



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

(21) **PI0617017-0 A2**

(22) Data de Depósito: 14/09/2006
(43) Data da Publicação: 12/07/2011
(RPI 2114)



(51) *Int.Cl.*:
C07F 9/54 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAR MONOSSULFONATO DE FOSFINA AROMÁTICA NA FORMA ZWITERIÔNICA, PROCESSO PARA PREPARAR SAL METÁLICO ALCALINO DE MONOSSULFONATO DE DICICLOHEXILFENILFOSFINA, E MONOSSULFONATO DE FOSFINA AROMÁTICA NA FORMA ZWITERIÔNICA**

(30) Prioridade Unionista: 15/09/2005 US 60/717,549

(73) Titular(es): Dow Global Technologies INC

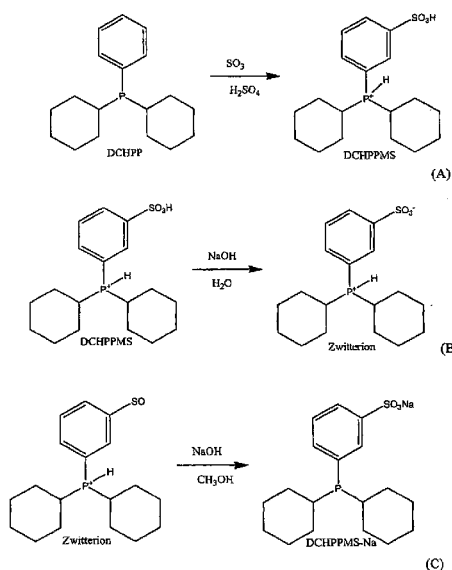
(72) Inventor(es): Anthony G. Abatjoglou, Donald L. Morrison, Kurt D. Olson, Walter C. Reed

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2006036123 de 14/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/035540 de 29/03/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAR MONOSSULFONATO DE FOSFINA AROMÁTICA NA FORMA ZWITERIÔNICA, PROCESSO PARA PREPARAR SAL METÁLICO ALCALINO DE MONOSSULFONATO DE DICICLOHEXILFENILFOSFINA, E MONOSSULFONATO DE FOSFINA AROMÁTICA NA FORMA ZWITERIÔNICA Método para preparar um monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica, tal como zwitterion de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina, envolvendo contatar uma fosfina aromática com um agente sulfonante para prover uma mistura de reação contendo monossulfonato de fosfina aromática na forma ácida, e agente sulfonante não convertido; resfriar rapidamente ou remover substancialmente todo o agente sulfonante não convertido; parcialmente neutralizar o monossulfonato de fosfina aromática na forma ácida para separar em fase o monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica como um sólido ou camada líquida pura; e coletar o zwitterion como um sólido ou líquido puro. O zwitterion pode ser neutralizado para formar o sal metálico de monossulfonato de fosfina aromática, que é útil na preparação de catalisadores para processos de hidroformilação.





PI0617017-0

"PROCESSO PARA PREPARAR MONOSSULFONATO DE FOSFINA AROMÁTICA NA FORMA ZWITERIÔNICA, PROCESSO PARA PREPARAR SAL METÁLICO ALCALINO DE MONOSSULFONATO DE DICICLOHEXILFENILFOSFINA, E MONOSSULFONATO DE FOSFINA AROMÁTICA NA FORMA ZWITERIÔNICA"

Histórico da invenção

A presente invenção refere-se a um processo para sulfonação de fosfinas aromáticas, mais especialmente, a monossulfonação de fosfinas aromáticas aos seus derivados monossulfonados correspondentes.

As fosfinas aromáticas sulfonadas encontram utilidade como ligantes em catalisadores complexos de metal de transição-ligante que são úteis, por exemplo, em processos de carbonilação, tais como os processos de hidroformilação que convertem olefinas em aldeídos. Mais especialmente, os sais metálicos monossulfonados de fosfina aromática são ligantes úteis em catalisadores complexos de ligante ródio-organofosfina, que são úteis em processos de hidroformilação para converter ácidos graxos insaturados e ésteres de ácido graxo em seus aldeídos de ácido graxo e éster aldeídos de ácido graxo correspondentes. Esses aldeídos de ácido graxo e éster aldeídos de ácido graxo podem ser ainda derivatizados nos álcoois de ácido graxo e de éster de ácido graxo difuncionalizados correspondentes, ácidos ou aminas, que são intermediários úteis na preparação de polímeros termofixos e resinas epóxi.

Sais metálicos de monossulfonato de dialquil monoaril fosfina são particularmente vantajosos já que tendem a exibir um alto grau de atividade nos processos de hidroformilação. Além disso, os catalisadores preparados com sais metálicos de monossulfonato de dialquil monoaril fosfina tendem a exibir menos desordenamento de grupos sulfonato e arila, resultando assim em melhor seletividade de catalisador e num grau mais elevado de estabilidade de catalisador, se comparado com catalisadores contendo ligante de triarilfosfina

sulfonada.

As sínteses de monossulfonatos, dissulfonatos ou trissulfonatos de fosfina aromática foram descritas no estado da técnica, conforme indicado por exemplo, pelas seguintes referências : US-A-5.451.698, US-A-5.663.426, US-A-5.684.181, US-B1-6.610.881, US-B2-6.613.939, e US-B1-6.864.387; Bartik et al., *Inorganic Chemistry*, vol.31, 1992, pp.2667-2670; H.Gulyás, et al., *European Journal of Organic Chemistry*, 2003, pp.2775-2781; B.Fell, et al., *Journal für praktische Chemie, Chemiker-Zeitung*, vol.336, 1994, pp.591-595; e S.Hida, et al., *Journal of Coordination Chemistry*, vol.41, 1998, pp.345-348. As publicações anteriores mencionam diversos problemas resultantes da sulfonação e preparação da mistura de reação, incluindo a formação de misturas de produtos mono, di e trissulfonados que são de difícil separação; a obtenção de baixos rendimentos do produto sulfonado desejado e a formação e presença no produto de impurezas de óxidos de fosfina, sulfitos, e o mais especialmente, de sulfatos metálicos. As publicações citadas descrevem procedimentos complexos de preparação da mistura de reação envolvendo um grande quantidade de etapas de extração para atingir uma forma purificada do produto sulfonado de fosfina aromática. Desvantajosamente, a complexidade de tais procedimentos de preparação torna proibitivo o custo da comercialização dessas sínteses. Conseqüentemente, seria desejável descobrir uma síntese melhorada de uma fosfina aromática sulfonada, preferivelmente, um sal metálico de monossulfonato de fosfina aromática, que evite os problemas de recuperação, impureza e separação das sínteses do estado da técnica e que produza em apenas algumas etapas, com boa relação custo-benefício, uma forma purificada do produto monossulfonado desejado. Seria também desejável recuperar o sal metálico de monossulfonato de fosfina com alto rendimento.

Sumário da Invenção

Em um aspecto, a presente invenção provê um processo para preparar um monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica, sendo que o processo compreende:

- 5 (a) contatar uma fosfina aromática com um agente sulfonante sob condições de reação suficientes para obter uma mistura de produto compreendendo uma forma ácida de um monossulfonato de fosfina aromática e agente sulfonante não convertido;
- 10 (b) resfriar rapidamente ou remover substancialmente todo o agente sulfonante não convertido; e
- (c) neutralizar parcialmente a forma ácida do monossulfonato de fosfina aromática com uma solução aquosa de um agente neutralizador sob condições suficientes para separar em fases substancialmente todo o
- 15 monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica; e
- (d) coletar o monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica como um sólido ou um líquido puro.

Para fins da presente invenção, a expressão

20 "monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica" deverá ser considerada como significando uma forma na qual um átomo de fósforo da fosfina é protonado e conseqüentemente quadrivalente e positivamente carregado, ao passo que o grupo sulfonato é

25 desprotonado e, portanto, negativamente carregado.

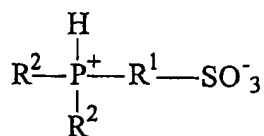
O processo da presente invenção melhora significativamente a síntese de fosfinas aromáticas monossulfonadas em comparação com as sínteses do estado da técnica. A melhora decorre da descoberta inesperada de

30 que a neutralização parcial da mistura de síntese produz uma forma zwitteriônica do monossulfonato de fosfina aromática, cuja fase se separa da mistura de produto como um composto essencialmente puro, seja como um precipitado ou como um líquido puro. Ao contrário, o estado da

35 técnica selecionado descreve a neutralização completa da mistura de síntese que leva à precipitação não apenas do produto sulfonado desejado, como também de todos os

subprodutos sulfonados, bem como quantidades substanciais de sulfatos metálicos, óxido de fosfina, e possivelmente sulfitos. Outro estado da técnica contempla extrações múltiplas para obter uma forma purificada do produto sulfonado desejado. Ao contrário, a presente invenção evita múltiplas extrações empregando uma neutralização parcial para produzir uma forma zwitteriônica substancialmente pura do monossulfonato desejado, cujo zwitterion é prontamente convertido em monossulfonato de fosfina aromática substancialmente puro na forma de ácido ou sal, conforme desejado. Preferivelmente, o zwitterion é convertido no sal metálico monossulfonado de fosfina aromática, que provê catalisadores complexos de metal de transição-ligante cataliticamente ativos para processos industriais, novalmente, processos de carbonilação, o mais notavelmente, processos de hidroformilação. A invenção reivindicada, em sua simplicidade, provê um método com boa relação custo-benefício para preparar esses valiosos sais metálicos de monossulfonato de fosfina aromática.

Em outro aspecto, a presente invenção provê um monossulfonato de fosfina aromática sólido ou líquido puro na forma zwitteriônica, representado pela seguinte fórmula (1):



(I)

onde R^1 representa um radical hidrocarbila monovalente sulfonado contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, selecionados de arila, alcarila e radicais monovalentes aralquila, de forma que o grupo arila seja sulfonado (conforme mostra a fórmula); e cada R^2 individualmente representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono.

O monossulfonato de fosfina aromática sólido ou líquido puro isolado na forma zwitteriônica pode ser prontamente

convertido em seu sal de monossulfonato de fosfina aromática correspondente, preferivelmente, sal metálico, na forma substancialmente pura. Conforme anteriormente mencionado, um sal metálico de monossulfonato de dialquilarilfosfina é benéficamente empregado em processos de hidroformilação, o mais benéficamente, na hidroformilação de ésteres de ácido graxo ou de ácido graxo insaturado em seus aldeídos de ácido graxo ou éster aldeídos de ácido graxo.

10 Desenhos

A Figura 1 é um gráfico ilustrando uma titulação de monossulfonato de dicitclohexilfenilfosfina. O gráfico representa o pH como uma função de equivalentes de base adicionada.

15 A Figura 2 ilustra um esquema sintético de acordo com a invenção para preparar um monossulfonato de dicitclohexilfenilfosfina na forma zwitteriônica e como sal sódico.

A Figura 3 ilustra um espectro de ressonância magnética nuclear ^{31}P do sal sódico de monossulfonato de dicitclohexilfenilfosfina.

Descrição detalhada da invenção

Na presente descrição e nas reivindicações que se seguem, faz-se referência a certos termos químicos que serão definidos com os seguintes significados.

Conforme aqui utilizado, o termo "fosfina aromática" refere-se a um composto compreendendo um átomo de fósforo central ligado através de três ligações fósforo-carbono a três grupos hidrocarbila, sendo que o último termo inclui grupos hidrocarbila substituídos, grupos hidrocarbila contendo heteroátomo, e grupos hidrocarbila contendo heteroátomo substituído, contanto que pelo menos um de ditos grupos hidrocarbila seja um grupo arila, alcarila ou aralquila ou uma variante substituída do mesmo. De acordo com esta definição para a presente invenção, o termo "fosfina aromática" pretende abranger amplamente (a) compostos onde um grupo arila é ligado diretamente ao

átomo de fósforo, e (b) compostos onde um grupo arila é ligado a um grupo alquila que, por sua vez é ligado ao átomo de fósforo. Um exemplo não restritivo de (a) é "diciclohexilfenilfosfina." Um exemplo não restritivo de (b) é "diciclohexil- α -feniletilfosfina."

O termo "monossulfonato de fosfina aromática" refere-se a uma fosfina aromática, conforme anteriormente observado, onde uma porção sulfonato substitui um átomo de hidrogênio num anel de arila de dito grupo arila, alcarila ou aralquila.

Conforme aqui utilizada, a expressão "monossulfonato de fosfina aromática na forma ácida" refere-se a uma concretização da fosfina aromática sulfonada onde o grupo sulfonato e um átomo de fósforo são, ambos, protonados.

Conforme aqui utilizada, a expressão "forma zwitteriônica do monossulfonato de fosfina aromática" significa uma concretização da fosfina aromática sulfonada onde um átomo de fósforo é protonado (e, conseqüentemente quadrivalente e positivamente carregado (+1)), sendo que o grupo sulfonato é desprotonado e, assim, negativamente carregado (-1).

Conforme aqui utilizada, a expressão "sal de monossulfonato de fosfina aromática" significa uma concretização da fosfina aromática sulfonada onde o grupo sulfonato é desprotonado e, portanto, negativamente carregado (-1) e é associado para balanço de carga com um cátion, tal como um íon metálico monovalente (ex: Na⁺) ou um íon de amônio quaternário ou íon de fosfônio quaternário.

O termo "hidrocarbila" refere-se a radicais orgânicos univalentes compreendendo átomos de carbono e hidrogênio e contendo de cerca de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, preferivelmente de 1 a cerca de 12 átomos de carbono, incluindo espécies lineares, ramificadas, cíclicas, saturadas e insaturadas, tais como grupos alquila, alicíclico, alquenila, arila, alcarila, e aralquila. "Hidrocarbila substituído" refere-se a um grupo

hidrocarbila que é substituído com um ou mais substituintes, conforme adiante definido. "Hidrocarbila contendo heteroátomo" refere-se a um grupo hidrocarbila onde pelo menos um heteroátomo, preferivelmente
5 nitrogênio (N), fósforo (P), oxigênio (O), enxofre (S) ou silício (Si) está presente.

O termo "hidrocarbilenos" refere-se a um grupo hidrocarbila divalente.

O termo "arila" refere-se a um radical aromático
10 monovalente contendo um anel aromático simples ou contendo anéis aromáticos múltiplos que são fundidos ou diretamente ligados ou indiretamente ligados (de forma que grupos aromáticos diferentes sejam ligados através de um grupo comum, tal como metileno ou etileno). Grupos
15 arila preferidos contêm um anel aromático, ou de 2 a 4 anéis aromáticos fundidos ou ligados, como por exemplo, fenila, naftila, bifenila e similares.

O termo "arileno" refere-se a um grupo arila divalente, onde arila é conforme definido acima.

20 O termo "alcarila" refere-se a um grupo arila monovalente com um ou mais substituintes alquila. O termo "alcarileno" refere-se a um grupo arila divalente com um ou mais substituintes alquila.

O termo "alquila" refere-se a um radical monovalente de
25 hidrocarbila linear, ramificado, ou cíclico (alícíclico) saturado, tipicamente, embora não necessariamente contendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, por exemplo, metila, etila, propila, isopropila, e similares, bem como grupos cíclicos (alícíclicos) que tipicamente
30 contenham de cerca de 4 a cerca de 8 átomos de carbono, tais como ciclopentila, ciclohexila, e ciclooctila. Preferivelmente, o grupo alquila conterá de cerca de 1 a cerca de 12 átomos de carbono; e o grupo cicloalquila conterá de cerca de 5 a cerca de 7 átomos de carbono.

35 O termo "alquilenos" conforme aqui utilizado, refere-se a um grupo alquila linear, ramificado ou cíclico divalente, onde "alquila" é conforme acima definido.

O termo "aralquila" refere-se a um grupo alquila monovalente substituído com um grupo arila. O termo "aralquilenos" refere-se a um grupo alquilenos divalente substituído com um grupo arila.

- 5 Conforme aqui utilizado, todos e quaisquer dos termos "hidrocarbila", "hidrocarbilenos", "alquila", "alquilenos", "arila", "arilenos", "alcarila", "alcarilenos", "aralquila", "aralquilenos" e "alícíclico" pretendem incluir variantes substituídas dos mesmos, ou variantes
- 10 que contêm um heteroátomo. O termo "substituído" ou as palavras "variantes substituídas dos mesmos" geralmente referem-se à substituição de pelo menos um átomo de hidrogênio que é ligado a um átomo de carbono, por exemplo, a um átomo de carbono de alquila ou arila, com
- 15 uma porção não de hidrogênio, incluindo sem restrição grupos funcionais tais como halogênio, sulfinato, alquilssulfanila C₁₋₂₀, arilssulfanila C₅₋₂₀, alquilssulfonila C₁₋₂₀, arilssulfonila C₅₋₂₀, alquilssulfinila C₁₋₂₀, arilssulfinila C₅₋₂₀, sulfonamida,
- 20 fosfonila, amino, amido, imino, nitro, hidroxila, alcoxi C₁₋₂₀, ariloxi C₅₋₂₀, alcóxicarbonila C₂₋₂₀, arilóxicarbonila C₅₋₂₀, carboxilato, mercapto, formila, acila, tioéster C₁₋₂₀, ciano, cianato, carbamóila, epoxi, estirenila, silila, sililoxi, silanila, siloxazanila, e as porções
- 25 hidrocarbila alquila C₁₋₂₀, alquenila C₂₋₂₀, alquinila C₂₋₂₀, arila C₅₋₂₀, aralquila C₅₋₃₀ e alcarila C₅₋₃₀. Além disso, os grupos funcionais anteriormente mencionados podem, se um grupo específico permitir, serem ainda substituídos com um ou mais grupos funcionais adicionais ou com um ou mais
- 30 porções hidrocarbila, tais como as especificamente citadas acima.

As referências de presente invenção relativas a grupos na Tabela Periódica de Elementos são feitas com respeito à Tabela Periódica do IUPAC (1985).

- 35 Conforme anteriormente descrito, o processo da presente invenção refere-se a uma síntese simples e rentável de um zwitterion de monossulfonato de fosfina aromática na forma

substancialmente purificada, cujo zwiterion pode ser prontamente convertido, preferivelmente, em sal metálico de monossulfonato de fosfina aromática na forma substancialmente pura. Conseqüentemente, num primeiro
5 aspecto, a presente invenção provê um processo para preparar um monossulfonato de fosfina aromática na forma zwiteriônica, compreendendo:

a) contatar uma fosfina aromática com um agente sulfonante sob condições de reação suficientes para obter
10 uma mistura de produto compreendendouma forma ácida de um monossulfonato de fosfina aromática e um agente sulfonante não convertido;

b) resfriar rapidamente ou remover substancialmente todo o agente sulfonante não convertido; e

15 c) neutralizar parcialmente a forma ácida do monossulfonato de fosfina aromática com uma solução aquosa de um agente neutralizante (primeiro agente neutralizante) sob condições suficientes para separar em fases substancialmente todo o monossulfonato de fosfina
20 aromática na forma zwiteriônica; e

d) coletar o monossulfonato de fosfina aromática na forma zwiteriônica como um sólido ou líquido puro.

Como etapa adicional subsequente à (d), opcionalmente, (e) o monossulfonato de fosfina aromática sólido ou
25 líquido puro na forma zwiteriônica é contatado com um meio líquido para formar uma solução ou pasta e posteriormente neutralizado com um segundo agente neutralizante sob condições suficientes para produzir um sal de monossulfonato de fosfina aromática.

30 Conforme aqui utilizada, a expressão "resfriar rapidamente ou remover substancialmente todo o agente sulfonante não convertido" significa resfriar rapidamente ou remover tipicamente mais que cerca de 50, preferivelmente mais que cerca de 70, mais
35 preferivelmente, mais que cerca de 80, e ainda mais preferivelmente, mais que cerca de 90 e o mais preferivelmente, mais do que cerca de 98 por cento em

peso do agente sulfonante não convertido.

O habilitado na técnica reconhecerá que as palavras "separar em fases" refere-se ao ato de separar ou dividir dois ou mais componentes de uma mistura monofásica, de
5 maneira a formar duas ou mais fases imiscíveis (a saber, fases sólidas + líquidas, ou duas camadas líquidas distintas). Mais especificamente, o zwitterion precipita-se como uma fase sólida ou separa-se numa fase líquida pura que é distinta da fase líquida na qual ocorre a
10 neutralização.

Conforme aqui utilizada, a expressão "suficiente para separar em fases substancialmente todo o monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica" significa separar em fases tipicamente mais do que cerca de 70,
15 preferivelmente mais do que cerca de 80, mais preferivelmente, mais do que cerca de 90, ainda mais preferivelmente, mais do que cerca de 95 e o mais preferivelmente, mais do que cerca de 98 por cento em peso do monossulfonato de fosfina aromática total como
20 espécies zwitteriônicas.

Numa concretização preferida, o processo da presente invenção provê um método para preparar um monossulfonato de dialquilarilfosfina na forma zwitteriônica, compreendendo:

- 25 (a) contatar uma dialquilarilfosfina com óleo sob condições de reação suficientes para obter uma mistura de produto compreendendo uma forma ácida de um monossulfonato de dialquilarilfosfina e óleo não convertido;
- 30 (b) resfriar rapidamente ou remover substancialmente todo o óleo não convertido; e
- (c) neutralizar parcialmente a forma ácida do monossulfonato de dialquilarilfosfina com uma solução aquosa de um agente neutralizante (primeiro agente
35 neutralizante) sob condições suficientes para separar em fases substancialmente todo o monossulfonato de dialquilarilfosfina na forma zwitteriônica; e

(d) coletar o monossulfonato de dialquilarilfosfina na forma zwitteriônica como um sólido ou líquido puro.

Subseqüentemente à etapa (d), opcionalmente, como etapa adicional, (e) o zwitterion coletado na forma de um sólido ou líquido puro pode ser contatado com um meio líquido para formar uma solução ou pasta e posteriormente neutralizado com um segundo agente neutralizante sob condições suficientes para produzir um sal de monossulfonato de dialquilarilfosfina.

10 Numa concretização mais preferida, o grupo arila na dialquilarilfosfina compreende grupo fenila ou um grupo fenila substituído.

Numa concretização a mais preferida, o processo da presente invenção provê um método para preparar um monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina na forma zwitteriônica, compreendendo:

(a) contatar diciclohexilfenilfosfina com óleo sob condições de reação suficientes para obter uma mistura de produto compreendendo uma forma ácida do monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina e óleo não convertido;

(b) resfriar rapidamente ou remover mais do que cerca de 90 por cento em peso do óleo não convertido; e

(c) neutralizar parcialmente a forma ácida do monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina com uma solução aquosa de um agente neutralizante (primeiro agente neutralizante) num pH de cerca de $3,8 \pm 1,0$, de forma a precipitar substancialmente todo o monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina na forma zwitteriônica sólida; e

30 (d) coletar o precipitado sólido compreendendo monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina na forma zwitteriônica.

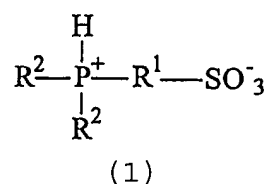
Subseqüentemente à etapa (d), opcionalmente, como uma etapa adicional, (e) o precipitado compreendendo o zwitterion de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina é contatado com um álcool C_{1-4} e, em seguida, neutralizado com uma solução de álcool C_{1-4} de um hidróxido metálico

alcalino a um pH de cerca de $8,5 \pm 1,0$ suficiente para obter sal metálico alcalino de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina.

5 Numa concretização a mais preferida, o sal metálico alcalino de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina compreende sal sódico de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina.

10 Em outra concretização preferida, o agente neutralizante para formar o zwitterion (primeiro agente neutralizante) e o segundo agente neutralizante para formar o sal metálico compreendem, ambos, hidróxido de sódio.

15 Num segundo aspecto, a presente invenção provê um monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica isolado como um sólido ou um líquido puro e representado pela seguinte fórmula (1):

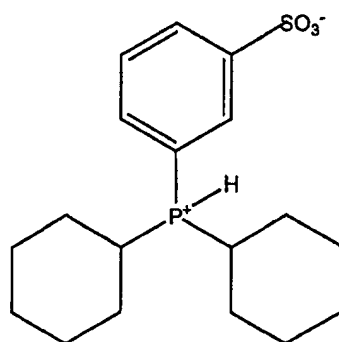


20 onde R^1 representa um radical hidrocarbila monovalente sulfonado contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono selecionados de radicais monovalentes arila, alcarila e aralquila, de forma que o grupo arila é sulfonado conforme mostrado; e cada R^2 individualmente representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono.

25 Num segundo aspecto preferido, a presente invenção provê um monossulfonato de dialquilarilfosfina na forma zwitteriônica, isolado como um sólido ou líquido puro e representado pela fórmula (1) acima citada, onde R^1 representa um radical hidrocarbila monovalente sulfonado contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono selecionado de radicais monovalentes arila, alcarila e aralquila, de
30 forma que o grupo arila seja sulfonado conforme mostrado, e cada R^2 individualmente represente um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono selecionados da classe de radicais

monovalentes alicíclicos e alquila, inclusive onde R^1 e R^2 podem ser variantes não substituídas ou substituídas dos mesmos.

5 Numa concretização mais preferida, R^1 é fenila e cada R^2 é dicitclohexila; e o composto compreende monossulfonato de dicitclohexilfenilfosfina na forma zwitteriônica, isolado como um sólido ou um líquido puro, e representado pela fórmula (2):

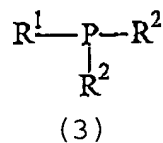


(2)

10 Em outro aspecto, a descrição detalhada a seguir pode ser prontamente estendida para dissulfonar uma fosfina aromática para produzir uma forma totalmente protonada de uma fosfina aromática dissulfonada, que se acredita poder ser parcialmente neutralizada para separar em fases um precipitado insolúvel ou uma fase líquida pura de uma
15 fosfina aromática dissulfonada na forma zwitteriônica.

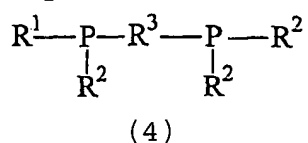
A fosfina aromática a ser monossulfonada no processo da presente invenção compreende qualquer monofosfina, bifosfina, trifosfina, oligofosfina, ou polifosfina que
20 contenha pelo menos um radical aromático ligado a pelo menos um átomo de fósforo trivalente. Além dos radicais fenila, os radicais aromáticos também incluem conjuntos de anel ligando diretamente dois ou mais radicais arila através de uma ligação C-C, por exemplo, bifenila; e
25 conjuntos de anel ligando indiretamente dois ou mais radicais arila através de um grupo comum, tal como um metileno ou etileno, por exemplo, 4-benzilfenila; e sistemas de anel fundidos, tais como radicais naftila ou indenila. Uma forma preferida da fosfina aromática

compreende uma mono-fosfina representada pela fórmula (3):



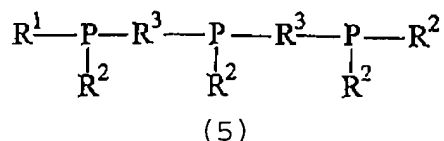
onde R^1 representa um radical hidrocarbila monovalente
 5 contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono selecionado
 de radicais monovalentes arila, alcarila e aralquila; e
 cada R^2 individualmente representa um radical
 hidrocarbila monovalente contendo de 1 a cerca de 30
 átomos de carbono, preferivelmente selecionados da classe
 10 de radicais monovalentes alquila, arila, alcarila,
 aralquila e alicíclicos, mais preferivelmente, radicais
 monovalentes alquila e alicíclicos. Ainda mais
 preferivelmente, R^1 representa um radical hidrocarbila
 monovalente contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono
 15 selecionados de radicais monovalentes arila e alcarila; e
 cada R^2 individualmente representa um radical
 hidrocarbila monovalente contendo de 1 a cerca de 30
 átomos de carbono selecionado de radicais monovalentes
 alquila e alicíclicos.

20 Outra forma preferida da fosfina aromática compreende uma
 bifosfina representada pela fórmula (4):



onde R^1 e R^2 possuem o mesmo significado conforme
 definido em relação à fórmula (3) acima; e R^3 é um
 25 diradical de hidrocarbilenos divalente de 1 a cerca de 30
 átomos de carbono, preferivelmente selecionado da classe
 de radicais divalentes alquilenos, arilenos, alcarilenos,
 aralquilenos e alicíclicos.

Outra forma preferida de fosfina aromática é uma
 30 trifosfina representada pela fórmula (5):



onde R^1 , R^2 e R^3 são idênticos aos grupos identificados acima com respeito às fórmulas (3) e (4). Mais preferivelmente, com respeito à bifosfina e trifosfina das fórmulas (4) e (5), R^1 representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, selecionado de radicais monovalentes arila e alcarila; cada R^2 individualmente representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono selecionado de radicais monovalentes alquila e alicíclicos; e cada R^3 individualmente representa um diradical alquilenos ou alicíclico de 1 a cerca de 15 átomos de carbono.

Exemplos não restritivos de radicais alquila monovalentes apropriados incluem radicais alquila lineares ou ramificados, primários, secundários ou terciários, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, butila, sec-butila, t-butila, t-butiletila, t-butilpropila, n-hexila, amila, sec-amila, t-amila, 2-etilhexila, n-octila, isooctila, decila, dodecila, octadecila, e eicosila. Exemplos não restritivos de radicais arila monovalentes apropriados incluem fenila, bifenila, e naftila. Exemplos não restritivos de radicais aralquila monovalentes apropriados incluem benzila e feniletila. Exemplos não restritivos de radical alcarila monovalentes apropriados incluem tolila e xilila. Exemplos não restritivos de radicais alicíclicos monovalentes apropriados incluem ciclopentila, ciclohexila, ciclooctila, e ciclohexiletila.

Exemplos não restritivos de diradicaís alquilenos apropriados incluem etileno($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), trimetileno($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), tetrametileno($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), homólogos superiores e homólogos ramificados dos mesmos. Exemplos não restritivos de diradicaís arilenos apropriados incluem fenileno, naftidiila, bifenildiila, e similares. Exemplos

não restritivos de diradicaís aralquilenos apropriados incluem fendimetila e fendietila. Exemplos não restritivos de diradicaís alcarileno incluem metilfenileno, dimetilfenileno. Exemplos não restritivos

5 de radicaís alicíclicos divalentes apropriados incluem ciclopentileno e ciclohexileno.

Além disso, os radicaís hidrocarbila monovalentes e divalentes anteriormente mencionados podem carregar um ou mais substituintes que não interferem indevidamente com o

10 resultado desejado do processo da presente invenção. Substituintes ilustrativos que podem estar presentes nos radicaís hidrocarbila monovalentes incluem, por exemplo, radicaís alquila tendo de 1 a cerca de 15 átomos de carbono; radicaís silila tais como $-\text{Si}(\text{R}^4)_3$, radicaís

15 acila tais como $\text{C}(\text{O})\text{R}^4$, radicaís amino tais como $-\text{CON}(\text{R}^4)_2$ e $-\text{NR}^4\text{CO}(\text{R}^4)$, radicaís sulfonila tais como $-\text{SO}_2\text{R}^4$, radicaís alquiloxi, tais como $-\text{OR}^4$, radicaís tionila tais como $-\text{SR}^4$, radicaís fosfonila tais como $\text{P}(\text{O})(\text{R}^4)_2$, bem como halogênio (Cl, F), nitro, ciano, trifluorometila, e

20 radicaís hidroxí, onde cada R^4 pode ser igual ou diferentes e representar individualmente um radical hidrocarbila monovalente substituído ou não substituído tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

Outros substituintes apropriados são mencionados acima.

25 Exemplos não restritivos de monofosfinas aromáticas que podem ser sulfonadas através do processo da presente invenção incluem dimetilfenilfosfina, dietilfenilfosfina, diisopropilfenilfosfina, diciclopentilfenilfosfina, diciclohexilfenilfosfina, e similares. Exemplos não

30 restritivos de bifosfinas aromáticas apropriadas que podem ser sulfonadas através do processo da presente invenção incluem 2,2'-bis-(metilfenilfosfino)-1,1'-bifenil, 4,4'-bis(metilfenilfosfino)-1,1'-bifenila, 2,2'-bis(ciclohexilfenilfosfino)-1,1'-bifenila, 4,4'-bis(ciclohexilfenilfosfino)-1,1'-bifenila e 2,2'-bis(metilfenilfosfino)binaftila, e 2,2'-bis(diclohexilfenilfosfino)binaftila.

Mais preferivelmente, R^1 é fenila ou um fenila substituído. Mais preferivelmente, cada R^2 é individualmente um radical alicíclico monovalente substituído ou não substituído de cerca de 5 a cerca de 12 átomos de carbono. Ainda mais preferivelmente, cada R^2 é ciclohexila ou um ciclohexila substituído. Preferivelmente, R^3 é um diradical alquileno de 1 a cerca de 10 átomos de carbono; ou um diradical arileno de cerca de 6 a cerca de 12 átomos de carbono. O mais preferivelmente, R^3 é etileno($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$). Numa forma preferida, a fosfina aromática é uma dicicloalquilfenilfosfina. O mais preferivelmente, a fosfina aromática é diciclohexilfenilfosfina ou um derivado substituído da mesma. Substituintes apropriados para qualquer uma das espécies anteriormente mencionadas são anteriormente descritas.

Na primeira etapa do processo da presente invenção, a fosfina aromática é contatada num recipiente de reação com um agente sulfonante sob condições de reação suficientes para preparar o monossulfonato de fosfina aromática correspondente na forma ácida. Qualquer agente sulfonante que produza o produto desejado pode ser adequadamente empregado. Agentes sulfonantes apropriados incluem, por exemplo, óleo (ácido sulfúrico fumegante, ou seja, uma solução de trióxido de enxofre (SO_3) em ácido sulfúrico) ou misturas anidras de ácido sulfúrico e ácido ortobórico, ou trióxido de enxofre gasoso (SO_3). Óleo é preferido, sendo que qualquer amostra comercial ou não comercial do mesmo é aceitável para uso. Óleo preferido possui uma concentração de trióxido de enxofre (SO_3) igual ou maior que cerca de 20 por cento em peso, preferivelmente, igual ou maior que cerca de 30 por cento em peso. Um óleo mais preferido possui uma concentração de 20 a cerca de 30 por cento em peso de trióxido de enxofre. Qualquer razão molar de agente sulfonante para fosfina aromática pode ser empregada e que resulte em sulfonação da fosfina ao monossulfonato de fosfina

aromática desejado. Preferivelmente, a razão molar de agente sulfonante para fosfina aromática não é suficientemente alta para induzir a formação de quantidades inaceitáveis de produtos dissulfonados ou trissulfonados. Mais preferivelmente, a razão molar de agente sulfonante para fosfina aromática é maior que cerca de 2/1. Mais preferivelmente, a razão molar de agente sulfonante para fosfina aromática é menor que cerca de 5/1.

10 Geralmente, a fosfina aromática é adicionada como um fundido sólido ou líquido ao agente sulfonante, preferivelmente óleo. Uma vez que a adição é exotérmica, o resfriamento deve ser provido para garantir que a temperatura de reação não ultrapasse cerca de 45°C. O

15 resfriamento pode ser provido na forma de um banho de resfriamento (ex: gelo ou gelo seco) ou pelo contato do recipiente de reação com serpentinas de resfriamento alimentadas com líquido refrigerante. Preferivelmente, a temperatura de sulfonação é maior que cerca de 20°C, mais

20 preferivelmente, maior que cerca de 30°C. Preferivelmente, a temperatura da sulfonação é inferior a cerca de 45°C e, mais preferivelmente, inferior a cerca de 40°C. Após a fosfina aromática ser adicionada ao agente sulfonante, a mistura de síntese é aquecida para

25 garantir a reação completa. A temperatura de aquecimento é tipicamente maior que cerca de 50°C, preferivelmente maior que cerca de 65°C, e mais preferivelmente, maior que cerca de 75°C. A temperatura de aquecimento é tipicamente inferior a cerca de 100°C, preferivelmente,

30 inferior a cerca de 90°C, e mais preferivelmente, inferior a cerca de 80°C. O tempo de aquecimento é geralmente maior que cerca de 15 minutos, e preferivelmente maior que cerca de 30 minutos. O tempo de aquecimento é geralmente inferior a cerca de 10 horas, e

35 preferivelmente, inferior a cerca de 7 horas. Dependendo das condições de reação, o tempo total de reação pode variar de alguns minutos a vários dias, porém, mais

tipicamente varia de cerca de 4 horas a cerca de 8 horas. A sulfonação é preferivelmente conduzida sob uma atmosfera gasosa inerte substancialmente isenta de oxigênio. Gases inertes apropriados incluem nitrogênio, 5 hélio, neon, argônio, xenônio, criptônio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio ou suas misturas, com nitrogênio e os gases nobres mais baratos sendo preferidos. O termo "substancialmente isento de oxigênio" deverá ser considerado como uma concentração de 10 oxigênio não superior a cerca de 0,1 por cento em volume, e preferivelmente, não superior a cerca de 0,01 por cento em volume. A exclusão de oxigênio previne ou reduz a oxidação da fosfina aromática a óxido de fosfina indesejável.

15 Concluída a reação de sulfonação, a mistura de síntese resultante é tratada para remover substancialmente todo o agente sulfonante não convertido. Para fins da presente invenção, a expressão "substancialmente todo o agente sulfonante não convertido" significa tipicamente mais que 20 cerca de 50, preferivelmente mais que cerca de 70, mais preferivelmente mais que cerca de 80, ainda mais preferivelmente, mais que cerca de 90, e o mais preferivelmente, mais que cerca de 98 por cento em peso do agente sulfonante não convertido. A remoção do agente 25 sulfonante é desejável, do contrário a sulfonação das porções aromáticas pode prosseguir além do estágio monossulfonado desejado, produzindo assim impurezas indesejáveis. Além disso, já que a etapa de neutralização parcial posterior é exotérmica, a pré-diluição, 30 preferivelmente com água, ajuda a dissipar o calor de neutralização. Observa-se que a etapa de resfriamento rápido e remoção (etapa de processo (b)) precisa ser conduzida como uma etapa separada (c). Se as etapas (b) e (c) foram conduzidas simultaneamente, então a etapa de 35 neutralização deve empregar um agente neutralizante aquoso consideravelmente diluído tanto para resfriar rapidamente o agente sulfonante não convertido como para

diluir a solução de neutralização para controle de temperatura. Preferivelmente, o tratamento para resfriar rapidamente e remover substancialmente todo o agente sulfonante não convertido é realizado como uma etapa separada antes da neutralização parcial do monossulfonato de fosfina aromática.

Um método preferido de tratamento neste estágio envolve resfriar rapidamente a mistura de síntese com água para converter substancialmente todo o óleo não reagido em ácido sulfúrico aquoso. A quantidade de água utilizada no resfriamento depende das quantidades iniciais de fosfina aromática e óleo presentes e da quantidade de óleo remanescente não reagido. Além disso, a quantidade de água é preferivelmente suficiente para dissolver substancialmente todo o sulfato de sódio que eventualmente se forme na primeira etapa de neutralização que se segue. O uso de um grande excesso de água requer, porém, concomitantemente equipamentos de grande porte, aumentando assim o custo do processo. Conseqüentemente, com base na quantidade de sulfato de sódio que se espera produzir, o habilitado na técnica poderá determinar uma quantidade apropriada de água que equilibre as exigências de reação versus o tamanho e custo do equipamento. Já que a adição de água à mistura de produto é exotérmica, a mistura de reação é resfriada durante a etapa de resfriamento rápido com meios de resfriamento convencionais, conforme descrito acima. O resfriamento suficiente é provido durante a etapa de resfriamento rápido para manter a temperatura maior que cerca de 20° C, e preferivelmente, maior que cerca de 30°C. Tipicamente, a temperatura durante a etapa de resfriamento é mantida inferior a cerca de 45°C, e preferivelmente, inferior a cerca de 40°C. A etapa de resfriamento rápido preferivelmente emprega água degasificada e opera sob uma atmosfera inerte, conforme anteriormente descrito, de forma a impedir a oxidação da fosfina. Até esse estágio, o monossulfonato de fosfina

aromática está presente na forma ácida, sendo que tanto o grupo sulfonato como pelo menos um átomo de fósforo são protonados.

Num aspecto importante da presente invenção, após ou
5 simultaneamente com a etapa de resfriamento rápido, a mistura de reação é neutralizada parcialmente com uma solução aquosa de um agente neutralizante (primeiro agente neutralizante). A neutralização é destinada a neutralizar essencial e completamente o ácido sulfúrico
10 livre restante na solução, enquanto neutraliza apenas parcialmente os grupos ácidos no monossulfonato de fosfina aromática. Inesperadamente, descobriu-se que a neutralização parcial da forma ácida do monossulfonato de fosfina aromática produz uma forma zwitteriônica do
15 monossulfonato de fosfina aromática, sendo que substancialmente todo ele se separa em fases na forma substancialmente pura da mistura de produto aquosa. Vantajosamente, o composto zwitteriônico separado em fase assume a forma de um sólido ou de uma camada líquida pura
20 separada da camada de neutralização líquida. A quantidade real de zwitterion que se separa em fase da solução, depende do zwitterion específico envolvido e de seu limite de solubilidade em água. Conseqüentemente, a expressão "substancialmente todo zwitterion de monossulfonato de
25 fosfina aromática se separa em fases" deverá ser considerada como significando que tipicamente mais que cerca de 70, preferivelmente mais que cerca de 80, mais preferivelmente, mais que cerca de 90, ainda mais preferivelmente, mais que cerca de 95 e o mais
30 preferivelmente, mais que cerca de 98 por cento em peso de zwitterion de monossulfonato de fosfina aromática formado se separa em fase da solução de neutralização. Mais vantajosamente, o zwitterion separado em fase contém poucas, senão nenhuma quantidade de fosfinas aromáticas
35 dissulfonadas e trissulfonadas indesejáveis; essencialmente nenhum óxido de fosfina e sulfitos; e o mais importante, pouco, senão nenhum, co-produto de

sulfato metálico indesejável. O mais vantajosamente, a grande quantidade de sulfato metálico produzido na neutralização permanece solúvel na mistura de neutralização de fase líquida aquosa. Ao contrário, o estado da técnica descreve a completa neutralização da forma ácida do produto sulfonado; e, procedendo assim, todos os produtos de fosfina orgânica sulfonada permanece solúvel na mistura de neutralização aquosa, juntamente com todas as formas de impurezas solúveis e subprodutos, incluindo, de forma mais destacada, o sulfato metálico. Assim, isolando-se a forma zwitteriônica do monossulfonato de fosfina aromática, o processo da presente invenção significamente simplifica a preparação da mistura de produto de sulfonação e a recuperação de produto de monossulfonato de fosfina aromática substancialmente puro.

A forma zwitteriônica do produto de monossulfonato de fosfina aromática pode ser representada, preferivelmente, pela fórmula (1) acima. Observe que o zwitterion, que é eletronicamente neutro, contém dois segmentos carregados, especificamente, um átomo de fósforo quadrivalente, protonado e positivamente carregado e um grupo sulfonato desprotonado e negativamente carregado. Zwitterions análogos podem ser extraídos correspondendo às fórmulas (4) e (5) acima de bifosfina e trifosfina, onde o ânion sulfonato (SO_3) é substituído num grupo arila de R^1 , e onde qualquer um dos átomos de fósforo é protonado, quadrivalente e positivamente carregado.

A neutralização parcial é efetuada com uma solução aquosa de um agente neutralizante, que compreende qualquer base que produza o produto zwitteriônico desejado sem precipitar quantidades inaceitáveis de subprodutos e impurezas. Preferivelmente, o agente neutralizante (também designado "primeiro" agente neutralizante) é selecionado do grupo consistindo de hidróxidos metálicos alcalinos do Grupo 1, hidróxidos alcalinoterrosos do Grupo 2, amônia, hidróxido de amônio, carbonato de

amônio, carbonatos metálicos alcalinos do Grupo 1, alquilaminas solúveis em água, e suas misturas. As alquilaminas solúveis em água podem incluir, por exemplo, alquilaminas primárias, secundárias e terciárias solúveis em água, alquilaminas C₁₋₈ solúveis em água, tais como metilamina, etilamina, propilamina, dimetilamina, e trimetilamina. Geralmente, é vantajoso utilizar uma solução concentrada de base, já que uma quantidade substancial de ácido sulfúrico restante na mistura de produto precisa ser neutralizada. Tipicamente, a concentração do agente neutralizante em solução aquosa é maior que cerca de 2N, e preferivelmente, maior que cerca de 4N. Tipicamente, a concentração do agente neutralizante em solução aquosa é inferior a cerca de 10N, e preferivelmente, menos que cerca de 8N. Geralmente, o agente neutralizante é adicionado à mistura de produto de sulfonato lentamente e com agitação, de forma que a temperatura da mistura do produto é mantida geralmente a uma temperatura maior que cerca de 20°C, e preferivelmente, maior que cerca de 30°C. Tipicamente, a temperatura durante a neutralização é mantida em menos que cerca de 90°C, e preferivelmente menos que cerca de 80°C. O resfriamento ou aquecimento através de meios convencionais pode ser empregado para manter a temperatura na faixa desejada. Vantajosamente, a neutralização é conduzida sob uma atmosfera gasosa inerte; e a solução aquosa de agente neutralizante é degasificada para remover oxigênio. Atmosferas inertes apropriadas, conforme anteriormente mencionado, incluem nitrogênio, hélio, neon, argônio, xenônio, criptônio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, e hidrogênio, com nitrogênio e gases nobres mais baratos sendo preferidos. A exclusão de oxigênio evita a oxidação da fosfina a óxido de fosfina.

Em toda etapa de neutralização parcial, o pH da mistura do produto é medido usando um meio de medição de pH convencional, conhecido no estado da técnica. A etapa de

neutralização parcial estará completa quando o pH da mistura de produto atingir um ponto de equivalência no qual o monossulfonato de fosfina aromática na forma ácida estiver convertido essencialmente em sua forma zwitteriônica. Para determinação do ponto final de pH da neutralização, o habilitado na técnica recorrerá aos princípios da química de ácido-base e de gráficos de titulação. Para ilustração, faz-se referência à Figura 1, que compreende um gráfico de pH como uma função de equivalentes de base adicionados a uma solução de produto contendo monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina na forma ácida. Conforme observado na Figura 1, dois pontos finais são observados na faixa de pH de cerca de 1 a cerca de 11. Os pontos finais são observados nos dois pontos da inclinação positiva mais pronunciada da curva. (Figura 1, pH 3,8 e 8,5). Cada ponto de equivalência situa-se aproximadamente a meio caminho nas inclinações pronunciadas entre o fundo mais plano e as porções superiores da curva. Geralmente, o primeiro ponto final ocorre a um pH entre cerca de 2,0 e cerca de 5,0 mediante desprotonação da entidade de sulfonato e formação do zwitterion. Na Figura 1, em relação à titulação de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina, o primeiro desses pontos finais ocorre a um pH de cerca de 3,8. Na prática, é apropriado atingir o primeiro ponto final para uma unidade de pH de 1,0 para mais ou para menos (por exemplo, $3,8 \pm 1,0$ ou todos os pontos entre pH 2,8 e 4,8) e preferivelmente, uma unidade de pH de 0,5 para mais ou para menos (por exemplo $3,8 \pm 0,5$ ou todos os pontos entre pH 3,3 e 4,3). Geralmente, o segundo ponto de equivalência ocorre a um pH entre cerca de 6,0 e cerca de 10,0 quando da desprotonação do átomo de fósforo e formação do sal de monossulfonato de fosfina aromática, preferivelmente, sal metálico. Na Figura 1, relacionada com a titulação de monossulfonato de diciclohexilfenil fosfina, o segundo desses pontos finais ocorre a um pH de cerca de 8,5. Na prática, é apropriado atingir o segundo

ponto final dentro de uma unidade de pH de 1,0 para mais ou para menos (por exemplo, $8,5 \pm 1,0$ ou todos os pontos entre pH 7,5 e 9,5) e preferivelmente, unidade de pH de 0,5 para mais ou para menos (por exemplo, $8,5 \pm 0,5$ ou todos os pontos entre 8,0 e 9,0). Essas faixas de ponto final podem variar dependendo do monossulfonato de fosfina aromática específico envolvido. Conseqüentemente, uma curva de titulação de pH deve ser predeterminada para o monossulfonato de fosfina aromática selecionado para identificar de forma mais precisa o ponto de equivalência desejado para obtenção dos zwitterions.

À medida que prossegue a neutralização da forma ácida do monossulfonato de fosfina aromática, a forma zwitteriônica do monossulfonato de fosfina aromática, que é insolúvel em água, separa-se em fase da solução de neutralização. Se precipitado como um sólido, o zwitterion pode ser recuperado através de qualquer meio convencional, tal como filtração, centrifugação, ultra-centrifugação, ou uma combinação dos mesmos. Se a fase for separada numa fase líquida pura, o zwitterion pode ser recuperado através de decantação da fase de neutralização líquida. O filtrado (ou fase de neutralização líquida) compreende uma solução aquosa quase saturada de sulfato metálico, como por exemplo, sulfato de sódio. Tipicamente, o produto zwitteriônico pode ser lavado uma ou mais vezes com um solvente para remover sulfato de sódio residual. Solventes adequados são os que são capazes de dissolver sulfato metálico sem dissolver, até um ponto inaceitável, o produto de fosfina zwitteriônico. Exemplos não restritivos de solventes apropriados incluem água e álcoois C_{1-4} , tais como metanol, preferivelmente, água. O filtrado e as lavagens são geralmente dispostas como resíduo. Uma vez que o zwitterion é mais propenso à oxidação, se comparado com seu equivalente ácido solubilizado, a filtração e as lavagens podem ser conduzidas sob ar sem as precauções até agora empregadas para excluir oxigênio.

O monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica é tipicamente obtido num rendimento maior que cerca de 60 por cento em peso, preferivelmente maior que 70 por cento em peso, e mais preferivelmente, maior
5 que cerca de 80 por cento em peso, com base no peso da fosfina aromática reagente. O zwitterion e a pureza do mesmo podem ser avaliados através de modernas técnicas analíticas conhecidas no estado da técnica, como por exemplo, através de análise elementar, ressonância
10 magnética nuclear ^1H , ^{13}C e ^{31}P (NMR), infravermelho e espectroscopia ultravioleta. ^{32}P NMR é especialmente útil para distinguir um átomo de fósforo quadrivalente de um fósforo trivalente na fosfina aromática reagente e um fósforo pentavalente no óxido de fosfina correspondente.
15 Além do zwitterion em quantidades inaceitáveis, citamos o sulfato de sódio, sulfito de sódio, óxido de fosfina, fosfinas aromáticas dissulfonadas e trissulfonadas, e fosfina aromática não convertida. Tipicamente, a concentração de sulfato de sódio é inferior a cerca de 5
20 por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 1 por cento em peso. Tipicamente, a concentração de sulfito de sódio é inferior a cerca de 1 por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 0,1 por cento em peso. Tipicamente, a concentração de óxido de fosfina é
25 inferior a cerca de 2 por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 1 por cento em peso. Tipicamente, a concentração combinada de fosfinas aromáticas di e trissulfonadas é inferior a cerca de 1 por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 0,3 por cento em
30 peso. Tipicamente, a concentração de fosfina aromática não convertida é inferior a cerca de 4 por cento em peso, inferior a cerca de 2 por cento em peso.
Assim, em termos de pureza, o material isolado compreende mais que cerca de 87 por cento em peso de monossulfonato
35 de fosfina aromática na forma zwitteriônica, preferivelmente mais que cerca de 95 por cento em peso de fosfina aromática na forma zwitteriônica.

Opcionalmente, o monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica pode ser convertido num monossulfonato de fosfina aromática substancialmente puro na forma ácida ou salina, conforme desejado. Na forma salina, o átomo de
 5 fósforo do monossulfonato de fosfina aromática é trivalente e não mais protonado. Na forma ácida, um átomo de fósforo é protonado e tetravalente. O íon sulfonato é protonado (forma ácida) ou associado com um cátion, tal como um íon metálico (tipicamente monovalente, e
 10 preferivelmente, um íon metálico do Grupo 1A), um íon de amônio quaternário (NR_4^+), ou íon de fosfônio quaternário (R_4P^+) (intermolecular, não intramolecular) onde, conforme observado anteriormente, cada R^4 pode ser igual ou diferente e representa individualmente um
 15 radical hidrocarbila monovalente substituído ou não substituído tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. A forma ácida é obtida combinando-se o zwitterion com um meio líquido polar e retro-titulando-se o zwitterion com ácido. O sal é obtido combinando-se o zwitterion com um
 20 meio líquido polar e titulando-se o zwitterion com uma base, tal como, hidróxido ou carbonato do Grupo 1 ou 2, ou um hidróxido de amônio quaternário, ou um hidróxido de fosfônio quaternário. Preferivelmente, o zwitterion é combinado com um meio líquido polar para formar uma
 25 solução ou pasta e então neutralizado com um segundo agente neutralizante compreendendo uma base de íon metálico, mais preferivelmente, um hidróxido do Grupo 1 ou do Grupo 2, hidróxido de sódio ou potássio, para formar o sal metálico de monossulfonato de fosfina
 30 aromática. O produto monossulfonado na forma de sal metálico é a forma cataliticamente ativa quando usado como ligante em processos de hidroformilação.

O meio líquido polar pode compreender qualquer composto inorgânico ou orgânico que seja líquido a uma temperatura
 35 entre cerca de 21°C e cerca de 100°C que seja substancialmente não reativo com o monossulfonato de fosfina aromática; e que possua polaridade suficiente

para dissolver o sal de monossulfonato de fosfina aromática. Preferivelmente, o meio líquido polar não dissolve sulfato metálico residual até um grau inaceitável. Meios orgânicos polares que podem ser

5 adequadamente empregados incluem, por exemplo, álcoois, preferivelmente, álcoois C₁₋₄, tais como metanol, etanol, propanol e butanol; cetonas, tais como acetona; ésteres, tais como formiato de metila, acetato de metila, e acetato de etila; nitrilas, tal como acetonitrila; e

10 amidas, tal como dimetilformamida. Água é também um meio líquido polar aceitável. Um meio líquido polar preferido compreende metanol ou etanol. A quantidade de meio líquido polar usada por grama de zwitterion tipicamente varia de cerca de 5g a cerca de 100g por g de zwitterion.

15 O zwitterion pode ser adicionado ao meio líquido polar, ou vice-versa. Geralmente, o zwitterion é adicionado ao meio líquido polar com agitação.

O segundo agente neutralizante pode ser idêntico a ou diferente do primeiro agente neutralizante. Tipicamente,

20 o segundo agente neutralizante é provido numa solução de neutralização do mesmo meio líquido polar usado para conter ou dissolver o zwitterion. Solventes orgânicos polares, tais como os álcoois, cetonas, ésteres, nitrilas e amidas anteriormente mencionados são preferidos.

25 Tipicamente, a concentração do segundo agente neutralizante na solução de neutralização é maior que cerca de 0,1N e preferivelmente maior que cerca de 0,5N. Tipicamente, a concentração do segundo agente neutralizante na solução de neutralização varia de cerca

30 de 0,5N a cerca de 5N. Geralmente, o segundo agente neutralizante é adicionado lentamente e com agitação ao meio líquido polar contendo o zwitterion. A temperatura durante a segunda neutralização é tipicamente mantida em mais do que cerca de 20°C, preferivelmente mais do que

35 cerca de 30°C. A temperatura durante a segunda neutralização é tipicamente mantida em menos de cerca de 45°C, preferivelmente, em menos de cerca de 40°C. A

combinação do zwitterion com o meio líquido polar e posterior neutralização são conduzidas sob atmosfera de gás inerte; e o agente neutralizante é degasificado com a finalidade de reduzir a oxidação da fosfina a óxido de fosfina. Gases inertes apropriados foram anteriormente descritos.

A segunda etapa de neutralização está completa a um pH (ponto de equivalência) ou ponto de curvatura, onde o monossulfonato de fosfina aromática existe predominantemente na forma de um sal. Para determinar o pH deste ponto de equivalência em solução aquosa, o habilitado na técnica recorre à Figura 1 que representa graficamente o pH de um monossulfonato de fosfina aromática como uma função de equivalentes de agente neutralizante adicionado. O segundo ponto final para desprotonação do átomo de fósforo, produz o sal do monossulfonato de fosfina aromática. Esse segundo ponto final ocorre no ponto de maior inclinação numa região de pH aproximadamente entre cerca de 6,0 e cerca de 10,0, embora tal faixa não deva ser restritiva, tendo em vista que o ponto final varia com as espécies monossulfonadas de fosfina aromática específica. Numa concretização preferida, com referência à Figura 1, o segundo ponto final de neutralização é obtido a um pH de cerca de $8,5 \pm 1,0$ para o sal sódico de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina.

O habilitado na técnica reconhecerá que o pH não é estritamente definido para soluções não-aquosas. Conseqüentemente, se a segunda etapa de neutralização for conduzida num solvente orgânico não polar, tal como o metanol preferido, ou uma mistura de solvente orgânico e água, então o ponto final da neutralização, ou seja, o "ponto de curvatura" é considerado o segundo ponto de maior inclinação num gráfico de qualquer medida de concentração de íon de hidrogênio versus os equivalentes do segundo agente neutralizante adicionado. Visto que, geralmente, a concentração real de íon hidrogênio

correlaciona-se com as leituras num pHmetro convencional, um pHmetro pode ser empregado. Geralmente, o ponto de curvatura em solvente orgânico polar também se inclui numa faixa de pH de cerca de 6,0 a cerca de 10,0. Com o

5 propósito de calibrar a sonda de pH (eletrodo), uma solução tampão aquosa padrão de pH conhecido pode ser preparada ou obtida comercialmente. Faz-se referência aos textos seguintes para faixas de pH de soluções tampão

10 aquosas padrão: A.J.Gordon e R.A.Ford, *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, Wiley-Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1972, p.71-74; e o *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 1996, p.8-37 a 8-39. O estado da técnica também descreve soluções tampão padrão para

15 misturas alcoólicas-aquosas. Vide, por exemplo, T.Mussini et al., "Criteria for Standardization of pH measurements in Organic Solvents and Water," *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985), 865-876. As referências acima mencionadas são aqui incorporadas por referência.

20 Posteriormente, opcionalmente, a fase líquida compreendendo o sal de monossulfonato de fosfina aromática e meio líquido polar, pode ser extraída com qualquer solvente orgânico não polar capaz de dissolver as espécies orgânicas residuais estranhas, tal como a

25 fosfina aromática não convertida. Exemplos não restritos de solventes não polares adequados incluem os compostos alifáticos, tais como alcanos C₅₋₁₂; e os compostos aromáticos, tais como tolueno e xileno. O solvente preferido é um alcano C₆₋₁₂, tal como hexano, heptano,

30 octano, nonano, decano, e similares; com hexano sendo mais preferido. Tipicamente, de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 litro de solvente não polar é empregado por litro de solução contendo o meio líquido polar e o sal de monossulfonato de fosfina aromática. De forma similar a

35 outras etapas do processo em fase líquida anteriormente descritas, a extração é também conduzida sob um atmosfera de gás inerte.

Como uma etapa final e opcional, o sal de monossulfonato de fosfina aromática, preferivelmente, o sal metálico, pode ser transferido do meio líquido polar e dissolvido num segundo meio líquido, preferivelmente, um solvente adequado para uso em sínteses de catalisadores complexos de metal de transição-ligante. Um meio de efetuar essa troca de meio líquido compreende adicionar o solvente desejado ou o segundo meio líquido ao meio líquido polar contendo o sal de monossulfonato de fosfina aromática e então remover o meio líquido polar. Um segundo meio líquido preferido para a troca é N-metil-2-pirrolidinona. A troca do meio líquido é coberta sob um gás inerte de forma a evitar oxidação da fosfina a óxido de fosfina. Gases inertes adequados foram anteriormente mencionados. Após adição do segundo meio líquido, o primeiro meio líquido pode ser removido por evaporação, destilação, decantação, extração, ou qualquer outro meio de separação convencional, resultando numa solução que compreende o segundo meio líquido e o sal de monossulfonato de fosfina aromática.

Numa etapa opcional alternativa, o sal de monossulfonato de fosfina aromática, pode ser recuperado do meio líquido polar, evaporando-se ou destilando-se da forma convencional, preferivelmente sob pressão reduzida, o meio líquido polar, preferivelmente o solvente orgânico polar, mais preferivelmente, metanol. Esse procedimento opcional produz o sal de monossulfonato de fosfina aromática, como um sólido essencialmente puro.

Como opção adicional, o sal de monossulfonato de fosfina aromática pode ser isolado do meio líquido polar ou do segundo meio líquido, conforme o caso, através de precipitação como um sólido cristalino. A cristalização pode ser efetuada através de meios convencionais, tais como por resfriamento do meio líquido ou evaporando-se parcialmente o meio líquido.

O exemplo a seguir ilustra a invenção, mas não deve ser interpretado como limitando a invenção em nenhum aspecto.

O habilitado na técnica reconhecerá variações do exemplo que está incluído no escopo da invenção.

Exemplo

Uma síntese foi realizada para preparar sal sódico de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina (18kg) como
5 uma solução de 20 por cento em peso em N-metilpirrolidinona (solução total - 90 kg).

Reagentes utilizados:

Diciclohexilfenilfosfina (DCHPP) - 16 kg (58,5 mol)

10 SO₃ Óleum a 30% (ácido sulfúrico fumegante) em peso - 44 kg

Água deionizada - 250 kg

Hidróxido de sódio aquoso (6,0N NaOH/água) - 110 L

Metanol - 50 L

15 Hidróxido de sódio metanólico (1,0N NaOH/metanol)-50 L

Hexano - 100 kg

N-metil-2-pirrolidinona (NMP) - 70 kg

Todas as soluções foram manuseadas sob atmosfera inerte.

Os sólidos foram expostos ao ar sem efeitos nocivos. Com
20 referência à Figura 2 (Reação A), óleum (44 kg de ácido sulfúrico fumegante SO₃ de 30 por cento em peso) foi adicionado a um recipiente de reação revestido com vidro sob nitrogênio. Diciclohexilfenilfosfina sólida (DCHPP) (16 kg, 58,5 mol) foi adicionada ao recipiente de reação
25 em alíquotas de 4 kg. A adição foi exotérmica. O recipiente de reação foi resfriado durante a adição dos sólidos, e DCHPP foi adicionada de forma suficientemente lenta para manter a temperatura de reação entre 30°C e 40°C. Após os sólidos serem adicionados, o recipiente de
30 reação foi aquecido até 80°C durante 6 horas. A reação gerou monossulfonato de diciclohexilfenil fosfina (DCHPPMS) como uma solução de ácido sulfúrico, totalmente protonada na forma ácida.

A mistura de reação de DCHPPMS/ácido sulfúrico foi
35 rapidamente resfriada para remover óleum não convertido, adicionando-se a mistura de reação em água degasificada e deionizada (250 L). Essa adição foi exotérmica; portanto,

o calor foi removido resfriando-se a solução enquanto se adicionava a mistura de reação à água a uma velocidade suficientemente lenta para manter a temperatura entre 30°C e 40°C.

- 5 Com referência à Figura 2 (Reação B), após resfriar o óleo não reagido, a mistura de reação de DCHPPMS foi parcialmente neutralizada até um pH de $3,8 \pm 0,5$ adicionando-se hidróxido de sódio aquoso (6N) em água degasificada essencialmente isenta de oxigênio.
- 10 Adicionou-se base suficiente para neutralizar todo o ácido sulfúrico e o SO_3 não reagido, bem como a DCHPPMS parcialmente. A neutralização exigiu 600 moles de hidróxido de sódio ou cerca de 110 L de solução de hidróxido de sódio (6N). Durante toda a neutralização, a
- 15 exotermia foi controlada adicionando-se solução de hidróxido de sódio a uma velocidade suficientemente lenta para manter a temperatura entre 30°C e 40°C. A neutralização parcial gerou o zwitterion de DCHPPMS como um sólido filtrável que se precipitou da solução. O final
- 20 da adição foi determinado monitorando-se o pH, por meio de um pHmetro convencional, até um ponto final de pH de $3,8 \pm 0,5$.

O precipitado zwitteriônico foi coletado por filtração e lavado com água. O filtrado, cerca de 400 L de solução de

25 sulfato de sódio quase saturada e as lavagens com água foram descartadas como resíduo. Um rendimento teórico de zwitterion de DCHPPMS foi calculado como 20,7 kg (100 por cento). O experimento gerou 16,6 kg de produto (80 por cento de rendimento). ^{31}P NMR mostrou que mais que 99 por

30 cento em peso do fósforo estava presente como zwitterion com óxido de fosfina em menos de 1,0 por cento em peso e fosfina aromática não convertida em menos de 0,1 por cento em peso. Espectro ^{31}P NMR: 16,9 ppm, singlete, integral 189, atribuído a átomo P de sal de fosfônio;

35 46,4 ppm, singlete, integral 1,00, atribuído a átomo P de óxido de fosfina. ^1H NMR: 7,94 ppm, duplete, integral 1,0; 7,83 ppm, duplete, integral 1,0; 7,69 ppm, triplete,

integral 1,0; 7,54 ppm, tripleto, integral 1,0; 2,46 ppm, singleto, integral 1,0/ 1,89 ppm, multipletto, integral 2,0; 1,8 - 0,8 ppm, multipletto, integral 20.

Com referência à Figura 2 (Reação C), o zwitterion de DCHPPMS foi suspenso em metanol para neutralização a sal sódico de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfino. Metanol (50 L sem ar) foi adicionado ao recipiente de reação sob nitrogênio. O zwitterion de DCHPPMS foi adicionado ao recipiente para formar uma pasta. Após o sólido ser adicionado, uma solução metanólica de hidróxido de sódio (1,0 N) foi adicionada à pasta para neutralizar o zwitterion a uma velocidade suficiente para manter a temperatura da mistura entre 30°C e 40°C. Para uma carga de zwitterion de 16,6 kg, foram necessários 50 L de solução de hidróxido de sódio. O zwitterion sólido dissolveu-se à medida que foi neutralizado. O final da adição foi determinado monitorando-se o pH, utilizando um pHmetro convencional, até um ponto final de pH de 8,5±0,5. A solução neutralizada foi filtrada para remover qualquer sulfato de sódio sólido residual ou outros sólidos que pudessem estar presentes, produzindo uma solução metanólica de sal sódico de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina (DCHPPMS-Na).

Hexano (50 L) foi adicionado à solução de DCHPPMS-Na/metanol e a mistura bifásica resultante foi agitada para remover mediante lavagem as espécies solúveis em hexano. Em seguida, a camada de hexano foi decantada da camada de metanol. A lavagem com hexano e a decantação foram repetidas pela segunda vez. Então, N-metil-2-pirrolidinona (NMP) (70 kg) foi adicionado à solução metanólica. O metanol foi removido da solução através de destilação, mantendo a temperatura da caldeira abaixo de 110°C. O metanol foi condensado no topo a 10°C quando a destilação foi conduzida a 60 mmHg de pressão absoluta. Um rendimento de sal sódico de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina (85-90 kg) foi obtido como uma solução de 20 por cento em peso em NMP. A pureza do sal

foi tal que mais de 99 por cento em peso do fósforo estava presente como DCHPPMS-Na, conforme determinado por ^{31}P -NMR (Figura 3).

Espectro de ^{31}P NMR (consulte a Figura 3): 3,4 ppm, 5 singleto, integral 212, atribuído ao átomo P de fosfina; 46,3 ppm, singleto, integral 1,00, atribuído a átomo P de óxido de fosfina; 2,3 ppm, singleto, integral 0,8, atribuído a átomo P de fosfina de partida não reagida. ^1H NMR: 7,69 ppm, duplete, integral 1,0; 7,60 ppm, duplete, 10 integral 1,0; 7,42-7,30 ppm, multiplete, integral 2,0; 1,88 ppm, multiplete, integral 2,0; 1,8-0,8 ppm, multiplete, integral 20. ^{13}C NMR: 147,2, 134,5, 134,0, 131,5, 127,15, 126,2, 31,9, 29,7, 28,6, 26,7, 26,4, 26,2 a análise de espectrometria de emissão atômica com plasma 15 acoplado indutivamente (ICP) indicou que DCHPPMS-Na continha menos de 50 ppm em peso de magnésio, cálcio, e cloreto. A cromatografia iônica demonstrou que DCHPPMS-Na continha menos de 500 ppm em peso de sulfato de sódio e menos de 100 ppm em peso de sulfito de sódio.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar monossulfonato de fosfina aromático na forma zwitteriônica, caracterizado pelo fato de compreender:

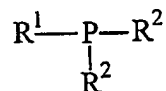
- 5 (a) contatar uma fosfina aromática com um agente sulfonante sob condições de reação suficientes para obter uma mistura de produto compreendendo uma forma ácida de um monossulfonato de fosfina aromática e de um agente sulfonante não convertido;
- 10 (b) resfriar rapidamente ou remover substancialmente todo o agente sulfonante não convertido;
- (c) neutralizar parcialmente a forma ácida do monossulfonato de fosfina aromática com uma solução aquosa de um agente neutralizante (primeiro agente
- 15 neutralizante) sob condições suficientes para separar substancialmente em fases todo o monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica; e
- (d) coletar a forma zwitteriônica do monossulfonato de fosfina aromática na forma de um sólido ou de um líquido
- 20 puro.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de após a etapa (d), a etapa seguinte ser conduzida: (e) adicionando-se a forma zwitteriônica do monossulfonato de fosfina aromática a um

25 meio líquido para formar uma solução ou pasta, e neutralizar o zwitterion com um segundo agente neutralizante sob condições suficientes para produzir um sal de monossulfonato de fosfina aromática.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das

30 reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a fosfina aromática compreender pelo menos um grupo arila e um fósforo trivalente e ser representada pela seguinte fórmula:



onde R¹ representa um radical hidrocarbila monovalente

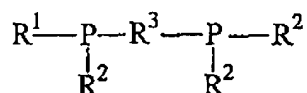
35 contendo de 1 a 30 átomos de carbono selecionados de

radicais monovalentes arila, alcarila e aralquila; e cada R^2 individualmente representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a 30 átomos de carbono.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de a fosfina aromática ser uma dicicloalquilarilfosfina.

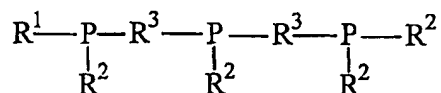
5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de a fosfina aromática ser diciclohexilfenilfosfina.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a fosfina aromática compreender uma bifosfina representada pela seguinte fórmula:



onde R^1 representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a 30 átomos de carbono selecionados de radicais monovalentes arila, alcarila e aralquila; e cada R^2 individualmente representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a 30 átomos de carbono; e R^3 é um radical hidrocarbilenos divalente de 1 a 30 átomos de carbono.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a fosfina aromática compreender uma trifosfina representada pela seguinte fórmula:



onde R^1 representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a 30 átomos de carbono selecionado de radicais monovalentes arila, alcarila e aralquila; cada R^2 individualmente representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a 30 átomos de carbono; e cada R^3 individualmente representa um radical hidrocarbilenos divalente de 1 a 30 átomos de carbono.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de o agente

sulfonante ser óleum (ácido sulfúrico fumegante), opcionalmente, tendo uma concentração de trióxido de enxofre de 20 a 30 por cento em peso.

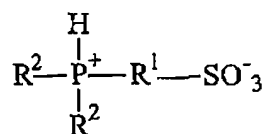
9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de na etapa (a) a fosfina aromática ser adicionada sob uma atmosfera de gás inerte ao agente sulfonante a uma temperatura maior que 20°C e menor que 45°C, e em seguida a mistura de síntese resultante é aquecida sob uma atmosfera de gás inerte a uma temperatura maior que 50°C e menor que 100°C.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de a etapa de resfriamento rápido (b) ser conduzida com água a uma temperatura maior que 20°C e menor que 45°C, opcionalmente, sob uma atmosfera de gás inerte.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de a etapa de neutralização parcial (c) ser conduzida até um ponto final a um pH entre 2,0 e 5,0.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de a etapa de neutralização parcial (c) ser conduzida a uma temperatura maior que 20°C e menos que 90°C, sob uma atmosfera de gás inerte; e o agente neutralizante ser selecionado do grupo consistindo de hidróxidos alcalinos do Grupo 1, hidróxidos alcalinoterrosos do Grupo 2, amônia, hidróxido de amônio, carbonatos alcalinos do Grupo 1, alquilaminas solúveis em água, e suas misturas.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5 e de 8 a 11, caracterizado pelo fato de o zwitterion ser representado pela seguinte fórmula:



onde R¹ representa um radical hidrocarbila monovalente sulfonado contendo de 1 a 30 átomos de carbono

selecionados de radicais monovalentes arila, alcarila e aralquila, de forma que o grupo arila é sulfonado conforme mostrado; e cada R^2 individualmente representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a 30

5 átomos de carbono.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de após o zwitterion ser recuperado na etapa (d) como um sólido ou um líquido puro, o zwitterion é lavado com água.

10 15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de o zwitterion recuperado como um sólido ou líquido puro ser suspenso ou dissolvido num meio líquido orgânico polar selecionado do grupo consistindo de água, álcoois, cetonas, ésteres, nitrilas, amidas, e suas misturas.

15 16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de o zwitterion suspenso ou dissolvido no meio líquido orgânico polar ser neutralizado com um agente neutralizante (segundo agente neutralizante) selecionado do grupo consistindo de

20 hidróxidos alcalinos do Grupo 1, hidróxidos alcalinoterrosos do Grupo 2, amônia, hidróxido de amônio, carbonatos alcalinos do Grupo 1, aminas solúveis em água, e suas misturas, para formar o sal de monossulfonato de

25 fosfina aromática correspondente.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de a etapa de neutralização ser conduzida a uma temperatura maior que 20°C e menor que 45°C, sob uma atmosfera de gás inerte.

30 18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 ou 17, caracterizado pelo fato de a etapa de neutralização ser conduzida até um ponto de equivalência ou curvatura a um pH entre 6,0 e 10,0.

35 19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 18, caracterizado pelo fato de, após a segunda etapa de neutralização, o meio líquido orgânico polar contendo o sal de monossulfonato de fosfina

aromática ser submetido à troca de solvente por um segundo meio líquido; e opcionalmente, antes da troca de solvente, o meio líquido orgânico polar contendo o sal de monossulfonato de fosfina aromática ser extraído com um

5 hidrocarboneto líquido não polar.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o segundo meio líquido compreender N-metil-2-pirrolidinona.

21. Processo, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 16 a 18, caracterizado pelo fato de, após a segunda etapa de neutralização, o meio líquido orgânico polar ser removido por extração, destilação ou evaporação para produzir o sal de monossulfonato de fosfina aromática na forma de um sólido; ou alternativamente,
15 após a segunda neutralização, o sal de monossulfonato de fosfina aromática é cristalizado do meio líquido orgânico polar.

22. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de as
20 etapas (a) a (c) serem conduzidas numa atmosfera de gás inerte selecionada do grupo consistindo de nitrogênio, hélio, neon, argônio, xenônio, criptônio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, e suas misturas.

23. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5 e de 8 a 22, caracterizado pelo fato de a fosfina aromática ser uma dialquilfenilfosfina; sendo que o agente sulfonante é óleo; e sendo que o agente neutralizante é um hidróxido alcalino do Grupo 1.

24. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de a etapa de processo (c) ser conduzida após a etapa de processo (b).

25. Processo, de acordo com qualquer uma das
35 reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de as etapas de processo (b) e (c) serem conduzidas simultaneamente.

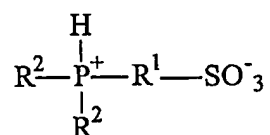
26. Processo para preparar sal metálico alcalino de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina, caracterizado pelo fato de compreender:

- (a) contatar diciclohexilfenilfosfina com óleo sob
5 condições de reação suficientes para obter uma mistura de produto compreendendo uma forma ácida de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina e óleo não reagido;
- (b) resfriar rapidamente ou remover substancialmente todo o óleo não convertido com água;
- 10 (c) neutralizar parcialmente a forma ácida do monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina até um pH de $3,8 \pm 1,0$ com uma solução aquosa de um hidróxido metálico alcalino de forma a precipitar substancialmente todo o monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina na forma
- 15 zwitteriônica;
- (d) coletar um precipitado sólido compreendendo a forma zwitteriônica do monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina;
- (e) combinar a forma zwitteriônica sólida do
20 monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina com metanol para formar uma solução ou pasta;
- (f) neutralizar o zwitterion na solução ou pasta metanólica com um hidróxido metálico alcalino até um pH de $8,5 \pm 1,0$ para produzir sal metálico alcalino de
- 25 monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina em solução metanólica; então, opcionalmente, extrair a solução ou pasta metanólica com um hidrocarboneto não polar; e
- (g) opcionalmente, trocar o metanol por N-metil-2-pirrolidinona para obter uma solução de sal metálico
- 30 alcalino de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina em N-metil-2-pirrolidinona.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de o sal metálico alcalino de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina ser sal sódico
35 de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina.

28. Monossulfonato de fosfina aromático na forma zwitteriônica, isolado como um sólido ou um líquido puro,

caracterizado pelo fato de apresentar a seguinte fórmula:



onde R^1 representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a 30 átomos de carbono selecionados de radicais monovalentes arila, alcarila e aralquila, o arila sendo substituído com um grupo sulfonato, conforme indicado na fórmula; e cada R^2 individualmente representa um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a 30 átomos de carbono.

29. Composto, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de R^1 representar um radical hidrocarbila monovalente contendo de 1 a 30 átomos de carbono selecionado de radicais monovalentes arila e alcarila; e cada R^2 independentemente representa um radical monovalente alquila ou alicíclico substituído ou não substituído, de 1 a 30 átomos de carbono.

30. Composto, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de R^1 ser fenila ou fenila substituído e cada R^2 representar um radical monovalente alicíclico substituído ou não substituído.

31. Composto, de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de compreender monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina na forma zwitteriônica, representado pela seguinte fórmula:

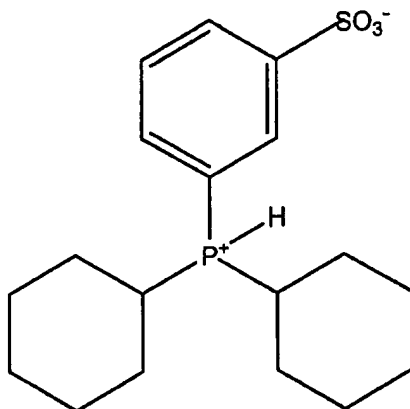


Gráfico de pH como Função da Quantidade de Base Adicionada
para Titulação de Monossulfonato de Diclhexilfenilfosfina

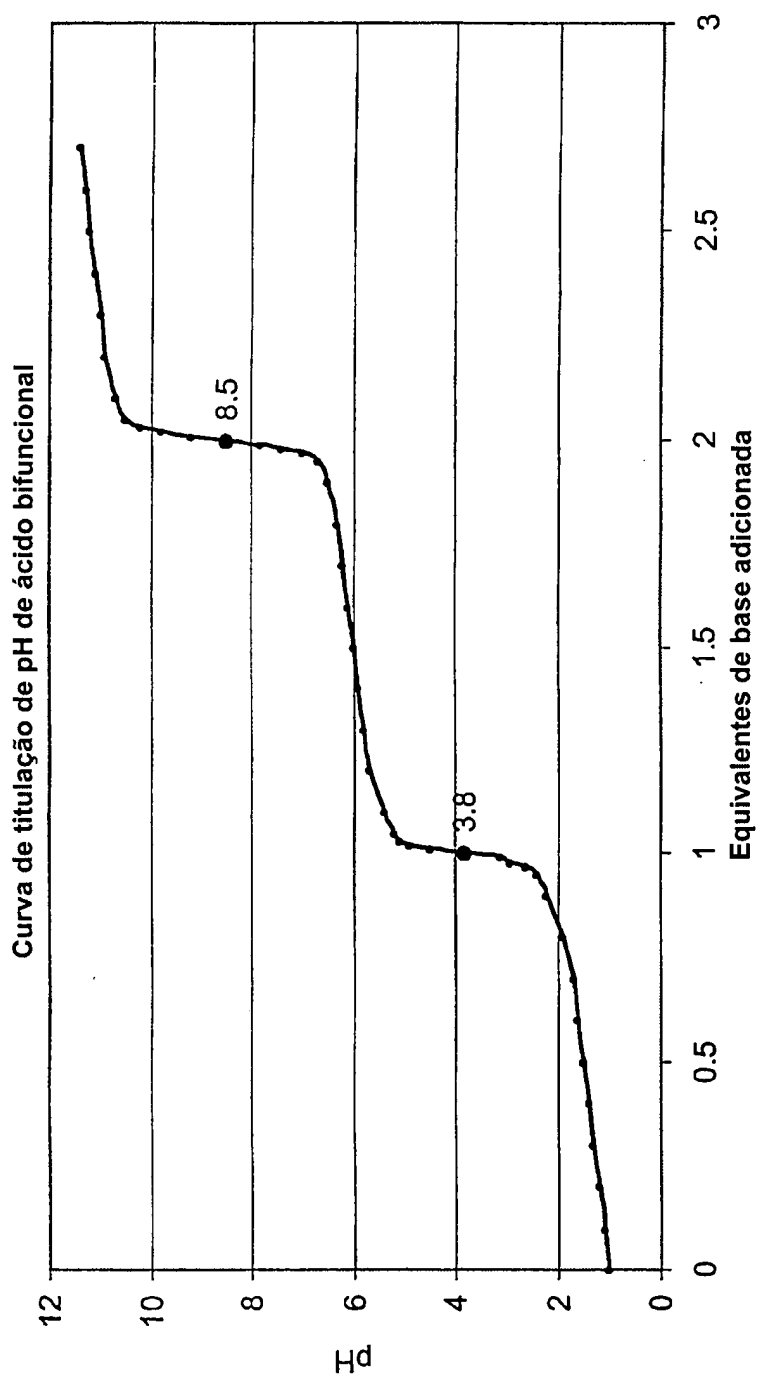
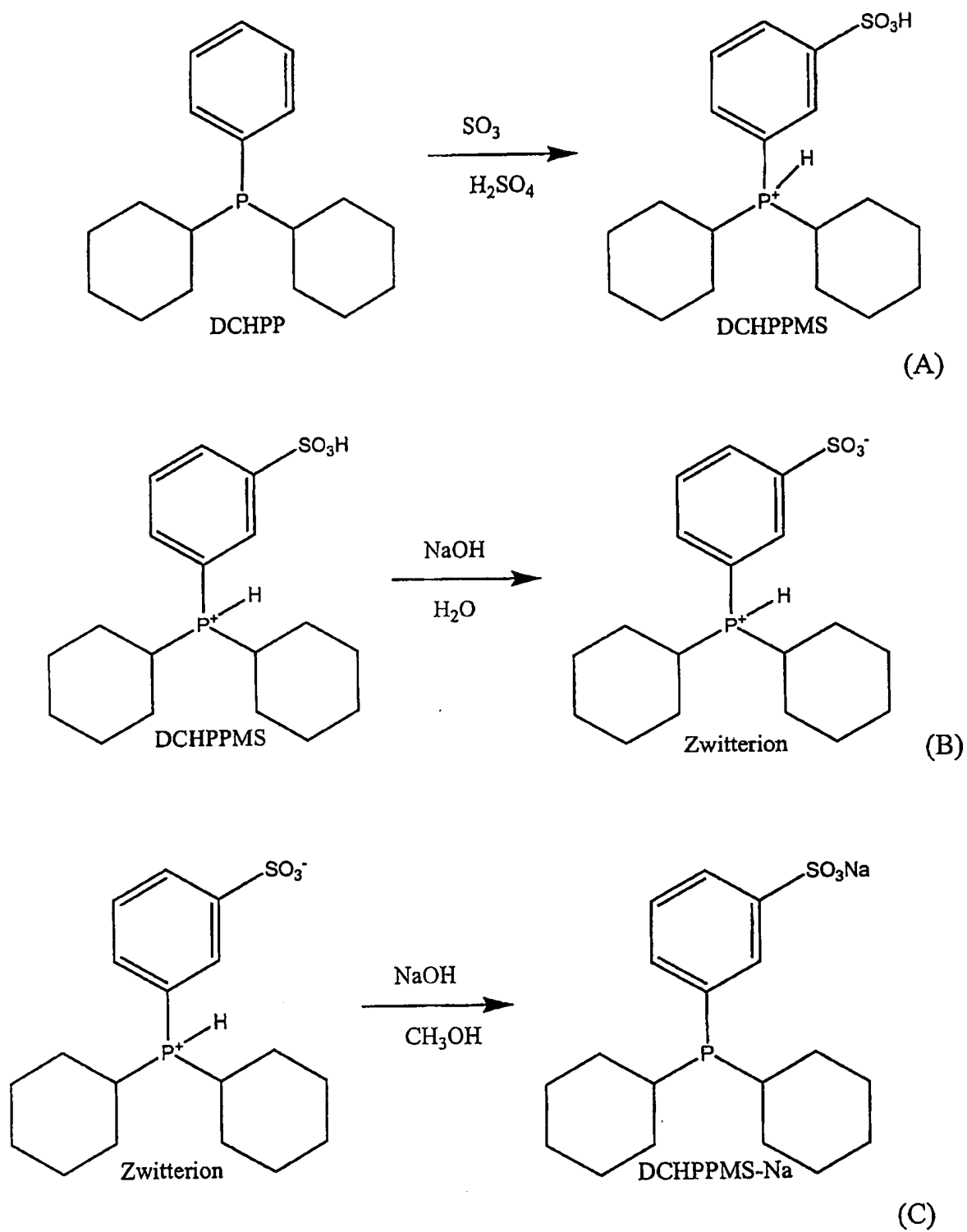


FIG.1

2/3



³¹P NMR de Sal Sódico de Monossulfonato de Diciclohexilfenilfosfina

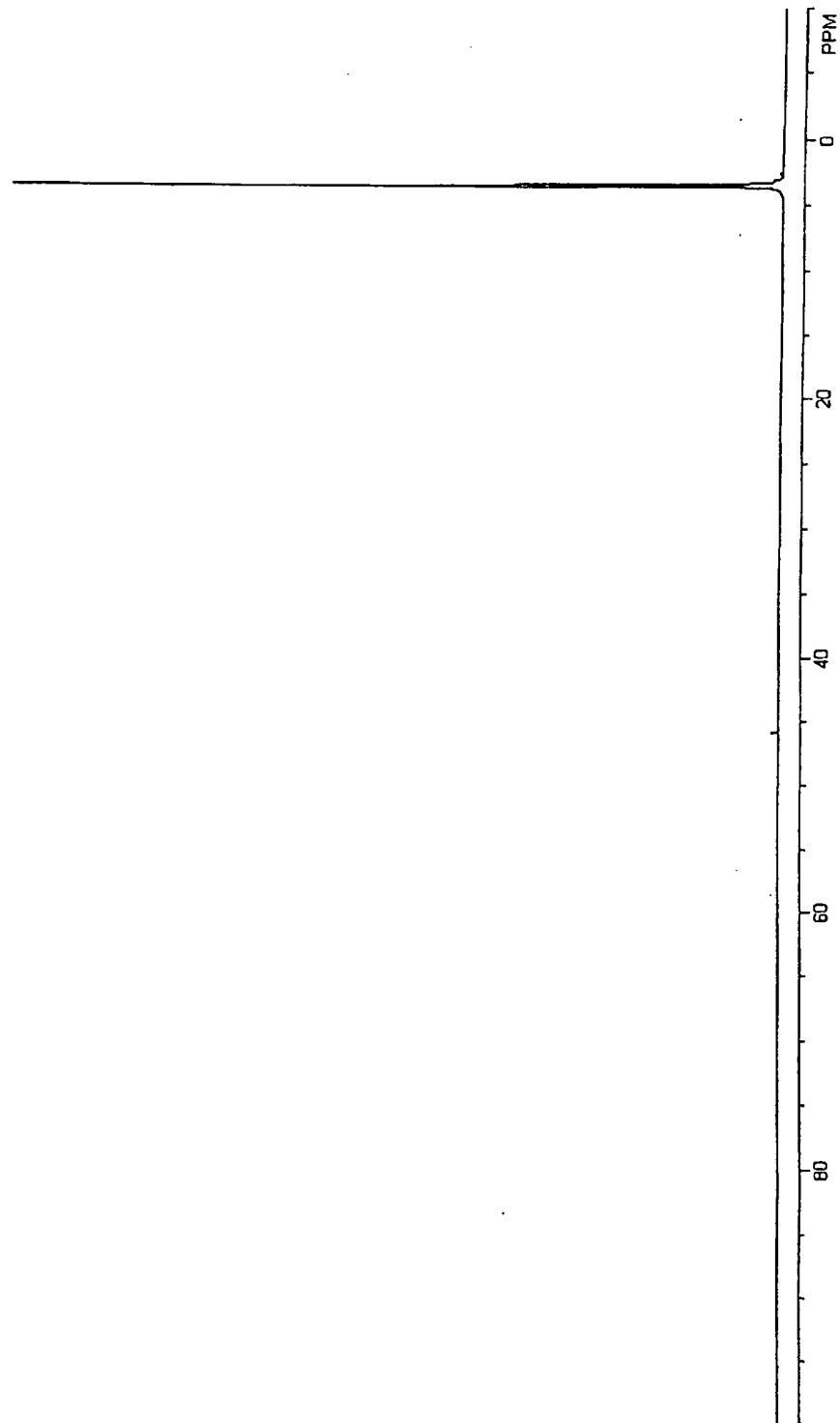


FIG.3

RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAR MONOSSULFONATO DE FOSFINA AROMÁTICA NA FORMA ZWITERIÔNICA, PROCESSO PARA PREPARAR SAL METÁLICO ALCALINO DE MONOSSULFONATO DE
5 DICICLOHEXILFENILFOSFINA, E MONOSSULFONATO DE FOSFINA AROMÁTICA NA FORMA ZWITERIÔNICA"

Método para preparar um monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica, tal como zwitterion de monossulfonato de diciclohexilfenilfosfina, envolvendo
10 contatar uma fosfina aromática com um agente sulfonante para prover uma mistura de reação contendo monossulfonato de fosfina aromática na forma ácida, e agente sulfonante não convertido; resfriar rapidamente ou remover substancialmente todo o agente sulfonante não convertido;
15 parcialmente neutralizar o monossulfonato de fosfina aromática na forma ácida para separar em fase o monossulfonato de fosfina aromática na forma zwitteriônica como um sólido ou camada líquida pura; e coletar o zwitterion como um sólido ou líquido puro. O
20 zwitterion pode ser neutralizado para formar o sal metálico de monossulfonato de fosfina aromática, que é útil na preparação de catalisadores para processos de hidroformilação.