



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

(21) **PI 0614307-5 A2**

(22) Data de Depósito: 04/08/2006
(43) Data da Publicação: 21/11/2012
(RPI 2185)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 31/24
C07C 51/14

(54) Título: PROCESSO CONTÍNUO DE CARBONILAÇÃO PARA UMA CARBONILAÇÃO DE ALTA PRODUTIVIDADE, MEIO DE REAÇÃO DE CARBONILAÇÃO E CORRENTE DE PRODUTO DO MESMO PARA UM PROCESSO CONTÍNUO DE CARBONILAÇÃO, PROCESSO PARA CARBONILAÇÃO DE UM COMPOSTO ETILENICAMENTE INSATURADO, E, SISTEMA CATALÍTICO

(30) Prioridade Unionista: 12/08/2005 GB 0516556.8

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

(72) Inventor(es): GRAHAM RONALD EASTHAM, NEIL TINDALE

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

(86) Pedido Internacional: PCT GB2006002915 de 04/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/020379de 22/02/2007

(57) Resumo: PROCESSO CONTÍNUO DE CARBONILAÇÃO PARA UMA CARBONILAÇÃO DE ALTA PRODUTIVIDADE, MEIO DE REAÇÃO DE CARBONILAÇÃO E CORRENTE DE PRODUTO DO MESMO PARA UM PROCESSO CONTÍNUO DE CARBONILAÇÃO, PROCESSO PARA CARBONILAÇÃO DE UM COMPOSTO ETILENICAMENTE INSATURADO, E, SISTEMA CATALÍTICO. Um processo contínuo de carbonilação para uma carbonilação de alta produtividade, e um meio de reação de carbonilação e uma corrente de produto da mesma. O processo é composto da carbonilação de um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono na presença de uma fonte de grupos hidroxila e de um sistema catalítico. O sistema catalítico é composto de: (a) um ligando de fosfina bidentado, arsina ou estibina; (b) um metal catalítico escolhido de um metal do grupo BIV ou do grupo VIIIB d e metais ou como um composto dos mesmos. A concentração cataliticamente ativa do referido metal catalítico, medido como o ACCF (produto kg. hora-1.dm-3), é mantido a menos de 0,5.

“PROCESSO CONTÍNUO DE CARBONILAÇÃO PARA UMA
CARBONILAÇÃO DE ALTA PRODUTIVIDADE, MEIO DE REAÇÃO
DE CARBONILAÇÃO E CORRENTE DE PRODUTO DO MESMO PARA
UM PROCESSO CONTÍNUO DE CARBONILAÇÃO, PROCESSO PARA
5 CARBONILAÇÃO DE UM COMPOSTO ETILENICAMENTE
INSATURADO, E, SISTEMA CATALÍTICO”

A invenção atual refere-se a um processo para carbonilação de
compostos etilenicamente insaturados, a um meio de reação de carbonilação
novo e a um processo para carbonilação de compostos etilenicamente
10 insaturados utilizando um meio de reação de carbonilação novo.

A carbonilação de compostos etilenicamente insaturados
utilizando monóxido de carbono na presença de um álcool ou água e um
sistema catalítico composto de um metal do grupo VIII, como por exemplo,
paládio, e um ligando de fosfina, como por exemplo, uma alquil fosfina
15 cicloalquil-fosfina, aril fosfina, piridil fosfina ou bidentato fosfina, foi
descrito em numerosas patentes e solicitações de patentes europeias, como
por exemplo, a EP-A-0055875, EP-A-04489472, EP-A-0106379, EP-A-
0235864, EP-A-0274795, EP-A-0499329, EP-A-0386833, EP-A-0441447,
EP-A-0489472, EP-A-0282142, EP-A-0227160, EP-A-0495547 e EP-A-
20 0495548. Especialmente, a EP-A-0227160, EP-A-0495547 e a EP-A-0495548
mostram que os ligandos de bidentato fosfina produzem sistemas catalíticos
que são capazes de obterem taxas maiores de reação.

Uma grande melhoria para tais ligandos de bidentato fosfina é
apresentada na WO 96/19.434 que apresenta um grupo de ligação na forma de
25 um radical arila opcionalmente substituído, ligado nos referidos átomos de
fósforo através de átomos adjacentes de carbono sobre o referido radical de
arila. Tal ligando é mais estável e leva a taxas de reação que são
significativamente mais elevadas do que aquelas anteriormente apresentadas e
produzem pouca ou nenhuma impureza para a carbonilação de etileno. Cada

átomo de fósforo no referido ligando é também ligado a dois átomos de carbono terciário.

No entanto, reações convencionais catalisadas por metal, tais como aquelas descritas na WO 96/19.434 tendem a sofrer a desvantagem do catalisador tender a ser desativado durante um período de operação contínua, porque o composto de paládio é reduzido a metal de paládio, dessa forma contribuindo com um fator importante na viabilidade econômica do processo. A WO 01/10.551 enfocou este problema através do uso de compostos estabilizantes, tais como dispersantes poliméricos no meio de reação, dessa forma melhorando a recuperação de metal que fora perdido do sistema catalítico. Interessantemente, no entanto, nenhum dos exemplos na realidade se relaciona a um processo contínuo e portanto, pode ser obtido pouco conhecimento do efeito da recuperação de metal ou de outros fatores com base na apresentação.

Apesar de terem sido desenvolvidos sistemas catalíticos que apresentam uma estabilidade razoável durante o processo de carbonilação e permitem que sejam alcançadas taxas de reação relativamente elevadas, existe ainda uma necessidade de uma atividade melhorada do catalisador. Adequadamente, a invenção atual visa apresentar, entre outros, um processo contínuo melhorado para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados e um meio de reação de carbonilação para tais processos contínuos para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados. Especialmente, são visadas melhorias para sistemas catalíticos contendo ligandos de bidentato fosfina.

O paládio e outros metais preciosos do grupo VIB ou do grupo VIIIB são commodities caras e conforme mencionado acima, a quantidade de utilização dessa commodities contribui para a viabilidade econômica de processos de carbonilação utilizando tais metais. Uma expressão da eficiência do uso do metal catalítico é o número de produtividade (TON) que é definido

como moles de produto de carbonilação/moles de metal catalítico. Um número elevado de TON indica um processo mais eficiente e mais eficaz em custo. No passado, os esforços a este respeito foram concentrados em taxas elevadas de produção de produto de carbonilação para maximizar o rendimento da reação.

A atividade catalítica por unidade de volume do meio de reação pode ser expressa em termos da produção de produto de carbonilação por unidade de tempo a partir de um volume unitário de meio de reação, e é medido em unidades de kg de produto. hora⁻¹. dm³. Esta medida é conhecida como o fator ativo de concentração catalítica (ACCF).

De acordo com um primeiro aspecto da invenção atual, é apresentado um processo contínuo de carbonilação para uma carbonilação em alta escala, composta da carbonilação de um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono na presença de uma fonte de grupos hidroxila e um sistema catalítico composto de (a) um ligando de bidentato fosfina, arsina, ou estibina, e (b) um metal catalítico escolhido do grupo VIB ou do grupo VIIIB de metais ou um composto dos mesmos, onde a concentração cataliticamente ativa do referido material catalítico, medida como o ACCF (produto kg.h⁻¹. dm³) é mantido abaixo de 0,5.

Contínuo, significa aqui que as concentrações respectivas de compostos etilenicamente insaturados, monóxido de carbono, a fonte de grupos hidroxila e, de preferência, o sistema catalítico, são mantidos substancialmente constantes durante o processo.

De acordo com um segundo aspecto da invenção atual, é apresentado um meio de reação de carbonilação e uma corrente de produto do mesmo para um processo contínuo de carbonilação, composto de um composto etilenicamente insaturado, monóxido de carbono, uma fonte de grupos hidroxila e um sistema catalítico no meio de reação, que é composto de:

(a) um ligando de bidentato fosfina, arsina ou estilbeno, e

(b) um metal catalítico escolhido de um metal do grupo VIB ou do grupo VIIB ou um composto do mesmo, onde a concentração cataliticamente ativa do referido metal catalítico no referido meio, medida como o ACCF (produto $\text{kg} \cdot \text{hora}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$), é mantido a menos de 0,5.

Para evitar dúvidas, o ACCF do meio de reação de carbonilação para um processo contínuo geralmente é medido na corrente de produto.

As características preferidas da invenção ficarão aparentes a partir das reivindicações dependentes, e da descrição que se segue.

De preferência, o ACCF é menor do que 0,4, mais de preferência, menor do que 0,3, mais de preferência, menor do que 0,30.

Tipicamente, a faixa de ACCF é de 0,005 a 0,49, mais tipicamente, 0,01 a 0,39, mais tipicamente, 0,05 a 0,34. Especialmente preferido é um ACCF de 0,1 a 0,29 $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$.

Tipicamente, o ACCF baixo da invenção atual é retido ou mantido através de diluição adequada do meio de reação de carbonilação. De preferência, a diluição é efetuada com um dos componentes do meio de reação diferentes do metal catalítico, mais de preferência, através de um solvente adicional, produto de carbonilação ou composto contendo um grupo hidroxila. O produto de carbonilação, quando é capaz de atuar como um solvente, é especialmente preferido.

De preferência, o sistema catalítico também inclui como um outro componente (c) um ácido.

"Ácido", significa um ácido ou um sal do mesmo, e portanto referências a ácidos devem ser consideradas dessa forma.

Adequadamente, todos os componentes a), b) e c) (quando presente) do sistema catalítico podem ser adicionados in situ no vaso de reação onde a carbonilação deve acontecer. Alternativamente, os



componentes a), b) e c) (quando presente) podem ser adicionados em seqüência em qualquer ordem para formarem o sistema catalítico, ou em alguma ordem específica, diretamente para dentro do vaso ou fora do vaso e então adicionados no vaso. Por exemplo, o componente ácido c) (quando presente) primeiramente poderá ser adicionado no componente de ligando bidentato a), para formar um ligando protonado, e então o ligando protonado pode ser adicionado no metal ou no composto do mesmo (componente b)) para formar o sistema catalítico. Alternativamente, o componente ligando a) e o metal e um composto do mesmo (componente b)) podem ser misturados para formarem um composto metálico quelado, e o ácido (componente c)) é então opcionalmente adicionado. Alternativamente, quando o componente ácido c) deve ser utilizado, quaisquer dois componentes podem ser reagidos em conjunto para formar um radical intermediário que é então adicionado no vaso de reação e o terceiro componente é adicionado, ou primeiramente é reagido com o terceiro componente e então é adicionado ao vaso de reação. No entanto, no processo contínuo, é preferível que os componentes a), b) e c) sejam todos adicionados independentemente uns dos outros, continuamente.

A invenção atual também é direcionada para um sistema catalítico como definido acima, onde as concentrações molares relativas de ambos o ligando bidentato e o ácido estão em níveis em excesso daqueles previamente visados, levando a vantagem inesperadas e surpreendentes, quando se utiliza o sistema catalítico na carbonilação de compostos etilenicamente insaturados, e a supressão ou pelo menos a redução de pelo menos algumas das desvantagens dos sistemas da arte anterior. Em qualquer caso, o uso de um sistema catalítico da invenção atual leva pelo menos a um sistema mais estável, com números melhorados de produtividade nas reações de carbonilação de compostos etilenicamente insaturados.

A quantidade de ligando bidentato utilizada pode variar dentro de amplos limites. De preferência, o ligando bidentato está presente em uma

quantidade tal que a relação entre o número de moles do ligando bidentato presente e o número de moles do metal do grupo VIB ou do grupo VIIIB presente é de 1 a 50, por exemplo, 1 a 2, e especialmente, de 1 a 5 moles/mol de metal. Mais de preferência, a faixa de compostos mol:mol da fórmula I para os metais do grupo VIIIB está na faixa de 1:1 a 3:1, mais de preferência, na faixa de 1:1 a 1,25:1. De forma conveniente, a possibilidade de aplicação destas relações molares baixas é vantajosa, porque ela evita o uso de um excesso do composto da fórmula I e portanto minimiza o consumo destes compostos usualmente dispendiosos. Adequadamente, os catalisadores da invenção são preparados em uma etapa em separado, anteriormente a sua utilização in situ na reação de carbonilação de um composto etilenicamente insaturado.

No entanto, em um sistema ácido em excesso, o ligando poderá estar presente no sistema catalítico, ou no precursor do mesmo, em excesso, de forma que a relação entre o referido ligando e o referido metal (i.e. o componente a) e o componente b)) é pelo menos uma relação molar 2:1. De preferência, a relação entre o referido ligando e o referido metal em tais sistemas é maior do que uma relação molar de 2:1, mais de preferência, na faixa de 2:1 até 1000:1, mesmo mais de preferência, na faixa de 2,5:1 a 1000:1, ainda mais de preferência, na faixa de 3:1 a 1000:1, ainda mais de preferência, na faixa de 5:1 a 750:1, mais de preferência, na faixa de 7:1 a 1000:1, especialmente, na faixa de 8:1 a 900: 1, ainda mais de preferência, na faixa de 10:1 a 500:1, ainda mais de preferência, na faixa de 20:1 a 400:1, ainda mais de preferência, na faixa de 50:1 a 250:1, mais de preferência, na faixa acima de 50:1, como por exemplo, 51:1 e maior, mais especificamente, 51:1 a 250:1 ou mesmo 1000:1. Alternativamente, a referida relação pode estar na faixa de 15:1 a 45:1, de preferência, 20:1 a 40:1, mais de preferência, 25:1 a 35:1.

Conforme mencionado acima, o ácido poderá estar presente e

ele pode estar em excesso no sistema catalítico, ou no precursor do mesmo, de preferência, em tal quantidade que a relação entre o referido ácido e o referido ligando (i.e., entre o componente c) e o componente a)) é pelo menos uma relação molar de 2:1. De preferência, a relação entre o referido ácido e o referido ligando em tais sistemas de ácido em excesso é maior do que uma relação molar de 2:1, mais de preferência, na faixa de 2:1 a 100:1, ainda mais de preferência, na faixa de 4:1 a 100:1, ainda mais de preferência, na faixa de 5:1 a 95:1, ainda mais de preferência, na faixa acima de 5:1 a 95:1, ainda mais de preferência, em uma faixa maior do que 5:1 a 75:1, mais de preferência, na faixa de 2:1 a 50:1, ainda mais de preferência na faixa de 20:1 a 40:1, ainda mais de preferência, em uma faixa acima de 20:1 a 40:1 (por exemplo, 25:1 a 40:1, ou 25:1 a menos de 30:1), mais de preferência, acima de 30:1, adequadamente com qualquer dos limites superiores apresentados aqui anteriormente (por exemplo, 30:1 a 40:1), ou 50:1, etc.), ou mais de preferência, acima de 35:1, ainda mais de preferência, acima de 37:1, adequadamente com qualquer dos limites superiores apresentados aqui anteriormente. Cada uma das faixas neste parágrafo podem ser utilizadas em conjunto com cada uma das relações entre o ligando e o metal apresentadas aqui acima, i.e., relações entre o componente a) e o componente b).

As vantagens de se trabalhar dentro das relações entre ligando e metal, e ácido e ligando, apresentadas acima em um sistema com excesso de ácido são manifestada pelo fato da estabilidade do sistema catalítico ser ainda mais melhorado em relação àquele com surpresa apresentado pelo ACCF baixo, conforme evidenciado por intermédio de outros aumentos no número de produtividade (TON) do metal. Melhorando-se a estabilidade do sistema catalítico, a utilização de metal no esquema de reação de carbonilação é mantida em um mínimo.

Com efeito, o nível de ácido deve ser tal que para o ligando bidentato específico utilizado, o nível de ácido deve ser tal que a fosfina,

arsina ou estibina sejam totalmente protonadas. Assim sendo, para mostrar os efeitos melhorados, o nível de ligando deve estar acima de algum nível mínimo, conforme apresentado pela relação molar ligando:metal, e o nível de ácido deve estar acima de algum nível mínimo com relação ao nível de ligando presente para encorajar a protonização, conforme mostrado pela relação molar ácido:ligando.

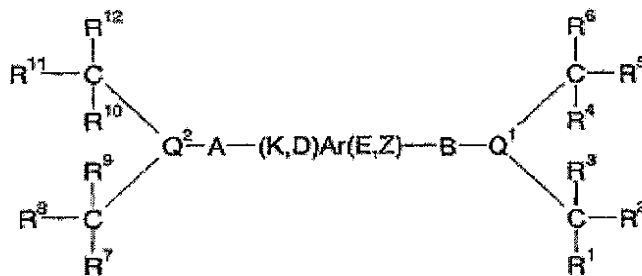
De preferência, o ácido está presente no sistema catalítico, ou precursor do mesmo, em tal quantidade que a relação molar entre o referido ácido e o referido metal (i.e. entre o componente c) e o componente b)) em sistema com ácido em excesso é pelo menos 4:1, mais de preferência, de 4:1 a 100000:1, ainda mais de preferência, 10:1 a 75.000:1, ainda mais de preferência, 20:1 a 50.000:1, ainda mais de preferência, 25:1 a 50.000:1, ainda mais de preferência, 30:1 a 50.000:1, ainda mais de preferência, 40:1 a 40.000:1, ainda mais de preferência, 100:1 a 25.000:1, mais de preferência, 120:1 a 25.000:1, mais de preferência, 140:1 a 25.000:1, ainda mais de preferência, 200:1 a 25.000:1, mais de preferência, 550:1 a 20.000:1, ou maior do que 2000:1 a 20.000:1. Alternativamente, a referida relação pode estar na faixa de 125:1 a 485:1, mais de preferência, 150:1 a 450:1, ainda mais de preferência, 175:1 a 425:1, ainda mais de preferência, 200:1 a 400:1, mais de preferência, 225:1 a 375: 1. Cada uma destas faixas neste parágrafo pode ser utilizada em conjunto com cada uma das faixas de relações entre ligando e metal apresentadas aqui acima, i.e., as relações entre o componente a) e o componente b), e/ou cada uma das faixas das relações entre o ácido e o ligando apresentadas aqui acima, i.e., as relações entre o componente c) e o componente a).

Para evitar qualquer dúvida, todas as relações e faixas de relações mencionadas anteriormente se aplicam a todas as realizações de ligando apresentadas em mais detalhes aqui posteriormente. No entanto, deve-se também imaginar que a presença do ácido é opcional e não é essencial para

a invenção atual. Assim sendo, a possibilidade de excesso de ácido no sistema é também opcional e não é essencial para a invenção atual.

As vantagens dos aspectos do ACCF da invenção apresentadas acima, são manifestadas pelo fato da estabilidade do sistema catalítico ser melhorada, conforme evidenciado pelos aumentos no número de produtividade (TON) do metal. Melhorando-se a estabilidade do sistema catalítico, a utilização de metal no esquema de reação de carbonilação é mantida em um mínimo.

Em uma realização da invenção atual, o ligando de bidentato fosfina tem a fórmula geral (I)



(I)

onde:

Ar é um grupo de ligação composto de um radical arila opcionalmente substituído, no qual os átomos de fósforo são ligados a átomos de carbono adjacentes disponíveis;

A e B, cada um deles independentemente, representa um alquileno inferior;

K, D, E e Z são substituintes do radical arila (Ar) e cada um deles independentemente representa hidrogênio, alquila inferior, arila, Het, halogênio, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$, ou $J-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15})CR^{16}(R^{17})(R^{18}))$ onde J representa alquileno inferior; ou dois grupos adjacentes escolhidos de K, Z, D e E em conjunto com os átomos de carbono do anel arila no qual eles são ligados formam um outro anel de fenila,

que opcionalmente é substituído por um ou mais substituintes escolhidos de hidrogênio, alquila inferior, halogênio, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} , ou $C(O)SR^{27}$;

5 R^{13} a R^{18} cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila, ou Het, de preferência, cada um deles representa independentemente alquila inferior, arila, ou Het;

R^{19} a R^{27} cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het;

10 R^1 a R^{12} cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila, ou Het, de preferência, cada um deles representa independentemente alquila inferior, arila, ou Het;

15 Q^1 , Q^2 e Q^3 (quando presente) cada um deles representa independentemente fósforo, arsênico ou antimônio e nos últimos dois casos as referências acima a fosfina ou fósforo são aprimoradas de forma conveniente, de preferência, com ambos o Q^1 e Q^2 representando fósforo, mais de preferência todos os Q^1 , Q^2 e Q^3 (quando presente) representando fósforo.

20 Adequadamente, as fosfinas de bidentato da invenção, de preferência devem ser capazes de coordenação de bidentato com o metal do grupo VIB ou do grupo VIIIB ou composto do mesmo, mais de preferência, sendo preferido com o paládio.

25 De preferência, quando K, D, E ou Z representam -J- $Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, os respectivos K, D, E ou Z estão no carbono de arila adjacente ao carbono de arila no qual é ligado A ou B, ou, se não são adjacentes, é adjacente a um grupo restante K, D, E ou Z, o qual, ele próprio, representa -J- $Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$.

Exemplos específicos mas não limitantes de ligandos bidentatos dentro desta realização incluem os seguintes:

1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil) benzeno,

1,2-bis-(di-terc-pentilfosfinometil) benzeno,

1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)naftaleno. No entanto, a pessoa adestrada na arte verificará que outros ligandos bidentatos podem ser considerados sem se afastarem do escopo da invenção.

O termo "Ar" ou "arila" quando utilizado aqui, inclui grupos aromáticos carboxílicos com cinco a dez membros, de preferência, seis a dez membros, tais como fenila e naftila, cujos grupos opcionalmente são substituídos com, além de K, D, E ou Z, um ou mais substituintes escolhidos de arila, alquila inferior (cujo grupo alquila poderá ele próprio opcionalmente ser substituído ou terminado como definido abaixo), Het, halogênio, 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^{27} , $C(O)SR^{27}$ ou $C(S)NR^{25}R^{26}$ onde R^{19} a R^{27} cada um deles representa independentemente hidrogênio, arila ou alquila inferior (cujo grupo alquila poderá ele próprio opcionalmente ser substituído ou terminado como definido abaixo). Além disso, o radical arila poderá ser um grupo policíclico fundido, como por exemplo, naftaleno, bifenileno ou indeno.

No termo "um metal do grupo VIB ou do grupo VIIIB" em um composto da fórmula I nós incluímos metais, tais como Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, IR, Pt e Pd. De preferência, os metais são escolhidos de Ni, Pt e Pd. Mais de preferência, o metal é o Pd. Para evitar dúvidas, as referências aos metais do grupo VIB ou do grupo VIIIB aqui devem ser considerados como incluindo os grupos 6, 8, 9 e 10 na nomenclatura moderna da tabela periódica.

O termo "Het", quando utilizado aqui, inclui sistemas de anéis com quatro a doze membros, de preferência, quatro a dez membros, cujos anéis contêm um ou mais heteroátomos escolhidos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e misturas dos mesmos, e cujos anéis poderão conter uma ou mais duplas ligações ou serem não aromáticos, parcialmente aromáticos ou totalmente aromáticos em caráter. Os sistemas em um anel poderão ser monocíclicos, bicíclicos ou fundidos. Cada grupo "Het" identificado aqui,

opcionalmente é substituído por um ou mais substituintes escolhidos de halogênio, ciano, nitro, oxo, alquila inferior (cujo grupo alquila poderá ele próprio opcionalmente ser substituído ou terminado como definido abaixo), OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$ ou $C(S)NR^{25}R^{26}$ onde R^{19} a R^{27} cada um deles representa independentemente hidrogênio, arila ou alquila inferior (cujo grupo alquila, ele próprio, opcionalmente poderá ser substituído ou terminado como definido abaixo). O termo "Het" inclui assim grupos, tais como os grupos azetidínica, pirrolidiníca, imidazolíca, indolíca, furaníca, oxazolíca, isoxazolíca, oxadiazolíca, tiazolíca, tiadiazolíca, triazolíca, oxatriazolíca, tiatriazolíca, piridaziníca, morfoliníca, pirimidínica, piraziníca, quinoliníca, isoquinoliníca, piperidiníca, pirazolíca e piperaziníca. A substituição em Het poderá ser em um átomo de carbono do anel Het ou, onde apropriado, em um ou mais dos heteroátomos.

Os grupos "Het" poderão também estar na forma de um óxido N.

O termo "alquila inferior" quando utilizado aqui, significa uma alquila C_1 a C_{10} e inclui grupos metílica, etílica, propílica, butílica, pentílica, hexílica e heptílica. A não ser que seja especificado de outra forma, os grupos alquila poderão, quando existe um número suficiente de átomos de carbono, ser lineares ou ramificados, ser saturados ou insaturados, ser cíclicos, acíclicos ou parcialmente cíclicos/acíclicos, e/ou serem substituídos ou terminados por um ou mais substituintes escolhidos de halogênio, 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^{27} , $C(O)SR^{27}$, $C(S)NR^{25}R^{26}$, arila ou Het, onde R^{19} a R^{27} cada um deles independentemente representa hidrogênio, arila ou alquila inferior, e/ou serem interrompidos por um ou mais átomos de oxigênio ou enxofre, ou por grupos silano ou dialquilsilício.

Os grupos alquila inferiores ou grupos alquila que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} ,



R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, K, D, E, e Z poderão representar e com os quais arila e Het poderão ser substituídos, quando existe um número suficiente de átomos de carbono, poderão ser lineares ou ramificados, poderão ser saturados ou insaturados, poderão ser cíclicos, acíclicos ou parcialmente cíclicos/acíclicos, e/ou poderão ser interrompidos por um ou mais átomos de oxigênio ou enxofre, ou por grupos silano ou dialquilsilício, e/ou poderão ser substituídos por um ou mais substituintes escolhidos de halogênio, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷, C(S)NR²⁵R²⁶, arila ou Het, onde R¹⁹ a R²⁷ cada um deles representa independentemente hidrogênio, arila ou alquila inferior.

Da mesma forma, o termo "alquilenos inferiores" nos quais A, B e J (quando presente) representam um composto da fórmula I, quando utilizados aqui, incluem grupos C₁ a C₁₀ que são ligados a outros radicais pelo menos em dois locais no grupo e são de outra forma definidos da mesma maneira como "alquila inferior".

Os grupos de halogênio com os quais os grupos mencionados acima poderão ser substituídos ou terminados incluem flúor, cloro, bromo e iodo.

Onde um composto dessa fórmula contém um grupo alquênico, poderá também ocorrer uma isomerização cis (E) e trans (Z). A invenção atual inclui os estereoisômeros individuais dos compostos de qualquer das fórmulas definidas aqui, e onde for apropriado, as formas tautoméricas individuais dos mesmos, juntamente com misturas dos mesmos. A separação dos diastereoisômeros ou isômeros cis e trans poderá ser obtida através de técnicas convencionais, como por exemplo, através de cristalização fracionada, cromatografia ou HPLC de uma mistura estereoisomérica de um composto das fórmulas ou de um sal adequado ou derivado do mesmo. Um enantiômero individual de um composto de uma das fórmulas poderá também ser preparado a partir de um intermediário opticamente puro correspondente ou



através de resolução, como através de HPLC do racemato correspondente utilizando um suporte quiral adequado ou através de cristalização fracionada dos sais diastereo-isoméricos formados pela reação do racemato correspondente com um ácido ou base opticamente ativo adequado, conforme seja apropriado.

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

Será visto por aqueles adestrados na arte que os compostos da fórmula I poderão funcionar como ligandos que coordenam com o grupo VIB ou o grupo VIIB de metais ou composto dos mesmos na formação do sistema catalítico da invenção. Tipicamente o metal do grupo VIB ou do grupo VIIB ou composto do mesmo é coordenado com um ou mais átomos de fósforo, arsênico e/ou antimônio do composto da fórmula I.

De preferência, R^1 a R^{18} cada um deles representa independentemente alquila ou arila inferior. Mais de preferência, R^1 a R^{18} cada um deles representa independentemente alquila C_1 a C_6 , fenil alquila C_1 - C_6 (onde o grupo fenila opcionalmente é substituído como definido aqui) ou fenila (onde o grupo fenila opcionalmente é substituído como definido aqui). Ainda mais de preferência, R^1 a R^{18} cada um deles representa independentemente alquila C_1 a C_6 , que opcionalmente é substituído como definido aqui. Mais de preferência, R^1 a R^{18} cada um deles representa um alquila C_1 a C_6 não substituído, como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila e ciclo-hexila.

Alternativamente, ou adicionalmente, cada um dos grupos R^1 a R^3 , e R^4 a R^6 , R^7 a R^9 , R^{10} a R^{12} , R^{13} a R^{15} ou R^{16} a R^{18} independentemente em um conjunto, poderão formar estruturas cíclicas tais como 1-norbornila ou 1-norbornadienila. Outros exemplos de grupos compostos incluem estruturas cíclicas formadas entre R^1 - R^{18} . Alternativamente, um ou mais dos grupos poderá representar uma fase sólida na qual é ligado o ligando.



Em uma realização especialmente preferida da invenção atual, R^1 , R^4 , R^7 , R^{10} , R^{13} e R^{16} cada um deles representa o mesmo radical alquila inferior, arila ou Het como definido aqui, R^2 , R^5 , R^8 , R^{11} , R^{14} e R^{17} cada um deles representa o mesmo radical alquila inferior, arila ou Het como definido aqui, e R^3 , R^6 , R^9 , R^{12} , R^{15} e R^{18} cada um deles representa o mesmo radical alquila inferior, arila ou Het como definido aqui. Mais de preferência, R^1 , R^4 , R^7 , R^{10} , R^{13} e R^{16} cada um deles representa a mesma alquila C_1 - C_6 , especialmente alquila C_1 - C_6 não substituída, como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila ou ciclo-hexila; R^2 , R^5 , R^8 , R^{11} , R^{14} e R^{17} cada um deles representa independentemente a mesma alquila C_1 - C_6 como definido acima; e R^3 , R^6 , R^9 , R^{12} , R^{15} e R^{18} cada um deles representa independentemente a mesma alquila C_1 - C_6 como definido acima. Por exemplo: R^1 , R^4 , R^7 , R^{10} , R^{13} e R^{16} cada um deles representa metila; R^2 , R^5 , R^8 , R^{11} , R^{14} e R^{17} cada um deles representa etila; e, R^3 , R^6 , R^9 , R^{12} , R^{15} e R^{18} cada um deles representa n-butila ou n-pentila.

Em uma realização especialmente preferida da invenção atual cada grupo R^1 a R^{18} representa o mesmo radical alquila inferior, arila, ou Het como definido aqui. De preferência, cada R^1 a R^{18} representa o mesmo grupo alquila C_1 a C_6 , especialmente alquila C_1 - C_6 não substituído, como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila e ciclo-hexila. Mais de preferência, cada R^1 a R^{18} representa metila.

No composto da fórmula I, de preferência, cada Q^1 , Q^2 e Q^3 (quando presente) são o mesmo. Mais de preferência, cada Q^1 , Q^2 e Q^3 (quando presente) representa fósforo.

De preferência, no composto da fórmula I, A, B e J (quando presente) cada um deles representa independentemente alquileno C_1 a C_6 que opcionalmente é substituído como definido aqui, por exemplo, com grupos alquila inferior. De preferência, os grupos alquileno inferior representados por A, B e J (quando presente) são não substituídos. Um grupo alquileno inferior

especialmente preferido que A, B e J independentemente poderão representar independentemente são-CH₂-ou-C₂H₄-. Mais de preferência, cada um dos A, B e J (quando presente) representam o mesmo alquileto inferior como definido aqui, e especialmente-CH₂-.

5 De preferência, no composto da fórmula I, quando K, D, E ou Z não representam

-J-Q³(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵))CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸), K, D, E ou Z representam hidrogênio, alquila inferior, fenila ou alquil-fenila inferior. Mais de preferência, K, D, E ou Z representam hidrogênio, fenila, alquilfenila C₁-C₆ ou alquila C₁-C₆, como metila, etila, propila, butila, pentila e hexila. Mais de preferência, K, D, e ou Z representam hidrogênio.

De preferência, no composto da fórmula I, quando K, D, E e Z em conjunto com os átomos de carbono do anel arila no qual eles são ligados não formam um anel fenila, K, D, E e Z cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, fenila ou alquilfenila inferior. Mais de preferência, K, D, E e Z cada um deles representa independentemente hidrogênio, fenila, alquilfenila C₁-C₆ ou alquila C₁-C₆, como metila, etila, propila, butila, pentila e hexila. Ainda mais de preferência, K, D, E e Z representam o mesmo substituinte. Mais de preferência, eles representam

15

20 hidrogênio.

De preferência, no composto da fórmula I, quando K, D, E ou Z não representam -J-Q³(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵))CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸), e K, D, E e Z em conjunto com os átomos de carbono do anel arila no qual eles são ligados não formam um anel fenila, cada um dos K, D, E e Z representa o mesmo grupo escolhido de hidrogênio, alquila inferior, arila, ou Het como definido aqui; especialmente hidrogênio ou alquila C₁-C₆ (mais especialmente alquila C₁-C₆ não substituído), especialmente hidrogênio.

25

De preferência, no composto da fórmula I quando dois dos K, D, e Z em conjunto com os átomos de carbono do anel arila no qual eles são

ligados formam um anel fenila, então o anel fenila opcionalmente é substituído com um ou mais substituintes escolhidos de arila, alquila inferior (cujo grupo alquila poderá ele próprio opcionalmente ser substituído ou terminado como definido abaixo), Het, halogênio, 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^{27} , $C(O)SR^{27}$, ou $C(S)NR^{25}R^{26}$, onde R^{19} a R^{27} cada um deles representa independentemente hidrogênio ou alquila inferior (cujo grupo alquila poderá ele próprio ser opcionalmente substituído ou terminado como definido aqui). Mais de preferência, o anel fenila não é substituído por nenhum substituinte, i.e., contém somente átomos de hidrogênio.

Os compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles onde:

A e B cada um deles representa independentemente alquilenos C_1 a C_6 não substituído;

K, D, Z e E representam cada um deles independentemente hidrogênio, alquila C_1-C_6 , fenila, alquilfenila C_1-C_6 ou $-J-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$ onde J representa alquilenos C_1 a C_6 não substituído; ou 2 dos K, D, Z e E em conjunto com os átomos de carbono do anel arila no qual eles são ligados formam um anel fenila que opcionalmente é substituído por um ou mais substituinte escolhido de alquila inferior, fenila ou alquilfenila inferior.

R^1 a R^{18} cada um deles representa independentemente alquila C_1 a C_6 , fenila ou alquilfenila C_1 a C_6 .

Outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles onde:

A e B representam ambos $-CH_2$ ou C_2H_4 , especialmente, CH_2 ;

K, D, Z e E cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila C_1-C_6 , fenila ou alquila C_1-C_6 ou $-J-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$ onde J é o mesmo que A; ou dois de K, D,

E e Z em conjunto com os átomos de carbono do anel arila no qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

R^1 a R^{18} cada um deles representa independentemente alquila C_1 a C_6 ;

5 Ainda outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles onde:

R^1 a R^{18} são o mesmo e cada um deles representa alquila C_1 a C_6 , especialmente, metila.

10 Ainda outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles onde:

K, D, Z e E são cada um deles escolhidos independentemente do grupo consistindo de hidrogênio ou alquila C_1 a C_6 , especialmente onde cada um dos K, D, Z e E representam o mesmo grupo, especialmente onde cada um dos K, D, Z e E representam hidrogênio; ou

15 K representa- $CH_2-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$ e D, Z e E cada um deles é escolhido independentemente do grupo consistindo de hidrogênio ou alquila C_1 a C_6 , e especialmente onde ambos D e E representam o mesmo grupo, especialmente onde D, Z e E representam hidrogênio.

20 Compostos específicos especialmente preferidos da fórmula I incluem aqueles onde:

Cada R^1 a R^{12} é o mesmo e representa metila;

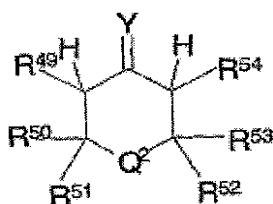
A e B são o mesmo e representam- CH_2- ;

K, D, Z e E são o mesmo e representam hidrogênio.

25 Ainda em uma outra realização, pelo menos um dos grupos $(CR^xR^yR^z)$ ligados em Q^1 e/ou Q^2 , i.e. $CR^1R^2R^3$, $CR^4R^5R^6$, $CR^7R^8R^9$, ou $CR^{10}R^{11}R^{12}$, poderão ao invés ser representados pelo grupo (Ad) onde:

Ad cada um deles independentemente representa um radical adamantila ou congressila opcionalmente substituído ligado no átomo de fósforo através de qualquer dos seus átomos de carbono terciário, a referida

substituição sendo através de um ou mais substituintes escolhidos de hidrogênio, alquila inferior, halogênio, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} ou $C(O)SR^{27}$; ou ambos os grupos ($CR^xR^yR^z$) ligados a qualquer ou a ambos os Q^1 e/ou Q^2 , ou Q^3 (se presente), formam um grupo 2-fosfa-triciclo [3.3.1.1(3,7)]decila (também chamado de grupo 2-fosfa-adamantila (grupo 2-PA)) ou derivado do mesmo conforme é mais especialmente definido aqui posteriormente, ou formam um sistema de anel da fórmula



onde R^{49} , e R^{54} , cada um deles independentemente representa hidrogênio, alquila ou arila inferior; e R^{50} a R^{53} , quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het; e Y representa oxigênio, enxofre ou $N-R^{55}$; e R^{55} , quando presente, representa hidrogênio, alquila ou arila inferior.

Nesta realização, a fórmula I poderá ser representada como $(Ad)_s (CR^7R^8R^9)_T Q^2-A-(K, D)Ar(E, Z)-B-Q^1 (Ad)_u (CR^1R^2R^3)_v$ onde Ar , A , B , K , D , E e Z , Q^1 , Q^2 , e Q^3 , e R^1 a R^{27} são definidos aqui anteriormente, exceto que K , D , E , e Z poderão representar $-J-Q^3 (Ad)_w (CR^{13}(R^{14}) (R^{15}))_x$ ao invés de $-J-Q^3 (CR^{13} (R^{14}) (R^{15})) CR^{16} (R^{17}) (R^{18})$ e Ad é como definido acima,

$$S \& U = 0, 1 \text{ ou } 2 \text{ desde que } S + U \geq 1;$$

$$T \& Y = 0, 1 \text{ ou } 2 \text{ desde que } T + V \leq 3;$$

$$W \& X = 0, 1 \text{ ou } 2.$$

Além das realizações preferidas para R^1 a R^{18} , Q^1 a Q^3 , A , B , J

(quando presente), K, D, E ou Z, R¹⁹ a R²⁷, mencionadas aqui anteriormente, todas elas se aplicam igualmente à realização atual onde pelo menos um grupo (Ad) está presente, o seguinte é também aplicado.

5 Outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles onde:

A e B representam-CH₂ ou-C₂H₄, e especialmente-CH₂-;

10 K, D, Z e E cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquil fenila C₁-C₆ ou alquila C₁-C₆ ou -J-Q³ (Ad)_w (CR¹³ (R¹⁴) (R¹⁵))_x onde J é o mesmo que A; ou dois dos K, D, E e Z em conjunto com os átomos de carbono do anel arila no qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

R¹ a R³, R⁷ a R⁹, e R¹³ a R¹⁵ (quando presentes), cada um deles representa independentemente alquila C₁ a C₆, e o número total de grupos (Ad) ligados em Q¹ e Q² é ≥ 3, i.e. S + U ≥ 3, e W e X = 0, 1 ou 2.

15 Ainda outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles onde:

R¹ a R³, R⁷ a R⁹ e R¹³ a R¹⁵ (quando presentes) são o mesmo e cada um deles representa alquila C₁ a C₆, especialmente metila, e o número total de grupos (Ad) ligados em Q¹ e Q² é ≥ 3, i.e. S + U ≥ 3.

20 Ainda outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles onde:

25 K, D, Z e E são cada um deles escolhidos independentemente do grupo consistindo de hidrogênio ou alquila C₁ a C₆, especialmente onde cada um dos K, D, Z e E representam o mesmo grupo, especialmente onde cada um dos K, D, Z e E representam hidrogênio; ou

K representa-CH₂-Q³ (Ad)_w (CR¹³ (R¹⁴) (R¹⁵))_x e D, Z e E são cada um deles escolhidos independentemente do grupo consistindo de hidrogênio ou alquila C₁ a C₆, especialmente onde ambos o D e o E representam o mesmo grupo, especialmente onde D, Z e E representam

hidrogênio, onde W e X = 0, 1 ou 2.

Compostos específicos especialmente preferidos da fórmula I incluem aqueles onde:

5 Cada R¹ a R³, e R⁷ a R⁹ é o mesmo e representa metila ou o número total de grupos (Ad) ligados em Q¹ e Q² é 2, i.e. S + U = 2;

A e B são o mesmo e representam-CH₂-;

K, D, Z e E são o mesmo e representam hidrogênio.

10 Compostos específicos especialmente preferidos da fórmula I incluem aqueles onde Ad é unido a Q₁ ou Q₂ na mesma posição em cada caso. De preferência, S ≥ 1 e U ≥ 1, mais de preferência, S = 2 e U ≥ 1 ou vice-versa, mais de preferência, S & U = 2. Onde S é o número de grupos (Ad) ligados em Q² e U é o número de grupos (Ad) ligados em Q¹.

Exemplos específicos mas não limitantes de ligandos bidentatos dentro desta realização incluem os seguintes:

15 1,2 bis (diadamantilfosfinometil) benzeno,
1,2 bis di-3,5,dimetiladamantilfosfinometil) benzeno,
1,2 bis (di-5,terc-butiladamantilfosfinometil) benzeno,
1,2 bis (1-adamantil, terc-butil-fosfinometil) benzeno,
1-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfinometil)

20 benzeno,
1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(dicongressilfosfinometil)
benzeno,

1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil-P-metil)
benzeno,

25 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil-P-metil)
benzeno,

1-(terc-butiladamantilfosfinometil)-2-(di-adamantil
fosfinometil) benzeno e

1-[(P-(2, 2, 6, 6,-tetra-metilfosfinan-4-ona) fosfinometil)]-2-

(fosfa-adamantil-P-metil) benzeno, onde "fosfa-adamantil" é escolhido de 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantil, 2-fosfa-1, 3, 5,-trimetil-6,9,10-trioxadamantil,

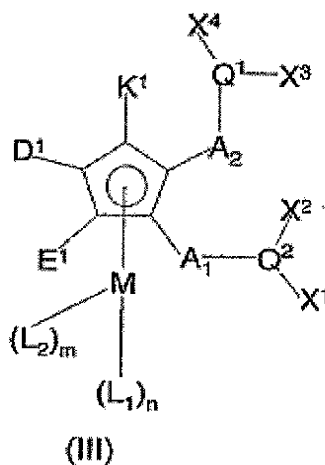
2-fosfa-1,3,5,7-tetra (trifluormetil)-6,9,10-trioxadamantil ou

5

2-fosfa-1, 3, 5-tri (trifluormetil)-6,9,10-trioxadamantil. No

entanto, a pessoa adestrada na arte verificará que outros bidentato ligandos podem ser considerados sem se afastarem do escopo da invenção.

Ainda em uma outra realização, o ligando de bidentato fosfina tem a fórmula geral (III).



10

onde:

A_1 e A_2 , e A_3 , A_4 e A_5 (quando presente) cada um deles representa independentemente alquileno inferior;

K^1 é escolhido do grupo consistindo de hidrogênio, alquila inferior, arila, Het, halogênio, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-C(S)(R^{27})R^{28}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-CF^3$ ou $-A_3-Q^3(X^5)X^6$;

D^1 é escolhido do grupo consistindo de hidrogênio, alquila inferior, arila, Het, halogênio, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-C(S)(R^{27})R^{28}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-CF^3$ ou $-A_4-Q^4(X^7)X^8$;

20

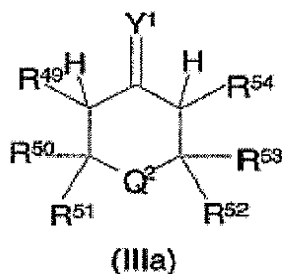
E^1 é escolhido do grupo consistindo de hidrogênio, alquila



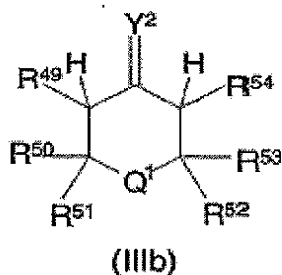
inferior, arila, Het, halogênio, ciano, nitro, $-\text{OR}^{19}$, $-\text{OC(O)}\text{R}^{20}$, $-\text{C(O)}\text{R}^{21}$, $-\text{C(O)}\text{OR}^{22}$, $-\text{N}(\text{R}^{23})\text{R}^{24}$, $-\text{C(O)}\text{N}(\text{R}^{25})\text{R}^{26}$, $-\text{C(S)}(\text{R}^{27})\text{R}^{28}$, $-\text{SR}^{29}$, $-\text{C(O)}\text{SR}^{30}$, $-\text{CF}^3$ ou $-\text{A}_5-\text{Q}^5(\text{X}^9)\text{X}^{10}$;

5 Ou ambos o D^1 e o E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila opcionalmente substituído:

X^1 representa $\text{CR}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3)$, congressila ou adamantila, X^2 representa $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$, congressila ou adamantila, ou X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-triciclo[3. 3. 1. 1{3,7}] decila ou derivado do mesmo, ou X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIa

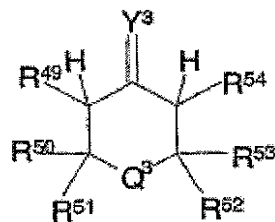


15 X^3 representa $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$, congressila ou adamantila, X^4 representa $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$, congressila ou adamantila, ou X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-triciclo [3. 3. 1. 1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou derivado do mesmo, ou X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIb



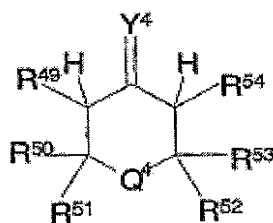
20 X^5 representa $\text{CR}^{13}(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})$, congressila ou adamantila, X^6 representa $\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})(\text{R}^{18})$, congressila ou adamantila, X^5 e X^6 em conjunto com Q^3 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-triciclo [3. 3. 1.

1 {3,7}]decila opcionalmente substituído ou o derivado do mesmo, ou X^5 e X^6 em conjunto com Q^3 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIc



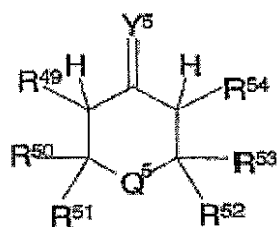
(IIIc)

- 5 X^7 representa $CR^{31}(R^{32})(R^{33})$, congressila ou adamantila, X^8 representa $CR^{34}(R^{35})(R^{36})$, congressila ou adamantila, ou X^7 e X^8 em conjunto com Q^4 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-triciclo [3. 3. 1. 1 {3,7}]decila opcionalmente substituído ou derivado do mesmo, ou X^7 e X^8 em conjunto com Q^4 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da
- 10 fórmula IIId



(III d)

- 15 X^9 representa $CR^{37}(R^{38})(R^{39})$, congressila ou adamantila, X^{10} representa $CR^{40}(R^{41})(R^{42})$, congressila ou adamantila, ou X^9 e X^{10} em conjunto com Q^5 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-triciclo [3. 3. 1. 1 {3,7}]decila opcionalmente substituído ou derivado do mesmo, ou X^9 e X^{10} em conjunto com Q^5 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIe



(IIIe)

e ainda nesta outra realização,

Q^1 e Q^2 , e Q^3 , e Q^4 e Q^5 (quando presente) cada um deles representa independentemente fósforo, arsênico ou antimônio;

5 M representa um metal do grupo VIB ou do grupo VIIIB ou um cátion metálico do mesmo;

L_1 representa um grupo ciclopentadienila, indenila ou arila opcionalmente substituído;

10 L_2 representa um ou mais ligandos, cada um dos quais são escolhidos independentemente de hidrogênio, alquila inferior, alquil arila, halogênio, CO, $P(R^{43})(R^{44})R^{45}$ ou $N(R^{46})(R^{47})R^{48}$;

R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} , quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila, halogênio ou Het;

15 R^{19} a R^{30} e R^{43} a R^{48} , quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het;

R^{49} , R^{54} e R^{55} , quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila ou arila inferior;

R^{50} a R^{53} , quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het;

20 Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 e Y^5 , quando presentes, cada um deles representa independentemente oxigênio, enxofre ou N-R⁵⁵;

$n = 0$ ou 1;

e $m = 0$ a 5;

25 desde que quando $n = 1$ então m é igual a 0, e quando n é igual a 0, então m não é igual a 0.

De preferência, em um composto da fórmula III, quando ambos K^1 representam $A_3-Q^3(X^5)X^6$ e E^1 representa $A_5-Q^5(X^9)X^{10}$, então D^1 representa $A_4-Q^4(X^7)X^8$.

De preferência, nesta realização, R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} , quando

presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila C₁ a C₆ opcionalmente substituída, alquil fenila C₁-C₆ (onde o grupo fenila opcionalmente é substituído como definido aqui), trifluormetila ou fenila (onde o grupo fenila opcionalmente é substituído como definido aqui). Ainda mais de preferência, R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴², quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila C₁ a C₆, que opcionalmente é substituído como definido aqui, trifluormetila ou opcionalmente fenila substituída. Ainda mais de preferência, R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴², quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila ou fenila C₁ a C₆ não substituído que opcionalmente é substituído com um ou mais substituintes escolhidos de alquila C₁ a C₆ não substituído ou OR¹⁹, onde R¹⁹ representa hidrogênio ou alquila C₁ a C₆ não substituído. Mais de preferência, R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴², quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio ou alquila C₁ a C₆ não substituído como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila e ciclo-hexila, especialmente, metila. Mais de preferência, R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴² quando presentes, cada um deles representa independentemente alquila C₁ a C₆ não substituído, como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila e ciclo-hexila, ou especialmente, metila.

Alternativamente, ou adicionalmente, um ou mais dos grupos R¹ a R³, R⁴ a R⁶, R⁷ a R⁹, R¹⁰ a R¹², R¹³ a R¹⁵, R¹⁶ a R¹⁸, R³¹ a R³³, R³⁴ a R³⁶, R³⁷ a R³⁹ ou R⁴⁰ a R⁴² (quando presente) em conjunto com o átomo de carbono no qual eles são ligados poderão formar independentemente estruturas cíclicas de alquila, tais como 1-norbornila ou 1-norbornadienila.

Alternativamente, ou adicionalmente, um ou mais dos grupos R¹ e R², R⁴ e R⁵, R⁷ e R⁸, R¹⁰ e R¹¹, R¹³ e R¹⁴, R¹⁶ e R¹⁷, R³¹ e R³², R³⁴ e R³⁵, R³⁷ e R³⁸ ou R⁴⁰ e R⁴¹ (quando presentes) em conjunto com o átomo de carbono no qual eles são ligados poderão formar independentemente uma

estrutura cíclica de alquila, de preferência uma estrutura cíclica de alquila C_5 a C_7 como ciclo-hexila e ciclopentila, e $R^3, R^6, R^9, R^{12}, R^{15}, R^{18}, R^{33}, R^{36}, R^{39}$ e R^{42} (quando presente, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, trifluormetila ou arila como definido acima, e especialmente alquila C_1 a C_6 não substituída e hidrogênio, especialmente alquila C_1 a C_6 não substituída.

Em uma realização especialmente preferida, cada um dos R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} , quando presentes, não representam hidrogênio. Adequadamente, tal arranjo significa que Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 e Q^5 são ligados a um átomo de carbono de X^1 a X^{10} , respectivamente, que não contém nenhum átomo de hidrogênio.

De preferência, $R^1, R^4, R^7, R^{10}, R^{13}, R^{16}, R^{31}, R^{34}, R^{37}$ e R^{40} (quando presente) cada um deles representa o mesmo substituinte como definido aqui; $R^2, R^5, R^8, R^{11}, R^{14}, R^{17}, R^{32}, R^{35}, R^{38}$ e R^{41} (quando presente) cada um deles representa o mesmo substituinte como definido aqui; e $R^3, R^6, R^9, R^{12}, R^{15}, R^{18}, R^{33}, R^{36}, R^{39}$ e R^{42} (quando presente) cada um deles representa o mesmo substituinte como definido aqui. Mais de preferência, $R^1, R^4, R^7, R^{10}, R^{13}, R^{16}, R^{31}, R^{34}, R^{37}$ e R^{40} (quando presente) cada um deles representa a mesma alquila C_1 - C_6 , especialmente alquila C_1 - C_6 não substituída, como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutyla, terc-butyla, pentila, hexila ou ciclo-hexila, ou trifluormetila; $R^2, R^5, R^8, R^{11}, R^{14}, R^{17}, R^{32}, R^{35}, R^{38}$ e R^{41} (quando presente), cada um deles representa independentemente a mesma alquila C_1 - C_6 como definido acima, ou trifluormetila; ou $R^3, R^6, R^9, R^{12}, R^{15}, R^{18}, R^{33}, R^{36}, R^{39}$ e R^{42} (quando presente), cada um deles representa independentemente a mesma alquila C_1 - C_6 como definido acima, ou trifluormetila. Por exemplo: $R^1, R^4, R^7, R^{10}, R^{13}$ e R^{16} (quando presente) cada um deles representa metila; $R^2, R^5, R^8, R^{11}, R^{14}$ e R^{17} cada um deles representa etila (quando presente); e, $R^3, R^6, R^9, R^{12}, R^{15}$ e R^{18} (quando presente) cada um deles representa n-butyla ou n-pentila.

Em uma realização especialmente preferida, cada grupo R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} (quando presente) representa o mesmo substituinte como definido aqui. De preferência, cada grupo R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} representa o mesmo grupo alquila C_1 a C_6 , especialmente alquila C_1 - C_6 não substituída, como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila e ciclo-hexila, ou trifluormetila. Mais de preferência, cada grupo R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} representa alquila C_1 - C_6 não substituído, especialmente, metila.

O termo adamantila quando utilizado aqui significa um grupo adamantila o qual poderá estar ligado à Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 e Q^5 , respectivamente, na posição 1 ou 2. Triciclo[3. 3. 1. 1. {3,7}] decila é o nome sistemático para um grupo adamantila, adequadamente Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 e Q^5 , respectivamente, poderão estar ligados na posição 1 ou na posição 2 de um ou dois grupos triciclo[3. 3. 1. 1. {3,7}] decila. De preferência, Q^1 e Q^2 , e Q^3 , Q^4 e Q^5 , quando presente, são ligados a um carbono terciário de um ou mais grupos adamantila. Adequadamente, quando o grupo adamantila representa adamantila não substituída, Q^1 e Q^2 , e Q^3 , Q^4 e Q^5 , quando presentes, de preferência, são ligados na posição 1 de um ou mais grupos triciclo[3. 3. 1. 1. {3,7}] decila, i.e., o átomo de carbono do grupo adamantila não contém nenhum átomo de hidrogênio.

O grupo adamantila opcionalmente poderá ser composto, além dos átomos de hidrogênio, de um ou mais substituintes escolhidos de alquila inferior, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, halogênio, nitro, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, ciano, arila, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-C(S)(R^{27})R^{28}$, $-CF^3$, $-P(R^{56})R^{57}$, $-PO(R^{58})(R^{59})$, $-PO_3H_2$, $-PO(OR^{60})(OR^{61})$, ou $-SO_3R^{62}$, onde R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , alquila inferior, ciano e arila são como definido aqui e R^{56} a R^{62} cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het.

Adequadamente, quando o grupo adamantila é substituído com

um ou mais substituintes como definido acima, os substituintes altamente preferidos incluem alquila C₁ a C₈ não substituído, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, fenila, -C(O)OR²², flúor, -SO₃H, -N(R₂₃)R₂₄, -P(R⁵⁶)R⁵⁷, -C(O)N(R²⁵)R²⁶ e -PO(R⁵⁸)(R⁵⁹), -CF₃, onde R¹⁹ representa hidrogênio, alquila ou fenila C₁-C₈ não substituído, R²⁰, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶ cada um deles representando independentemente hidrogênio ou alquila C₁-C₈ não substituído, R⁵⁶ a R⁵⁹, R⁵⁶ cada um deles representando independentemente alquila ou fenila C₁-C₈.

Adequadamente, o grupo adamantila poderá ser composto, além dos átomos de hidrogênio, de até 10 substituintes como definido acima, de preferência, até 5 substituintes como definido acima, mais de preferência, até 3 substituintes como definido acima. Adequadamente, quando o grupo adamantila é composto, além de átomos de hidrogênio, de um ou mais substituintes como definido aqui, de preferência, cada substituinte é idêntico. Os substituintes preferidos são alquila e trifluormetila C₁-C₈ não substituídos como metila. Um grupo adamantila altamente preferido é composto de átomos de hidrogênio somente, i.e., o grupo adamantila não é substituído.

De preferência, quando mais de um grupo adamantila está presente em um composto da fórmula III, cada grupo adamantila é idêntico.

O termo grupo 2-fosfa-triciclo[3. 3. 1. 1. {3,7}] decila significa um grupo 2-fosfa-adamantila formado pela combinação de X¹ e X² juntamente com Q² no qual eles são ligados, um grupo 2-fosfa-adamantila formado pela combinação de X³ e X⁴ em conjunto com o Q¹ no qual eles são ligados, um grupo 2-fosfa-adamantila formado pela combinação de X⁵ e X⁶ em conjunto com Q³ no qual eles são ligados, um grupo 2-fosfa-adamantila formado pela combinação de X⁷ e X⁸ em conjunto com Q⁴ no qual eles são ligados e um grupo 2-fosfa-adamantila formado pela combinação de X⁹ e X¹⁰ juntamente com Q⁵ no qual eles são ligados, onde Q¹, Q², Q³, Q⁴ e Q⁵ estão na posição 2 do grupo adamantila do qual eles formam uma parte integral e cada um dos Q¹, Q², Q³, Q⁴ e Q⁵ representa fósforo.

O grupo 2-fosfa-triciclo[3. 3. 1. 1. {3,7}] decila (referido aqui como grupo 2-fosfa-adamantila) opcionalmente poderá ser composto, além dos átomos de hidrogênio, de um ou mais substituintes. Substituintes adequados incluem aqueles substituintes como definido aqui em relação ao grupo adamantila. Substituintes altamente preferidos incluem alquila inferior, especialmente alquila C₁-C₈ não substituído, especialmente metila, trifluormetila, -OR¹⁹ onde R¹⁹ é como definido aqui, especialmente alquila ou arila C₁-C₈ não substituído, e 4-dodecifenila. Quando o grupo 2-fosfa-adamantila inclui mais de um substituinte, de preferência, cada substituinte é idêntico.

De preferência, o grupo 2-fosfa-adamantila é substituído em uma ou mais das posições 1, 3, 5 ou 7 com um substituinte como definido aqui. Mais de preferência, o grupo fosfa-adamantila é substituído em cada uma das posições 1, 3 e 5. Adequadamente, tal arranjo significa que o átomo de fósforo do grupo 2-fosfa-adamantila é ligado a átomos de carbono no esqueleto de adamantila não tendo nenhum átomo de hidrogênio. Mais de preferência, o grupo 2-fosfa-adamantila é substituído em cada uma das posições 1, 3, 5 e 7. Quando o grupo 2-fosfa-adamantila inclui mais de 1 substituinte, de preferência, cada substituinte é idêntico. Substituintes especialmente preferidos são alquila e trifluormetila C₁-C₈ não substituídos, e especialmente alquila C₁-C₈ não substituído, como metila.

De preferência, o grupo 2-fosfa-adamantila inclui heteroátomos adicionais, além do átomo 2-fósforo, no esqueleto de 2-fosfa-adamantila. Heteroátomos adicionais adequados incluem átomos de oxigênio e enxofre, especialmente átomos de oxigênio. Mais de preferência, o grupo 2-fosfa-adamantila inclui um ou mais heteroátomos adicionais nas posições 6, 9 e 10. Ainda mais de preferência, o grupo 2-fosfa-adamantila incluiu um heteroátomo adicional em cada uma das posições 6, 9 e 10. Mais de preferência, quando o grupo 2-fosfa-adamantila inclui dois ou mais



heteroátomos adicionais no esqueleto de 2-fosfa-adamantila, cada um dos heteroátomos adicionais são idênticos. Um grupo 2-fosfa-adamantila especialmente preferido, que opcionalmente poderá ser substituído com um ou mais substituintes como definido aqui, inclui um átomo de oxigênio em
5 cada uma das posições 6, 9 e 10 do esqueleto de 2-fosfa-adamantila.

Grupos 2-fosfa-adamantila altamente preferidos, como definido aqui, incluem o grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantila, grupo 2-fosfa-1, 3, 5-trimetil-6,9,10-trioxadamantila, grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluormetil)-6,9,10-trioxadamantila, e grupo 2-fosfa-1,
10 3, 5-tri(trifluormetil)-6,9,10-trioxadamantila. Mais de preferência, o 2-fosfa-adamantila é escolhido do grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantila ou do grupo 2-fosfa-1, 3, 5-trimetil-6,9,10-trioxadamantila.

De preferência, quando mais de um grupo 2-fosfa-adamantila está presente em um composto da fórmula III, cada grupo 2-fosfa-adamantila
15 é idêntico.

A definição acima do termo grupo "2-fosfa-triciclo [3. 3. 1. 1.{3,7}] decila" se aplica igualmente ao grupo quando ele está presente na fórmula I mas onde X^n na fórmula III, i.e. $X^1, X^2, X^3...X^{10}$, é denominado $CR^xR^yR^z$, i.e. $CR^1R^2R^3, ...CR^{16}R^{17}R^{18}$, na fórmula I.

20 O termo congressila quando usado aqui significa um grupo congressila (também conhecido como grupo diamantila) o qual poderá estar ligado a Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 e Q^5 respectivamente. De preferência, Q^1 e Q^2, Q^3, Q^4 e Q^5 , quando presentes, estão ligados a um dos átomos de carbono terciário dos grupos congressila. Adequadamente, quando o grupo congressila é não
25 substituído, Q^1 e Q^2, Q^3, Q^4 e Q^5 quando presentes, de preferência são ligados na posição 1 de um ou mais grupos congressila.

O grupo congressila opcionalmente poderá ser composto, além de átomos de hidrogênio, de um ou mais substituintes. Os substituintes adequados incluem aqueles substituintes como definidos aqui em relação ao

grupo adamantila. Substituintes altamente preferidos incluem grupos alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente metila, e trifluormetila. Mais de preferência, o grupo congressila é não substituído e é composto somente de átomos de hidrogênio.

5 De preferência, quando mais de um grupo congressila está presente em um composto da fórmula III, cada grupo congressila é idêntico.

De preferência, onde um ou mais sistemas de anel da fórmula IIIa, IIIB, IIIc, IIId ou IIIe estão presentes em um composto da fórmula III, R^{50} a R^{53} , cada um deles representa independentemente alquila inferior, arila
10 ou Het, cujos grupos opcionalmente são substituídos e/ou terminados como definido aqui. Tal arranjo significa que Q^2 , Q^1 , Q^3 , Q^4 e Q^5 do sistema de anéis das fórmulas IIIa a IIIe, respectivamente, não são ligados a um átomo de carbono que contém um átomo de hidrogênio. Ainda mais de preferência, R^{50}
15 a R^{53} , cada um deles independentemente representa alquila C_1-C_6 opcionalmente substituída, de preferência, alquila C_1-C_6 não substituída, fenila opcionalmente substituída com alquila C_1-C_6 não substituída ou OR^{19} onde R^{19} representa alquila C_1-C_6 não substituído, ou trifluormetila. Ainda mais de preferência, R^{50} a R^{53} , cada um deles representa o mesmo grupo como
20 definido aqui, especialmente alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente metila.

De preferência, onde um ou mais sistemas de anel da fórmula IIIa a IIIe estão presentes em um composto da fórmula III, R^{49} e R^{54} cada um deles representa independentemente alquila C_1-C_6 opcionalmente substituída, de preferência, alquila C_1-C_6 não substituída, fenila opcionalmente substituída
25 com alquila C_1-C_6 não substituída ou OR^{19} onde R^{19} representa alquila C_1-C_6 não substituído, trifluormetila ou hidrogênio. Mais de preferência, R^{49} e R^{54} representam o mesmo grupo como definido aqui, especialmente hidrogênio.

De preferência, onde um ou mais sistemas de anel da fórmula IIIa a IIIe estão presentes em um composto da fórmula III, Y^1 a Y^5 são



idênticos. Mais de preferência, cada um dos Y^1 a Y^5 representam oxigênio. De preferência, onde mais de um sistema de anel da fórmula IIIa a IIIe está presente em um composto da fórmula III, cada um de tais sistemas de anel é idêntico.

5 As realizações preferidas da invenção atual incluem aquelas onde:

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 $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$;

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

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

15 X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, e X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula ou um grupo 2-fosfa-adamantila;

X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa adamantila, X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIb ou um grupo 2-fosfa-adamantila;

20 X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa congressila, X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIb ou um grupo 2-fosfa-adamantila;

X^1 a X^4 cada um deles representa independentemente adamantila;

25 X^1 a X^4 cada um deles representa independentemente congressila;

X^1 e X^2 cada um deles representa independentemente adamantila e X^3 e X^4 cada um deles representa independentemente congressila;

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

representam independentemente congressila;

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

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

X^1 e X^2 representam independentemente adamantila, e X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIb ou um grupo 2-fosfa-adamantila;

10 X^1 e X^2 representam independentemente congressila, e X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIb ou um grupo 2-fosfa-adamantila;

X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIa, e X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIb;

15 X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantila, e X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantila;

As realizações altamente preferidas da invenção atual incluem aquelas onde:

20 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 $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$;

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

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

X^1 a X^4 cada um deles representa independentemente adamantila;

X^1 a X^4 cada um deles representa independentemente congressila;

X^1 et X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIa, e X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIb;

5 X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantila, e X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-adamantila;

De preferência, em um composto da fórmula III, X^1 é idêntico a X^3 e X^2 é idêntico a X^4 . Mais de preferência, X^1 é idêntico a X^3 e X^5 , X^7 e X^9 quando presentes, e X^2 é idêntico a X^4 e X^6 , X^8 e X^{10} quando presentes.
10 Ainda mais de preferência, X^1 a X^4 são idênticos. Mais de preferência, X^1 a X^4 são idênticos a cada um dos X^6 a X^{10} quando presentes.

De preferência, no composto da fórmula III, X^1 e X^2 representam substituintes idênticos, X^3 e X^4 representam substituintes idênticos, X^5 e X^6 (quando presentes) representam substituintes idênticos, X^7
15 e X^8 (quando presentes) representam substituintes idênticos, e X^9 e X^{10} (quando presentes) representam substituintes idênticos.

De preferência, em um composto da fórmula III, K^1 representa- $A_3-Q^3(X^5)X^6$, hidrogênio, alquila inferior, $-CF_3$, fenila ou alquil fenila inferior. Mais de preferência, K^1 representa- $A_3-Q^3(X^5)X^6$, hidrogênio,
20 alquila C_1-C_6 não substituída, fenila não substituída, trifluormetila ou alquil fenila C_1-C_6 .

Em uma realização específica preferida, K^1 em um composto da fórmula III representa hidrogênio.

Em uma realização alternativa, onde K^1 não representa
25 hidrogênio, K^1 representa- $A_3-Q^3(X^5)X^6$. De preferência, X^5 é idêntico a X^3 ou X^1 , e X^6 é idêntico a X^2 ou X^4 . Mais de preferência, X^5 é idêntico a ambos o X^3 e X^1 , e X^6 é idêntico a ambos X^2 e X^4 . Ainda mais de preferência, $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ é idêntico a $-A_1-Q^2(X^1)X^2$ ou a $-A_2-Q^1(X^3)X^4$. Mais de preferência, $A_3-Q^3(X^5)X^6$ é idêntico a ambos os $-A_1-Q^2(X^1)X^2$ e $-A_2-Q^1(X^3)X^4$.

42

Mais de preferência, K^1 representa hidrogênio em um composto da fórmula III.

De preferência, no composto da fórmula III, D^1 representa- $A_4-Q^4(X^7)X^8$, hidrogênio, alquila inferior, CF_3 , fenila ou alquil fenila inferior, e E^1 representa- $A_5-Q^5(X^9)X^{10}$, hidrogênio, alquila inferior, CF_3 , fenila ou alquil fenila inferior, ou D^1 e E^1 em conjunto com os átomos do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel de fenila opcionalmente substituído. Mais de preferência, D^1 representa- $A_4-Q^4(X^7)X^8$, hidrogênio, fenila, alquil fenila C_1-C_6 , alquila C_1-C_6 não substituído, como metila, etila, propila, butila, pentila e hexila, ou CF_3 ; E^1 representa- $A_5-Q^5(X^9)X^{10}$, hidrogênio, fenila, alquil fenila C_1-C_6 , alquila C_1-C_6 não substituída como metila, etila, propila, butila, pentila e hexila, ou- CF_3 ; ou ambos o D^1 e o E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila que opcionalmente é substituído com um ou mais grupos escolhidos de fenila, alquil fenila C_1-C_6 , alquila C_1-C_6 não substituído ou- CF_3 .

Adequadamente, quando D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel de fenila opcionalmente substituído, o metal M ou o cátion do mesmo é ligado a um sistema de anel indenila.

Em uma realização específica preferida, D^1 em um composto da fórmula III, representa hidrogênio.

Em uma realização alternativa onde D^1 não representa hidrogênio, D^1 representa- $A_4-Q^4(X^7)X^8$. De preferência, X^8 é idêntico a X^4 ou X^2 , e X^7 é idêntico a X^1 ou X^3 . Mais de preferência, X^8 é idêntico a ambos o X^4 e o X^2 , e X^7 é idêntico a X^1 e X^3 . Ainda mais de preferência, - $A_4-Q^4(X^7)X^8$ é idêntico a- $A_1-Q^2(X^1)X^2$ ou a- $A_2-Q^1(X^3)X^4$. Mais de preferência, - $A_4-Q^4(X^7)X^8$ é idêntico a ambos os- $A_2-Q^1(X^3)X^4$, e a- $A_3-Q^3(X^5)X^6$ se presente.

Em uma realização específica preferida, E^1 em um composto

da fórmula III representa hidrogênio.

Em uma realização alternativa onde E^1 não representa hidrogênio, E^1 representa $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$. De preferência, X^{10} é idêntico a X^4 ou X^2 , e X^9 é idêntico a X^1 ou X^3 . Mais de preferência, X^{10} é idêntico a ambos o X^4 e o X^2 , e X^9 é idêntico a X^1 e X^3 . Ainda mais de preferência, $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ é idêntico a $-A_1-Q^2(X^1)X^2$ ou a $-A_2-Q^1(X^3)X^4$. Mais de preferência, $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ é idêntico a ambos os $-A_1-Q^2(X^1)X^2$ e $-A_2-Q^1(X^3)X^4$, e $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ e $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ se presente.

De preferência, no composto da fórmula III, quando D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados não formam um anel fenila opcionalmente substituído, cada um dos K^1 , D^1 e E^1 representa um substituinte idêntico.

Em uma realização alternativa preferida, D^1 e E^1 em conjunto com os carbonos do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído.

As realizações altamente preferidas de compostos da fórmula III incluem aquelas onde:

K^1 , D^1 e E^1 são substituintes idênticos como definido aqui, e especialmente onde K^1 , D^1 e E^1 representam hidrogênio;

K^1 representa hidrogênio, e D^1 e E^1 em conjunto com os carbonos do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

K^1 representa $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ como definido aqui e ambos o D^1 e o E^1 representam H;

K^1 representa $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ como definido aqui e D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

K^1 representa $-A_3-Q^3(X^5)X^6$, D^1 representa $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ e E^1 representa $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$.

Compostos especialmente preferidos da fórmula III incluem aqueles onde ambos o D¹ e o E¹ representam hidrogênio e D¹ e E¹ em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído, especialmente aqueles compostos onde ambos o D¹ e o E¹ representam hidrogênio.

De preferência, no composto da fórmula III, A₁ e A₂, e A₃, A₄ e A₅ (quando presente) cada um deles representa independentemente alquilenos C₁ a C₆ que é opcionalmente substituído como definido aqui, por exemplo, com grupos alquila inferiores. Adequadamente, A₁ e A₂, e A₃, A₄ e A₅ (quando presente) poderão incluir um átomo de carbono quiral. De preferência, os grupos alquilenos inferiores que poderão ser representados por A₁ a A₅ são não substituídos. Um alquilenos inferiores especialmente preferido, que poderá ser representado independentemente por A₁ a A₅, é-CH₂-ou-C₂H₄-. Mais de preferência, cada um dos A₁ e A₂, e A₃, A₄ e A₅ (quando presente) representam o mesmo alquilenos inferiores como definido aqui, especialmente o-CH₂-.

No composto da fórmula III, de preferência, cada Q¹ e Q², e Q³, Q⁴ e Q⁵ (quando presente) são o mesmo. Mais de preferência, cada Q¹ e Q², e Q³, Q⁴ e Q⁵ (quando presente), representam fósforo.

Será visto por aqueles adestrados na arte que os compostos da fórmula III poderão funcionar como ligandos que são coordenados com metais do grupo VIB ou do grupo VIIB de metais ou compostos dos mesmos, na formação do sistema catalítico da invenção. Tipicamente, o metal do grupo VIB ou do grupo VIIB ou o composto do mesmo é coordenado com um ou mais átomos de fósforo, arsênico e/ou antimônio do composto da fórmula III. Será visto que os compostos da fórmula III poderão ser referidos de forma ampla como "metallocenos".

Adequadamente, quando n = 1 e L1 representa um grupo ciclopentadienila ou indenila opcionalmente substituído, os compostos da

fórmula III poderão conter dois anéis ciclopentadienila, dois anéis indenila ou um anel indenila e um ciclopentadienila (cada um dos sistemas de anel opcionalmente poderá ser substituído, conforme descrito aqui). Tais compostos poderão ser referidos como "compostos em sanduíche" porque o metal M ou o cátion metálico do mesmo é ensanduichado pelos dois sistemas de anel. Os sistemas respectivos de anel de ciclopentadienila e/ou indenila poderão ser substancialmente planos com relação um ao outro ou eles poderão ser inclinados em relação um ao outro (comumente referidos como metaloceno inclinado).

10 Alternativamente, quando $n = 1$ e L_1 representa arila, os compostos da invenção poderão conter um anel de ciclopentadienila ou um de indenila (cada um dos sistemas de anel opcionalmente poderá ser substituído conforme descrito aqui) e um anel de arila que opcionalmente é substituído, como definido aqui. Adequadamente, quando $n = 1$ e L_1 representa arila então o metal M dos compostos da fórmula III como definido aqui está tipicamente na forma do cátion metálico.

Em uma realização especialmente preferida da invenção atual, em um composto da fórmula III, $n = 1$, L_1 é como definido aqui e $m = 0$.

20 De preferência, quando $n = 1$ no composto da fórmula III, L_1 representa um anel de ciclopentadienila, indenila ou arila, cada um dos anéis sendo opcionalmente substituído por um ou mais substituintes escolhidos de hidrogênio, alquila inferior, halogênio, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-C(S)(R^{27})R^{28}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-CF_3$ ou ferrocenila (pelos quais nós queremos significar o anel de ciclopentadienila, indenila ou arila que L_1 poderá representar e é ligado diretamente no anel de ciclopentadienila do grupo ferrocenila), onde R^{19} a R^{30} é como definido aqui. Mais de preferência, se o anel de ciclopentadienila, indenila ou arila cujo L_1 poderá representar é substituído, de preferência ele é substituído com um ou mais substituintes escolhidos de alquila C_1-C_6 não

substituído, halogênio, ciano, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$ onde R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} e R^{24} cada um deles representa independentemente hidrogênio ou alquila C_1-C_6 . Ainda mais de preferência, se o anel de ciclopentadienila, indenila ou arila cujo L_1 poderá representar é substituído, é preferível que ele seja substituído com um ou mais substituintes escolhidos de alquila C_1-C_6 não substituído.

De preferência, quando $n = 1$, L_1 representa ciclopentadienila, indenila, fenila ou naftila opcionalmente substituído, como definido aqui. De preferência, os grupos ciclopentadienila, indenila, fenila ou naftila são não substituídos. Mais de preferência, L_1 representa ciclopentadienila, indenila ou fenila, cada um dos anéis sendo não substituído. Mais de preferência, L_1 representa ciclopentadienila não substituído.

Alternativamente, quando $n = 0$, os compostos da invenção contêm somente um anel ciclopentadienila ou indenila (cada um dos sistemas de anel poderá opcionalmente ser substituído conforme descrito aqui). Tais compostos poderão ser referidos como "compostos de meio sanduíche". De preferência, quando $n = 0$ então m representa 1 a 5 de forma que o metal M dos compostos da fórmula III tenha uma contagem de 18 elétrons. Em outras palavras, quando o metal dos compostos da fórmula III é ferro, o número total de elétrons contribuído pelos ligandos L_2 é tipicamente 5.

Em uma realização alternativa especialmente preferida da invenção atual, em um composto da fórmula III, $n = 0$, L_2 é como definido aqui e $m = 3$ ou 4, especialmente 3.

De preferência, quando n é igual a zero e m não é igual a zero, em um composto da fórmula III, L_2 representa um ou mais ligandos, cada um dos quais são escolhidos independentemente de alquila inferior, halogênio, $-CO$, $-P(R^{43})(R^{44})R^{45}$ ou $-N(R^{46})(R^{47})R^{48}$. Mais de preferência, L_2 representa um ou mais ligandos, cada um dos quais são independentemente escolhidos de alquila C_1 a C_4 não substituído, halogênio, especialmente cloro, $-CO$,

$P(R^{43})(R^{44})R^{45}$ ou $N(R^{46})(R^{47})R^{48}$, onde R^{43} e R^{48} são escolhidos independentemente de hidrogênio, alquila C_1 a C_6 não substituído ou arila, como fenila.

5 Adequadamente, o metal M ou o cátion metálico do mesmo nos compostos da fórmula III tipicamente é ligado no anel de ciclopentadienila, o radical ciclopentadienila do anel indenila, se presente, o anel de arila se presente, e/ou os ligandos e L_2 se presentes. Tipicamente, o anel de ciclopentadienila ou o radical de ciclopentadienila do anel de indenila apresenta um modo de ligação penta-apto com o metal; no entanto, outros
10 modos de ligação entre o anel de ciclopentadienila ou radical ciclopentadienila do anel de indenila e o metal, como coordenação triapto, são também cobertos pelo escopo da invenção atual.

Mais de preferência, em um composto da fórmula III, $n = 1$, $m = 0$ e L_1 é definido aqui, especialmente como ciclopentadienila não
15 substituído.

De preferência, M representa um metal do grupo VIB ou do grupo VIIIB. Em outras palavras, a contagem total de elétrons para o metal M é 18.

De preferência, no composto da fórmula III, M representa Cr,
20 Mo, Fe, Co ou Ru, ou um cátion metálico do mesmo. Ainda mais de preferência, M represento Cr, Fe, Co ou Ru ou é um cátion metálico do mesmo. Mais de preferência, M é escolhido de um metal do grupo VIIIB ou um cátion metálico do mesmo. Um metal do grupo VIIIB especialmente preferido é o Fe. Apesar do metal M como definido aqui poder estar na forma
25 catiônica, de preferência, ele não contém essencialmente nenhuma carga residual devida à coordenação com L_1 e/ou L_2 como definido aqui.

Os compostos especialmente preferidos da fórmula III incluem aqueles onde:

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

representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, onde cada um dos R^1 a R^{12} representa independentemente alquila ou trifluormetila C_1-C_6 não substituído, especialmente onde cada um dos R^1 a R^{12} é idêntico, especialmente onde cada um dos R^1 a R^{12} representa alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente metila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

K^1 , D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, e especialmente hidrogênio;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

10 M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(2) X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$; K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 representa $CR^{13}(R^{14})(R^{15})$, e X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$;

Cada um dos R^1 a R^{18} representa independentemente alquila ou trifluormetila C_1-C_6 não substituído, especialmente onde cada um dos R^1 a R^{18} é idêntico, especialmente onde cada um dos R^1 a R^{18} representa alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente metila;

20 A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

Q^1 , Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente hidrogênio;

M representa Fe;

25 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

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

K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 representa

$CR^{13}(R^{14})(R^{15})$, e X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$;

Cada um dos R^1 a R^{18} representa independentemente alquila ou trifluormetila C_1-C_6 não substituído, especialmente onde cada R^1 a R^{18} é idêntico, especialmente onde cada um dos R^1 a R^{18} representa alquila C_1-C_6 não substituído, e especialmente, metila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

Q^1 , Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel de fenila não substituído;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(4) X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, onde cada R^1 a R^{12} representa independentemente alquila ou trifluormetila C_1-C_6 não substituído, especialmente onde cada um dos R^1 a R^{12} é idêntico, especialmente onde cada um dos R^1 a R^{12} representa alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente, metila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

K^1 representa hidrogênio ou alquila C_1-C_6 , especialmente hidrogênio;

D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, e especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

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

E^1 representa- $CH_2-Q^5(X^9)X^{10}$ onde X^9 representa $CR^{37}(R^{38})(R^{39})$ e X^{10} representa $CR^{40}(R^{41})(R^{42})$;

5 Cada um dos R^1 a R^{12} e R^{37} a R^{42} representam independentemente alquila ou trifluormetila C_1-C_6 não substituído, especialmente onde cada um dos R^1 a R^{12} e R^{37} a R^{42} é idêntico, especialmente onde cada um dos R^1 a R^{12} e R^{37} a R^{42} representam alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente, metila;

10 $A1$ e $A2$ são o mesmo e representam- CH_2- ;

Q^1 , Q^2 e Q^5 cada um deles representa fósforo;

D^1 e K^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente hidrogênio;

M representa Fe;

15 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

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

20 K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 representa $CR^{13}(R^{14})(R^{12})$, e X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$;

D^1 representa- $CH_2-Q^4(X^7)X^8$ onde X^7 representa $CR^{31}(R^{32})(R^{33})$, e X^8 representa $CR^{34}(R^{35})(R^{36})$,

E^1 representa- $CH_2-Q^5(X^9)X^{10}$ onde X^9 representa $CR^{37}(R^{38})(R^{39})$, e X^{10} representa $CR^{40}(R^{41})(R^{42})$;

25 Cada um dos R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} representam independentemente alquila ou trifluormetila C_1-C_6 não substituído, especialmente onde ele cada um dos R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} é idêntico, especialmente onde cada um dos R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} representam alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente, metila;



A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2 -;

Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 e Q^5 cada um deles representa fósforo

M representa Fe;

5 $n = e$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(7) X^1, X^2, X^3 e X^4 representam independentemente adamantila, especialmente onde X^1 a X^4 representam o mesmo grupo adamantila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2 -;

10 K^1, D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1 - C_6 não substituído, especialmente hidrogênio; Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

M representa Fe;

15 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(8) X^1, X^2, X^3 e X^4 representam independentemente adamantila, especialmente onde X^1 a X^4 representam o mesmo grupo adamantila;

20 K^1 representa- CH_2 - $Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 e X^6 representam independentemente adamantila, especialmente onde X^1 a X^6 representam o mesmo grupo adamantila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2 -;

Q^1, Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

25 D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1 - C_6 não substituído, especialmente hidrogênio; M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(9) X^1, X^2, X^3 e X^4 representam independentemente adamantila, especialmente onde X^1 a X^4 representam o mesmo grupo



adamantila;

K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$, onde X^5 e X^6 representam independentemente adamantila, especialmente onde X^1 a X^6 representam o mesmo grupo adamantila;

5 A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

Q^1 , Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

10 M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(10) X^1 , X^2 , X^3 e X^4 representam independentemente adamantila, especialmente onde X^1 a X^4 representam o mesmo grupo adamantila;

15

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

K^1 representa hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, e especialmente hidrogênio;

20

D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

M representa na Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

25

(11) X^1 , X^2 , X^3 e X^4 representam independentemente adamantila;

K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 e X^6 representam independentemente adamantila;

D^1 representa- $\text{CH}_2\text{-Q}^4(\text{X}^7)\text{X}^8$ onde X^7 e X^8 representam independentemente adamantila;

E^1 representa- $\text{CH}_2\text{-Q}^5(\text{X}^9)\text{X}^{10}$, onde X^9 e X^{10} representam independentemente adamantila, e especialmente onde X^1 a X^{10} representam o mesmo grupo adamantila;

A^1 e A^2 são o mesmo e representam- $\text{CH}_2\text{-}$;

$\text{Q}^1, \text{Q}^2, \text{Q}^3, \text{Q}^4$ e Q^5 cada um deles representa fósforo;

M representar Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(12) X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- $\text{CH}_2\text{-}$;

K^1, D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$ não substituído, especialmente, hidrogênio;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(13) X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

K^1 representa- $\text{CH}_2\text{-Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$ onde X^5 e X^6 em conjunto com Q^3 no qual eles são ligados representa 2-fosfa-adamantila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- $\text{CH}_2\text{-}$;

Q^1, Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente, hidrogênio;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, e especialmente
5 ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(14) X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

10 K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 e X^6 em conjunto com Q^3 no qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

Q^1 , Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

15 D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

20 (15) X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

A_1 e A^2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

25 Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

K^1 representa hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente hidrogênio;

D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel fenila não



substituído;

m representa Fe;

n = 1 e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e m = 0.

5 (16) X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 com o qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

10 K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 e X^6 em conjunto com Q^3 com o qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

D^1 representa- $CH_2-Q^4(X^7)X^8$ onde X^7 e X^8 em conjunto com Q^4 com o qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

15 E^1 representa- $CH_2-Q^5(X^9)X^{10}$ onde X^9 e X^{10} em conjunto com Q^5 com o qual eles são ligados representam 2-fosfa-adamantila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 e Q^5 cada um deles representa fósforo

M representa Fe;

20 n = 1 e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e m = 0.

(17) X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIa, X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 com o qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIb, onde Y^1 e Y^2 ambos representam oxigênio, R^{50} a R^{53} são escolhidos independentemente de alquila C_1-C_6 ou CF_3 , e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

K^1 , D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, e especialmente hidrogênio;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído (referido como puc), e $m = 0$.

(18) X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 com qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIa, X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 com o qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIb, onde Y^1 e Y^2 ambos representam oxigênio, R^{50} a R^{53} são escolhidos independentemente de alquila C_1-C_6 não substituído ou CF_3 , e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 e X^6 em conjunto com Q^3 no qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIc, onde Y^3 representa oxigênio, R^{50} a R^{53} são escolhidos independentemente de hidrogênio, alquila C_1-C_6 não substituído ou CF_3 , e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2 -;

Q^1 , Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1-C_6 , especialmente, hidrogênio;

M representar Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(19) X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIa, X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIb, onde Y^1 e Y^2 ambos representam oxigênio, R^{50} a R^{53} são escolhidos independentemente de alquila C_1-C_6 não substituído ou CF_3 , e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 e X^6 em conjunto com Q^3 com o qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula

IIIc, onde Y^3 representa oxigênio, R^{50} a R^{53} são escolhidos independentemente de alquila C_1-C_6 não substituído ou CF_3 , e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2 -;

5

Q^1 , Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila com o qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

M representa Fe;

10

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(20) X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIa, X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIb, onde Y^1 e Y^2 ambos representam oxigênio, R^{50} a R^{53} são escolhidos independentemente de alquila C_1-C_6 não substituído ou CF_3 , e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio; A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2 -;

15

Q^1 , Q^2 ambos representam fósforo;

20

K^1 representa hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente, hidrogênio;

D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila com o qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

M representa Fe;

25

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(21) X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 com qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIa, X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 com o qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIb,

onde Y^1 e Y^2 ambos representam oxigênio, e R^{50} a R^{53} são escolhidos independentemente de alquila C_1-C_6 não substituído ou CF_3 , e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

5 K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 e X^6 em conjunto com Q^3 com o qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIc, onde Y^3 representa oxigênio, R^{50} a R^{53} são escolhidos independentemente de alquila C_1-C_6 não substituído ou CF_3 , e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

10 D^1 representa a- $CH_2-Q^4(X^7)X^8$ onde X^7 e X^8 em conjunto com Q^4 com o qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIc, onde Y^3 representa oxigênio, R^{50} a R^{53} são escolhidos independentemente de alquila C_1-C_6 não substituído ou CF_3 , e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

15 E^1 representa- $CH_2-Q^5(X^9)X^{10}$ onde X^9 e X^{10} em conjunto com Q^5 com o qual eles são ligados formam um sistema de anel com a fórmula IIIe, onde Y^5 representa oxigênio, e R^{50} a R^{53} são escolhidos independentemente de alquila C_1-C_6 não substituído ou CF_3 , e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

20 A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2 -;
 Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 e Q^5 cada um deles representa fósforo;
 M representa Fe;
 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila; especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

25 (22) X^1, X^2, X^3 e X^4 representam independentemente congressila, especialmente onde X^1 a X^4 representa o mesmo grupo congressila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2 -;
 K^1, D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente hidrogênio;



Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

5 (23) X^1 , X^2 , X^3 e X^4 representam independentemente congressila, especialmente onde X^1 a X^4 representam o mesmo grupo congressila;

10 K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 e X^6 representam independentemente congressila, especialmente onde X^1 a X^6 representam o mesmo grupo congressila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

Q^1 , Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente hidrogênio;

15 M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente de ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

20 (24) X^1 , X^2 , X^3 e X^4 representam independentemente congressila, especialmente onde X^1 a X^4 representam o mesmo grupo congressila;

K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 e X^6 representam independentemente congressila, especialmente onde X^1 a X^6 representam o mesmo grupo congressila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

25 Q^1 , Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila com o qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

M representa Fe;



$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(25) X^1, X^2, X^3 e X^4 representam independentemente congressila, especialmente onde X^1 a X^4 representam o mesmo grupo congressila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2 -;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

K^1 representa hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente hidrogênio;

10 D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila com o qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

M representa Fe;

15 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(26) X^1, X^2, X^3 e X^4 representam independentemente congressila;

K^1 representa- $CH_2Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 e X^6 representam independentemente congressila;

20 D^1 representa- $CH_2-Q^4(X^7)X^8$ onde X^7 e X^8 representam independentemente congressila;

E^1 representa- $CH_2-Q^5(X^9)X^{10}$ onde X^9 e X^{10} representam independentemente congressila, e especialmente onde X^1 a X^{10} representam o mesmo grupo congressila;

25 A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2 -;

Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 e Q^5 cada um deles representa fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

6/1

(27) X^1 e X^3 representam independentemente adamantila, especialmente onde X^1 e X^3 representam o mesmo grupo adamantila;

X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$ e X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ onde cada um dos $R^4, R^5, R^6, R^{10}, R^{11}$ e R^{12} representam independentemente alquila ou trifluormetila C_1-C_6 , especialmente onde cada um dos R^4 a R^6 e R^{10} a R^{12} é idêntico, especialmente cada um dos R^4 a R^6 e R^{10} a R^{12} representa alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente metila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

10 K^1, D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, e especialmente hidrogênio;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

15 (28) X^1 e X^3 representam independentemente adamantila, especialmente onde X^1 e X^3 representam o mesmo grupo adamantila;

K^1 representa- $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ onde X^5 representa adamantila, especialmente onde X^1, X^3 e X^5 representa o mesmo grupo adamantila;

X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$,

20 X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, onde cada um dos R^4 a R^6, R^{10} a R^{12} e R^{16} a R^{18} representam independentemente alquila ou trifluormetila C_1-C_6 não substituído, e especialmente onde cada um dos R^4 a R^6, R^{10} a R^{12} , e R^{16} a R^{18} é idêntico, especialmente onde cada um dos R^4 a R^6, R^{10} a R^{12} e R^{16} a R^{18} representa uma alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente metila;

25 A_1 e A_2 são o mesmo e representam- CH_2- ;

Q^1, Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_1-C_6 não substituído, especialmente hidrogênio;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

(29) X^1 e X^3 representam independentemente adamantila, especialmente onde X^1 e X^3 representam o mesmo grupo adamantila;

5 K^1 representa $\text{-CH}_2\text{-Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$ onde X^5 representa adamantila, especialmente onde X^1 , X^3 e X^5 representa o mesmo grupo adamantila;

X^2 representa $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$, X^4 representa $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$,

10 X^6 representa $\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})(\text{R}^{18})$, onde cada um dos R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} e R^{16} a R^{18} representam independentemente alquila ou trifluormetila $\text{C}_1\text{-C}_6$ não substituído, especialmente onde cada um dos R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} , e R^{16} a R^{18} é idêntico, especialmente onde cada um dos R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} e R^{16} a R^{18} representa uma alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$ não substituída, especialmente metila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam $\text{-CH}_2\text{-}$;

Q^1 , Q^2 e Q^3 cada um deles representa fósforo;

15 D^1 e E^1 juntamente com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila com o qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído; M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

20 (30) X^1 e X^3 representam independentemente adamantila, especialmente onde X^1 e X^3 representam o mesmo grupo adamantila;

25 X^2 representa $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ e X^4 representa $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ onde cada um dos R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} e R^{12} representam independentemente alquila ou trifluormetila $\text{C}_1\text{-C}_6$, especialmente onde cada um dos R^4 a R^6 e R^{10} a R^{12} é idêntico, especialmente cada um dos R^4 a R^6 e R^{10} a R^{12} representa alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$ não substituído, especialmente metila;

A_1 e A_2 são o mesmo e representam $\text{-CH}_2\text{-}$;

Q^1 e Q^2 ambos representam fósforo;

K^1 representa hidrogênio ou alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$ não substituído,

especialmente hidrogênio;

D^1 e E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila com o qual eles são ligados formam um anel fenila não substituído;

5 M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, especialmente ciclopentadienila não substituído, e $m = 0$.

Exemplos específicos mas não limitantes de ligandos bidentato dentro desta realização incluem os seguintes:

- 10 1,2-bis-(dimetilaminometil) ferroceno
 1,2-bis-(ditercbutilfosfinometil) ferroceno
 1-hidroximetil-2-dimetilaminometil ferroceno,
 1,2-bis-(ditercbutilfosfinometil) ferroceno,
 1-hidroximetil-2,3-bis-(dimetilaminometil) ferroceno,
 15 1,2,3-tris-(ditercbutilfosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis(diciclo-hexilfosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis-(di-iso-butilfosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis-(diciclopentilfosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis-(dietilfosfinometil) ferroceno,
 20 1,2-bis(di-isopropilfosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis-(dimetilfosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis-(di-(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-
 adamantilmetil) ferroceno,
 Iodeto de 1,2-bis-(dimetilaminometil) ferroceno-bismetil
 25 1,2-bis-(diidroximetilfosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis(difosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis- α,α -(P-(2,2,6,6,-tetrametilfosfinan-4-ona)) dimetil
 ferroceno,
 1,2-bis-(di-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-

adamantilmetil))-benzeno. No entanto, a pessoa adestrada na arte verificará que outros ligandos bidentato podem ser considerados sem se afastar do escopo da invenção.

De acordo com um outro aspecto, a invenção atual apresenta um processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, compreendendo o contato de um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono e um composto contendo um grupo hidroxila na presença de um sistema catalítico, como definido na invenção atual. De preferência, o processo é um processo contínuo em fase líquida que é composto da etapa mencionada acima.

Adequadamente, o composto contendo o grupo hidroxila inclui água ou uma molécula orgânica tendo um grupo funcional hidroxila. De preferência, a molécula orgânica tendo um grupo funcional hidroxila poderá ser ramificada ou linear, e é composta de um álcool, especialmente um álcool C_1-C_{30} , incluindo álcoois arila, os quais poderão opcionalmente ser substituídos com um ou mais substituintes escolhidos de alquila inferior, arila, Het, halogênio, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)R^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} ou $C(O)SR^{28}$ como definido aqui. Álcoois altamente preferidos são os álcoois C_1-C_8 tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol, isobutanol, álcool t-butílico, n-butanol, fenol e álcool clorocaprílico. Apesar dos mono-álcoois serem mais preferidos, os poli-álcoois, de preferência, escolhidos de di-octaóis, tais como dióis, trióis, tetraóis e açúcares também poderão ser utilizados. Tipicamente, tais poli-álcoois são escolhidos 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. Álcoois especialmente preferidos são metanol e etanol. O álcool mais preferido é o metanol.

A quantidade de álcool não é crítica. Geralmente, são

utilizadas quantidades em excesso da quantidade de composto etilenicamente insaturado a ser carbonilado. Assim sendo o álcool poderá servir também como o solvente da reação, apesar de, se desejado, também poderem ser utilizados solventes separados.

5 Será visto que o produto final da reação é determinado pelo menos em parte pela fonte do composto contendo grupos hidroxila usado. Se é utilizada água como o composto contendo o grupo hidroxila, então o produto final é o ácido carboxílico correspondente, enquanto que o uso de um alcanol produz o éster correspondente.

10 Também será visto que o processo da invenção atual poderá ser iniciado com um sistema catalítico tendo componentes produzindo relações molares acima ou abaixo daquelas reivindicadas, mas tais relações progredirão para valores dentro das referidas faixas reivindicadas durante o curso da reação.

15 Também será visto que os níveis de tais componentes presentes dentro do sistema catalítico poderão ser alterados durante o processo da invenção, porque quantidades adicionais de alguns ou de todos os componentes são adicionadas para a manutenção dos níveis utilizáveis de componentes dentro do sistema catalítico. Alguns dos componentes do
20 sistema catalítico poderão sair do sistema durante o processo da reação e portanto os níveis poderão necessitar ser repostos para a manutenção dos níveis dentro do sistema catalítico real.

Conforme mencionado aqui anteriormente, será visto por aqueles adestrados na arte que as fosfinas descritas aqui poderão funcionar
25 como ligandos que são coordenados com o metal do grupo VIB ou do grupo VIIIB ou o seu composto, juntamente com o ácido presente, para formar um complexo. Este complexo poderá representar parte do catalisador eficaz na invenção atual e portanto poderá representar parte do sistema catalítico definido aqui.



No processo de acordo com a invenção atual, o monóxido de carbono poderá ser utilizado na forma pura ou diluído com um gás inerte como nitrogênio, dióxido de carbono ou um gás nobre como argônio. Também poderão estar presentes pequenas quantidades de hidrogênio, tipicamente menores do que 5% em volume.

A relação (volume/volume) entre o composto etilenicamente insaturado e o composto contendo o grupo hidroxila poderá variar entre amplos limites e adequadamente se situa na faixa de 1:0,1 a 1:2, de preferência, entre 2:1 a 1:2 e até um grande excesso de compostos contendo grupos hidroxila, quando o último também é o solvente da reação, como até 50:1 de excesso de compostos contendo grupos hidroxila.

A relação molar entre o composto etilenicamente insaturado e o monóxido de carbono, de preferência, está na faixa de 1:1 a 100:1, mais de preferência, maior do que 1:1, ainda mais de preferência, pelo menos 3:1, especialmente, de 3:1 a 50:1, e mais de preferência, na faixa de 3:1 a 15:1.

A quantidade total de metal dissolvido do grupo VIB ou do grupo VIIIB da invenção utilizada no processo de carbonilação do composto etilenicamente insaturado não é crítica. Poderão ser obtidos bons resultados quando, de preferência, a quantidade de metal do grupo VIB ou do grupo VIIIB está na faixa de 10^{-7} a 10^{-1} mols/mol de composto etilenicamente insaturado, mais de preferência, 10^{-6} a 10^{-2} mols, mais de preferência, 10^{-5} a 10^{-2} mols/mol de composto etilenicamente insaturado. De preferência, a quantidade entre o composto bidentato da fórmula I ou da fórmula III e o composto insaturado está na faixa de 10^{-7} a 10^{-1} , mais de preferência, 10^{-6} a 10^{-2} , mais de preferência, 10^{-5} a 10^{-2} mols/mol de composto etilenicamente insaturado.

Adequadamente, apesar de não ser essencial para invenção, a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado como definido aqui poderá ser executada em um ou mais solventes apróticos. Solventes

adequados incluem as cetonas, tais como por exemplo, metilbutilcetona; éteres, tais como, por exemplo, anisol (metilfeniléter), 2,5,8-trioxanonano (diglima), dietil éter, dimetil éter, tetraidrofurano, difenil éter, diisopropil éter e o dimetil éter de di-etileno glicol; ésteres, tais como, por exemplo, metil acetato, dimetil adipato metil benzoato, dimetil ftalato e butirolactona; amidas, tais como, por exemplo, dimetil acetamida, N-metil pirrolidona e dimetil formamida; sulfóxidos e sulfonas, tais como, por exemplo, dimetil sulfóxido, di-isopropil sulfona, sulfolana (tetraidrotiofeno-2,2-dióxido), 2-metilsulfolana, dietilsulfona, tetraidro tiofeno 1,1-dióxido e 2-metil-4-etilsulfolana; compostos aromáticos, incluindo variantes halogenadas de tais compostos, como por exemplo, benzeno, tolueno, etil benzeno o-xileno, m-xileno, p-xileno, clorobenzeno, o-diclorobenzeno, m-diclorobenzeno: alcanos, incluindo variantes halogenadas de tais compostos, como por exemplo, hexano, heptano, 2,2,3-trimetil pentano, cloreto de metileno e tetracloreto de carbono; nitrilas, como por exemplo, benzonitrila e acetonitrila.

Solventes apróticos muito adequados são aqueles tendo uma constante dielétrica que está abaixo de um valor de 50, mais de preferência, na faixa de 3 a 8, a 298,15 K e $1 \times 10^5 \text{ NM}^{-2}$. No contexto atual, a constante dielétrica para um determinado solvente é utilizada no seu significado normal de representação da relação entre a capacidade de um condensador com aquela substância dielétrica e a capacidade do mesmo condensador com vácuo para dielétrico. Os valores para as constantes dielétricas de líquidos orgânicos comuns podem ser encontrados em livros de referência geral, tais como o Handbook of Chemistry and Physics, 76^a edição, editado por David R. Lide et al, e publicado pela CRC Press em 1995, e usualmente são cotados para uma temperatura em torno de 20°C ou 25°C, i.e. em torno de 293,15 k ou 298,15 k, e pressão atmosférica, i.e. em torno de $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, ou pode ser convertido rapidamente para aquela temperatura e pressão utilizando-se os fatores de conversão cotados. Se não existe nenhum dado de literatura para um

composto específico, a constante dielétrica poderá ser medida rapidamente utilizando-se métodos físico-químicos.

Por exemplo, a constante dielétrica da anisol é 4,3 (a 294,2 k), do dietil éter é 4,3 (a 293,2 k), da sulfolana é 43,4 (a 303,2 k), de metil pentanoato é 5,0 (a 293,2 k), de difenil éter é 3,7 (a 283,2 k), de dimetil adipato é 6,8 (a k 293,2), de tetraidrofurano é 7,5 (a k 295,2), de metil nonanoato é 3,9 (a 293,2 k). Um solvente preferido é anisol.

Se o composto contendo o grupo hidroxila é um álcool, será gerado um solvente aprótico na reação porque o produto de carbonilação éster do composto etilenicamente insaturado, o monóxido de carbono e o álcool são um solvente aprótico.

O processo poderá ser executado em um excesso de solvente aprótico, i.e., em uma relação (v/v) entre o solvente aprótico e o composto contendo o grupo hidroxila pelo menos de 1:1. De preferência, esta relação varia de 1:1 a 10:1 e mais de preferência, de 1:1 a 5:1. Mais de preferência, a relação (v/v) varia de 1,5:1 a 4:1.

Apesar do que foi dito anteriormente, é preferível que a reação seja executada na ausência de qualquer solvente aprótico externo que é adicionado, i.e., um solvente aprótico que não é gerado pela própria reação.

Os compostos catalíticos da invenção atual atuam como catalisadores "homogêneos".

O termo "catalisador homogêneo" significa um catalisador, i.e., um composto da invenção que não é suportado mas simplesmente é misturado ou é formado in situ com os reagentes da reação de carbonilação (por exemplo, o composto etilenicamente insaturado, o composto contendo hidroxila e o monóxido de carbono), de preferência, em um solvente adequado, conforme descrito aqui.

De forma conveniente, o processo da invenção poderá ser executado dissolvendo-se o metal do grupo VIB ou do grupo VIIB ou o

composto do mesmo como definido aqui em um solvente adequado como um dos compostos contendo um grupo hidroxila ou os solventes apróticos descritos anteriormente (um solvente especialmente preferido seria o produto de éster ou ácido da reação de carbonilação específica, por exemplo, propionato de metila para a carbonilação de etileno) e posterior mistura com um composto da fórmula I ou III como definido aqui e um ácido.

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

10 Metais adequados do grupo VIB ou VIIIB ou um composto dos mesmos que poderá ser combinado com um composto da fórmula I ou III incluem cobalto, níquel, paládio, ródio, platina, cromo, molibdênio e tungstênio, e de preferência, incluem cobalto, níquel, paládio, ródio e platina. De preferência, o componente b) é um metal do grupo VIIIB ou um composto do mesmo. De preferência, o metal é um metal do grupo VIIIB, como paládio. De preferência, o metal do grupo VIIIB é paládio ou um composto do mesmo. Assim sendo, o componente b) de preferência é paládio ou um composto do mesmo. Compostos adequados de tais metais do grupo VIB ou VIIIB incluem

15 sais de tais metais, ou compostos constituídos por anions coordenados levemente derivados de ácido nítrico; ácido sulfúrico; ácidos alcanóicos menores (até C₁₂) tais como ácido acético e ácido propiônico; ácidos sulfônicos tais como ácido metano sulfônico, ácido cloro sulfônico, ácido flúor sulfônico, ácido trifluormetano sulfônico, ácido benzeno sulfônico, ácido naftaleno sulfônico, ácido tolueno sulfônico, como por exemplo, ácido

20 p-tolueno sulfônico, ácido t-butil sulfônico, e ácido 2-hidroxiopropano sulfônico; resinas de troca de íons sulfonadas; ácido peralico como o ácido perclórico; ácidos carboxílicos halogenados, tais como ácido tricloroacético e o ácido trifluoroacético; o ácido orto-fosfórico; os ácidos fosfônicos, tais como o ácido benzeno fosfônico; e ácidos derivados de interações entre os ácidos de



Lewis e os ácidos Bronsted. Outras fontes que poderão produzir anions adequados incluem os derivados de tetrafenil borato opcionalmente halogenados, como por exemplo o perfluor-tetrafenil borato. Adicionalmente, poderão ser utilizados complexos de paládio com valência zero, especialmente aqueles com um ligando instável, por exemplo, trifenil fosfina ou alquenos, tais como tri(dibenzilidenoacetona) di-paládio.

Assim sendo, o ácido (quando presente) é escolhido de um ácido tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C de menos de 6, mais de preferência, menos de 5, mais de preferência, menos de 4, especialmente menos de 3, mais especialmente, menos de 2. Ácidos adequados incluem os ácidos listados acima. De preferência, o ácido é um ácido sulfônico, ou algum outro ácido como aqueles escolhidos da lista consistindo de ácido perclórico, ácido fosfórico, ácido metil-fosfônico, ácido sulfúrico, e ácidos sulfônicos, ainda mais de preferência, um ácido sulfônico ou outro ácido (escolhido da lista acima) tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C de menos de 4, ainda mais de preferência, um ácido sulfônico tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C de menos de 2, ainda mais de preferência, um ácido escolhido da lista consistindo dos seguintes ácidos sulfônicos: ácido metanossulfônico, ácido trifluormetano-sulfônico, ácido ter-butanossulfônico, ácido p-tolueno sulfônico, ácido 2-hidroxiopropano-2-sulfônico, e ácido 2,4,6-trimetilbenzeno sulfônico, mais de preferência, o ácido é o ácido metanossulfônico.

O anion poderá ser derivado ou introduzido como um ou mais ácido tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C de menos de 6, mais de preferência, menos de 5, mais de preferência, menos de 4, especialmente, menos de 3, um sal com um cátion que não interfere com a reação, por exemplo, sais metálicos ou sais grandemente orgânicos, tais como alquil amônio, e um precursor, como um éster, que pode ser rompido nas condições da reação para gerar o anion in situ. Ácidos e sais adequados incluem os

ácidos e sais listados anteriormente.

A quantidade de anion presente não é crítica para o comportamento catalítico do sistema catalítico. A relação molar entre o anion e o metal poderá ser de 1:11 a 500:1, de preferência, de 2:1 a 100:1, e especialmente, de 3:1 a 30:1. Quando o anion é produzido através de uma combinação de ácido e sal, a proporção relativa entre o ácido e o sal não é crítica.

Conforme mencionado, o sistema catalítico da invenção atual tipicamente é utilizado homoganeamente.

O sistema catalítico da invenção atual, de preferência, é constituído na fase líquida, que poderá ser formada por um ou mais dos reagentes ou através do uso de um solvente adequado.

A relação molar entre a quantidade do composto etilenicamente insaturado utilizado na reação e a quantidade do composto que fornece a hidroxila não é crítica e poderá variar entre amplos limites, como por exemplo, de 0,001:1 a 100:1 mol/mol.

O produto da reação de carbonilação utilizando o ligando da invenção poderá ser separado dos outros componentes por quaisquer meios adequados. No entanto, uma vantagem do processo atual é que são formados muito menos subprodutos, dessa forma reduzindo a necessidade de uma purificação adicional após a separação inicial do produto, conforme pode ser evidenciado pela seletividade geralmente significativamente maior. Uma outra vantagem é que os outros componentes contidos no sistema catalítico podem ser reciclados e/ou reutilizados em outras reações com uma suplementação mínima de catalisador fresco.

De preferência, a carbonilação é executada em uma temperatura entre -2 a 150°C, mais de preferência, 0°C a 140°C, ainda mais de preferência, 15°C a 140°C, mais de preferência, 20°C a 120°C. Uma temperatura especialmente preferida é uma escolhida entre 80°C a 120°C.

Vantajosamente, a carbonilação pode ser executada em temperaturas moderadas.

De preferência, quando se opera em uma baixa temperatura de carbonilação, a carbonilação é executada entre 30°C a 49°C, mais de preferência, -10°C a 45°C, ainda mais de preferência, 0°C a 45°C, ainda mais de preferência, 10°C a 45°C, mais de preferência, 15°C a 45°C. É especialmente preferida uma faixa de 15 a 35°C.

De preferência, a carbonilação é executada 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 de preferência, $1 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ a $65 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ e mais de preferência, 1 a $30 \times 10^5 \text{ n.m}^{-2}$. É especialmente preferida uma pressão parcial de CO de 5 a $20 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$.

De preferência, é também prevista uma carbonilação em baixa pressão. De preferência, quando operando uma carbonilação em baixa pressão, a carbonilação é executada em uma pressão parcial de CO entre $0,1$ a $5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, mais de preferência, $0,2$ a $2 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ e mais de preferência, $0,5$ a $1,5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$.

Os compostos etilenicamente insaturados poderão ser substituídos ou não substituídos com grupos como definido acima pelo grupo "arila" acima. Substituintes especialmente adequados incluem grupos alquila e arila, assim como grupos contendo heteroátomos, tais como halogenetos, enxofre, fósforo, oxigênio e nitrogênio. Exemplos de substituintes incluem grupos de cloreto, brometo, iodeto e hidroxila, alcoxila, carboxila, amino, amido, nitro, ciano, tiol ou tioalcoxila. Compostos adequados etilenicamente insaturados incluem eteno, propeno, hexeno, compostos vinílicos, tais como vinil acetato, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, etc, até C_{30} , i.e. tendo 2 a 30 átomos de carbono, que poderão ser lineares ou ramificados, cíclicos ou não cíclicos ou parcialmente cíclicos e nos quais a dupla ligação poderá ter qualquer posição adequada na cadeia de carbonos que inclui todos os estereoisômeros dos mesmos.

73
M

Além disso, o composto insaturado poderá ter uma ou mais ligações insaturadas e portanto, por exemplo, a faixa de compostos etilicamente insaturados é estendida a dieno. A ligação insaturada poderá ser interna ou terminal, o sistema catalítico da invenção sendo especialmente vantajoso na conversão de olefinas internas.

São especialmente preferidas as olefinas tendo 2 a 20 átomos de carbono por molécula, como eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, pentenos, hexenos, octenos, como por exemplo, oct-2-eno, oct-3-eno, oct-4-eno, decenos e dodecenos, triisobutileno, tripropileno, olefinas C₁₄ internas, e olefinas C₁₅-C₁₈ internas, 1,5-ciclooctadieno, ciclo-dodeceno, metilpentenoato e pentenonitrilas, como por exemplo, pent-2-eno nitrila.

O composto etilicamente insaturado, de preferência, é um alqueno tendo 1 a 3 ligações duplas carbono-carbono por molécula. Exemplos não limitantes de dienos adequados incluem os seguintes: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,3-ciclo-hexadieno, 2,4-heptadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, e especialmente 1,3-butadieno.

Outra categoria preferida de compostos insaturados consiste de ésteres insaturados de ácidos carboxílicos e ésteres de ácidos carboxílicos insaturados. Por exemplo, o material inicial poderá ser um vinil éster de um ácido carboxílico, como ácido acético ou ácido propanóico, ou ele poderá ser um alquil éster de um ácido insaturado, como um metil ou etil éster de ácido acrílico ou ácido metacrílico.

Uma outra categoria preferida de compostos insaturados consiste de cicloalcadienos, os quais normalmente recusam a carbonilação. Por exemplo, o material inicial poderá ser di-ciclopentadieno ou norbornadieno, para produzir diésteres, diamidas ou diácidos, etc, que poderão encontrar uso posterior como um monômero em reações de polimerização.

O uso de compostos estabilizantes com o sistema catalítico

também poderá ser benéfico para melhorar a recuperação do metal que foi perdido do sistema catalítico. Quando o sistema catalítico é utilizado em um meio de reação líquido tais compostos estabilizantes poderão auxiliar a recuperação do metal do grupo VI ou VIII B.

5 De preferência, portanto, o sistema catalítico inclui um meio de reação líquido um dispersante polimérico dissolvido em um veículo líquido, o referido dispersante polimérico sendo capaz de estabilizar uma suspensão coloidal de partículas de metal do grupo VI ou VIII B ou do composto metálico do sistema catalítico dentro do veículo líquido.

10 O meio de reação líquido poderá ser um solvente para a reação ou poderá ser composto de um ou mais dos reagentes ou dos próprios produtos da reação. Os reagentes e os produtos da reação na forma líquida poderão ser miscíveis ou serem dissolvidos em um solvente ou diluente líquido.

15 O dispersante polimérico é solúvel no meio de reação líquido, mas não deve aumentar significativamente a viscosidade do meio da reação de uma forma que possa ser prejudicial à cinética da reação ou à transferência de calor. A solubilidade do dispersante no meio líquido nas condições da reação de temperatura e pressão devem ser tão grandes de forma a deterem
20 significativamente a adsorção das moléculas do dispersante sobre as partículas metálicas.

O dispersante polimérico é capaz de estabilizar uma suspensão coloidal de partículas do referido grupo VI ou do VIII B de metais ou do composto metálico dentro do meio de reação líquido, de forma que as
25 partículas metálicas formadas como resultado da degradação catalítica, são mantidas em suspensão no meio de reação líquido e são descarregadas do reator juntamente com o líquido para a recuperação e opcionalmente para a reutilização na produção de quantidades adicionais de catalisador. As partículas metálicas normalmente são de dimensões coloidais, como por

exemplo, na faixa de tamanho médio de partícula de 5-100 nm, apesar de, em alguns casos, serem formadas partículas maiores. Porções do dispersante polimérico são adsorvidas sobre a superfície das partículas metálicas enquanto que o restante das moléculas de dispersante permanecem pelo menos parcialmente dissolvidas pelo meio de reação líquido e desta forma as partículas metálicas dispersadas do grupo VI ou VIIIB são estabilizadas contra a deposição sobre as paredes do reator ou nos espaços mortos do reator e contra a formação de aglomerados de partículas metálicas que poderão crescer através da colisão entre as partículas e eventualmente coagularem.

5 Poderá ocorrer alguma aglomeração de partículas, mesmo na presença de um dispersante adequado, mas quando é utilizado o tipo e concentração de dispersante, então tal aglomeração deve ser em um nível muito baixo e os aglomerados poderão ser formados somente de forma solta, de forma que eles possam ser rompidos e as partículas serem novamente dispersadas por

10 agitação.

15

O dispersante polimérico poderá incluir homopolímeros ou copolímeros, incluindo polímeros tais como copolímeros enxertados e polímeros em estrela.

De preferência, o dispersante polimérico tem uma funcionalidade suficientemente ácida ou básica para estabilizar substancialmente a suspensão coloidal do referido metal do grupo VI ou do grupo VIIIB ou do composto metálico.

20

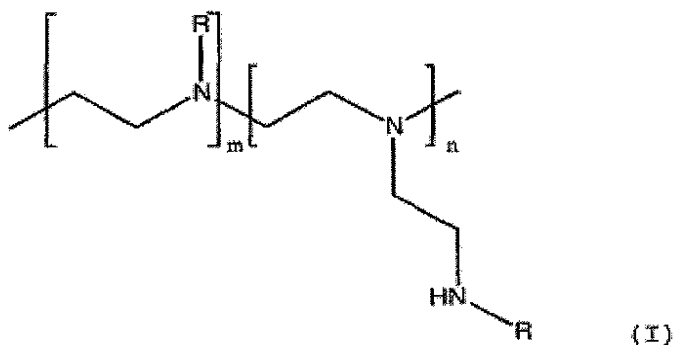
Estabilizar substancialmente significa que a precipitação do metal do grupo VI ou do VIIIB na fase da solução é substancialmente evitada.

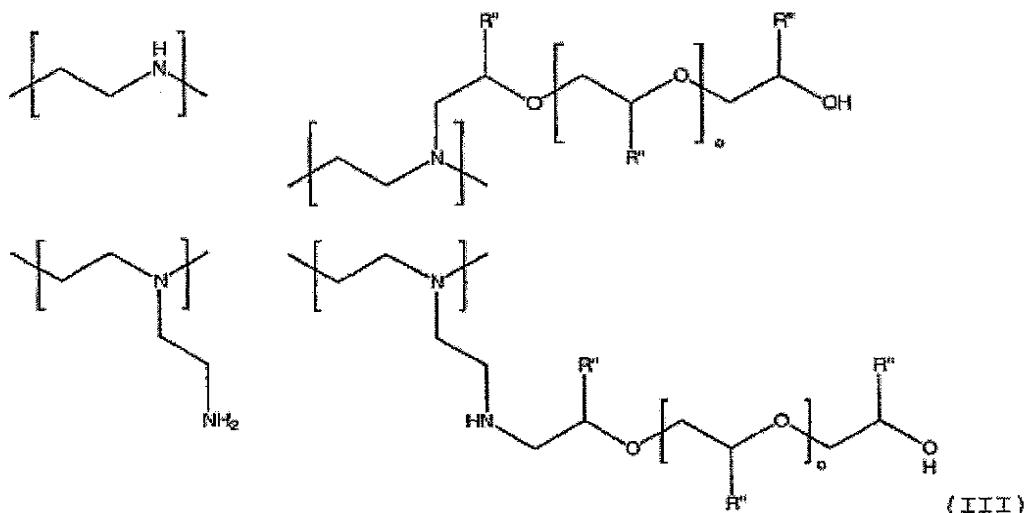
25 Dispersantes especialmente preferidos para este fim incluem polímeros ácidos ou básicos, incluindo ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos, aminas e amidas, tais como poliacrilatos ou heterociclos, especialmente heterociclo de nitrogênio, polímeros de polivinila substituída como polivinil pirrolidona ou copolímeros dos mencionados anteriormente.

Exemplos de tais dispersantes poliméricos poderão ser escolhidos de polivinilpirrolidona, poliacrilamida, poliacrilonitrila, polietilenoiminas, poliglicina, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, poli(3-ácido hidroxibutírico), poli-L-leucina, poli-L-metionina, poli-L-prolina, poli-L-serina, poli-L-tirosina, poli(ácido vinil benzeno sulfônico) e poli(ácido vinilsulfônico).

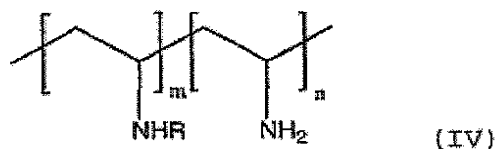
Outros dispersantes poliméricos adequados são polímeros contendo nitrogênio, que são solúveis na mistura da reação e seus métodos de preparação são descritos na EP1330309 que é incorporada aqui como referência.

Exemplos de polímeros adequados descritos na mesma são polialquileniminas, e especialmente polietilenoiminas; polivinil amina tendo radicais alifáticos contendo nitrogênio sobre a cadeia polimérica; polímeros de carboxamidas etilenicamente insaturadas, tais como poli(meta)acrilamidas; polímeros de N-vinil amidas acíclicas ou cíclicas, como polivinil formamida ou polivinil caprolactama. Os polímeros podem ter monômeros contendo nitrogênio diferentes, se desejado, monômeros isentos de nitrogênio em uma molécula. Os átomos de nitrogênio poderão estar presentes na cadeia principal ou em grupos laterais. No caso de tais polímeros contendo grupos amina, eles contêm, por exemplo, substituintes, tais como grupos alquila, arila, acila ou polioxialquilenos em alguns ou todos os grupos amina. É dada preferência à utilização de polietilenoiminas como polímeros solubilizantes contendo nitrogênio. Eles, de preferência, são compostos de unidades de polietilenoimina da fórmula (I) ou (II) ou os isômeros ramificados dos mesmos

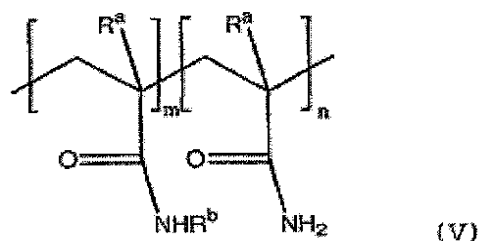




Outros compostos descritos são derivados de polivinilamina que tem grupos alifáticos contendo nitrogênio na cadeia polimérica e são constituídos, como o elemento estrutural característico, de unidades da fórmula (IV)



5 Ainda outros compostos adequados são derivados de poliacrilamida que são compostos, como elementos estruturais característicos, de unidades da fórmula (V)



Um polímero especialmente preferido é o polietilenoimina amidado conforme descrito na EP 1330309.

10 Outras alternativas são as carboxamidas solubilizáveis descritas na publicação americana 2003/0069450 e todas essas carboxamidas são incorporadas aqui como referência. Geralmente, as carboxamidas apresentadas lá têm pelo menos um grupo carboxamida da fórmula-CO-N<.



As carboxamidas podem ser, por exemplo, compostos aromáticos, alifáticos ou aralifáticos saturados ou insaturados. Além disso, a carboxamida pode conter um ou mais heteroátomos tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre ou fósforo, por exemplo, -O-, -S-, -NH-, -NR-, -CO-, -CO-O-, -N-, -CO-N<, -SiR₂-, -PR-e/ou-PR₂ e/ou ser substituídos por um ou mais grupos funcionais contendo, por exemplo, átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e/ou halogênio.

Carboxamidas muito especialmente preferidas apresentadas aqui e tendo um grupo carboxamida da fórmula-CO-N< na molécula são

10 N,N-dimetilacetamida, N,N-dietilacetamida, N,N-dipropilacetamida, N,N-diisopropilacetamida, N,N-dibutilacetamida, N,N-diisobutilacetamida, N,N-dipentilacetamida, N,N-di-hexilacetamida, N,N-dioxilacetamida, N,N-dimetilpropionamida, N,N-dietilpropionamida, N,N-dipropilpropionamida, N,N-diisopropilpropionamida, N,N-dibutilpropionamida, N,N-diisobutilpropionamida, N,N-dipentilpropionamida, N,N-diexilpropionamida e N,N-dioctilpropionamida.

Exemplos adequados de carboxamidas oligoméricas e poliméricas apresentadas são oligoalquileniminas e polialquileniminas aciladas, especialmente oligoetileniminas e polietileniminas aciladas; oligovililaminas e polivililaminas aciladas; oligômeros e polímeros de carboxamidas etilenicamente saturadas, por exemplo, oligo-acrilamidas e poliacrilamidas ou oligometacrilamidas e poli-metacrilamidas; e oligômeros de polímeros de N-vinil amidas acíclicas e cíclicas, como por exemplo, 20 oligovinil-formamidas e polivinilformamida ou oligovinilcaprolactama e polivinilcaprolactama.

De preferência, o dispersante polimérico incorpora radicais ácidos ou básicos pendentos ou dentro da estrutura básica do polímero. De preferência, os radicais ácidos têm uma constante de dissociação (pKa) menor

do que 6,0, mais de preferência, menos de 5,0, mais de preferência, menos de 4,5. De preferência, os radicais básicos têm uma constante de dissociação (pKb) menor do que 6,0, mais de preferência, menos de 5,0, e mais de preferência, menos de 4,5, a pKa e a pKb sendo medidas em solução aquosa diluída a 25°C.

5 Dispersantes poliméricos adequados, além de serem solúveis no meio de reação nas condições da reação, contêm pelo menos um radical ácido ou básico, dentro da estrutura básica do polímero ou como um grupo pendente. Nós descobrimos que os polímeros que incorporam radicais ácidos e amidas, tais como polivinil pirrolidona (PVP) e poliacrilatos, tais como o ácido poliacrílico (PAA) são especialmente adequados. O peso molecular do polímero que é adequado para uso na invenção depende da natureza do meio de reação e da solubilidade do polímero no mesmo. Nós descobrimos que normalmente o peso molecular médio é menor do que 100.000. De preferência, por exemplo, o peso molecular médio está na faixa de 1000-200.000, mais de preferência, 5000-100.000, mais de preferência, 2000-40.000. O PM, de preferência, está na faixa de 10.000-80.000, mais de preferência, 20.000-60.000, quando o PVP é utilizado e é da ordem de 1000-10.000 no caso do PAA.

20 A concentração eficaz do dispersante dentro do meio de reação deve ser determinada para cada sistema catalítico/de reação, que deve ser utilizado.

O metal dispersado do grupo VI ou do grupo VIIIB poderá ser recuperado da corrente líquida removida do reator, por exemplo, através de filtragem e então ser descartado ou processado para reutilização como um catalisador ou outras aplicações. Em um processo contínuo, a corrente líquida poderá ser circulada através de um trocador de calor externo e em tais casos poderá ser conveniente colocar-se filtros para as partículas de paládio neste aparelho de circulação.



De preferência, a relação mássica polímero:metal em g/g é entre 1:1 e 1000:1, mais de preferência, entre 1:1 e 400:1, mais de preferência, entre 1:1 e 200:1. De preferência, a relação mássica polímero:metal em g/g é de até 1000, mais de preferência, até 400, mais de preferência, até 200.

De preferência, o referido meio de reação é um meio de reação em fase líquida, mais de preferência, um sistema de reação contínua em fase líquida.

De preferência, dentro do referido meio de reação, a quantidade de ácido livre presente no meio, isto é ácido que não está combinado diretamente com o ligando fosfina, é maior do que 500 ppm, mais de preferência, maior do que 1000 ppm, mais de preferência, maior do que 2000.

Para evitar qualquer dúvida, cada uma e qualquer característica descrita aqui anteriormente e igualmente aplicável a qualquer ou a todos os vários aspectos da invenção atual, conforme apresentado acima, a não ser que tais características sejam incompatíveis com o aspecto específico ou sejam mutuamente exclusivas.

Todos os documentos mencionados aqui são incorporados como referência à mesma.

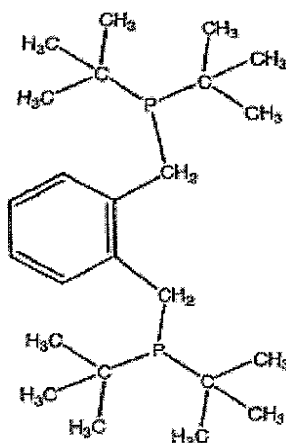
Os exemplos e figuras seguintes ilustram ainda mais a invenção atual. Estes exemplos devem ser vistos como sendo ilustrativos de materiais específicos que se enquadram dentro da apresentação mais ampla apresentada acima, e não devem ser vistos como limitando a apresentação mais ampla de forma alguma.

A figura 1 mostra um registro de TON contra ACCF para os exemplos 1-5 e 7 e o exemplo comparativo 6, com base nos dados da série de exemplos mostrada na tabela 1. A tabela 2 mostra os dados dos exemplos 8-11.

8/2

Exemplo Preparativo 1

Preparação de 1,2-bis(ditercbutilfosfinometil) benzeno



1,2-bis(ditercbutilfosfinometil) benzeno

A preparação deste ligando foi executada da forma apresentada na WO 99/47.528 de acordo com o exemplo 18.

5

Exemplo preparativo 2

Preparação de 1,2-bis-(di-(dimetiladamantil) fosfinometil) ferroceno

A preparação deste ligando foi executada da forma apresentada na WO 03/003936, de acordo com o exemplo 1.

10

Exemplos 1-5 e 7 e exemplo comparativo 6

Preparação de propanoato de metila a partir de etileno, monóxido de carbono e metanol, catalisada de acordo com a invenção atual

15

O processo contínuo exemplificado envolveu a reação de correntes purificadas de monóxido de carbono, etileno e metanol na fase líquida, na presença de um sistema catalítico, para gerar o produto desejado, propanoato de metila.

A reação foi executada a 100°C e a uma pressão de 12 bar man. (1300 kPa) no vaso do reator.

20

O sistema catalítico foi feito de três componentes, sendo um sal de paládio, um ligando de fosfina e um ácido. Os três componentes

catalíticos, quando combinados em conjunto e dissolvidos na mistura da reação, constituem o catalisador da reação ou sistema catalítico, um catalisador homogêneo, que converte os reagentes dissolvidos no produto propanoato de metila na fase líquida.

5 Durante a operação contínua, o catalisador se decompôs em uma taxa lenta porém contínua, e foi substituído adicionando-se catalisador novo, ou a taxa de geração do produto, propanoato de metila, foi reduzida.

10 O vaso do reator foi equipado com um agitador, e também com um meio para a recirculação do gás não reagido que se acumulou na área superior do espaço vapor do reator. O gás não reagido do espaço vapor do vaso do reator, que foi feito de uma mistura de etileno e monóxido de carbono, foi retornado continuamente para o reator através de uma tubulação de entrada na base, de forma que o gás passou através da mistura da reação continuamente.

15 Depois de entrar no vaso do reator, o gás foi dispersado pelo agitador como bolhas finas. Desta forma o etileno e o monóxido de carbono foram dissolvidos na mistura da reação.

20 Foram adicionados gases novos de etileno e monóxido de carbono no gás de recirculação para completar a quantidade dos dois gases que foram utilizadas pela reação. Também foi adicionado metanol novo continuamente no vaso do reator, para substituir o metanol que foi utilizado na reação.

25 O vaso do reator manteve a mistura da reação líquida volumosa, juntamente com os três componentes do catalisador homogêneo, sendo um sal de paládio, um ligando de fosfina, e um ácido sulfônico.

Para recuperar o produto propanoato de metila, foi passada uma corrente da mistura da reação continuamente para fora do reator e para dentro da coluna de destilação.

A coluna de destilação, sendo uma coluna de destilação de um



só estágio do tipo "de expansão", produziu um meio de separação de uma fração dos componentes de propanoato de metila e metanol da mistura da reação a partir dos componentes do catalisador dissolvidos não voláteis. Isto foi feito usando-se uma fração da mistura da reação quando ela passou através da coluna de expansão. A parte da mistura da reação que permaneceu como líquida após a passagem através da coluna de expansão, e que ainda continha componentes úteis do catalisador, foi retornada para o vaso do reator, de forma que os componentes do catalisador pudessem tomar parte na reação em execução.

10 Se o produto propanoato de metila foi requerido isento de metanol, foi necessária uma segunda coluna de destilação. Neste caso, a corrente de vapor da coluna de expansão, que é uma mistura de propanoato de metila e metanol, foi passada para dentro da segunda coluna de destilação, onde o propanoato de metila puro foi gerado como o produto mais pesado, e retirado da base da coluna. Uma mistura de baixo ponto de ebulição de metanol e propanoato de metila foi gerada como produto leve, e foi removida continuamente no topo da coluna de purificação como MeP. Para se utilizar o metanol tão eficientemente quanto possível no processo, a mistura de baixo ponto de ebulição de metanol e propanoato de metila foi retornada continuamente para o vaso do reator.

20 Depois da partida da unidade contínua do reator, quando a vazão desejada de geração de propanoato de metila foi alcançada, foi executado um processo de redução gradual das vazões de alimentação e dos componentes do catalisador.

25 Para manter a geração de propanoato de metila foi necessário substituir-se continuamente o componente do catalisador de paládio que foi perdido por decomposição com paládio novo em uma vazão que compensou a quantidade perdida.

Isto levou a situação onde as concentrações vigentes dos



componentes do catalisador tornaram-se constantes para uma determinada taxa de geração de propanoato de metila, e capazes de manterem a taxa de reação do fluxograma, conforme indicado pelas concentrações constantes de monóxido de carbono e etileno na área do espaço vapor do vaso do reator.

5 Isto foi chamado de ponto de equilíbrio, porque nestas condições a taxa de decomposição de paládio foi compensada exatamente pela taxa de adição de paládio novo.

O número de produtividade de paládio e (TON) foi calculado com base na quantidade de adição de componente do catalisador de paládio novo nas condições do ponto de equilíbrio. Isto é definido como o número de mols de propanoato de metila gerado por hora, para cada mol de paládio consumido pelo processo de decomposição por hora.

15 Depois de alcançar um equilíbrio em um conjunto predeterminado de condições de controle, os valores instantâneos de todas as variáveis foram registrados e utilizados como dados representativos para mostrar o desempenho do processo nas condições em uso naquele momento.

Para a obtenção de dados sobre o efeito do ACCF no número de produtividade de paládio, todas as variáveis foram mantidas constantes, exceto os níveis de solvente na mistura da reação. Estes níveis foram alterados para um nível maior, um nível comparativamente mais baixo e cinco níveis médios comparativos, para gerar um nível de controle confiável. As adições foram então seguidas através de ajustes cuidadosos para assegurar que a taxa de produção de propanoato de metila permanecesse constante.

25 Desta forma, foram registrados conjuntos comparativos de resultados que mostraram claramente as alterações na estabilidade do catalisador que eram provocadas pelas variações no ACCF.

A quantidade de paládio na alimentação para o reator é crítica para o cálculo dos resultados do número de produtividade. A garantia da quantidade de catalisador novo que é alimentado para o sistema foi fornecida

através da análise de cada batelada de catalisador antes da transferência para os tanques de alimentação de catalisador para o teor de paládio. Uma garantia adicional foi obtida pela determinação da taxa real de alimentação de catalisador a partir do controle do tempo de alimentação para o nível através de uma bureta, que é parte do sistema de alimentação do catalisador.

A tabela 1 mostra o efeito do ACCF no número de produtividade de paládio (TON) para os resultados obtidos para os exemplos 1-5 e 7 e o exemplo comparativo 6.

Nos exemplos 1-5 e 7 e no exemplo comparativo 6, o ácido utilizado foi o ácido metanossulfônico, e o ligando de bidentato fosfina era 1,2-bis-(ditercutilfosfinometil) benzeno, e o composto de paládio era o tri (dibenzilideno-acetona) dipaládio.

Tabela 1

	Ex. 1	Ex. 7	Ex. comp. 6	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Volume da fase líquida do reator (ml, 20°C)	2600	3600	1600	2600	2600	2600	2600
Vazão de MeP puro (g/h, através de diferença no peso)	1000	1000	1000	1000	1000	10230	1024
Número de produtividade (mols de MeP/ mol de Pd)	5967054	11474335	4319287	6046196	6341425	6616618	6007141
Pd (ppm)	5,8	5,4	7,6	5,1			
"P" (ppm)	30	32	40	34			
Ácido (ppm)	1195	1086	1190	1177			
ACCF (kg de MeP h ⁻¹ . dm ⁻¹)	0,38	0,28	0,63	0,38	0,38	0,39	0,39

Os resultados do exemplo comparativo 6, exemplos 1-5 e exemplo 7 são mostrados mais claramente na figura 1 que mostra um registro de TON contra ACCF. Conforme pode ser visto, em um ACCF baixo o TON surpreendentemente é aumentado.

A tabela 1 mostra os níveis reais medidos de paládio em pontos de dados diferentes, assim como os fatores de ACCF calculados e os números de produtividade de Pd resultantes.

A tabela 2 mostra o efeito do ACCF no número de produtividade de paládio (TON) obtido dos exemplos 8-11. Ela mostra os

fb
h

fatores calculados de ACCF e os números resultantes de produtividade de Pd.

Nos exemplos 8-11, o ácido utilizado foi o ácido metanossulfônico, o ligando bidentato fosfina foi o 1,2-bis-(di(dimetiladamantil) fosfinometil) ferroceno, e o composto de paládio foi o tri(dibenzilideno acetona) dipaládio.

Tabela 2

	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11
Volume da fase líquida do reator (ml, 20°C)	2600	2600	2600	3600
Vazão de MeP puro (g/h, através de diferença no peso)	1030	1035	1032	1030
Número de produtividade (mols de MeP/ mol de Pd)	10712078	10803755	117017192	19816656
Pd (ppm)	n/m	n/m	n/m	n/m
"P" (ppm)	n/m	n/m	n/m	n/m
Ácido (ppm)	1621	n/m	n/m	1137
ACCF (kg de MeP h ⁻¹ dm ⁻³)	0,38	0,38	0,38	0,28

Apesar de terem sido mostradas e descritas algumas realizações preferidas, será visto por aqueles adestrados na arte que poderão ser feitas várias alterações e modificações sem se afastarem do escopo da invenção atual, como definido nas reivindicações anexas.

É dada atenção a todos os papéis e documentos que foram arquivados ao mesmo tempo ou anteriormente a esta especificação, com relação a esta solicitação, e que são abertos a inspeção pública com esta especificação e os teores de todos esses papéis e documentos são incorporados aqui como referência.

Todas as características apresentadas nesta especificação (incluindo quaisquer reivindicações anexas, resumo e desenhos), e todas as etapas de qualquer método ou processo assim apresentado, poderão ser combinados em qualquer tipo de combinação, exceto combinações onde pelo menos parte de tais características e/ou etapas são mutuamente exclusivas.

Cada característica apresentada nesta especificação (incluindo quaisquer reivindicações, resumo e desenhos anexas) poderão ser substituídos por características alternativas servindo a mesma ou equivalente ou

semelhante finalidade, a não ser que seja expressamente mencionado de outra forma. Assim sendo, a não ser que seja expressamente mencionado de outra forma, cada característica apresentada é um exemplo somente de uma série de características equivalentes ou semelhantes.

5 A invenção não é limitada aos detalhes da realização mencionada anteriormente. A invenção se aplica a qualquer combinação nova das características apresentadas nesta especificação (incluindo quaisquer reivindicações, resumo e desenhos anexos), ou a qualquer combinação nova, das etapas de qualquer método ou processo apresentado dessa forma.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo contínuo de carbonilação para uma carbonilação de alta produtividade, caracterizado pelo fato de compreender a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono na presença de uma fonte de grupos hidroxila e um sistema catalítico compreendendo (a) um ligando de bidentato fosfina, arsina ou estibina, e (b) um metal catalítico escolhido de um metal do grupo VIB ou do grupo VIIIB ou um composto do mesmo, onde a concentração cataliticamente ativa do referido metal catalítico, medido como o ACCF (produto $\text{kg.h}^{-1}.\text{dm}^{-3}$) é mantido a menos de 0,5.

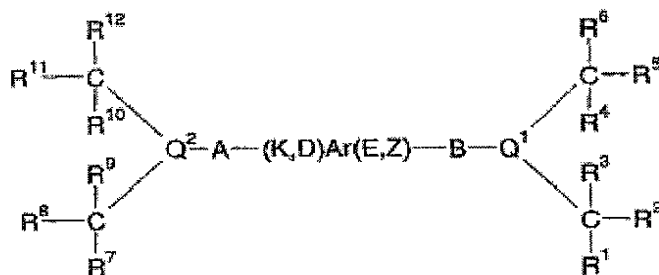
2. Meio de reação de carbonilação e corrente de produto do mesmo para um processo contínuo de carbonilação, caracterizado pelo fato de ser composto no meio de reação de um composto etilenicamente insaturado, monóxido de carbono, uma fonte de grupos hidroxila e um sistema catalítico que é composto de:

(c) um ligando de bidentato fosfina, arsina ou estilbeno, e

(d) um metal catalítico escolhido de um metal do grupo VIB ou do grupo VIIIB ou um composto do mesmo, onde a concentração cataliticamente ativa do referido metal catalítico no referido meio, medida como o ACCF (produto $\text{kg. h}^{-1}.\text{dm}^{-3}$), é mantido a menos de 0,5.

3. Processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, caracterizado pelo fato de ser composto do contato de um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono e um composto contendo um grupo hidroxila na presença de um sistema catalítico, como definido nas reivindicações 1 ou 2.

4. Sistema catalítico de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato do ligando de bidentato fosfina ter a fórmula geral (I):



onde:

Ar é um grupo ponte composto de um radical arila
 opcionalmente substituído no qual os átomos de fósforo são ligados em
 5 átomos de carbono adjacentes disponíveis;

A e B cada um deles representa independentemente alquileno
 inferior;

K, D, E e Z são substituintes do radical arila (Ar) e cada um
 deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila, Het,
 10 halogênio, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)R^{22}$, $NR^{23}R^{24}$,
 $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$, ou-J-
 $Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15})CR^{16}(R^{17})(R^{18}))$ onde J representa alquileno inferior; e dois
 grupos adjacentes escolhidos de K, Z, D e E em conjunto com os átomos de
 carbono do anel arila no qual eles são ligados formam um outro anel fenila,
 15 que opcionalmente é substituído por um ou mais substituintes escolhidos de
 hidrogênio, alquila inferior, halogênio, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$,
 $C(O)R^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} ou $C(O)SR^{27}$;

R^{13} a R^{18} cada um deles representa independentemente
 hidrogênio, alquila inferior, arila, pouco Het;

20 R^{19} a R^{27} cada um deles representa independentemente
 hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het;

R^1 a R^{12} cada um deles representa independentemente
 hidrogênio, alquila inferior, arila, ou Het;

25 Q^1 , Q^2 e Q^3 (quando presente) cada um deles representa
 independentemente fósforo, arsênio ou antimônio e nos últimos dois casos,

as referências a fosfina ou fósforo acima são aperfeiçoadas de forma apropriada.

5 5. Processo contínuo de carbonilação de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de cada Q¹, e Q² e Q³ (quando presente) representar fósforo.

10 6. Processo contínuo de carbonilação, meio de reação de carbonilação, processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado ou um sistema catalítico, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato do ACCF baixo ser mantido através de diluição adequada do meio de reação de carbonilação.

15 7. Processo contínuo de carbonilação, meio de reação de carbonilação, processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado ou um sistema catalítico, de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato do sistema catalítico também incluir um outro composto (c), um ácido.

20 8. Processo contínuo de carbonilação, meio de reação de carbonilação, processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado ou um sistema catalítico de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato dos exemplos específicos mas não limitantes de ligandos tridentato dentro desta realização incluírem os seguintes:

1,2 bis (diadamantilfosfinometil) benzeno,

1,2 bis di-3,5,dimetiladamantilfosfinometil) benzeno,

1,2 bis (di-5,terc-butiladamantilfosfinometil) benzeno,

1,2 bis (1-adamantil, terc-butil-fosfinometil) benzeno,

25 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfinometil) benzeno,

1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(dicongressilfosfinometil) benzeno,

1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil-P-metil) benzeno,

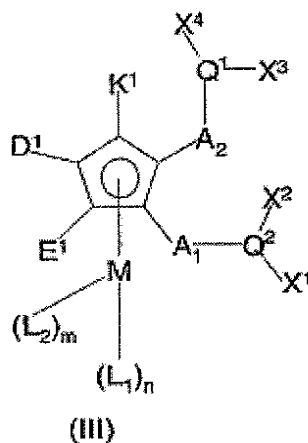
1-(diadamantilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil-P-metil) benzeno,

1-(terc-butiladamantilfosfinometil)-2-(di-adamantilfosfinometil) benzeno e

1-[P-(2, 2, 6, 6,-tetra-metilfosfinan-4-ona) fosfinometil]-2-(fosfa-adamantil-P-metil) benzeno, onde "fosfa-adamantil" é escolhido de 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantil, 2-fosfa-1, 3, 5,-trimetil-6,9,10 trioxadamantil,

- 5 2-fosfa-1,3,5,7-tetra (trifluormetil)-6,9,10-trioxadamantil ou
2-fosfa-1, 3, 5-tri (trifluormetil)-6,9,10-trioxadamantil.

9. Processo contínuo de carbonilação, meio de reação de carbonilação, processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado ou um sistema catalítico, de acordo com as reivindicações 1 a 3, 6
10 ou 7, caracterizado pelo fato de que o ligando bidentato fosfina tem a fórmula geral (III)



onde:

A_1 e A_2 , e A_3 , A_4 e A_5 (quando presente), cada um deles representa independentemente alquilenos inferior;

- 15 K^1 é escolhido do grupo consistindo de hidrogênio, alquila inferior, arila, Het, halogênio, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)R^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{27}R^{28}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $-CF_3$ ou $-A_3-Q^3(X^5)X^6$;

- 20 D^1 é escolhido do grupo consistindo de hidrogênio, alquila inferior, arila, Het, halogênio, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)R^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{27}R^{28}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $-CF_3$ ou $-A_4-Q^4(X^7)X^8$;

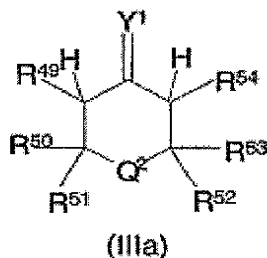
E^1 é escolhido do grupo consistindo de hidrogênio, alquila

92
A

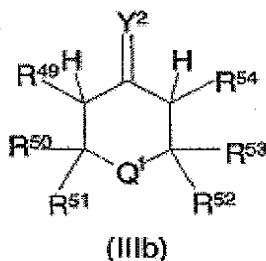
inferior, arila, Het, halogênio, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)R^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{27}R^{28}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $-CF_3$ ou $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$;

ou ambos o D^1 e o E^1 em conjunto com os átomos de carbono do anel de ciclopentadienila no qual eles são ligados formam um anel de fenila opcionalmente substituído:

X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, congressila ou adamantila, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, congressila ou adamantila, ou X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfatriciclo[3.3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou o derivado do mesmo, ou X^1 e X^2 em conjunto com Q^2 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIa

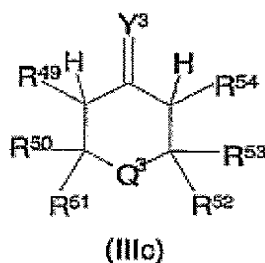


X^3 representam $CR^7(R^8)(R^9)$, congressila ou adamantila, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, congressila ou adamantila, ou X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfatriciclo[3.3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou derivado do mesmo, ou X^3 e X^4 em conjunto com Q^1 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIb

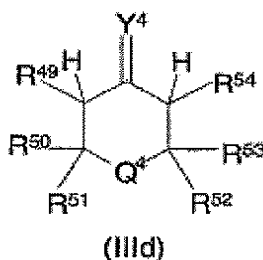


X^5 representa $CR^{13}(R^{14})(R^{15})$, congressila ou adamantila, X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, congressila ou adamantila, ou X^5 e X^6 em conjunto com Q^3 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-

tricyclo[3.3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou derivado do mesmo, ou X^5 e X^6 em conjunto com Q^3 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIc

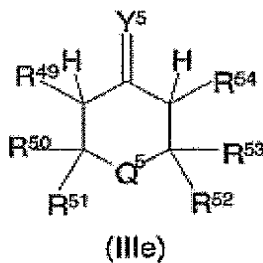


5 X^7 representa $CR^{31}(R^{32})(R^{33})$, congressila ou adamantila, X^8 representa $CR^{34}(R^{35})(R^{36})$, congressila ou adamantila, ou X^7 e X^8 em conjunto com Q^4 ao qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-tricyclo [3.3.1.1{3,7} decila opcionalmente substituído ou derivado do mesmo, ou X^7 e X^8 em conjunto com Q^4 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula III d



10 X^9 representa $CR^{37}(R^{38})(R^{39})$, congressila ou adamantila, e X^{10} representa $CR^{40}(R^{41})(R^{42})$, congressila ou adamantila, ou X^9 e X^{10} em conjunto com Q^5 no qual eles são ligados formam um grupo 2-fosfa-tricyclo [3.3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou derivado do mesmo, ou X^9 e X^{10} em conjunto com Q^5 no qual eles são ligados formam um sistema de anel da fórmula III e

15



e ainda nesta realização adicional,

Q^1 e Q^2 , e Q^3 , Q^4 e Q^5 (quando presente) cada um deles representa independentemente fósforo, arsênio ou antimônio;

M representa um metal do grupo VIB ou VIIIB ou um cátion metálico do mesmo;

5 L_1 representa um grupo ciclopentadienila, indenila ou arila opcionalmente substituído;

L_2 representa um ou mais ligandos, cada um deles sendo escolhido independentemente de hidrogênio, alquila inferior, alquilarila, halogênio, CO, $P(R^{43})(R^{44})R^{45}$ ou $N(R^{46})(R^{47})R^{48}$;

10 R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} , quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila, halogênio ou Het;

R^{19} a R^{30} e R^{43} a R^{48} , quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het;

15 R^{49} , R^{54} e R^{55} , quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior ou arila;

R^{50} a R^{53} , quando presentes, cada um deles representa independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het;

20 Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 e Y^5 , quando presentes, cada um deles representa independentemente oxigênio, enxofre ou N-R⁵⁵;

$n = 0$ ou 1;

$m = 0$ a 5;

desde que quando $n = 1$ então m é igual a 0, e quando n é igual a 0 então m não é igual a 0.

25 10. Processo contínuo de carbonilação, meio de reação de carbonilação, processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado ou sistema catalítico, de acordo com as reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato do composto que contém o grupo hidroxila incluir água ou uma molécula orgânica tendo um grupo funcional hidroxila.

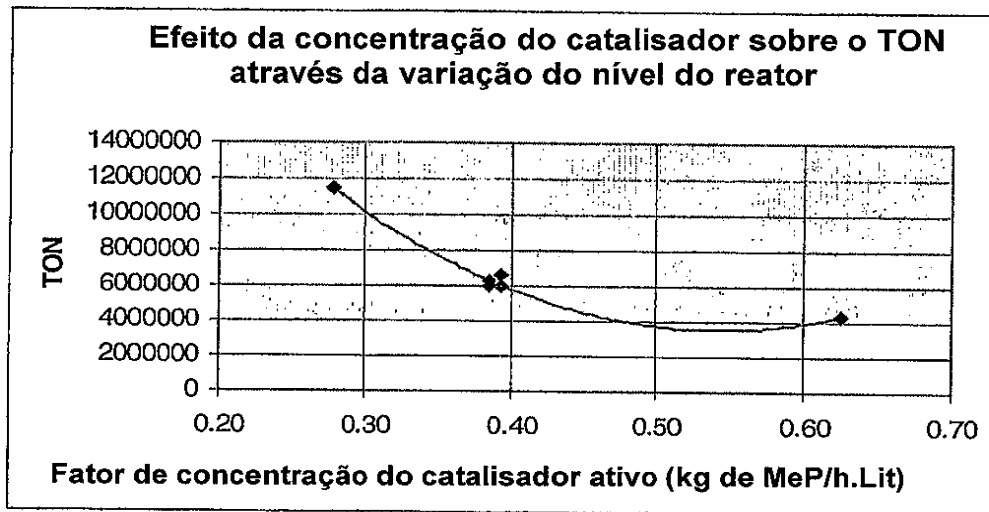


11. Processo contínuo de carbonilação, meio de reação de carbonilação, processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado ou um sistema catalítico, de acordo com as reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato dos compostos etilenicamente insaturados poderem (a) ser não substituídos ou substituídos com alquila inferior (cujo grupo alquila poderá ele próprio ser substituído, não substituído ou terminado, como definido aqui), arila, Het, halogênio, ciano, nitro, tioalcoxila, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, $C(S)NR^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$, onde R^{19} a R^{27} cada um deles representa independentemente hidrogênio, arila ou alquila inferior (cujo grupo alquila poderá ele próprio ser substituído, não substituído ou terminado como definido abaixo); (b) ter 2 a 30 átomos de carbono, que poderá ser linear ou ramificado, cíclico ou não cíclico ou parcialmente cíclico; e (c) poderá ter uma ou mais ligações carbono-carbono insaturadas.

12. Processo contínuo de carbonilação, meio de reação de carbonilação, processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado ou um sistema catalítico, de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato do metal do grupo VIB ou VIIB ou um composto do mesmo ser escolhido dos grupos 6, 8, 9 e 10 da tabela periódica moderna.

ad
r

Figura 1





RESUMO

“PROCESSO CONTÍNUO DE CARBONILAÇÃO PARA UMA
CARBONILAÇÃO DE ALTA PRODUTIVIDADE, MEIO DE REAÇÃO
DE CARBONILAÇÃO E CORRENTE DE PRODUTO DO MESMO PARA
5 UM PROCESSO CONTÍNUO DE CARBONILAÇÃO, PROCESSO PARA
CARBONILAÇÃO DE UM COMPOSTO ETILENICAMENTE
INSATURADO, E, SISTEMA CATALÍTICO”

Um processo contínuo de carbonilação para uma carbonilação
de alta rotatividade, e um meio de reação de carbonilação e uma corrente de
10 produto da mesma. O processo é composto da carbonilação de um composto
etilenicamente insaturado com monóxido de carbono na presença de uma
fonte de grupos hidroxila e de um sistema catalítico. O sistema catalítico é
composto de: (a) um ligando de fosfina bidentado, arsina ou estibina; (b) um
metal catalítico escolhido de um metal do grupo VIB ou do grupo VIIB de
15 metais ou como um composto dos mesmos. A concentração cataliticamente
ativa do referido metal catalítico, medido como o ACCF (produto kg. hora-
¹.dm⁻³), é mantido a menos de 0,5.