 ml) e a fase orgânica removida por cânula em um frasco tipo schlenk limpo. O extrato de pentano depois foi seco em sulfato de sódio e transferido em um frasco tipo schlenk limpo por cânula. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer óleo laranja. A este foi adicionado metanol (100 ml) que forneceu uma solução bifásica. Esta depois foi aquecida ao refluxo (70°C) que forneceu uma solução amarela clara e algum material insolúvel incolor. A solução depois foi esfriada até a temperatura ambiente e filtrada em um frasco tipo schlenk limpo. A solução depois foi colocada no congelador a -20°C durante a noite. Isto forneceu a deposição de um sólido branco amarelado. A solução de metanol remanescente depois foi removida por cânula e o sólido seco sob vácuo. O sólido foi isolado na caixa de luvas. Rendimento = 4,20 g, 33 %. 95% de pureza. $^3\text{P} \{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 27,1 (s), 26,3 (s) ppm.

Composto 3

Síntese de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-V(trifenilsilil)ferroceno

Parte (I)

Preparação de 1-bromo-1'-trifenilsilil ferroceno



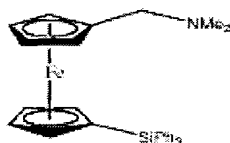
A 1,1'-dibromoferroceno (10,14 g, 29,49 mmol) em THF seco (200 ml) esfriado até -78°C (banho de gelo seco/acetona) foi adicionado n-butilítio (12,56 ml, 28,02 mmol, 0,95 eq) e a reação foi agitada sob N_2

durante 30 min. Clorotrifênilsilano (8,26 g, 28,02 mmol, 0,95 eq) dissolvido na quantidade mínima de THF seco depois foi adicionado às gotas e a solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução vermelha.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado por cromatografia em coluna. O material de partida foi removido com gasolina e o produto depois foi obtido com gasolina/10% de Et₂O como uma faixa laranja. O óleo resultante foi finalmente seco sob vácuo deixando o produto puro como cristais laranjas: (11,09 g, 72% de rendimento).

Parte (II)

Preparação de 1-dimetilaminometil-1'-trifenilsilil ferroceno



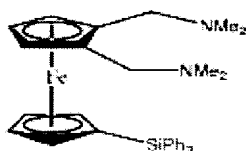
A 1-bromo-1'-trifenilsilil ferroceno (8 g, 15,29 mmol) em éter dietílico seco (100 ml) foi adicionado n-butilítio (6,73 ml, 16,82 mmol, 1,1 eq) e a reação foi agitada sob N₂ durante 1 hora na temperatura ambiente. THE seco (100 ml) depois foi adicionado e a solução depois foi resfriada até -78° C (banho de gelo seco/acetona) e extinta com sal de Eschenmoser (3,11 g, 16,82 mmol, 1,1 eq). A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução amarela.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi

separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado por cromatografia em coluna. O material de partida foi removido com gasolina (10% de Et₂O) e o produto depois foi obtido com 1:1 de gasolina/Et₂O (5% de trietilamina). O óleo vermelho resultante foi finalmente seco sob vácuo deixando o produto puro como cristais vermelhos/laranjas: (3 g, 39% de rendimento).

Parte (III)

Preparação de 1,2-bis-dimetilaminometil-1'-trifenilsilil ferroceno



A 1-dimetilaminometil-1'-trifenilsilil ferroceno (2,66 g, 5,30 mmol) em éter dietílico seco (100 ml) foi adicionado n-butilítio (2,55 ml, 6,36 mmol, 1,2 eq) e a reação foi agitada sob N₂ durante 1 hora na temperatura ambiente. THE seco (100 ml) depois foi adicionado e a solução depois foi resfriada até -78° C (banho de gelo seco/acetona) e extinta com sal de Eschenmoser (1,08 g, 5,83 mmol, 1,1 eq). A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução laranja.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado por cromatografia em coluna. O material de partida foi removido com gasolina (10% de Et₂O) e o produto depois foi obtido com 1:1 de gasolina/Et₂O (5% de trietilamina). O

óleo vermelho resultante foi finalmente seco sob vácuo: (2,94 g, 99% de rendimento).

Parte (IV)

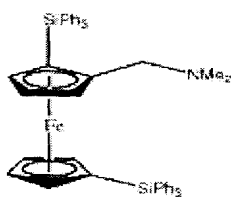
1,2-bis(dimetilaminometil)-1'-(trifenilsilil)ferroceno (5,15 g, 9,23 mmol) e di-terc-butilfosfino (4,00 g, 27,40 mmol) foram adicionados juntos em um frasco tipo schlenk. A este foi adicionado ácido acético : anidrido acético (100 ml : 10 ml) que foi desgaseificado com nitrogênio durante 30 minutos. A suspensão resultante depois foi aquecida a 130° C durante cinco horas. A solução depois foi esfriada até a temperatura ambiente e o solvente removido sob vácuo. O resíduo foi colocado em suspensão em metanol (50 ml) e agitado durante 20 minutos. O metanol depois foi removido sob vácuo. O resíduo depois foi colocado em suspensão em etanol (50 ml) e a suspensão de etanol aquecida ao refluxo. Isto forneceu uma solução vermelha que depois foi deixada esfriar até a temperatura ambiente antes de ser colocada no congelador durante a noite a -20° C. Isto forneceu a precipitação de um sólido vermelho-laranja. O líquido de origem foi transferido por cânula em um frasco tipo schlenk limpo e o resíduo seco sob vácuo. Este sólido depois foi isolado na caixa de luvas. Rendimento = 2,8 g, 40 %. 95% de pureza. ^{31}P { ^1H } RMN (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 23,5 ppm

Composto 4

Síntese de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1'-3-bis(trifenilsilil)ferroceno

Parte (I)

Preparação de 1-dimetilaminometil-2,1'-bis-trifenilsililferroceno



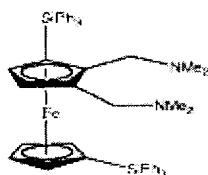
A dimetilaminometilferroceno (20 g, 82,26 mmol) em éter dietílico seco (300 ml) foi adicionado n-butilítio (82,26 ml, 205,65 mmol, 2,5

eq) e TMEDA (13,66 ml, 90,49 mmol, 1,1 eq) e a reação foi agitada sob N_2 durante 12 horas na temperatura ambiente. A solução depois foi resfriada até $-78^\circ C$ (banho de gelo seco/acetona) e extinta com clorotrifênilsilano (50,94 g, 172,75 mmol, 2,1 eq) dissolvida em THE seco (200 ml). A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução vermelha.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado dispondo-se em camadas o óleo com gasolina e Et_2O e deixando cristalizar durante a noite. O resíduo líquido foi decantado e os cristais laranjas/vermelhos foram secos sob vácuo. Um segundo grupo de cristais laranjas/vermelhos foram obtidos com a disposição em camadas do líquido decantado e repetindo o processo: (42,75 g, 68% de rendimento).

Parte (II)

Preparação de 1,2-bis-dimetilaminometil-3,1'-bistrifenilsililferroceno



A 1-dimetilaminometil-2,1'-bis-trifenilsililferroceno (40 g, 52,63 mmol) em éter dietílico seco (400 ml) foi adicionado n-butilítio (25,26 ml, 63,16 mmol, 1,2 eq) e a reação foi agitada sob N_2 durante 20 horas na temperatura ambiente. THE seco (250 ml) depois foi adicionado e a solução depois foi resfriada até $-78^\circ C$ (banho de gelo seco/acetona) e extinta com sal de Eschenmoser (12,65 g, 68,42 mmol, 1,3 eq). A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas

resultando em uma solução laranja.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite.

O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado dispondo-se em camadas o óleo com o mínimo de Et₂O e uma camada de gasolina e deixando cristalizar durante a noite. O resíduo líquido foi decantado e os cristais vermelhos foram secos sob vácuo. Um segundo grupo de cristais vermelhos foram obtidos com a disposição em camadas do líquido decantado e repetindo o processo: (21,50 g, 50% de rendimento).

Parte (III)

O 1,2-bis(dimetilaminometil)-1'-3-bis(trifenilsilil)ferroceno (15,37 g, 18,84 mmol) e di-terc-butilfosfino (8,00 g, 54,79 mmol) foram adicionados juntos em um frasco tipo schlenk. A este foi adicionado ácido acético : anidrido acético (100 ml : 10 ml) que foi desgaseificado com nitrogênio durante 30 minutos. A suspensão resultante depois foi aquecida a 130° C durante quatro horas. A solução depois foi esfriada até a temperatura ambiente e o solvente removido sob vácuo. O resíduo foi colocado em suspensão em metanol (100 ml) e agitado durante 20 minutos. O metanol depois foi removido sob vácuo. O resíduo depois foi colocado em suspensão em etanol (50 ml) e a suspensão de etanol aquecida a 80° C. A suspensão resultante depois foi deixada esfriar até a temperatura ambiente e o material solúvel em etanol filtrado em um frasco tipo schlenk limpo. O resíduo foi seco sob vácuo para fornecer um sólido laranja claro. Rendimento = 8,0 g, 42%. 95% de pureza. ³¹P {¹H} RMN (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 23,9 (s), 20,4 (s) ppm

Composto 5

Síntese de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-3-(trifenilsilil)ferroceno

Parte (I)

Preparação de 1-dimetilaminometil-2-trifenilsilil ferroceno

A dimetilaminometil ferroceno (20 g, 82,26 mmol) em éter dietílico seco (300 ml) foi adicionado n-butilítio (41,13 ml, 102,82 mmol, 1,25 eq) e TMEDA (13,66 ml, 90,49 mmol, 1,1 eq) e a reação foi agitada sob N_2 durante 12 horas na temperatura ambiente. A solução depois foi resfriada até $-78^\circ C$ (banho de gelo seco/acetona) e extinta com clorotrifenilsilano (25,48 g, 86,38 mmol, 1,05 eq) dissolvido em THF seco (200 ml). A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução vermelha.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado dispondo-se em camadas o óleo com gasolina e Et_2O e deixando cristalizar durante a noite. O resíduo líquido foi decantado e os cristais laranjas/vermelhos foram secos sob vácuo. Um segundo grupo de cristais laranjas/vermelhos foram obtidos com a disposição em camadas do líquido decantado e repetindo o processo: (25,63 g, 62% de rendimento).

Parte (II)

Preparação de 1,2-bis-dimetilaminometil-3,1'-bis-trifenilsilil ferroceno

A 1-dimetilaminometil-2-trifenilsilil ferroceno (20 g, 39,87 mmol) em éter dietílico seco (400 ml) foi adicionado n-butilítio (19,13 ml, 47,84 mmol, 1,2 eq) e a reação foi agitada sob N_2 durante 20 horas na temperatura ambiente. THF seco (250 ml) depois foi adicionado e a solução

depois foi resfriada até -78° C (banho de gelo seco/acetona) e extinta com sal de Eschenmoser (9,59 g, 51,83 mmol, 1,3 eq). A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução laranja.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado dispondo-se em camadas o óleo com o mínimo de Et₂O e uma camada de gasolina e deixando cristalizar durante a noite. O resíduo líquido foi decantado e os cristais vermelhos foram secos sob vácuo. Um segundo grupo de cristais vermelhos foram obtidos com a disposição em camadas do líquido decantado e repetindo o processo: (14,7 g, 66% de rendimento).

Parte (III)

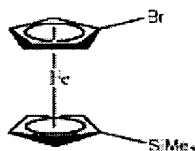
A diamina da Parte(II) (5,00 g, 8,96 mmol) e di-terc-butilfosfino (3,50 g, 23,97 mmol) foram adicionados juntos em um frasco tipo schlenk. A este foi adicionado ácido acético:anidrido acético (100 ml : 10 ml) que foi desgaseificado com nitrogênio durante 30 minutos. A suspensão resultante depois foi aquecida a 130° C durante três horas. A solução depois foi esfriada até a temperatura ambiente e o solvente removido sob vácuo. O resíduo foi colocado em suspensão em metanol (50 ml) e agitado durante 20 minutos. O metanol depois foi removido sob vácuo. Pentano (50 ml) depois foi adicionado e o material solúvel em pentano transferido por cânula em um frasco tipo schlenk limpo. O solvente foi removido sob vácuo para fornecer um sólido oleoso laranja/vermelho. Rendimento = 2,0 g, 30 %. 90% de pureza. ³¹P {¹H} RMN (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 26,0 (s), 20,3 (s) ppm

Composto 6

Preparação de 1,2-bis(di-1-(3,5-dimetiladamantil)fosfinometil)-1'-trimetilsilil-ferroceno

Parte (I)

Preparação de 1-bromo-1'-trimetilsilil ferroceno

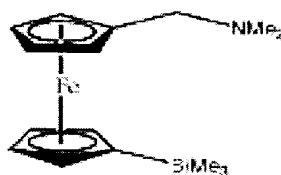


A 1,1'-dibromoferroceno (10 g, 29,08 mmol) em THF seco (200 ml) resfriado até -78°C (banho de gelo seco/acetona) foi adicionado n-butilítio (11,05 ml, 27,63 mmol, 0,95 eq) e a reação foi agitada sob N_2 durante 30 min. Clorotrimetilsilano (3,7 ml, 29,08 mmol, 1 eq) depois foi adicionado às gotas e a solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução vermelha.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado como a faixa vermelha inicial (gasolina) por cromatografia em coluna. O óleo vermelho resultante foi finalmente seco sob vácuo: (7,11 g, 73% de rendimento).

Parte (II)

Preparação de 1-dimetilaminometil-1'-trimetilsilil ferroceno



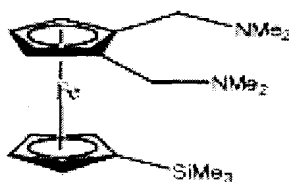
A 1-bromo-1'-trimetilsilil ferroceno (5,52 g, 16,37 mmol) em

éter dietílico seco (100 ml) foi adicionado n-butilítio (7,2 ml, 18,01 mmol, 1,1 eq) e a reação foi agitada sob N_2 durante 1 hora na temperatura ambiente. THF seco (100 ml) depois foi adicionado e a solução depois foi resfriada até $-78^\circ C$ (banho de gelo seco/acetona) e extinta com sal de Eschenmoser (3,33 g, 18 mmol, 1 eq). A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução amarela.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado por cromatografia em coluna. O material de partida foi removido com gasolina (10% de Et_2O) e o produto depois foi obtido com 1:1 de gasolina/ Et_2O (5% de trietilamina). O óleo vermelho resultante foi finalmente seco sob vácuo: (4,09 g, 79% de rendimento).

Parte (III)

Preparação de 1,2-bis-dimetilaminometil-1'-trimetilsilil ferroceno



A 1-dimetilaminometil-1'-trimetilsilil ferroceno (3,86 g, 12,24 mmol) em éter dietílico seco (100 ml) foi adicionado n-butilítio (5,88 ml, 14,69 mmol, 1,2 eq) e a reação foi agitada sob N_2 durante 1 hora na temperatura ambiente. THE seco (100 ml) depois foi adicionado e a solução depois foi resfriada até $-78^\circ C$ (banho de gelo seco/acetona) e extinta com sal de Eschenmoser (2,50 g, 13,47 mmol, 1,1 eq). A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas

resultando em uma solução laranja.

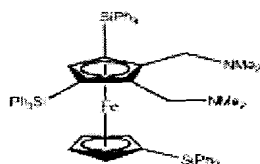
A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite.

O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado por cromatografia em coluna. O material de partida foi removido com gasolina (10% de Et₂O) e o produto depois foi obtido com 1:1 de gasolina/Et₂O (5% de trietilamina). O óleo vermelho resultante foi finalmente seco sob vácuo: (4,33 g, 95% de rendimento).

Parte (IV)

Síntese de 1,2-bis(di-1-(3,5-dimetiladamantil)fosfinometil)-1'-(trimetil-silil)ferroceno

A diamina da Parte (III) (1,00 g, 2,68 mmol) foi dissolvida em ácido acético: anidrido acético (18 ml : 2 ml) que foi desgaseificada com nitrogênio durante 10 minutos. A solução de diamina depois foi transferida por cânula em um frasco tipo schlenk de 500 ml contendo o dimetil adamantilfosfino (1,98 g, 5,36 mmol). A suspensão resultante depois foi aquecida a 130° C durante cinco horas. A solução depois foi esfriada até a temperatura ambiente e o solvente removido sob vácuo. O resíduo foi colocado em suspensão em metanol (50 ml) e agitado durante 20 minutos. O metanol depois foi removido sob vácuo. O resíduo depois foi lavado com etanol (50 ml) e as lavagens com etanol removidas por cânula. O sólido remanescente depois foi seco sob vácuo e isolado na caixa de luvas como um sólido amarelo/laranja. Rendimento = 1,10 g, 41 %. 86% de pureza. ³¹P {¹H} RMN (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 18,7 ppm.

Composto 7Preparação de 1,2-bis-(di-terc-butil(fosfinometil)-3,5,1'-tris-trifenilsilil ferrocenoParte (I)Preparação de 1,2-bis-dimetilaminometil-3,5,1'-tris-trifenilsilil ferroceno

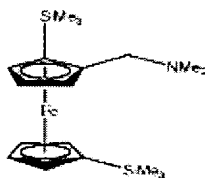
A 1,2-bis-dimetilaminometil-3,1'-bis-trifenilsilil ferroceno (10,2 g, 12,48 mmol) (preparado como no composto 4 acima) em éter dietílico seco (200 ml) foi adicionado n-butilítio (5,99 ml, 14,98 mmol, 1,2 eq) e a reação foi agitada sob N_2 durante 4 horas na temperatura ambiente. A solução depois foi resfriada até $-78^\circ C$ (banho de gelo seco/acetona) e extinta às gotas com clortrifênilsilano (4,78 g, 16,23 mmol, 1,3 eq) dissolvida na quantidade mínima de éter dietílico seco. A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução vermelha.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado dispondo-se em camadas o óleo com o mínimo de Et_2O e uma camada de gasolina e deixando cristalizar durante a noite. O resíduo líquido foi decantado e os cristais vermelhos obtidos foram secos sob vácuo: (10,41 g, 78% de rendimento).

O produzido 1,2-bis-dimetilaminometil-3,5,1'-tristrifenilsilil ferroceno (18,24 mmol) foi fabricado no di-terc-butilfosfina como segue.

Parte (II)Síntese de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1'-3-5-tris(trifenilsilil)ferroceno

A diamina da Parte (I) (10,41 g, 9,69 mmol) e di-terc-butilfosfina (5,00 g, 34,2 mmol) foram adicionados juntos em um frasco tipo schlenk. A este foi adicionado ácido acético : anidrido acético (100 ml : 10 ml) que foi desgaseificado com nitrogênio durante 30 minutos. A suspensão resultante depois foi aquecida a 130° C durante quatro horas. A solução depois foi esfriada até a temperatura ambiente e o solvente removido sob vácuo. O resíduo foi colocado em suspensão em metanol (100 ml) e agitado durante 20 minutos. O metanol depois foi removido sob vácuo. Pentano (50 ml) depois foi adicionado e o material solúvel em pentano transferido por cânula em um frasco tipo schlenk limpo. O solvente foi o removido sob vácuo para fornecer um sólido laranja claro/marrom. Rendimento = 1,7 g, 14 %. 95% de pureza. ^{31}P { ^1H } RMN (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 23,9 (s), 20,4 (s) ppm

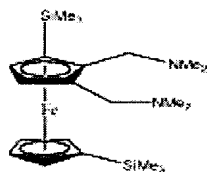
Composto 8Preparação de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-3,1'-bis-trimetilsilil ferrocenoParte (I)Preparação de 1-dimetilaminometil-2,1'-bis-trimetilsilil ferroceno

A dimetilaminometilferroceno (30 g, 123,39 mmol) (Aldrich) em éter dietílico seco (200 ml) foi adicionado n-butillítio (123,39 ml, 308,48 mmol, 2,5 eq) e TMEDA (20,48 ml, 135,73 mmol, 1,1 eq) e a reação foi agitada sob N_2 durante 12 horas na temperatura ambiente. A solução depois foi resfriada até -78° C (banho de gelo seco/acetona) e extinta com clorotrimetilsilano (34,45 ml, 271,46 mmol, 2,2 eq). A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução laranja.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado por cromatografia em coluna (coluna em larga escala). Quantidades pequenas de material de partida foram removidas com gasolina (5% de trietilamina) e o produto depois foi obtido com 1:1 de gasolina/Et₂O (5% de trietilamina). O óleo vermelho resultante foi finalmente seco sob vácuo: (40 g, 84% de rendimento).

Parte (II)

Preparação de 1,2-bis-dimetilaminometil-3,1'-bistrimetilsilil ferroceno



A 1-dimetilaminometil-2,1'-bis-trimetilsilil ferroceno (30 g, 77,42 mmol) em éter dietílico seco (200 ml) foi adicionado n-butilítio (37,2 ml, 92,91 mmol, 1,2 eq) e a reação foi agitada sob N₂ durante 20 horas na temperatura ambiente. THE seco (250 ml) depois foi adicionado e a solução depois foi resfriada até -78° C (banho de gelo seco/acetona) e extinta com sal de Eschenmoser (17,18 g, 92,91 mmol, 1,2 eq). A solução depois foi deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada ainda durante doze horas resultando em uma solução vermelha.

A reação depois foi extinta com água, e agitada durante um adicional de quinze minutos. A camada etérea, contendo o produto foi separada e a camada aquosa foi ainda extraída várias vezes com éter dietílico. As frações de éter combinadas foram secas em sulfato de magnésio e filtradas através de celite. O solvente de éter foi removido por evaporador rotativo (resultando em óleo vermelho). O produto foi purificado por cromatografia

em coluna (coluna em larga escala). Quantidades pequenas de material de partida foram removidas com gasolina (5% de trietilamina) e o produto depois foi obtido com 1:1 de gasolina/Et₂O (5% de trietilamina). O óleo vermelho resultante foi finalmente seco sob vácuo: (32,11 g, 93% de rendimento).

Parte (III)

Composto 8 foi preparado como composto 3 acima usando 1,2-bis(dimetilaminometil)-3,1'-bis-trimetilsilil ferroceno (9,23 mmol) ao invés de 1,2-bis(dimetilaminometil)-1'-(trifenilsilil)ferroceno.

Composto A

Síntese de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-4-CMe₂Ph-benzeno

Parte (I)

Síntese de 4-CMe₂Ph-o-xileno

O 3,4-dimetilbenzofenona (15,0 g, 71,43 mmol) foi adicionado a um frasco tipo schlenk de 500 ml, a este foi adicionado ácido benzóico (150 mg). O sólido depois foi dissolvido em tolueno (100 ml). A este depois foi adicionado trimetil alumínio (2,0 M em tolueno, 100 ml, 200 mmol). A solução resultante depois foi aquecida a 125° C durante 60 horas. A solução depois foi deixada esfriar até a temperatura ambiente e depois foi extinta pela adição muito lenta de água (100 ml). Isto forneceu uma suspensão branca, éter dietílico (150 ml) depois foi adicionado e a suspensão filtrada. O filtrado depois foi seco em sulfato de sódio e filtrado. O filtrado depois foi seco sob vácuo, isto forneceu um óleo incolor, rendimento = 13,4 g, 84 %.

O 4-CMe₂Ph-o-xileno ((13,0 g, 58,0 mmol) da Parte I acima e NaOBut (16,7 g, 174,1 mmol) foram adicionados juntos em um frasco tipo schlenk. A este depois foi adicionado heptano (150 ml) e TMEDA (26,1 ml, 174,1 mmol), BuⁿLi (2,5 M em hexanos, 69,6 ml, 174,1 mmol) depois foi adicionado lentamente. A adição do lítio butílico forneceu uma troca de cor imediata de incolor para amarela, para laranja, para vermelho escuro. A solução resultante depois foi aquecida a 70° C durante três horas. Isto

forneceu uma suspensão vermelha escura. A suspensão foi esfriada até a temperatura ambiente e o líquido sobrenadante removido por cânula, o resíduo do precipitado marrom depois foi lavado com pentano (200 ml). As lavagens de pentano depois foram removidas por cânula. O resíduo sólido depois foi colocado em suspensão em pentano (250 ml) e depois esfriado até 0° C. But₂PCl (19,8 ml, 104,5 mmol) depois foi adicionado às gotas à suspensão. A suspensão resultante depois foi agitada durante a noite. Água (100 ml) foi desgaseificada com gás nitrogênio durante 30 minutos e depois adicionada à suspensão. Isto forneceu uma solução bifásica. A superior (fase orgânica) foi diluída com pentano (100 ml) e a fase orgânica removida por cânula em um frasco tipo schlenk limpo. A camada aquosa depois foi lavada com um adicional de 100 ml de pentano e os extratos de pentano combinados. Os extratos de pentano depois foram secos em sulfato de sódio e transferidos em um frasco tipo schlenk limpo por cânula. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um óleo vermelho/marrom. Metanol (100 ml) depois foi adicionado e a suspensão resultante aquecida ao refluxo, a suspensão formada depois foi deixada esfriar até a temperatura ambiente e o material solúvel em etanol removido por cânula. O resíduo foi seco sob vácuo para fornecer um óleo laranja/marrom. Rendimento = 10,9 g, 45 %. ³¹P {¹H} RMN foi consistente com a estrutura, o composto foi limpo por conversão ao sal de bis metano sulfonato-ver abaixo.

Síntese de sal do ácido bis metano sulfônico de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-4-CMe₂Ph-benzeno

O fosfino (Composto A) (10,9 g, 21,3 mmol) foi colocado em suspensão em metanol (100 ml). A este foi adicionado ácido metano sulfônico (2,76 ml, 42,6 mmol). A solução resultante depois foi agitada durante uma hora. O metanol depois foi removido sob vácuo para fornecer óleo marrom viscoso. Éter dietílico (50 ml) depois foi adicionado, e o material solúvel em éter foi removido por cânula. O material remanescente depois foi seco sob

vácuo, isto forneceu um sólido amarelo pegajoso. Éter dietílico (60 ml) depois foi adicionado e o sólido foi agitado no éter com uma espátula. O material solúvel em éter depois foi removido e o resíduo seco sob vácuo, isto forneceu um sólido amarelo claro de livre escoamento. Rendimento = 11,0 g, 85 %. 95% de pureza. ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 42,6 (br), 39,0 (br) ppm.

Composto B

Síntese de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-4-terc-butildimetilsilil benzeno

Parte (I)

Síntese de 4-terc-butildimetilsilil-o-xileno

Fita de magnésio (2,91 g, 115,41 mmol) foi adicionado a um frasco tipo schlenk. A este foi adicionado poucos (3 a 4) cristais de iodo. THF (150 ml) depois foi adicionado para fornecer uma solução laranja/amarela. 4-bromo-o-xileno (19,41 g, 104,91 mmol) foi diluído com THF (80 ml) e depois adicionado lentamente durante uma hora à suspensão de magnésio, o frasco de reação sendo colocado em um banho em água quente (50° C) durante a duração da reação. Isto forneceu uma solução laranja/marrom escura com algum magnésio insolúvel. Esta solução depois foi aquecida a 85° C durante uma hora. A solução depois foi deixada esfriar até a temperatura ambiente antes de ser transferida por cânula em um frasco tipo schlenk limpo sempre para o magnésio não reagido. A solução de THF depois foi resfriada até -78° C antes que uma solução de cloreto de terc-butildimetilsilila (15,81 g, 104,91 mmol) em THF (50 ml) fosse adicionada. A solução resultante depois foi deixada agitar a -78° C durante trinta minutos antes de ser deixada aquecer até a temperatura ambiente. A solução resultante depois foi agitada na temperatura ambiente durante a noite. A solução foi extinta pela adição de água (100 ml). Éter (100 ml) depois foi adicionado e a mistura bifásica separada. A camada aquosa foi lavada com éter (100 ml) e os extratos orgânicos combinados. Os extratos orgânicos depois foram secos em sulfato

de sódio antes de serem filtrados. O filtrado depois foi seco sob vácuo para fornecer um sólido branco. Rendimento = 15,64 g, 68 %.

Parte (II)

O 4-terc-butildimetilsilil-o-xileno (7,5 g, 34,1 mmol) da Parte (I) acima e NaOBut (13,1 g, 136,4 mmol) foram adicionados juntos em um frasco tipo schlenk. Heptano (100 ml) depois foi adicionado seguido por TMEDA (20,5 ml, 136,4 mmol), BuⁿLi (2,5 M em hexanos, 54,5 ml, 136,4 mmol) depois foi adicionado lentamente. A adição de lítio butílico forneceu uma troca de cor imediata de incolor para amarela, para laranja, para vermelho escuro. A solução depois foi aquecida a 75° C durante três horas. Isto forneceu uma solução marrom com uma quantidade pequena de precipitado. A solução depois foi esfriada até 0° C e But₂PCl (11ml, 62,5 mmol) depois foi adicionada às gotas à suspensão. A suspensão resultante depois foi agitada durante a noite. Água (100 ml) foi desgaseificada com gás nitrogênio durante 30 minutos e depois adicionada à suspensão. Isto forneceu uma solução bifásica. A superior (fase orgânica) foi diluída com pentano (150 ml) e a fase orgânica removida por cânula em um frasco tipo schlenk limpo. Pentano (150 ml) foi adicionado aos resíduos aquosos e os extratos de pentano combinados. Os extratos de pentano depois foram secos em sulfato de sódio e transferidos em um frasco tipo schlenk limpo por cânula. O solvente depois foi removido sob vácuo para fornecer um óleo marrom. A este foi adicionado metanol (50 ml) que forneceu uma solução bifásica. Esta depois foi aquecida ao refluxo (70° C) antes de ser deixada esfriar até a temperatura ambiente. O material solúvel em etanol depois foi transferido por cânula em um frasco tipo schlenk limpo e depois colocado no congelador a -20° C durante a noite. Isto forneceu a formação de um óleo marrom. O líquido de origem metanol depois foi transferido em um frasco tipo schlenk limpo e colocado no congelador. Em repouso no congelador durante três dias um sólido marrom claro foi formado. O líquido de origem metanol foi removido e o resíduo seco sob

vácuo. Isto forneceu um sólido marrom claro. Rendimento = 0,80 g, 5 %. 95% de pureza. ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 28,3 (s), 26,0 (s) ppm.

Os exemplos comparativos foram obtidos como segue:-

Comparativo 1

1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)benzeno é disponível da Aldrich.

Comparativo 2

Síntese de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno

Parte (I)

Preparação de 1,2-bis-(dimetilaminometil)ferroceno

N-butillítio (Aldrich, 2,5 molar em hexano, 24 ml, 54 mmol) é adicionado a uma solução de (dimetilaminometil)ferroceno (Aldrich, 13,13 g, 10,69 ml, 48,97 mmol) em éter dietílico (80 ml) sob nitrogênio em uma temperatura de 25° C e a mistura de reação agitada durante 4 horas. A solução vermelha resultante depois é esfriada até aproximadamente -70° C em um banho de gelo seco/acetona e sal de Eschenmoser (ICH_2NMe_2) (Aldrich, 10 g, 54 mmol) é adicionado. A reação é deixada aquecer até a temperatura ambiente e agitada durante a noite.

A solução resultante é extinta com hidróxido de sódio aquoso em excesso e o produto extraído resultante com éter dietílico (3 x 80 ml) seco em sulfato de magnésio anidro, filtrado em celite, e voláteis removidos a vácuo para produzir o composto do título bruto como um sólido cristalino laranja claro. O produto bruto é recrystalizado a partir de gasolina leve com resfriamento até -17° C e o produto recrystalizado lavado com gasolina fria para produzir o composto do título como um sólido laranja claro (13,2 g, 74 %). O composto pode ser purificado ainda por sublimação para fornecer 8,5 g (52 %) do composto do título da Parte (I) (tpf 74° C).

^1H RMN (250 MHz; CDCl_3): 54,23 (brd, 2H); 4,11-4,10 (t,

1H); 4,04 (s, 5H); 3,43, 3,38, 3,23, 3,18 (AB quartet, 2H); 2,22 (s, 6H).

^{13}C RMN (63 MHz; CDCl_3): δ 83,81; 70,40; 69,25; 66,84; 57,35; 45,23.

Análise elementar: Encontrado: C 63,7 %; H 8,9 %; N 9,5 %

Calculado: C 64,0 %; H 8,1 %; N 9,4 %

Parte (II)

Em um frasco tipo schlenk de 500 ml foi adicionado o di-terc-butilfosfino (13,3 g, 90,8 mmol) e o 1,2-bis(dimetilaminometil)ferroceno (13,6 g, 45,4 mmol). Este depois foi colocado em suspensão em uma mistura de ácido acético : anidrido acético 100 ml : 30 ml) que foi desgaseificada com nitrogênio durante 30 minutos. A suspensão depois foi aquecida a 130° C e mantida nesta temperatura durante duas horas. A solução resultante depois foi deixada esfriar até a temperatura ambiente e o solvente removido sob vácuo. O sólido pegajoso resultante foi colocado em suspensão em metanol (50 ml) e agitado durante 30 minutos. O metanol depois foi removido sob vácuo e o resíduo colocado em suspensão em etanol (50 ml). A suspensão de etanol depois foi aquecida até 70° C. A solução resultante agitada foi deixada esfriar até a temperatura ambiente antes de ser colocada no congelador em -20° C durante a noite. Isto forneceu um quantidade grande de um produto cristalino laranja. O etanol líquido de origem foi removido por cânula e o sólido seco sob vácuo. Isto forneceu cristais laranjas que seguem livres. Rendimento 15,1 g, 57 %. ^{31}P NMR { ^1H } (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 23,6 ppm, 99% de pureza.

Comparativo 3

Síntese de 1,2-bis(di-1-(3,5-dimetiladamantil)fosfinometil)ferroceno

Parte (I)

Preparação de 1-hidroximetil-2-dimetilaminometil ferroceno

N-Lítio butílico (Aldrich, 1,6 molar em éter dietílico, 5,14 ml, 8,24 mmol) é adicionado a uma solução de 1-dimetilaminometil ferroceno (Aldrich, 1,0 g, 4,12 mmol) em éter dietílico (20 ml) sob argônio. A reação é

agitada durante 3 horas e desenvolve um cor avermelhada. A solução depois é esfriada em um banho de gelo seco/acetona, calcinada para-formaldeído (0,247 g, excesso de 2 vezes) adicionado e a mistura resultante agitada durante a noite na temperatura ambiente. A reação depois é extinta com água, extraída com éter dietílico, seca em mgSO_4 , e filtrada em celite. O solvente é removido a vácuo para produzir o composto do título bruto. O produto bruto é aplicado a uma coluna de alumina neutra, que é eluída com gasolina/éter dietílico (razão 9:1) para remover o material de partida, 1-dimetilaminometil ferroceno. A coluna depois é eluída com acetato de etila substancialmente puro para eluir o composto do título. O acetato de etila é removido a vácuo, para produzir o composto do título como um óleo laranja/massa cristalina.

^1H RMN (250 MHz; CDCl_3) δ 2,131 (s, 6 H), δ 2,735 (d, 1 H, 12,512 Hz), δ 3,853 (d, 1 H, 12,512 Hz), δ 3,984 (dd, 1 H, 2,156 Hz), δ 4,035 (s, 5 H), δ 4,060 (dd, 1 H, 2,136 Hz) δ 4,071 (d, 1 H, 12,207 Hz), δ 4,154 (m, 1 H), δ 4,73 (d, 1 H, 12,207 Hz).

^{13}C RMN (61 MHz; CDCl_3) δ 87,688, 884,519, 870,615, 868,871, 668,447, 865,369, 860,077, 858,318, 844,414

COSY 2D ^1H RMN

Dupleto parcialmente oculto em 4,071 ppm e sua união ao dupleto em 4,73 ppm confirmada.

Spectros no infravermelho (CHCl_3) (cerca de 0,06 g/0,8 ml) $2953,8\text{ cm}^{-1}$, $2860,6\text{ cm}^{-1}$, $2826,0\text{ cm}^{-1}$, $2783,4\text{ cm}^{-1}$, $1104,9\text{ cm}^{-1}$

Parte (II)

Em um frasco tipo schlenk de 500 ml foi adicionado o dimetiladamantil fosfino (29,5 g, 82,3 mmol) e o 1-hidroximetil-2-dimetilaminometil ferroceno (11,2 g, 41,2 mmol) na caixa de luvas. Este depois foi colocado em suspensão em uma mistura de ácido acético : anidrido acético (150 ml : 30 ml) que foi desgaseificada com nitrogênio durante 30 minutos. A suspensão depois foi aquecida até 130°C e mantida nesta

temperatura durante 60 minutos. A solução resultante depois foi deixada esfriar até a temperatura ambiente e o solvente removido sob vácuo. O sólido pegajoso resultante foi colocado em suspensão em metanol (50 ml) e agitado durante 30 minutos. O metanol depois foi removido sob vácuo e o resíduo colocado em suspensão com etanol (100 ml). A suspensão de etanol depois foi agitada em um pó amarelo/laranja que foi formado e uma solução vermelha escura/marrom. O material solúvel em lavagens com etanol depois foi removido por filtração e o resíduo seco sob vácuo. Isto forneceu um sólido amarelo/laranja de livre escoamento que foi isolado na caixa de luvas. Rendimento 26,7 g, 70,1 %. ^{31}P RMN $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 18,9 ppm, 95% de pureza.

Resultados do Teste

A Tabela 1 mostra a atividade de seis ligandos de fosfino em catálise depois que eles foram primeiro aquecidos a 80° C durante a noite na presença de CO/Eteno. Em cada caso o número de mol de paládio, ligando e ácido são os mesmos como uma rodada lote padrão onde os ligandos não foram pré-tratados (Tabela 2). Portanto a absorção de gás e ganho de peso de um ligando tratado (envelhecido prematuro) pode ser comparado a um padrão para o ligando não tratado. Tratamento térmico é usado para investigar diferenças na estabilidade do catalisador que não seria evidente em um teste de lote de 3 hora padrão. Em outras palavras, as condições são empregadas em que resultariam em envelhecimento prematuro do catalisador.

Pode ser observado que o fosfino contendo um grupo de trimetilsilila na posição 4 do anel de benzeno retém mais de sua atividade sob estas condições de envelhecimento considerando que o ligando 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)benzeno insaturado perdeu 85% de sua atividade conforme um padrão não tratado. Em todos os casos onde um substituinte no anel está presente uma melhora no 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)benzeno é observada.

Tabela 1 Resultados para novos Ligandos e 1,2-bis(di-terc-butilfosfino-metil)benzeno para a comparação

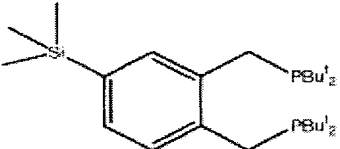
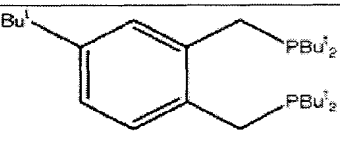
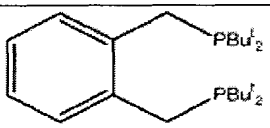
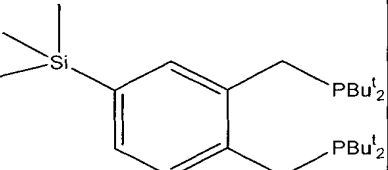
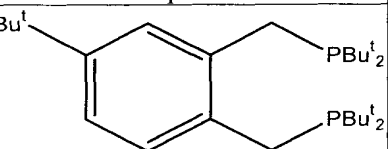
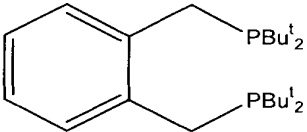
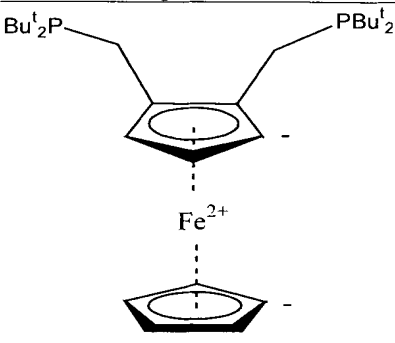
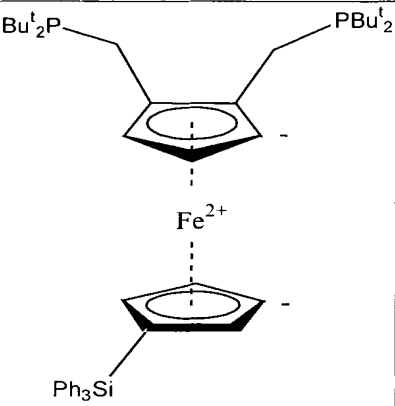
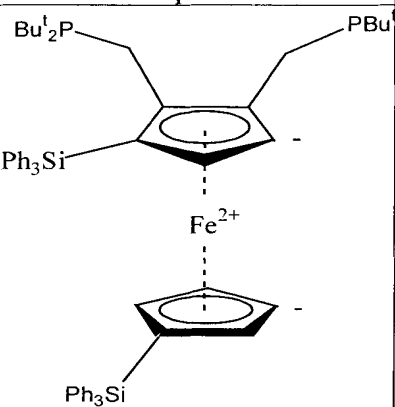
Ligando	Absorção de Gás do reservatório de 2,251 (bar)	MeP em TON Max Média de reciclagem (mol de Pd / mol de MeP)	Atividade% média de padrão (com base em TON de ABSORÇÃO DE GÁS)
 Composto 1	20,6	88182	100,34
 Composto 2	12,5	52480	56,00
 Comparativo 1	4,4	12095	13,01

Tabela 2 Padrões usados para todos os ligandos envelhecidos

Ligando	Absorção de Gás do Reservatório de 2,251 (bar)	MeP em TON Max Média de reciclagem (mol de Pd/ mol de MeP)
 Composto 1	23,2	87886
 Composto 2	22,4	93792

 Comparativo 1	22,9	92730
 Comparativo 2	26,0	105206
 Composto 3	22,0	87487
 Composto 4	21,7	87735

Método de Teste Experimental

Parte 1 Envelhecimento

Soluções de catalisador foram preparadas usando técnicas em linha de schlenk padrão. $1,45 \times 10^{-5}$ mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ e 6 equivalentes do ligando de fosfino foram pesados em um frasco de fundo redondo de 500 ml usando

uma caixa de luvas com purgação de nitrogênio. O frasco depois foi transferido a uma linha de schlenk. A este frasco foi adicionado 172 ml (63,2% em peso) de MeP desgaseificado e 116 ml (36,8% em peso) de MeOH desgaseificado. A este foi adicionado 450 equivalentes (420 μ l) de ácido metano sulfônico.

A autoclave pré-evacuada depois foi carregada com a solução de reação. Na temperatura ambiente, eteno a 5bar foi adicionado seguido por mistura de eteno/CO 50:50 a 10bar fornecendo um total de pressão de gás a 15 bar. O agitador depois foi iniciado (1000 rpm) e a autoclave aquecida a 80° C. Uma vez nesta temperatura o tempo foi anotado e a autoclave foi deixada agitar sob estas condições durante a noite, durante 17 horas.

A composição do solvente inicial de 63,2% em peso de MeP e 36,8% em peso de MeOH foi usada de modo que o consumo de eteno/CO a 10bar resultou na produção de MeP para produzir uma composição nova e ótima de 70% em peso de MeP, 30% em peso de MeOH prontamente para a segunda parte do experimento.

Parte 2 Ensaio

Depois que este tempo passou, a pressão total da autoclave caiu para em torno de 5 bar, como os 10bar de 1:1 de eteno/CO reagiu totalmente. A autoclave depois foi aquecida de 80° C a 100° C. Nesta temperatura o eteno foi imediatamente adicionado para levar a pressão até 10,2bar (aproximadamente 8bar de etileno sobre a pressão do vapor de solvente a 100° C). Foi considerado que todo o CO inicialmente presente fosse reagido por este estágio significando que apenas o eteno permaneceu na autoclave. A reação foi imediatamente iniciada abrindo-se a autoclave a um reservatório de estoque de eteno/CO 50:50 a 40bar em um cilindro de 2,251 por intermédio de uma válvula reguladora de pressão (Tescom 1500 modelo N° 26-1025-24-007)fornecida pela Tescom Corporation fixa para permitir uma pressão na autoclave de 12,2 bar, considerando uma razão de eteno/CO

9:1 a ser obtida na fase gasosa. Esta reação foi deixada prosseguir durante 3 horas, depois que a autoclave foi esfriada e ventilada.

Parte 3 Determinação de TON Padrão

Para calcular a atividade em% média comparada com as soluções padrão da reação padrão foi preparado no mesmo modo, usando técnicas de linha de schlenk padrão. Em uma caixa de luvas purgada com nitrogênio, 7,8 mg de Pd_2dba_3 ($1,45 \times 10^{-5}$ mol) e 6 equivalentes de ligando de fosfino ($8,7 \times 10^{-5}$ mol), onde pesados em um frasco de fundo redondo de 500 ml. O frasco depois foi transferido a um Linha de schlenk. O ligando e o paládio depois foram dissolvidos em 125 ml de propionato de metila desgaseificado. De modo a ajudar a complexação, o paládio e o ligando foram dissolvidos inicialmente em propionato de metila e agitados durante um período de 45 minutos, antes da adição de outros solventes à solução. Este permitiu para a formação in situ de um complexo $[\text{Pd}(\text{ligando})(\text{dba})]$ neutro trigonal planar Pd (0).

Depois da complexação, 175 ml da mistura de propionato de metila/metanol (50% em peso de metanol, 50% em peso de propionato de metila) foi desgaseificada e adicionada ao frasco. A adição de ácido metano sulfônico (MSA), 420 μl , completa a preparação da solução do catalisador. A composição final da solução é aproximadamente 70% em peso de metilpropionato, 30% em peso de metanol.

A solução catalítica foi adicionada à autoclave pré-evacuada e aquecida a 100° C. A autoclave depois foi pressurizada com 8bar de eteno sobre pressão de vapor fornecendo uma pressão total de 10,2bar a 100° C. Próximo a autoclave foi pressurizado a 12,2bar com adição de CO : eteno (1:1 de gás) carregado a partir de um reservatório de 10 litros. Uma válvula reguladora assegura que a pressão da autoclave é mantida por toda a reação a 12,2bar através da injeção constante de gás do reservatório de 10 litros. A pressão do reservatório desse modo como a temperatura do reator foi registrada por todo o período de reação de 1 h.

O mol produzido em qualquer ponto na reação é calculado da queda na pressão do reservatório compreendendo-se comportamento ideal do gás e 100% de seletividade para o propionato de metila, que permitiu o TON e taxa da reação serem obtidos. Os resultados são mostrados nas Tabelas 1 e 2.

Exemplos de Reciclagem

Experimental

Usando técnicas de linha de schlenk padrão, soluções de reação foram preparada dissolvendo-se $1,45 \times 10^{-5}$ mol de Pd e $8,7 \times 10^{-5}$ mol de ligando em 300 ml de solvente consistindo de, 70% em peso de propionato de metila e 30% em peso de metanol. O paládio e o ligando foram deixados ao complexo em propionato de metila, antes que o metanol fosse adicionado à mistura. A adição de 420 μ l de ácido metano sulfônico (450 equivalentes) completaram a preparação da solução do catalisador.

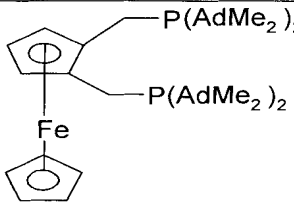
A solução catalítica foi adicionada à autoclave pré-evacuada e aquecida a 100° C. A autoclave depois foi pressurizada com 8bar de eteno sobre pressão de vapor fornecendo uma pressão total de 10,2bar a 100° C. Próximo a autoclave foi pressurizado a 12,2bar com a adição de CO : eteno (1:1 de gás) carregado a partir de um reservatório de 10 litros em pressão mais alta. Uma válvula reguladora assegura que a pressão da autoclave é mantida por toda a reação em 12,2bar através da injeção constante de gás do reservatório de 10 litros. A pressão do reservatório desse modo como a temperatura do reator foi registrada por todo o período de reação de 3 h. O mol produzido em qualquer ponto na reação pode ser calculado a partir da queda na pressão do reservatório compreendendo-se comportamento ideal do gás e 100% de seletividade para o propionato de metila, permitindo o TON da reação com o ligando particular a ser obtido.

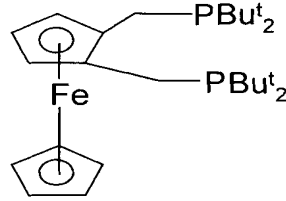
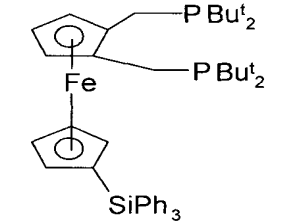
Depois do período de reação, a autoclave foi esfriada e ventilada. A solução de reação foi coletada da base do vaso e imediatamente

colocada sob uma atmosfera inerte. A solução depois foi reduzida sob pressão, a aproximadamente 50 ml. Concentrando a solução que remove o metanol (o componente mais volátil da mistura) e qualquer traço de CO, ambos dos quais podem reduzir o Pd (II) para Pd (0) causando o paládio precipitar da solução como paládio metálico. Esta solução concentrada, foi deixada permanecer durante a noite sob uma atmosfera inerte e depois foi usada para formar a base da próxima solução de reação com a adição de 200 ml de propionato de metila, 100 ml de metanol e 140 μ l de ácido metano sulfônico (150 equivalentes). Ácido em excesso foi adicionado para compensar um possível perda em ácido no concentrado da solução. Este material reciclado depois foi adicionado à autoclave e reagido sob o mesmo conjunto de condições como antes. O catalisador foi reciclado neste modo, em que uma queda significativa no TON da reação foi observado. Reciclagem do catalisador foi descontinuada quando o TON caiu abaixo de 20000 mol MeP/Mole Pd em uma única rodada.

Dados da Reciclagem Experimental

O número de rotatividade (TON) expresso em mol de MeP produzido por mol de paládio para cada experimento de reciclagem é detalhado na Tabela 3. Pode ser observado que o ferroceno substituído com base em ligandos exibe estabilidade aumentada no equivalente não substituído.

Tabela 3		
	TON (moles MeP/Mole Pd)	TON Cumulativa
Comparativo 3		
Número de reciclagem		
Operação inicial	90834	90834
Reciclagem 1	79113	169947
Reciclagem 2	84796	254743
Reciclagem 3	80001	334744
Reciclagem 4	71211	405955
Reciclagem 5	17936	423891

 Comparativo 2		
Operação inicial	84772	84772
Reciclagem 1	71637	156409
Reciclagem 2	69118	225527
Reciclagem 3	42847	268374
Reciclagem 4	14227	282601
 Composto 3		
Operação inicial	90000	90000
Reciclagem 1	91968	181968
Reciclagem 2	80355	262323
Reciclagem 3	72307	334630
Reciclagem 4	57821	392451
Reciclagem 5	86050	478501
Reciclagem 6	32934	511436
Reciclagem 7	9534	520969

Experimentos de Lote Std em 70% em peso de MeP, 30% em peso de MeOH de ligandos altamente substituídos

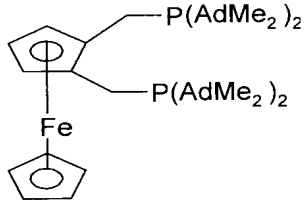
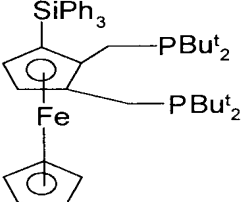
Experimental

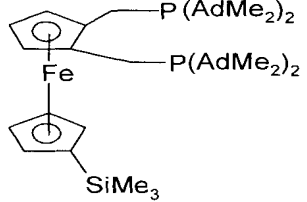
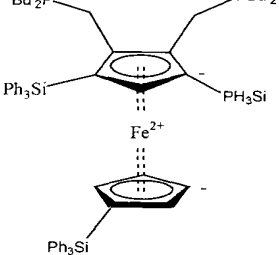
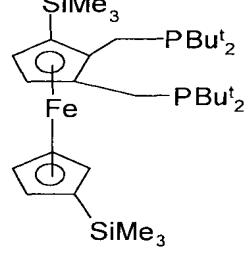
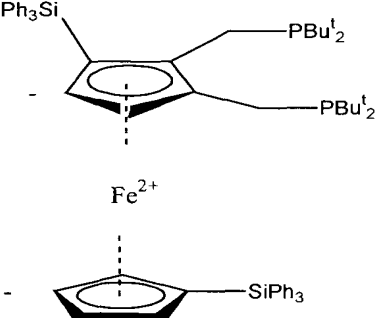
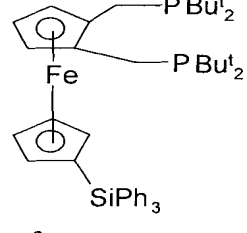
Soluções de reação foram preparadas, usando técnicas de linha de schlenk padrão. Em uma caixa de luvas purgada com nitrogênio, 7,8 mg de Pd_2dba_3 ($1,45 \times 10^{-5}$ mol) e 6 equivalentes de ligando de fosfino ($8,7 \times 10^{-5}$ mol), onde pesados em um frasco de fundo redondo de 500 ml. O frasco depois foi transferido a uma Linha de schlenk. O ligando e o paládio depois foram dissolvidos em 125 ml de propionato de metila desgaseificado. De modo a ajudar a complexação, o paládio e o ligando foram dissolvidos inicialmente em propionato de metila e agitados durante um período de 45 minutos, antes da adição de outros solventes à solução. Isto permitiu para a formação in situ de formação um complexo $[\text{Pd}(\text{ligando})(\text{dba})]$ neutro,

trigonal planar Pd (0).

Depois da complexação, 175 ml da mistura de propionato de metila/metanol (50% em peso de metanol, 50% em peso de propionato de metila) foi desgaseificada e adicionada ao frasco. A adição de ácido metano sulfônico (MSA), 420 μ l, completa a preparação da solução do catalisador.

A solução catalítica foi adicionada à autoclave pré-evacuada e aquecida a 100° C. A autoclave depois foi pressurizada com 8bar de eteno sobre pressão de vapor fornecendo uma pressão total de 10,2bar a 100° C. Próximo a autoclave foi pressurizado a 12,2bar com adição de CO : eteno (1:1 de gás) carregado a partir do reservatório de 10 litros. Uma válvula reguladora assegura que a pressão da autoclave seja mantida por toda a reação em 12,2bar através da injeção constante de gás do reservatório de 10 litros. A pressão do reservatório desse modo como a temperatura do reator foi registrada por todo o período de reação de 1 h. O mol produzido em qualquer ponto na reação pode ser calculado a partir da queda na pressão do reservatório compreendendo-se comportamento ideal do gás e 100% de seletividade para o propionato de metila, permitindo o TON da reação ser obtido.

Tabela 4		
 Comparativo 3		
Taxa Inicial Máxima	Taxa depois de 1 hora	TON depois de 1 hora
39787	39543	35068
 Composto 5		
Taxa Inicial Máxima	Taxa depois de 1 hora	TON depois de 1 hora
67117	57599	59995

 Composto 6		
Taxa Inicial Máxima	Taxa depois de 1 hora	TON depois de 1 hora
54449	53081	48798
 Composto 7		
Taxa Inicial Máxima	Taxa depois de 1 hora	TON depois de 1 hora
61472	56391	57137
 Composto 8		
Taxa Inicial Máxima	Taxa depois de 1 hora	TON depois de 1 hora
43823	36346	38317
 Composto 4		
Taxa Inicial Máxima	Taxa depois de 1 hora	TON depois de 1 hora
51875	45793	51052
 Composto 3		
Taxa Inicial Máxima	Taxa depois de 1 hora	TON depois de 1 hora
55565	44176	47783

A partir dos dados acima pode ser observado que a substituição do anel de ciclopentadienila nas posições em ambos os anéis superiores e inferiores fornece catalisadores mais ativos e estáveis. Além disso, ligandos mais volumétricos e espécies substituídas múltiplas fornecem ainda melhoramentos na estabilidade.

A atenção do leitor é direcionada a todos os papéis e documentos que são depositados ao mesmo tempo com ou anterior a este relatório descritivo em conexão com este pedido e que estão abertos a inspeção pública com este relatório descritivo, e os conteúdos de todos os tais papéis e documentos são incorporados aqui por referência.

Todas das características divulgadas neste relatório descritivo (incluindo quaisquer reivindicações que acompanhem, abstrato e desenhos), e/ou todas das etapas de qualquer método ou processo desse modo divulgado, podem ser combinadas em qualquer combinação, exceto combinações onde pelo menos algumas de tais características e/ou etapas estão mutuamente exclusivas.

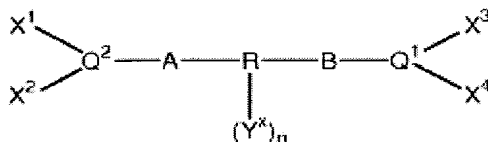
Cada característica divulgada neste relatório descritivo (incluindo quaisquer reivindicações que acompanhem, abstrato e desenhos), pode ser substituída por características alternativas servindo ao mesmo, equivalente ou similar propósito, a menos que expressamente de outro modo estabelecido. Desse modo, a menos que expressamente de outro modo estabelecido, cada característica divulgada é um exemplo único de um série genérica de características equivalentes ou similares.

A invenção não está restrita ao(s) detalhe(s) da(s) forma(s) de realização(ões) antecedente(s). A invenção estende-se a qualquer um novo, ou qualquer nova combinação, dos características divulgados nesta relatório descritivo (incluindo quaisquer reivindicações que acompanhem, abstrato e desenhos), ou para qualquer um novo, ou quaisquer novas combinação, das etapas de qualquer método ou processo desse modo divulgado.

REIVINDICAÇÕES

1. Ligando bidentado, caracterizado pelo fato de que é da fórmula geral (I):

(I)



em que:

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

10 R representa uma estrutura aromática de hidrocarbila tendo pelo menos um anel aromático ao qual Q^1 e Q^2 são todos ligados, por intermédio do respectivo grupo de ligação, em átomos cíclicos adjacentes disponíveis do pelo menos um anel aromático e que é substituído com um ou mais substituinte(s) Y^x em um ou mais outro(s) átomo(s) cíclico(s) aromático(s) da estrutura aromática;

15 em que o(s) substituinte(s) Y^x na estrutura aromática tem um total de $\sum_{x=1}^n \text{Y}^x$ de átomos exceto hidrogênio tal que $\sum_{x=1}^n \text{Y}^x \geq 4$, onde n é o número total de substituinte(s) Y^x e $t\text{Y}^x$ que representam o número total de átomos exceto hidrogênio em um substituinte particular Y^x ;

20 os grupos X^1 , X^2 , X^3 e X^4 independentemente representam radicais univalentes de até 30 átomos tendo pelo menos um átomo de carbono terciário ou X^1 e X^2 e/ou X^3 e X^4 juntos formam um radical bivalente de até 40 átomos tendo pelo menos dois átomos de carbono terciários em que cada dito radical univalente ou bivalente é unido por intermédio do dito pelo menos um ou dois átomos de carbono terciários respectivamente ao respectivo átomo Q^1 ou Q^2 ; e

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

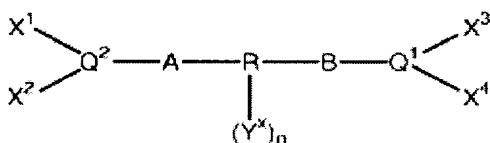
2. Processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados, caracterizado pelo fato de que compreende reagir o dito composto com monóxido de carbono na presença de uma fonte de grupos hidroxila e de um sistema de catalisador, o sistema de catalisador obténível combinando:

(a) um metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou um composto do mesmo:

e

(b) um ligando bidentado da fórmula geral (I)

(I)



em que:

10 A e B todos independentemente representam grupos de ligação
de alquilenos inferiores;

R representa uma estrutura aromática de hidrocarbila tendo pelo menos um anel aromático ao qual Q¹ e Q² são todos ligados, por intermédio do respectivo grupo de ligação quando o segundo está presente, em átomos cíclicos adjacentes disponíveis do pelo menos um anel aromático e que é substituído com um ou mais substituinte(s) Y^x em um ou mais átomo(s) cíclico(s) aromático(s) adjacente(s) da estrutura aromática;

em que o(s) substituinte(s) Y^x na estrutura aromática tem(êm) um total $^{x=1-n} \Sigma tY^x$ de átomos exceto hidrogênio tal que $^{x=1-n} \Sigma tY^x$ é ≥ 4 , onde n é o número total de substituinte(s) Y^x e tY^x representam o número total de átomos exceto hidrogênio em um substituinte particular Y^x ;

os grupos X^1 , X^2 , X^3 e X^4 independentemente representam radicais univalentes de até 30 átomos tendo pelo menos um átomo de carbono terciário ou X^1 e X^2 e/ou X^3 e X^4 juntos formam um radical bivalente de até 40 átomos tendo pelo menos dois átomos de carbono terciários em que cada

dito radical univalente ou bivalente é unido por intermédio do dito pelo menos um ou dois átomos de carbono terciários respectivamente ao respectivo átomo Q^1 ou Q^2 ; e

Q^1 e Q^2 todos independentemente representam fósforo, arsênio ou antimônio;

e, opcionalmente, uma fonte de ânions.

3. Ligando bidentado ou um processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que cada Y^x independentemente representa- $SR^{40}R^{41}R^{42}$;

em que S é selecionado a partir de qualquer um ou mais de Si, C, N, S, O ou arila;

em que quando S é arila, R^{40} , R^{41} e R^{42} são independentemente selecionados a partir de qualquer um ou mais de hidrogênio, alquila, $-BQ^3-X^3(X^4)$ (em que B, X^3 e X^4 são como definidos na reivindicação 1 acima e Q^3 é definido como Q^1 ou Q^2 na reivindicação 1 acima), fósforo, arila, arileno, alcarila, arilenalquila, alquenila, alquinila, het, hetero, halo, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{33}$, $-C(S)N(R^{23})R^{28}$, $-CF_3$, $-SiR^{31}R^{32}R^{33}$ ou alquilfósforo;

em que quando S é Si, C, N, S ou O, R^{40} , R^{41} e R^{42} são independentemente selecionados a partir de qualquer um ou mais de hidrogênio, alquila, fósforo, arila, arileno, alcarila, aralquila, arilenalquila, alquenila, alquinila, het, hetero, halo, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-C(S)N(R^{27})R^{28}$, $-CF_3$, $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$, ou alquilfósforo, em que pelo menos um de R^{40} - R^{42} não é hidrogênio;

em que R^{19} - R^{30} referidos aqui podem ser independentemente no geral selecionados de hidrogênio, arila não substituída ou substituída ou alquila não substituída ou substituída, e além disso R^{24} pode ser nitro, halo, amino ou tio;

e R^{71} - R^{73} são definidos como R^{40} - R^{42} mas são preferivelmente alquila C_1 - C_4 ou fenila.

4. Ligando ou processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que os substituintes são selecionados a partir de alquila, preferivelmente, t-alquila tal como t-butila; t-alquila, arila tal como 2-fenilprop-2-ila; alquilsilila tal como $SiMe_3$ -fenila; alquilfenila; fenilalquila tal como 2-fenilprop-2-ila; fosfinoalquila tal como fosfinometila; ou fósforo; que os grupos podem ser não substituídos ou substituídos.

5. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que existem dois ou mais ditos substituintes Y^x

6. Ligando ou processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que dois ou mais ditos substituintes combinam-se para formar uma outra estrutura de anel.

7. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a estrutura aromática de hidrocarbila tem de 6 até 30 átomos cíclicos.

8. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a estrutura aromática de hidrocarbila $R(Y^x)_n$ é selecionada a partir de 4 e/ou 5 t-alquil benzeno-1,2-diila, 4,5-difenil-benzeno-1,2-diila, 4 e/ou 5-fenil-benzeno-1,2-diila, 4,5-di-t-butil benzeno-1,2-diila, 4 ou 5-t-butil benzeno-1,2-diila, 2, 3, 4 e/ou 5 t-alquil-naftaleno-8,9-diila, 1H-inden-5,6-diila, 1, 2 e/ou 3 metil-1H-inden-5,6-diila, 4,7-metano-1H-indeno-1,2-diila, 1, 2 e/ou 3-dimetil-1H-inden-5,6-diilas, 1,3-bis(trimetilsilil)-isobenzofuran-5,6-diila, 4-(trimetilsilil)benzeno-1,2-diila, 4-fosfinometil-benzeno-1,2-diila, 4-(2'-fenilprop-2'-il)-benzeno-1,2-diila, 4-dimetilsilil benzeno-1,2-diila, 4-di-t-butil,metilsilil benzeno-1,2-diila,4-(t-butildimetilsilil)-benzeno-1,2-diila, 4-t-butilsilil-benzeno-1,2-diila, 4-(tri-t-butilsilil)-benzeno-1,2-diila,4-(2'-terc-butilprop-2'-il)benzeno-1,2-diila,

4-(2',2',3',4',4'-pentametil-pent-3'-il)-benzeno-1,2-diila, 4-(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butil-pent-3'-il)-benzeno-1,2-diila, 4-(ou 1')t-alquilferroceno-1,2-diila, 4,5-difenilferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')fenil-ferroceno-1,2-diila, 4,5di-t-butil-ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')t-butilferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')fosfinometilferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)-ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')-dimetilsililferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')di-t-butil,metilsilil-ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')(t-butildimetilsilil)-ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')t-butilsilil-ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')(tri-t-butilsilil)-ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')(2'-terc-butilprop-2'-il)ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')(2',2',3',4',4'-penta-metil-pent-3'-il)-ferroceno-1,2-diila, 4-(ou 1')(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butil-pent-3'-il)-ferroceno-1,2-diila, 1',2',3'-trifenil ferroceno-1,2-diila, 1',2',3',4'-tetrametil-ferroceno-1,2-diila, 1',2',3',4'-tetrafenil-ferroceno-1,2-diila, 1',2',3',4',5'-pentametil-ferroceno-1,2-diila, ou 1',2',3',4',5'-pentaenil-ferroceno-1,2-diila.

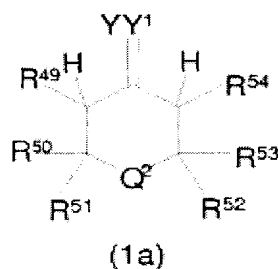
9. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que cada Y^x e/ou combinação de dois ou mais grupos Y^x é pelo menos como estericamente impedido como fenila, mais preferivelmente, t-butila.

10. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o grupo X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$ e X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ em que R^1 to R^{12} representam alquila, arila ou het.

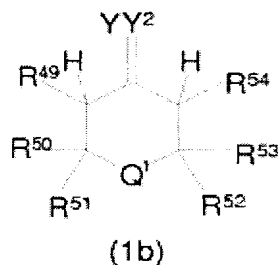
11. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de que os grupos orgânicos R^1 - R^3 , R^4 - R^6 , R^7 - R^9 e/ou R^{10} - R^{12} ou, alternativamente, R^1 - R^6 e/ou R^7 - R^{12} quando associados com seu(s) respectivo(s) átomo(s) de carbono terciário(s) formam grupos compósitos que são pelo menos como estericamente impedido como t-butila(s).

12. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de que quando cíclico, X^1 , X^2 , X^3 e/ou X^4 representam congressil, norbornil, 1-norbornadienila ou adamantil.

13. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de que X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles são ligados formam um grupo 2- Q^2 -tríciclo [3,3,1,1{3,7}]decila opcionalmente substituído ou derivado deste, ou X^1 e X^2 juntamente com Q^2 ao qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula 1^a



14. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de que X^3 e X^4 juntamente com Q^1 ao qual eles são ligados podem formar um grupo 2- Q^1 -tríciclo[3,3,1,1{3,7}]decila opcionalmente substituído ou derivado deste, ou X^3 e X^4 juntamente com Q^1 ao qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula 1b



15. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que ligandos bidentados adequados são 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(di-t-butilfosfino-

metil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-difenil benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-fenil benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-
5 bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-fenilbenzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1-(P,P adamantil,t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-difenil-
15 benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantil-fosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-fenilbenzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantil-fosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfino-metil)-4,5-difenil benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantil-fosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantil-fosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno;

1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-4,5-difenil benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-4-fenilbenzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxa-triciclo{3,3,1,1[3,7]})decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxa-triciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)-benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]})decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-fenil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]})decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]})decil)-4,5-difenil benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-4-fenil benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]})decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]})decil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]})decil)-4,5-difenil benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-

tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-fenil benzeno;
 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-
 trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis-(2-
 fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]-
 5 }decil)-4-(trimetilsilil)benzeno; 1,2-bis(di-t-butylfosfinometil)-4,5-di-
 (2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis(di-t-butylfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-
 il)benzeno; 1,2-bis(di-t-butylfosfinometil)-4,5-di-t-butyl-benzeno; 1,2-bis(di-t-
 butylfosfinometil)-4-t-butyl benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-
 6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-di-(2'-fenil-prop-2'-il)benzeno; 1,2-bis(2-
 10 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-2'-fenilprop-2'il
 benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-
 4,5-(di-t-butyl)benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
 adamantil)-4-t-butyl-benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-di-
 (2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-
 15 2'-il)-benzeno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-di-t-butyl benzeno; 1,2-
 bis(di-adamantilfosfinometil)-4-t-butyl benzeno; 1-(P,P adamantil,t-butyl
 fosfinometil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)-
 benzeno; 1-(P,P adamantil,t-butyl fosfinometil)-2-(di-t-butylfosfino-metil)-4-
 (2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(P,P adamantil,t-butyl fosfino-metil)-2-(di-
 20 t-butylfosfinometil)-4,5-di-t-butyl benzeno; 1-(P,P adamantil, t-
 butylfosfinometil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4-t-butyl benzeno; 1-(2-
 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butylfosfino-
 metil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-
 6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-
 25 il)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-
 t-butylfosfinometil)4,5-di-t-butyl benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-
 6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butylfosfino-metil)-4-t-butyl benzeno; 1-(2-
 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(2-

fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(2-fosfinometil-
 1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-
 (di-t-butil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
 5 adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-t-butil benzeno; 1-(di-t-
 butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-
 il)benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-
 fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfino-
 metil)-4,5-(di-t-butil)benzeno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantil-
 10 fosfinometil)-4-t-butil benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-
 bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}-decil)-4-
 (2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-(di-t-butil)benzeno; 1,2-bis(2-
 15 fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-t-butil
 benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)-
 benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno;
 20 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-
 (di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-
 trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-
 t-butil benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-
 25 fenilprop-2'-il)benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)-
 benzeno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benzeno; 1-(2-
 fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-

- (diadamantilfosfinometil)-4-t-butil benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfino-metil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}-decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]} decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}-decil)-4,5-(di-t-butil)benzeno; 1,2-bis-perfluoro-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]} decil)-4-t-butil benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]} decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]} decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]} decil)-4,5-(di-t-butil)benzeno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]} decil)-4-t-butil benzeno, 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfino-metil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-difenilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(diadamantil-fosfinometil)-4,5 difenilferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(P,P adamantil,t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilferroceno; 1-(P,P adamantil,t-butil

fosfinometil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1-(P,P-
 adamantil,t-butyl fosfinometil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4,5-bis-(trimetil-
 silil)ferroceno; 1-(P,P adamantil,t-butyl fosfinometil)-2-(di-t-butyl-
 fosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 5 tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butylfosfinometil)4,5-
 difenilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
 adamantil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1-(2-
 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butyl-
 fosfinometil)4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 10 tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4-(ou
 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
 adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1-(2-
 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantil-
 fosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-
 15 6,9,10-trioxa-adamantil)-1-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-
 (trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
 adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(di-
 t-butylfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1-(di-t-
 butylfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1-(di-
 20 t-butylfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-
 (trimetilsilil)ferroceno; 1-(di-t-butylfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-
 4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-difenilferroceno; 1,2-bis(2-
 fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou
 25 1')fenil ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxa-triciclo-
 {3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-
 1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou
 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-butylfosfinometil)-4,5-difenil-

ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1-(2-
 fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-
 butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-
 5 fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-
 butilfosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-
 trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-
 4,5-difenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')fenil ferroceno; 1-
 10 (2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-
 1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(diadamantil-
 fosfinometil)-4-(ou 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-
 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}-decil)-4,5-
 15 difenil ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-
 trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-
 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}-decil)-4,5-
 bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro-(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou
 20 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-
 metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-difenil-ferroceno; 1,2-bis-
 (2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-
 trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou 1')fenilferroceno; 1,2-bis-(2-
 fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo-
 25 {3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-
 1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou
 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-
 2'-il)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenil-prop-2'-
 il)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-t-butil ferroceno; 1,2-bis(di-

- t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butilferroceno;1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-(di-t-butil)-ferroceno;1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(ou 1')t-butilferroceno;1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno;1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno;1-(P,P adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfino-metil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1-(P,P adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')-(2'-fenilprop-2'-il)-ferroceno;1-(P,P adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfino-metil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno;1-(P,P adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butilferroceno;1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-(di-t-butil)ferroceno;1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno;1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno;1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-

(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno;1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butil

5 ferroceno;1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis(2-

10 fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}-decil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-

15 il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(ou 1')t-butilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-

20 (2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-2-

25 (diadamantil-fosfinometil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno;1,2-bis-perfluoro(2-fosfino-metil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}-decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno;1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-

trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}-decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3,3,1,1[3,7]}decil)-4-(ou 1')t-butil ferroceno ou qualquer um dos ligandos acima em que um dos grupos metileno representam o grupo A ou o grupo B que é removido de modo que um dos respectivos átomos de fósforo é unido diretamente ao anel de ferroceno ou benzeno representando o grupo R desse modo formando uma ponte de C3 conectando os dois átomos de fósforo representando Q¹ e Q².

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os compostos etilenicamente insaturados são compostos etilenicamente insaturados tendo de 2 a 50 átomos de carbono por molécula, ou misturas dos mesmos.

17. Ligando ou processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os compostos etilenicamente insaturados são selecionados a partir de acetileno, acetileno de metila, acetileno de propila, 1,3-butadieno, etileno, propileno, butileno, isobutileno, pentenos, penteno nitrilas, pentenoatos de alquila tal como 3-pentenoatos de metila, ácidos de penteno (tal como ácido 2-e 3-pentenóico), heptenos, vivil ésteres tais como acetato de vinila, octenos, dodecenos.

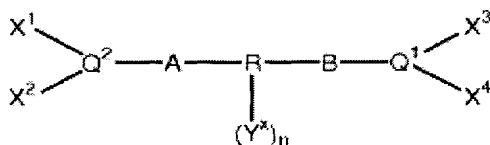
18. Sistema de catalisador caracterizado pelo fato de ser obtenível combinando:

(a) um metal do Grupo 8, 9 ou 10 ou um composto do mesmo:

e

(b) um ligando bidentado da fórmula geral (I)

(I)



em que:

A e B todos independentemente representam grupos de ligação de alquilenos inferiores;

R representa uma estrutura aromática de hidrocarbila tendo pelo menos um anel aromático ao qual Q^1 e Q^2 são todos ligados, por intermédio do respectivo grupo de ligação, em átomos cíclicos adjacentes disponíveis do pelo menos um anel aromático e que é substituído com um ou mais substituinte(s) Y^x em um ou mais átomo(s) cíclico(s) aromático(s) adjacente(s) da estrutura aromática;

em que o(s) substituinte(s) Y^x na estrutura aromática tem um total $\sum_{x=1}^n \text{Y}^x$

de átomos exceto hidrogênio tal que $\sum_{x=1}^n \text{Y}^x \geq 4$, onde n é o número total de substituinte(s) Y^x e $t\text{Y}^x$ que representam o número total de átomos exceto hidrogênio em um substituinte particular Y^x ;

os grupos X^1 , X^2 , X^3 e X^4 independentemente representam radicais univalentes de até 30 átomos tendo pelo menos um átomo de carbono terciário ou X^1 e X^2 e/ou X^3 e X^4 juntos formam um radical bivalente de até 40 átomos tendo pelo menos dois átomos de carbono terciários em que cada dito radical univalente ou bivalente é unido por intermédio do dito pelo menos um ou dois átomos de carbono terciários respectivamente ao respectivo átomo Q^1 ou Q^2 ; e

Q^1 e Q^2 todos independentemente representam fósforo, arsênio ou antimônio;

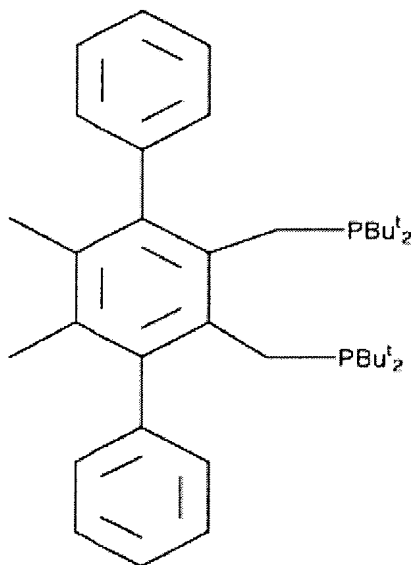
e, opcionalmente, uma fonte de ânions.

19. Processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados, caracterizado pelo fato de que é como acima descrito e com referência aos exemplos.

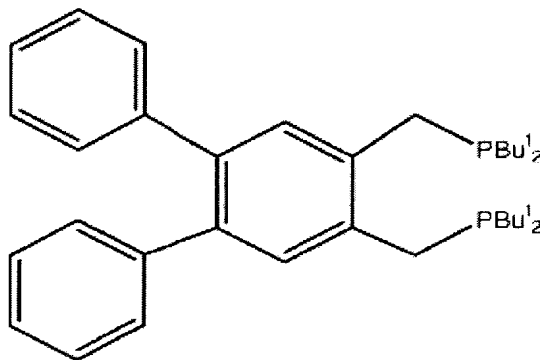
5 20. Ligando bidentado, caracterizado pelo fato de que é como acima descrito e com referência aos exemplos.

21. Sistema de catalisador, caracterizado pelo fato de que é como acima descrito e com referência aos exemplos.

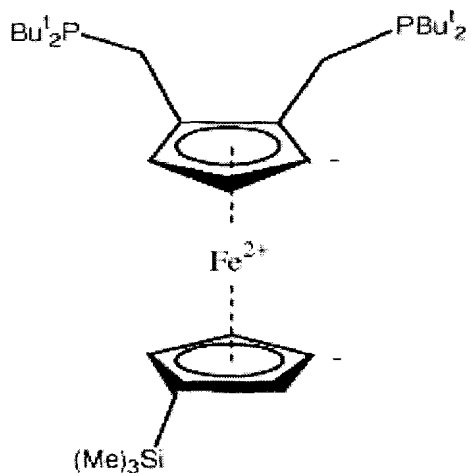
10 22. Ligando bidentado, processo ou sistema de catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os ligandos da fórmula I são selecionados de:



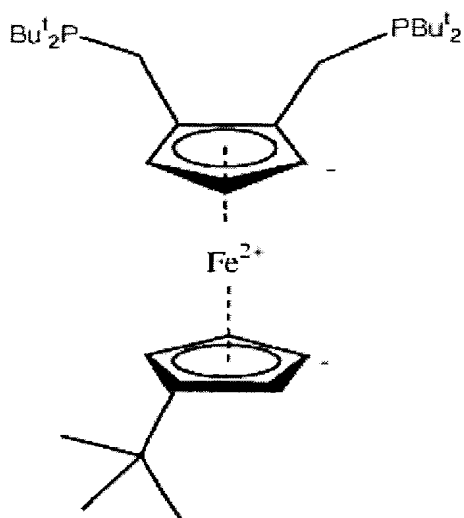
(1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-3,6-difenil-4,5-dimetil benzeno



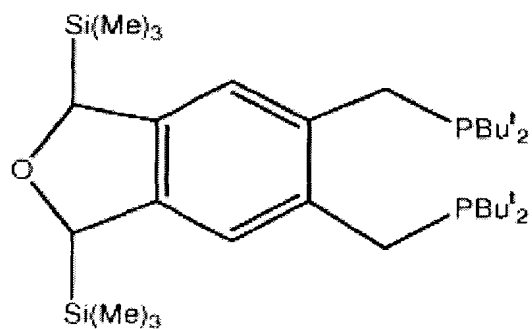
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil)-4,5-difenil benzeno



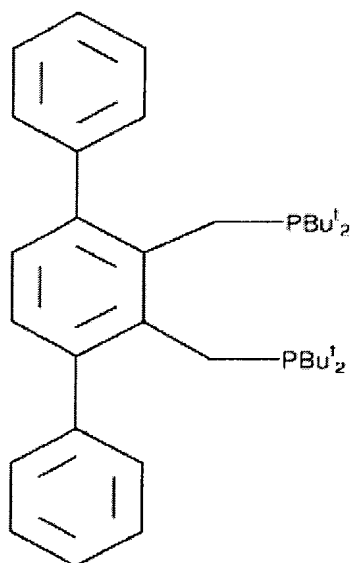
1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1'-trimetilsilil ferroceno



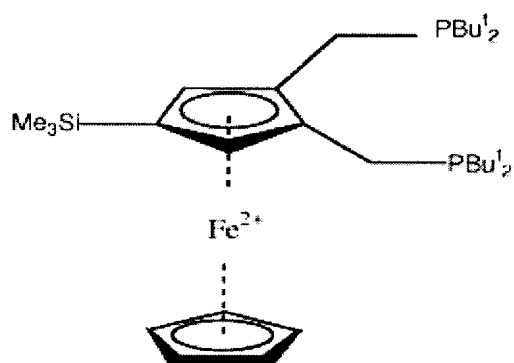
1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1'-terc-butil ferroceno



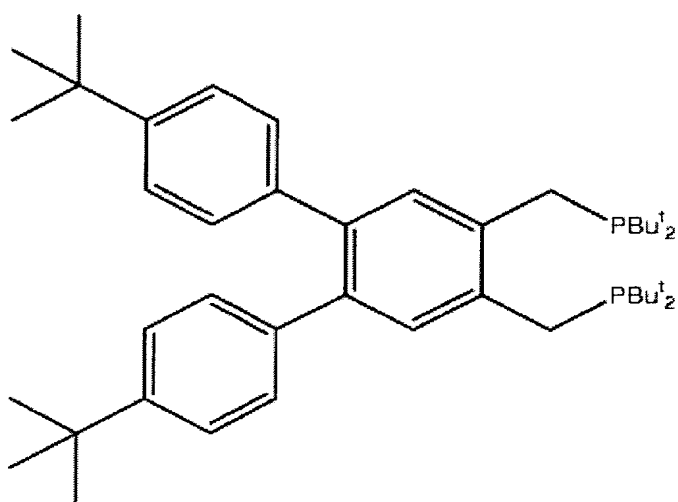
5,6-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1,3-bistrimetilsilil-1,3-diidroisobenzofurano



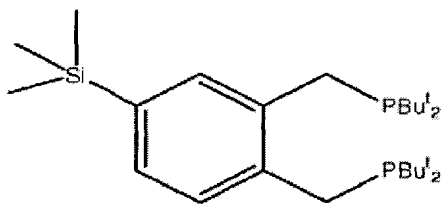
1, 2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)-3,6-difenil benzeno



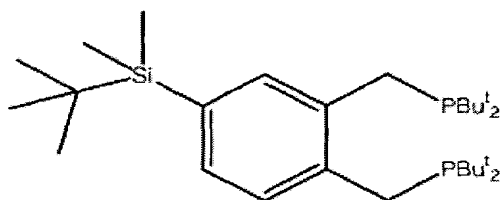
1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-4-trimetilsilil ferroceno



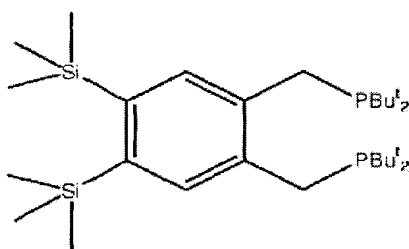
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4,5-di (4'-terc butil
fenil)benzeno



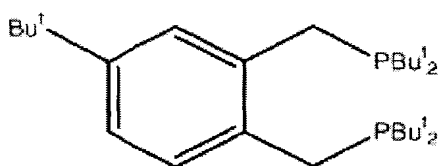
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-trimetilsilil benzeno



1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(terc-butildimetilsilil)benzeno

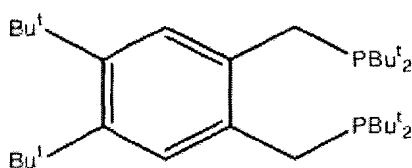


1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4,5-bis(trimetilsilil)benzeno

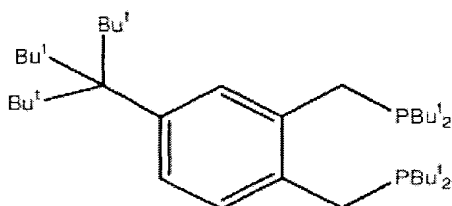


5

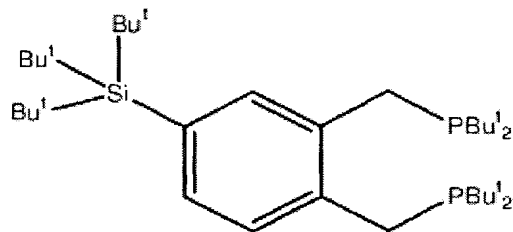
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-terc-butil benzeno



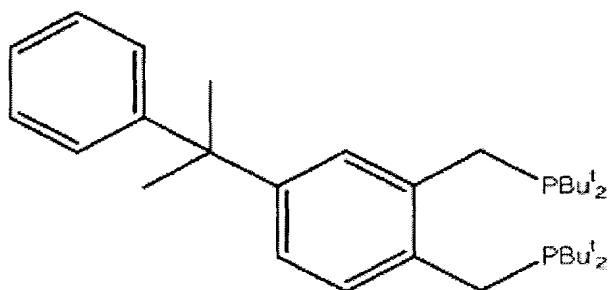
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4,5-di-terc-butil benzeno



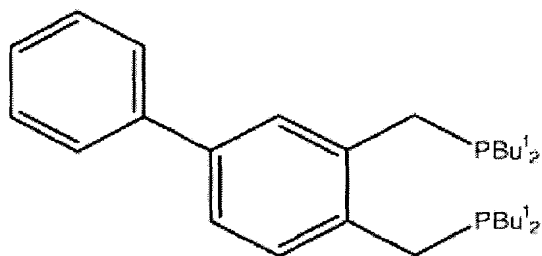
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(tri-terc-butilmetil)benzeno



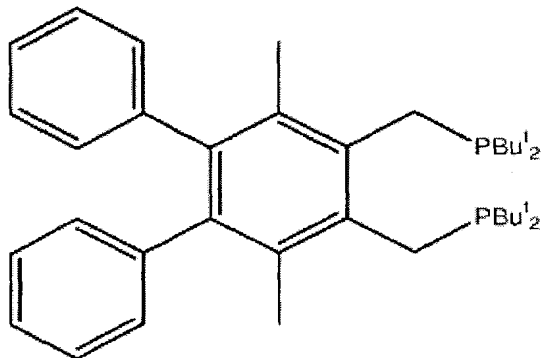
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(tri-terc-butilsilil)benzeno



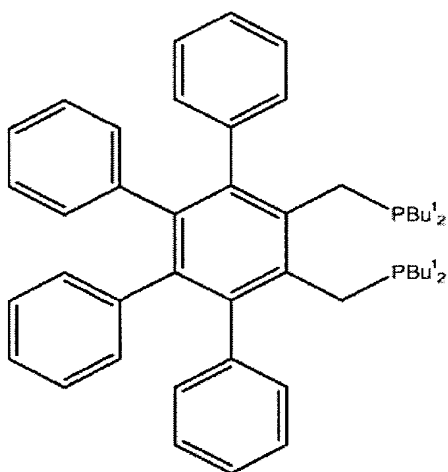
5 1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(2'-fenilprop2'-il)benzeno



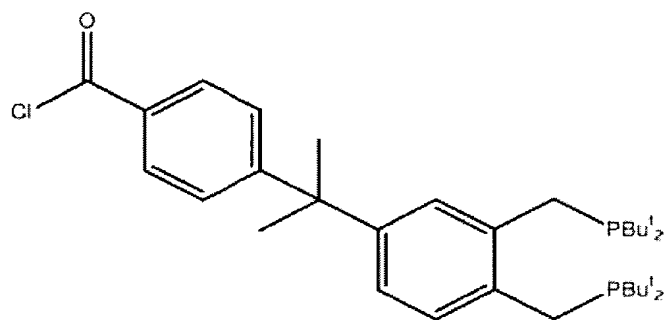
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-fenil benzeno



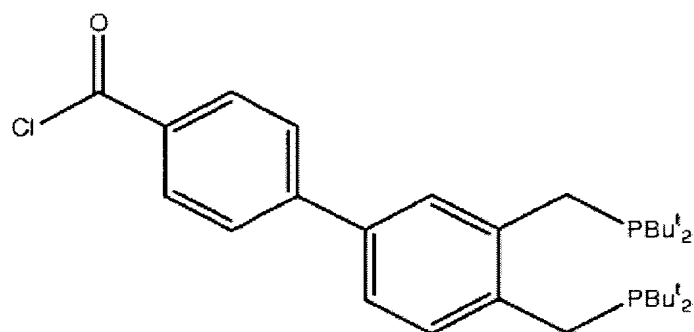
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-3,6-dimetil-4,5-difenil benzeno



1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-3,4,5,6-tetrafenil benzeno

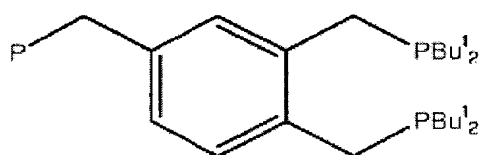


Cloreto de 4-(1-{3,4-bis-[(di-terc-butil-fosfanil)-metil]-fenil}-1-metil-etil)-benzoila

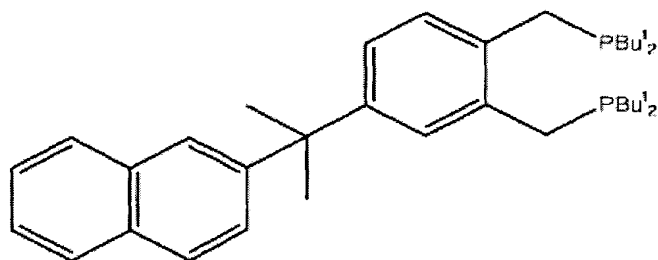


1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil)-4-(4'-clorocarbonil-

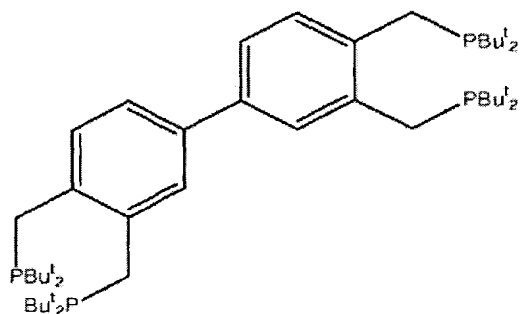
5 fenil)benzeno



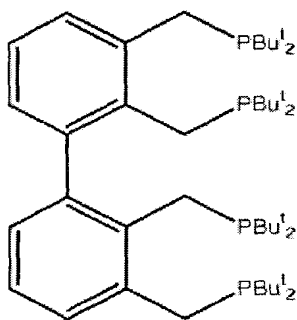
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(fosfinometil)benzeno



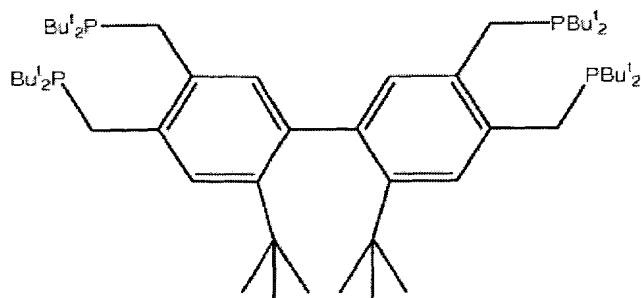
1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(2'-naftilprop-2'-il)benzeno



5 1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(3',4'-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-fenil)benzeno



1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-3-(2',3'-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-fenil)benzeno



1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-terc-butil-5-(2'-terc-butil-4',5'-bis(di-terc-butil(fosfinometil))fenil)benzeno;

ou selecionado a partir de qualquer uma das estruturas acima em que um ou mais de grupos portadores de carbono terciários X^1 - X^4 , t-butila, ligado ao grupo fósforo Q^1 e/ou Q^2 é substituído por um alternativa adequada selecionado a partir de adamantil, 1,3 dimetil adamantil, congressil, norbornil ou 1-norbornodienila, ou X^1 e X^2 juntos e/ou X^3 e X^4 juntos formam juntamente com o fósforo um grupo 2-fosfatriciclo[3,3,1,1{3,7} decila tal como 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantil ou 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantil; ou selecionado a partir de qualquer uma das estruturas acima ou estruturas alternativas em que um dos grupos de ligação de metileno representando A ou B na fórmula I é removida de modo que o respectivo átomo de fósforo é ligado diretamente ao anel aromático representando R e de modo que uma ponte C_3 conecta dois átomos de fósforo representando Q^1 e Q^2 nas estruturas de exemplo.

23. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o metal do grupo 8, 9, ou 10 ou um composto do mesmo é paládio.

RESUMO

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

5 Novos ligandos bidentados da fórmula geral (I) são descritos na Fórmula (I): R representa uma estrutura aromática de hidrocarbila. O(s) substituinte(s) Y^x na estrutura aromática tem um $X=1-n \sum tY^x$ total de átomos exceto hidrogênio tal que $x-1-n \sum tY^x$ é 4, onde n é o número total de substituinte(s) Y^x e tY^x representa o número total de átomos exceto
10 hidrogênio em um substituinte particular Y^x . Os grupos X^1 , X^2 , X^3 e X^4 são unidos a Q^1 ou Q^2 por intermédio de átomos de carbono terciário ao respectivo átomo Q^1 ou Q^2 ; e Q^1 e Q^2 todos independentemente representam fósforo, arsênio ou antimônio. Um sistema de catalisador e um processo para
15 de catalisador também é descrito.