

PI 05078059
PI 05078059



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0507805-9

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

(21) Número do Depósito: PI 0507805-9

(22) Data do Depósito: 17/02/2005

(43) Data da Publicação do Pedido: 01/09/2005

(51) Classificação Internacional: B01J 31/24; C07C 51/14

(30) Prioridade Unionista: 18/02/2004 GB 0403592.9

(54) Título: SISTEMA CATALISADOR, PROCESSO PARA A CARBONILAÇÃO DE UM COMPOSTO ETILENICAMENTE INSATURADO, MEIO DE REAÇÃO, USO DE UM SISTEMA, E, COMPLEXO

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

(72) Inventor: GRAHAM EASTHAM; NEIL TINDALE

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 23/06/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 23 de Junho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

“SISTEMA CATALISADOR, PROCESSO PARA A CARBONILAÇÃO DE
UM COMPOSTO ETILENICAMENTE INSATURADO, MEIO DE
REAÇÃO, USO DE UM SISTEMA, E, COMPLEXO”

A presente invenção refere-se a um novo sistema catalisador, a
5 um novo meio de reação de carbonilação e a um processo para a carbonilação
de composto etilenicamente insaturado, usando um novo sistema de
catalisador.

A carbonilação de compostos etilenicamente insaturados
usando monóxido de carbono na presença de um álcool ou água e de um
10 sistema catalisador, que compreende um metal do grupo VIII, por exemplo
paládio, e um ligando fosfina, por exemplo, alquil fosfina, cicloalquil fosfina,
aril fosfina, piridil fosfina ou bidentado fosfina, que foi descrito em
númeras patentes e pedidos de patente europeus, por exemplo EP-0055875,
EP-A 04489472, EP-A-0106379, EP-A-0441447, EP-A-00489472, EP-A-
15 0282142, EP-A-0227160, EP-A-00495547 e EP-A-0495548. Em particular, a
EP-A-0227160, EP-A-0495547 e EP-A-0495548 expõe que ligandos fosfina
bidentados fornecem sistemas de catalisador que possibilitam com que sejam
alcançadas taxas de reação mais altas.

A WO 96/19434 expõe um grupo em ponte sob a forma de
20 uma porção arila opcionalmente substituída, ligada aos referidos átomos de
fósforo através de átomos de carbono adjacentes disponíveis na referida
porção arila. Um tal ligando é mais estável e conduz a taxas de reação que são
significativamente mais altas do que aquelas previamente expostas e produz
pouca ou nenhuma impureza para a carbonilação de etileno. Cada átomo de
25 fósforo no referido ligando está também ligado a dois átomos de carbono
terciários.

No entanto, reações catalisadas por metal convencionais, tais
como aquelas descritas na WO 96/19434, tendem a apresentar a desvantagem
de que o catalisador tende a ser desativado ao longo do curso de um período

de operação contínuo, à medida em que o composto de paládio é reduzido ao metal paládio, isto contribuindo para a viabilidade econômica do processo. A WO 01/10551 resolveu este problema através do uso de compostos de estabilização, tais como dispersantes poliméricos no meio de reação, deste modo aperfeiçoando a recuperação do metal, que havia sido perdido a partir do sistema catalisador.

Embora tenham sido desenvolvidos sistemas catalisadores, que exibem estabilidade razoável durante o processo de carbonilação e permitem com que sejam alcançadas taxas de reação relativamente elevadas, existe ainda uma necessidade quanto a sistemas catalisadores aperfeiçoados. De modo adequado, a presente invenção objetiva prover um catalisador aperfeiçoadado para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados.

A J. Mol. Cat. A 204-205 (2003), págs. 295-303, sugere que um aumento relativo na concentração de ligando, por exemplo através da adição de mais ligando, apresenta um efeito danoso sobre a produtividade. Resultados similares são relatados em J. Mol. Cat. A. Chem. 110 (1996), págs. 13-23 e J. Mol. Cat. A. Chem. 151 (2000), págs. 47-59.

Além disso, a WO-A-01/72697 descreve um processo para a carbonilação de pentenonitrila, mas ensina que existe uma desvantagem associada em razões de ácido: paládio relativamente altas. Os autores mencionam que as desvantagens ocorrem devido a que as altas condições de concentração de ácido são corrosivas, e que mais degradação de ligando ocorre a partir da quaternização com o ácido e o composto olefínico.

A WO-A 01/68583 expõe um processo para a carbonilação de compostos etilenicamente insaturados usando ligandos bidentados à base de fosfina. No entanto, esta exposição é dirigida ao uso de níveis de ácido relativamente baixos, que conduzem a baixos valores de ácido: ligando. Além disso, as razões de ligando: metal são baixas. A WO-A-03/0040159 expõe baixas razões de ácido: ligando e ligando:metal.

A WO-A-98/450040 expõe sistemas catalisadores, que compreendem composto de paládio e ligando de fósforo bidentado. No entanto, são ensinadas razões de ácido: ligando inferiores a 1:1.

Finalmente, a WO-A-01/72697 expõe um processo para a 5 preparação de ácido 5-cianovalérico pela carbonilação de pentenonitrila. A exposição indica as desvantagens no uso de altas concentrações de ácido e ensina o uso de níveis de ácido relativamente baixos.

Portanto, o escopo da presente invenção é o de buscar estabelecer um sistema catalisador, em que os níveis de ligando e ácido são 10 relativamente altos, mas em que as desvantagens da arte anterior aqui anteriormente expostas são resolvidas e eliminadas, pelo menos em alguma extensão, o precedentemente mencionado constituindo um objeto da presente invenção.

De acordo com a presente invenção, é provido um sistema 15 catalisador, um processo para a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, um meio de reação, e o seu uso como exposto nas reivindicações apenas.

Características preferidas da invenção serão evidentes a partir das reivindicações anexas e da descrição que se segue.

20 De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção provê um sistema catalisador capaz de catalisar a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, cujo sistema é obtêivel pela combinação de:

- a) um metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIIB, ou um 25 composto dos mesmos,
 - b) um ligando fosfina bidentada, arsina, ou estibina, preferivelmente um ligando bidentado, e
 - c) um ácido,
- em que o referido ligando está presente em pelo menos um

excesso molar de 2:1 comparado ao referido metal ou ao referido metal no referido composto, e em que o referido ácido está presente em pelo menos um excesso molar de 2:1, comparado ao referido ligando.

De modo típico, o componente b) é uma fosfina bidentada,
5 arsina ou estibina.

De modo adequado, todos os componentes a) a c) do sistema catalisador podem ser adicionados, *in situ*, ao vaso de reação em que a carbonilação deve ocorrer. Em alternativa, os componentes a) a c) podem ser adicionados, de modo seqüencial, em qualquer ordem para formar o sistema
10 de catalisador, ou em alguma ordem especificada, seja diretamente ao interior do vaso ou externamente ao vaso, e então adicionado ao vaso. Por exemplo, o componente ácido c) pode ser primeiramente adicionado ao componente do ligando bidentado b), de modo a formar um ligando protonado, e então o ligando protonado pode ser adicionado ao metal ou composto do mesmo
15 (componente a)) para formar o sistema de catalisador. Em alternativa, o componente ligando b) e o metal ou composto do mesmo (componente a)) podem ser misturados para formar um composto metálico quelatado, e o ácido (componente c)) é então adicionado. Em alternativa, quaisquer dois componentes podem ser reagidos juntos para formar uma porção
20 intermediária, que é então ou adicionada ao vaso de reação e o terceiro componente adicionado, ou é primeiramente reagida com o terceiro componente e então adicionada ao vaso de reação.

Como tal, a presente invenção é dirigida a um sistema catalisador, em que as concentrações molares relativas de ambos o ligando bidentado e o ácido estão em níveis excedentes àqueles previamente considerados, conduzindo a vantagens surpreendentes e inesperadas quando do uso do sistema de catalisador na carbonilação de compostos etilenicamente insaturados, e à eliminação, ou pelo menos à redução de pelo menos algumas das desvantagens dos sistemas da arte antecedente. Em particular, o uso de

um sistema catalisador da presente invenção conduz, pelo menos a um sistema mais estável, a taxas de reação aumentadas, e a números de renovação aperfeiçoados em reações de carbonilação de compostos etilenicamente insaturados.

5 Como acima mencionado, o ligando está presente no sistema catalisador, ou precursor deste, em uma quantidade tal, que a razão do referido ligando para o preferido metal (isto é, componente b) para componente a)) é uma razão molar de pelo menos 2: 1. De modo preferido, a razão do referido ligando para o referido metal é maior do que uma razão 10 molar de 2:1, mais preferivelmente na faixa de 2: 1 a 1000: 1, ainda mais preferivelmente na faixa de 2,5: 1 a 1000:1, contudo ainda mais preferivelmente na faixa de 3:1 a 1000: 1, ainda mais preferivelmente na faixa de 5:1 a 750: 1, mais preferivelmente na faixa de 7: 1 a 1000: 1, em especial na faixa de 8:1 a 900:1, ainda mais preferivelmente na faixa de 10:1 a 500: 1, 15 contendo ainda mais preferivelmente na faixa de 20: 1 a 400:1, ainda mais preferivelmente na faixa de 50: 1 a 250: 1, de modo mais preferido na faixa em excesso a 50: 1, por exemplo de 51:1 e acima, mais especificamente de 51:1 a 250:1 ou ainda de 1000: 1. Em alternativa, a referida razão pode estar na faixa de 15:1 a 45: 1, preferivelmente de 20: 1 a 40: 1, mais 20 preferivelmente de 25:1 a 35:1.

 Como acima mencionado, o ácido está presente no sistema catalisador, ou precursor deste, em uma quantidade tal como a razão do referido ácido para o referido ligando (isto é, componente c) para componente b)) é uma razão molar de pelo menos 2: 1. De modo preferido, a razão do referido ácido para o referido ligando é mais do que uma razão molar de 2:1, mais preferivelmente na faixa de 2:1 a 100: 1, ainda mais preferivelmente na faixa de 4:1 a 100: 1, contendo ainda mais preferivelmente na faixa de 5:1 a 95:1, ainda mais preferivelmente na faixa de mais do que 5:1 a 95: 1, ainda mais preferivelmente em uma faixa maior do que 5:1 a 95:1, contendo ainda

mais preferivelmente em uma faixa de mais do que 5: 1 a 75: 1, mais preferivelmente na faixa de 10: 1 a 50: 1, ainda mais preferivelmente na faixa de 20: 1 a 40: 1, ainda mais preferivelmente em uma faixa maior do que 20:1 a 40: 1 (por exemplo de 25: 1 a 40: 1, ou de 25: 1 a menos do que 30: 1), mais 5 preferivelmente acima de 30:1, de modo adequado com qualquer um dos limites superiores aqui antes providos (por exemplo, 30:1 a 40: 1, ou 50: 1, etc.), ou mais preferivelmente em excesso a 35: 1, contudo ainda mais preferivelmente em excesso a 37: 1, de modo adequado com qualquer um dos limites superiores aqui antes providos. Cada uma das faixas deste parágrafo 10 podem ser usadas em conjunção com cada uma das faixas de ligando para metal aqui antes exposta, isto é, razões do componente b) para o componente a).

Por “ácido”, é compreendido um ácido ou um sal do mesmo, e referências a ácido devem ser construídas de modo correspondente.

15 As vantagens em trabalhar dentro das razões de ligando para metal, e de ácido para ligando, acima expostas, são manifestadas pelo fato de que a estabilidade do sistema catalisador é aperfeiçoada, conforme evidenciado pelos aumentos no número de renovação (TON) do metal. Pelo aperfeiçoamento da estabilidade do sistema catalisador, o uso do metal no 20 esquema de reação de carbonilação é mantido em um mínimo.

Sem desejarmos estar limitados pela teoria, acredita-se que, 25 pela operação dentro das faixas de razão específicas aqui mencionadas, é verificado, de modo surpreendente, que o componente do ligando do sistema catalisador é protegido conta a oxidação aérea inadvertida (em casos em que não ocorre qualquer ingresso de ar no sistema de reação), e a estabilidade total do sistema catalisador é aperfeiçoada, deste modo mantendo o uso do componente metálico do sistema catalisador em um mínimo. Além disso, a taxa de reação precedente da reação é surpreendentemente aperfeiçoada.

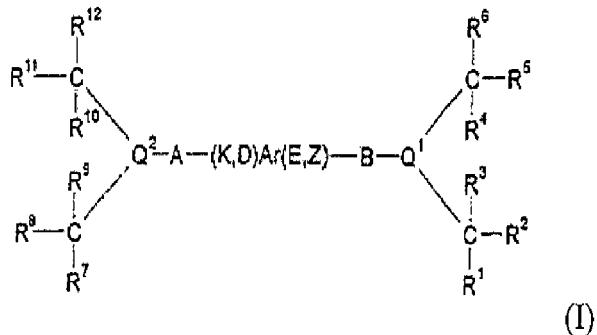
Com efeito, o nível de ácido deve ser tal como, para o ligando

bidentado particular empregado, o nível de ácido deve ser tal como fosfina, arsina ou estibina sejam inteiramente protonadas. Portanto, para mostrar os efeitos aperfeiçoados, o nível de ligando deve estar acima de algum nível mínimo, conforme dado pela razão molar ligando: metal, e o nível de ácido 5 deve estar acima de algum nível mínimo com relação ao nível de ligando presente para encorajar a protonação, conforme dado pela razão molar ácido: ligando.

De modo preferido, o ácido está presente no sistema catalisador, ou precursor deste, em uma quantidade tal como a razão molar do referido ácido para o referido metal (isto é, componente c) para componente a)) seja de pelo menos 4:1, mais preferivelmente de 4:1 a 100 000:1, ainda mais preferivelmente de 10:1 a 75 000: 1, contudo ainda mais preferivelmente de 20: 1 a 50 000: 1, contudo ainda mais preferivelmente de 25: 1 a 50 000: 1, contudo ainda mais preferivelmente de 30: 1 a 50 000: 1, contudo ainda mais preferivelmente de 40: 1 a 40 000: 1, ainda mais preferivelmente de 100: 1 a 25 000: 1, mais preferivelmente de 120: 1 a 25 000: 1, mais preferivelmente de 140:1 a 25 000:1, ainda mais preferivelmente de 200: 1 a 25 000: 1, de modo mais preferido de 550: 1 a 20 000: 1, ou de mais do que 2000: 1 a 20 000: 1. Em alternativa, a referida razão pode estar na faixa de 125:1 a 485:1, 10 mais preferivelmente de 150:1 a 450: 1, ainda mais preferivelmente de 175:1 a 425:1, contendo ainda mais preferivelmente de 200:1 a 400:1, de modo mais preferido de 225:1 a 375:1. Cada uma destas faixas neste parágrafo pode ser usada em conjunção com cada uma das faixas de razão de ligando para metal acima expostas, isto é razões do componente b) para o componente a) e/ou 15 cada uma das faixas de razão de ácido para ligando aqui acima expostas, isto é, razões do componente c) para o componente b).

Para evitar qualquer dúvida, todas as razões de faixas de razão acima mencionadas aplicam-se a todas as modalidades de ligando expostas em maiores detalhes a seguir.

Em uma modalidade da presente invenção, o ligando fosfina bidentado pertence à fórmula geral (I):



em que:

5 Ar é um grupo de ligação, que compreende uma porção arila opcionalmente substituída, à qual os átomos de fósforo são ligados em átomos de carbono adjacentes;

A e B, cada qual independentemente, representam alquíleno inferior;

K, D, E e Z são substituintes da porção arila (Ar) e cada qual 10 independentemente representa hidrogênio, alquila inferior, arila, Het, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S)R²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷, ou -J-Q³(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵)CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸), em que J representa alquíleno inferior; ou dois grupos adjacentes selecionados a partir de K, Z, D e E, junto com os átomos de carbono do anel arila ao qual 15 eles estão ligados formam um anel fenila adicional, que é opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir de hidrogênio, alquila inferior, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S)R²⁵R²⁶, SR²⁷ ou C(O)SR²;

20 R¹³ a R¹⁸ representam independentemente hidrogênio, alquila inferior, arila, ou Het, preferivelmente cada qual independentemente representa alquila inferior, arila ou Het;

R¹⁹ a R²⁷ representam, cada qual independentemente, hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het;

R^1 a R^{12} , cada qual independentemente, representam hidrogênio, alquila inferior, arila, ou Het, de modo preferido cada qual independentemente representam alquila inferior, arila, ou Het;

Q^1 , Q^2 e Q^3 (quando presentes), representam cada qual independentemente, fósforo, arsênico ou antimônio e nos dois últimos casos, referências a fosfina ou fósforo acima são correspondentemente corrigidas, preferivelmente ambos Q^1 e Q^2 representando fósforo, mais preferivelmente todos Q^1 , Q^2 e Q^3 (quando presente), representando fósforo.

De modo adequado, as fosfinas bidentadas da invenção devem, 10 de modo preferido, ser capazes de coordenação bidentada ao metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIIB ou composto do mesmo, de modo mais preferido ao paládio preferido.

D modo mais preferido, quando K, D, E ou Z representam J- $Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, o respectivo K, D, E ou Z está no 15 carbono arila adjacente ao carbono arila ao qual A ou B está conectado, ou, se não tão adjacente, está adjacente a um grupo K, D, E ou Z remanescente, que representa, em si mesmo, -J-Q³(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵))CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸).

Exemplos específicos, mas não limitantes, de ligandos bidentados dentro desta modalidade incluem os seguintes: 1,2-bis-(di-terc- 20 butilfosfinometil) benzeno, 1,2-bis (di-terc-pentilfosfinometil) benzeno, 1,2-bis-(di-terc-butildosfinometil) naftaleno. Contudo, aquele versado na arte poderá apreciar que outros ligandos bidentados podem entrar em consideração, sem que haja afastamento do escopo da invenção.

O termo “Ar” ou “arila”, quando aqui usado, inclui grupos 25 aromáticos carbocíclicos de cinco a dez membros, preferivelmente de seis a dez membros, tais como fenila e naftila, cujos grupos são opcionalmente substituídos, em adição a K, D, E ou Z, por um ou mais substituintes selecionados a partir de arila, alquila inferior (cujo grupo alquila pode ser, em si mesmo ou opcionalmente, substituído ou terminado como abaixo definido),

Het, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O) R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷ ou C(S) NR²⁵R²⁶, em que R¹⁹ a R²⁷ representam, cada qual independentemente, hidrogênio, arila ou alquila inferior (cujo grupo alquila pode, em si mesmo, ser opcionalmente substituído ou terminado, como abaixo definido). Além disso, a porção arila pode ser um grupo policíclico fundido, por exemplo, naftaleno, bifeníleno ou indeno.

Pelo termo “um metal do Grupo VIB ou Grupo VIIIB”, incluímos metais, tais como Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir, Pt e Pd. De modo preferido, os metais são selecionados a partir de Ni, Pt e Pd. Mais preferivelmente, o metal é Pd. Para evitar quaisquer dúvidas, as referências aos metais do Grupo VIB ou VIIIB nesta devem incluir os Grupos 6, 8, 9 e 10 na nomenclatura da tabela periódica moderna.

O termo “Het”, quando aqui usado, inclui sistemas de anel de quatro a doze membros, de modo preferido de quatro a dez membros, cujos anéis contêm um ou mais heteroátomos selecionados a partir de nitrogênio, oxigênio, enxofre e misturas dos mesmos, e cujos anéis podem conter uma ou mais ligações duplas e ser de caráter não-aromático, parcialmente aromático ou inteiramente aromático.

Os sistemas de anel podem ser monocíclicos, bicíclicos ou fundidos. Cada grupo “Het” aqui identificado é opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir de halo, ciano, nitro, oxo, alquila inferior (cujos grupos alquila podem, em si mesmos, ser opcionalmente substituídos ou terminados como abaixo definido), OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷ ou C(S) NR²⁵R²⁶, em que R¹⁹ a R²⁷, cada qual independentemente, representam hidrogênio, arila ou alquila inferior (cujo grupo alquila em si mesmo pode ser opcionalmente substituído ou terminado como abaixo definido). O termo “Het” inclui, deste modo, grupos, tais como azetidinila, pirrolidinila, imidazolila, indolila, furanila, oxazolila, isoxazolila, oxadiazolila, tiazolila,

tiadiazolila, triazolila, oxatriazolila, tiatriazolila, piridazinila, morfolinila, pirimidinila, pirazinila, quinolinila, isoquinolinila, piperidinila, pirazolila e piperazinila opcionalmente substituídos. A substituição em Het pode ser no átomos de carbono do anel Het ou, quando apropriado, em um ou mais dos 5 heteroátomos.

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

O termo “alquila inferior”, quando aqui usado, significa alquila C₁ a C₁₀ e inclui grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila e 10 heptila. A não ser que especificado de outro modo, grupos alquila podem, quando existe um número suficiente de átomos de carbono, ser lineares ou ramificados, ser saturados ou insaturados, ser cílicos, acíclicos ou parcialmente cílicos/acíclicos, e/ou ser substituídos ou terminados por um ou mais substituintes selecionados a partir de halo, ciano, nitro,

15 OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷ ou C(S) NR²⁵R²⁶, em que R¹⁹ a R²⁷, cada qual independentemente, representam hidrogênio, arila, ou alquila inferior, e/ou podem ser interrompidos por um ou mais átomos de oxigênio ou de enxofre, ou por grupos silano ou dialquilsilício.

20 Grupos alquila inferior ou grupos alquila que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, K, D, E e Z podem representar e com os quais arila e Het podem ser substituídos, podem, quando existe um número de átomos de carbono suficiente, ser lineares ou ramificados, ser saturados ou insaturados, 25 ser cílicos, acíclicos ou parcialmente cílicos/acíclicos, e/ou ser interrompidos por um ou mais de átomos de oxigênio ou enxofre, ou grupos silano ou dialquil silício, e/ou podem ser substituídos por um ou mais substituintes selecionados a partir de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷ ou C(S) NR²⁵R²⁶,

arila ou Het, em que R¹⁹ a R²⁷, cada qual independentemente, representam hidrogênio, arila ou alquila inferior.

De modo similar, o termo “alquíleno inferior”, que A, B e J (quando presentes) representam em um composto da fórmula I, quando aqui usados, incluem grupos C₁ a C₁₀, que são ligados a outras porções pelo menos em dois locais no grupo e que são por outro lado definidos do mesmo modo que “alquila inferior”.

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

Quando um composto de uma fórmula nesta contém um grupo alquenila, pode também ocorrer isomerismo cis (E) e trans (Z). A presente invenção inclui os estereoisômeros individuais dos compostos de quaisquer das fórmulas aqui definidas e, quando apropriado, as formas tautoméricas individuais dos mesmos, junto com misturas dos mesmos. A separação de diastereoisômeros ou isômeros cis e trans pode ser alcançada através de técnicas convencionais, por exemplo através de cristalização fracionária, cromatografia ou H. P. L. C. de uma mistura estereoisomérica de um composto de uma das fórmulas, ou um sal aceitável ou derivado do mesmo. Um enantiômero individual de um composto de uma das fórmulas pode ser também preparado a partir de um intermediário opticamente puro correspondente ou através de resolução, tal como por H. P. L. C. do racemato correspondente usando um suporte quiral adequado ou através de cristalização fracionária dos sais diastereoisoméricos formados através da reação do racemato correspondente com um ácido ou base opticamente ativo adequado, conforme apropriado.

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

Será apreciado por aqueles versados na arte, que os compostos da fórmula I podem funcionais como ligandos, que são coordenados com o

metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIIB, ou composto do mesmo, na formação do sistema catalisador da invenção. De modo típico, o material do Grupo VIB ou Grupo VIIIB, ou composto do mesmo, é coordenado a um ou mais átomos de fósforo, arsênico e/ou antimônio do composto da fórmula I.

5 De modo preferido, R¹ a R¹⁸, cada qual independentemente, representam alquila inferior ou arila. De modo mais preferido, R¹ a R¹⁸ representam, cada qual independentemente, alquila C₁ a C₆, alquila C₁₋₆ fenila (em que o grupo fenila é opcionalmente substituído como aqui definido) ou fenila (em que o grupo fenila é opcionalmente substituído como aqui definido). De modo ainda mais preferido, R¹ a R¹⁸, cada qual independentemente, representam alquila C₁ a C₆, que é opcionalmente substituído como aqui definido. De modo ainda mais preferido, R¹ a R¹⁸ representam, cada qual, alquila C₁₋₆ não-substituído, tal como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila e cicloexila.

10 De modo alternativo, ou adicional, cada um dos grupos R¹ a R³, R⁴ a R⁶, R⁷ a R⁹, R¹⁰ a R¹², R¹³ a R¹⁵ ou R¹⁶ a R¹⁸ juntos independentemente podem formar estruturas cíclicas, tais como 1-norbornila ou 1-norbornadienila. Outros exemplos de grupos compósitos incluem estruturas cíclicas formadas entre R¹-R¹⁸. Em alternativa, um ou mais dos 20 grupos pode representar uma fase sólida, à qual o ligando está ligado.

15 Em uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, R¹, R⁴, R⁷, R¹⁰, R¹³ e R¹⁶ representam, cada qual, a mesma porção alquila inferior, arila ou Het, tal como aqui definida, R², R⁵, R⁸, R¹¹, R¹⁴ e R¹⁷ representam cada qual a mesma porção alquila inferior, arila ou Het como aqui antes definida, e R³, R⁶, R⁹, R¹², R¹⁵ e R¹⁸ representam cada qual a mesma porção alquila inferior, arila ou Het, como aqui definida. De modo mais preferido, R¹, R⁴, R⁷, R¹⁰, R¹³ e R¹⁶ representam cada qual a mesma alquila C₁₋₆, em particular alquila C₁₋₆ não-substituída, tal como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila ou

cicloexila; R², R⁵, R⁸, R¹¹, R¹⁴ e R¹⁷ representam, cada qual independentemente, a mesma alquila C₁₋₆, tal como acima definida; e R³, R⁶, R⁹, R¹², R¹⁵ e R¹⁸ representam, cada qual independentemente, a mesma alquila C₁₋₆ como acima definida. Por exemplo, R¹, R⁴, R⁷, R¹⁰, R¹³ e R¹⁶ representam 5 cada qual metila; R², R⁵, R⁸, R¹¹, R¹⁴ e R¹⁷ representam cada qual etila; e, R³, R⁶, R⁹, R¹², R¹⁵ e R¹⁸ representam, cada qual, n-butila ou n-pentila.

Em uma modalidade especialmente preferida da presente invenção, cada grupo R¹ a R¹⁸ representa a mesma porção alquila inferior, arila ou Het, como aqui definido. De modo preferido, cada R¹ a R¹⁸ representa 10 o mesmo grupo alquila C₁ a C₆, em particular alquila C₁ a C₆ não-substituído, tal como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila e cicloexila. De modo mais preferido, cada R¹ a R¹⁸ representa metila.

No composto da fórmula I, preferivelmente cada Q¹, Q² e Q³ 15 (quando presentes) são os mesmos. De modo mais preferido, cada Q¹, Q² e Q³ (quando presentes) representa fósforo.

De modo preferido, no composto da fórmula I, A, B e J (quando presentes), cada qual independentemente, representa alquíleno C₁ a C₆, que é opcionalmente substituído como aqui definido, por exemplo com 20 grupos alquila inferiores. De modo preferido, os grupos alquíleno inferiores que A, B e J (quando presentes) representam, são não-substituídos. Um alquíleno inferior particularmente preferido, que A, B e J podem independentemente representar, é-CH₂-ou-C₂H₄- . De modo mais preferido, cada um de A, B e J (quando presentes) representam o mesmo alquíleno 25 inferior, como aqui definido, em particular-CH₂-.

Preferivelmente, no composto da fórmula I quando K, D, E ou Z não representa -J-Q³(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵)) CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸), K, D, E ou Z representa hidrogênio, alquila inferior, fenila ou alquilfenila inferior. De modo mais preferido, K, D, E ou Z representam hidrogênio, fenila,

alquilfenila C₁₋₆ ou alquila C₁₋₆, tal como metila, etila, propila, butila, pentila e hexila. De modo mais preferido, K, D, E ou Z representa hidrogênio.

De modo preferido, no composto da fórmula I, quando K, D, E e Z, junto com os átomos de carbono do anel fenila ao qual eles estão ligados 5 não formam um anel fenila, K, D, E e Z, cada qual independentemente, representam hidrogênio, alquila inferior, fenila, ou alquilfenila inferior. De modo mais preferido, K, D, E e Z, cada qual independentemente, representa hidrogênio, fenila, alquilfenila C₁₋₆, ou alquila C₁₋₆, tal como metila, etila, propila, butila, pentila e hexila. Ainda mais preferivelmente, K, D, E e Z 10 representam o mesmo substituinte. De modo mais preferido, eles representam hidrogênio.

Preferivelmente, no composto da fórmula I, quando K, D, E ou Z não representa

-J-Q³(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵))CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸) e K, D, E e Z junto com 15 os átomos de carbono do anel arila ao qual eles estão ligados não formam um anel fenila, cada um de K, D, E e Z representam o mesmo grupo selecionado a partir de hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het, como aqui definido; de modo particular hidrogênio ou alquila C₁₋₆ (mais particularmente alquila C₁₋₆ não-substituído), em especial hidrogênio.

20 De modo preferido, no composto da fórmula I quando dois de K, D, E e Z, junto com os átomos de carbono do anel arila ao qual eles estão ligados formam um anel fenila, então o anel fenila é opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir de arila, alquila inferior (cujo grupo alquila pode, em si mesmo, ser opcionalmente substituído 25 ou terminado como abaixo definido), Het, Halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷ ou C(S) NR²⁵R²⁶, em que R¹⁹ a R²⁷, cada qual independentemente, representam hidrogênio ou alquila inferior (cujo grupo alquila pode, em si mesmo, ser opcionalmente substituído ou terminado como aqui definido). De modo mais

preferido, o anel fenila não é substituído por quaisquer substituintes, isto é, ele contém apenas átomos de hidrogênio.

Compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles que:

A e B, cada qual independentemente representam alquíleno

5 C₁-C₆ não-substituído:

K, D, Z e E, cada qual independentemente, representam hidrogênio, alquila C₁₋₆, fenila, alquilfenila C₁₋₆, fenila, alquilfenila C₁₋₆, J-Q³(CR¹³(R¹⁴) (R¹⁵)) CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸), em que J representa alquíleno C₁ a C₆ não-substituído; ou dois de K, D, Z e E, junto com os átomos de carbono do 10 anel arila ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila, que é opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir de alquila inferior, fenila, ou alquilfenila inferior.

R¹ a R¹⁸, cada qual independentemente, representam alquila C₁₋₆, fenila ou alquilfenila C₁ a C₆.

15 Outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles em que:

A e B representam ambos-CH₂-ou C₂H₄, em particular CH₂;

K, D, Z e E, cada qual independentemente, representam hidrogênio, alquila C₁₋₆ fenila ou alquila C₁₋₆ ou J-Q³(CR¹³(R¹⁴) (R¹⁵)) 20 CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸), em que J é o mesmo que A; ou dois de K, D, E e Z, junto com os átomos de carbono do anel arila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

R¹ a R¹⁸, cada qual independentemente, representam alquila C₁₋₆;

25 Ainda outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles em que:

R¹ a R¹⁸ são o mesmo e representam, cada qual, alquila C₁ a C₆, em particular metila.

Ainda outros compostos preferidos da fórmula I incluem

aqueles em que:

K, D, Z e E são, cada qual independentemente, selecionados a partir do grupo, que consiste de hidrogênio ou alquila C₁ a C₆, em particular em que cada um de K, D, Z e E representam o mesmo grupo, em especial em 5 que cada um de K, D, Z, e E representam hidrogênio; ou

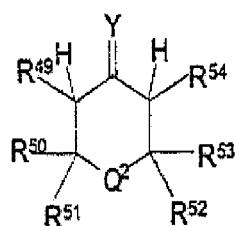
K representa -CH₂-Q³(CR¹³(R¹⁴) (R¹⁵)) CR¹⁶ (R¹⁷) (R¹⁸) e D, Z e E são, cada qual independentemente, selecionados a partir do grupo, que consiste de hidrogênio ou alquila C₁ a C₆, em particular em que ambos D e E representam o mesmo grupo, em especial em que D, Z e E representam 10 hidrogênio.

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

cada R¹ a R¹² é o mesmo e representa metila;
A e B são o mesmo e representam-CH₂-;
15 K, D, Z e E são o mesmo e representam hidrogênio.

Em ainda uma outra modalidade, pelo menos um grupo (CR^xR^yR^z) ligado a Q¹ e/ou Q², isto é CR¹R²R³, CR⁴R⁵R⁶, CR⁷R⁸R⁹, ou CR¹⁰R¹¹R¹², podem, em vez disso, ser representados pelo grupo (Ad), em que:

Ad representa, cada qual independentemente, um radical 20 adamantila ou congressila opcionalmente substituído, ligado ao átomos de fósforo através de um de seus átomos de carbono terciários, a referida substituição opcional sendo por um ou mais substituintes selecionados a partir de alquila inferior, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S) NR²⁵R²⁶, SR²⁷ ou C(O)SR²⁷; ou se ambos os 25 grupos (CR^xR^yR^z) ligados a um ou a ambos Q¹ e/ou Q², ou Q³ (se presente), junto com ou Q¹ ou Q² (ou Q³) como apropriado, formarem um grupo 2-fosfaticiclo [3.3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou derivado do mesmo, ou formarem um sistema de anel da fórmula:



em que:

R^{49} , e R^{54} , cada qual independentemente, representam hidrogênio, alquila inferior ou arila;

5 R^{50} a R^{53} , quando presentes, cada qual independentemente, representam hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het; e

Y representa oxigênio, enxofre ou $N-R^{55}$; e R^{55} , quando presente, representa hidrogênio, alquila inferior ou arila.

Nesta modalidade, a fórmula I pode ser representada como:

$(Ad)_s(CR^7R^8R^9)_TQ^2-A-(K, D) \ Ar \ (E, Z) - B-Q^1(Ad)_u$

10 $(CR^1R^2R^3)_v$

em que Ar, A, B, K, D, E e Z, Q^1 , Q^2 e Q^3 , e R^1 a R^{27} são como aqui antes definidos, exceto que K, D, E e Z podem representar $-J-Q^3$ $(Ad)_w(CR^{13}(R^{14})(R^{15})_x$, em vez de $J-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$ e Ad é como acima definido,

15 $S \ & \ U = 0, 1$ ou 2 , contanto que $S + U \geq 1$;

$T \ & V = 0, 1$ ou 2 , contanto que $T + V \leq 3$;

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

Em adição às modalidades preferidas para R^1 a R^{18} , Q^1 a Q^3 , A, B, J (quando presentes), K, D, E ou Z, R^{19} a R^{27} aqui antes mencionados, 20 todos os quais aplicam-se igualmente à presente modalidade quando pelo menos um grupo (Ad) está presente, o seguinte também aplica-se.

Outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles em que:

A e B representam ambos- CH_2 -ou- C_2H_4 , em particular- CH_2^- ;

25 K, D, Z e E, cada qual independentemente, representam hidrogênio, alquil C₁₋₆ fenila ou $J-Q^3(Ad)_w(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))_x$, em que J é o

mesmo que A; ou dois de K, D, E e Z, junto com os átomos de carbono do anel arila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

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

Ainda outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles em que:

R¹ a R³, R⁷ a R⁹ e R¹³ a R¹⁵ (quando presentes) são os mesmos e representam alquila C₁ a C₆, em particular metila, e o número total de grupos (Ad) ligados a Q¹ e Q² é ≥ 3, isto é, S + U ≥ 3.

Ainda outros compostos preferidos da fórmula I incluem aqueles, em que:

K, D, Z e E são, cada qual independentemente, selecionados a partir do grupo, que consiste de hidrogênio ou alquila C₁ a C₆, em particular em que cada um de K, D, Z e E representam o mesmo grupo, em especial em que cada um de 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 qual independentemente, selecionados a partir do grupo, que consiste de hidrogênio ou alquila C₁ a C₆, em particular em que ambos D e E representam o mesmo grupo, em especial em que D, Z e E representam hidrogênio, em que W e Z = 0, 1 ou 2.

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

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

A e B são o mesmo e representam -CH₂-;

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

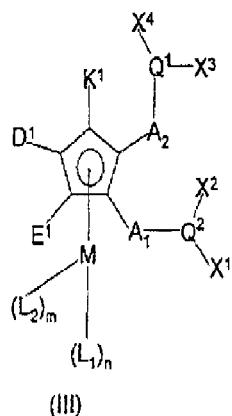
Compostos específicos especialmente preferidos da fórmula I incluem aqueles, em que Ad é unido a Q₁ ou Q₂ na mesma posição em cada

caso. De modo preferido, $S \geq 1$ e $U \geq 1$, mas preferivelmente $S = 2$ e $U \geq 1$ ou vice-versa, de modo mais preferido $S & U = 2$, em que S é o número de grupos (Ad) ligados a Q^2 e U é o número de grupos (Ad) ligados a Q^1 .

- Exemplos específicos, mas não limitativos, de ligandos bidentados dentro desta modalidade incluem os seguintes:
- 5 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-butilfosfinometil) benzeno, 1,2 bis (di-1-diamantanofosfinometil) benzeno, 1-10 [(diadamantilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfinometil)] benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(dicongressilfosfinometil) benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(fosfaadamantilfosfinometil)benzeno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(fosfaadamantilfosfinometil) benzeno, 1-(terc-butiladamantil)-2-(di-adamantil)-(fosfinometil) benzeno e 1-[(P-2,2,6,6-tetra-15 metilfosfinan-4-ona) fosfinometil]-2-(fosfa-adamantilfosfinometil) benzeno.

No entanto, aquele versado na arte iria apreciar que outros ligandos bidentados podem entrar em consideração, sem que haja afastamento do escopo da invenção.

- Em ainda uma modalidade adicional, o ligando fosfina 20 bidentado pertence à fórmula geral (III),



em que:

A_1 e A_2 , e A_3 , A_4 e A_5 (quando presentes), representam, cada

qual independentemente, alquíleno inferior;

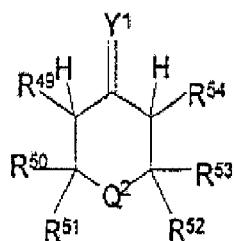
K¹ é selecionado a partir do grupo, que consiste de hidrogênio, alquila inferior, arila, Het, halo, ciano, nitro,-OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³) R²⁴, -C(O)N(R²⁵) R²⁶, -C(S)(R²⁷) R²⁸, -SR²⁹ ou -C(O)SR³⁰,
5 CF₃ ou -A₃-Q³(X⁵) X⁶;

D¹ é selecionado a partir do grupo, que consiste de hidrogênio, alquila inferior, arila, Het, halo, ciano, nitro,-OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³) R²⁴, -C(O)N(R²⁵) R²⁶, -C(S)(R²⁷) R²⁸, -SR²⁹ ou -C(O)SR³⁰, -CF₃ ou -A₄-Q⁴(X⁷) X⁸;

10 E¹ é selecionado a partir do grupo, que consiste de hidrogênio, alquila inferior, arila, Het, halo, ciano, nitro,-OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³) R²⁴, -C(O)N(R²⁵) R²⁶, -C(S)(R²⁷) R²⁸, -SR²⁹ ou -C(O)SR³⁰, -CF₃ ou -A₅-Q⁵(X⁹) X¹⁰;

ou ambos D¹ e E¹, junto com os átomos do anel
15 ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila opcionalmente substituído:

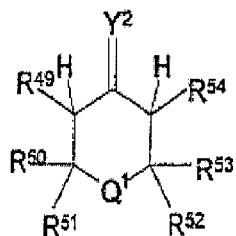
X¹ representa CR¹(R²) (R³), congressila ou adamantila, X² representa CR⁴(R⁵) (R⁶), congressila ou adamantila, ou X¹ e X², junto com Q², ao qual eles estão ligados, formam um grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]
20 decila opcionalmente substituído ou um derivado do mesmo, ou X¹ e X², junto com Q², ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIa:



(IIIa)

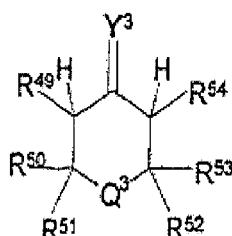
X³ representa CR⁷(R⁸)(R⁹), congressila ou adamantila, X⁴ representa CR¹⁰(R¹¹)(R¹²), congressila ou adamantila, ou X³ e X⁴, junto com

Q^1 , ao qual eles estão 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 , junto com Q^1 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb:



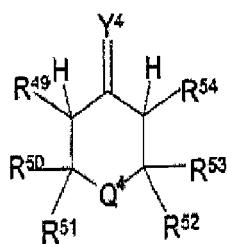
(IIIb).

5 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 , junto com Q^3 , ao qual eles estão ligados, formam um grupo 2-fosfa-triciclo [3.3.1.1 {3,7}] decila opcionalmente substituído ou um derivado do mesmo, ou X^5 e X^6 , junto com Q^3 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da
10 fórmula IIIc:



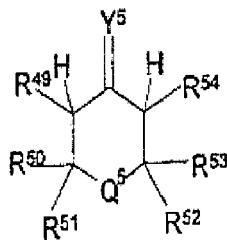
(IIIc).

15 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 , junto com Q^4 , ao qual eles estão ligados, formam um grupo 2-fosfa-triciclo [3..3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou um derivado do mesmo, ou X^7 e X^8 , junto com Q^4 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIId:



(IIIId).

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} junto com Q^5 , ao qual eles estão 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} junto com Q^5 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula
5 IIIe:



(IIIe).

e nesta ainda outra modalidade,

Q^1 e Q^2 , e Q^3 , Q^4 e Q^5 (quando presentes), representam, cada qual independentemente, fósforo, arsênico ou antimônio.

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

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

15 L_2 representa um ou mais ligandos, cada um dos quais é independentemente selecionado a partir de hidrogênio, alquila inferior, alquilarila, halo, CO, P(R^{43}) (R^{44}) R^{45} ou N(R^{46}) (R^{47}) R^{48} ;

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

R^{19} a R^{30} e R^{43} a R^{48} , quando presentes, cada qual

independentemente, representa hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het;

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

R^{50} a R^{53} , quando presentes, cada qual independentemente,

5 representa hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het;

Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 e Y^5 , quando presentes, cada qual independentemente, representa oxigênio, enxofre ou $N\text{-}R^{55}$;

$n = 0$ ou 1 ;

e $m = 0$ a 5 ;

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

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

15 De modo preferido, nesta modalidade, R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} , quando presentes, cada qual independentemente, representa hidrogênio, alquila C₁ a C₆ opcionalmente substituído, alquila C₁₋₆ fenila (em que o grupo fenila é opcionalmente substituído como aqui definido, trifluorometila ou fenila (em que o grupo fenila é opcionalmente substituído, como aqui definido). Ainda mais preferivelmente, R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} , quando presentes, cada qual independentemente, representa hidrogênio, alquila C₁ a C₆, que é opcionalmente substituído como aqui definido, trifluorometila ou fenila opcionalmente substituído. De modo ainda mais preferido, R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} , quando presentes, cada qual independentemente, representa hidrogênio, 20 alquila C₁ a C₆ não-substituído ou fenila, que é opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir de alquila C₁ a C₆ não-substituído ou OR¹⁹, em que R¹⁹ representa hidrogênio ou alquila C_{1-C₆} não-substituído. Mais preferivelmente, R^1 a R^{18} e R^{31} a R^{42} , quando presentes, 25 cada qual independentemente, representa hidrogênio ou alquila C₁ a C₆ não –

substituído, tal como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila e cicloexila, em especial metila. De modo mais preferido, R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴², quando presentes, cada qual independentemente, representa alquila C₁-C₆ não-substituído, tal como metila, 5 etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila, hexila e cicloexila, em especial metila.

De modo alternativo ou adicional, 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 presentes) junto com o átomo de carbono ao qual 10 eles estão ligados, podem formar independentemente, estruturas alquila cíclicas, tais como 1-norbornila ou 1-norbornadienila.

De modo alternativo ou adicional, 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), junto com o átomo de carbono ao qual 15 eles estão ligados, podem formar independentemente uma estrutura alquila cíclica, preferivelmente uma estrutura alquila cíclica C₅ a C₇, tal como cicloexila e ciclopentila, e R³, R⁶, R⁹, R¹², R¹⁵, R¹⁸, R³³, R³⁶, R³⁹ e R⁴² (quando presentes) representam, cada qual independentemente, hidrogênio, alquila inferior, trifluorometila ou arila como acima definido, em particular alquila 20 C₁₋₆ não-substituído e hidrogênio, em especial alquila C₁₋₆ não-substituído.

Em uma modalidade especialmente preferida, cada um de R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴², quando presentes, não representam hidrogênio. De modo adequado, um tal arranjo significa que Q¹, Q², Q³, Q⁴ e Q⁵ estão ligados a um átomo de carbono de X¹ a X¹⁰, respectivamente, que não contém átomos de 25 hidrogênio.

De modo preferido, R¹, R⁴, R⁷, R¹⁰, R¹³, R¹⁶, R³¹, R³⁴, R³⁷ e R⁴⁰ (quando presentes), representam cada qual o mesmo substituinte como aqui definido; R², R⁵, R⁸, R¹¹, R¹⁴, R¹⁷, R³², R³⁵, R³⁸ e R⁴¹ (quando presentes), representam cada qual o mesmo substituinte como aqui definido; e R³, R⁶, R⁹

- R¹², R¹⁵, R¹⁸, R³³, R³⁶, R³⁹ e R⁴² (quando presentes), representam cada qual o mesmo substituinte como aqui definido. De modo mais preferido, R¹, R⁴, R⁷, R¹⁰, R¹³, R¹⁶, R³¹, R³⁴, R³⁷ e R⁴⁰ (quando presentes), representam cada qual o mesmo alquila C₁-C₆, em particular alquila C₁-C₆ não-substituído, tal como
- 5 metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila hexila ou cicloexila, ou trifluorometila; R², R⁵, R⁸, R¹¹, R¹⁴, R¹⁷, R³², R³⁵, R³⁸ e R⁴¹ (quando presentes), cada qual independentemente representam o mesmo alquila C₁-C₆ como acima definido, ou trifluorometila; e R³, R⁶, R⁹, R¹², R¹⁵, R¹⁸, R³³, R³⁶, R³⁹ e R⁴² (quando presentes), cada qual independentemente,
- 10 representa o mesmo alquila C₁-C₆ que acima definido, ou trifluorometila. Por exemplo, R¹, R⁴, R⁷, R¹⁰, R¹³, R¹⁶ (quando presentes) representam cada qual metila; R², R⁵, R⁸, R¹¹, R¹⁴, R¹⁷ representam, cada qual, etila (quando presente); e R³, R⁶, R⁹, R¹², R¹⁵, R¹⁸ (quando presentes) representam n-butila ou n-pentila.
- 15 Em uma modalidade especialmente preferida, cada grupo R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴² (quando presente) representa o mesmo substituinte como aqui definido. De modo preferido, cada grupo R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴² representa o mesmo grupo alquila C₁-C₆, em particular alquila C₁-C₆ não-substituído, tal como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, pentila hexila ou cicloexila, ou trifluorometila. De modo mais preferido, cada grupo R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴² representa alquila não-substituído, em particular metila.

O termo adamantila, quando aqui usado, significa um grupo adamantila, que pode ser ligado a Q¹, Q², Q³, Q⁴ e Q⁵, respectivamente, na posição 1 ou 2. Triciclo [3.3..1.1.{3,7}] decila é o nome sistemático para um grupo adamantila, de modo adequado Q¹, Q², Q³, Q⁴ e Q⁵, respectivamente, pode ser ligado à posição 1 ou posição 2 de um ou dois grupos triciclo[3.3.1.1{3,7}] decila. De modo preferido, Q¹ e Q², e Q³, Q⁴ e Q⁵, quando presentes, estão ligados a um carbono terciário de um ou mais grupos adamantila. De modo adequado, quando o grupo adamantila representa

adamantila não-substituído, Q¹ e Q², e Q³, Q⁴ e Q⁵, quando presentes, estão preferivelmente ligados à posição 1 de m ou mais grupos triciclo [3.3.1.1{3,7}] decila, isto é, o átomo de carbono do grupo adamantila não contém átomo de hidrogênio.

5 O grupo adamantila pode opcionalmente compreender, além de átomos de hidrogênio, um ou mais substituintes selecionados a partir de alquila inferior,-OR¹⁹,-OC(O)R²⁰, halo, nitro,-C(O)R²¹,

10 -C(O)OR²², ciano, arila,-N(R²³) R²⁴,-C(O)N (R²⁵)R²⁶,-C(S)(R²⁷) R²⁸,-CF₃,-P(R⁵⁶) R⁵⁷,-PO(R⁵⁸) (R⁵⁹),-PO₃H₂,-PO (OR⁶⁰) (OR⁶¹), ou -SO₃R⁶², em que R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, alquila inferior, ciano e arila são como aqui definidos e R⁵⁶ a R⁶², cada qual independentemente, representam hidrogênio, alquila inferior, arila ou Het.

15 De modo adequado, quando o grupo adamantila é substituído por um ou mais substituintes, tal como acima definido, substituintes altamente preferidos incluem alquila C₁-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, em que R¹⁹ representa hidrogênio, alquila C₁-C₈ ou fenila, R²⁰, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, cada qual independentemente representa hidrogênio ou alquila C₁-C₈ não-substituído, R⁵⁶ a R⁵³, R⁵⁶ representa, cada qual 20 independentemente, alquila C₁-C₈ não –substituído ou fenila.

25 De modo adequado, o grupo adamantila pode compreender, além de átomos de hidrogênio, até 10 substituintes como acima definido, preferivelmente até 5 substituintes como acima definido. De modo adequando, quando o grupo adamantila compreende, além de átomos de hidrogênio, um ou mais substituintes como aqui definido, preferivelmente cada substituinte é idêntico. Substituintes preferidos são alquila C₁-C₈ não-substituído e trifluorometila, em particular alquila C₁-C₈ não-substituído, tal como metila. Um grupo adamantila altamente preferido compreende apenas átomos de hidrogênio, isto é, o grupo adamantila não é substituído.

De modo preferido, quando mais do que um grupo adamantila está presente em um composto da fórmula III, cada grupo adamantila é idêntico.

Pelo termo grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}] decila,
5 compreendemos um grupo 2-fosfa-adamanetila formado pela combinação de X¹ e X² junto com Q², ao qual eles foram ligados, um grupo 2-fosfa-adamanetila formado pela combinação de X³ e X⁴ junto com Q¹, ao qual eles estão ligados,

um grupo 2-fosfa-adamanetila formado pela combinação de X⁵
10 e X⁶ junto com Q³, ao qual eles estão ligados, um grupo 2-fosfa-adamanetila formado pela combinação de X⁷ e X⁸ junto com Q⁴, ao qual eles estão ligados, um grupo 2-fosfa-adamanetila formado pela combinação de X⁹ e X¹⁰ junto com Q⁵, ao qual eles estão ligados, em que Q¹, Q², Q³, Q⁴ e Q⁵ está na posição 2 do grupo adamantila, do qual ele faz parte integral e cada um de Q¹, Q², Q³, Q⁴ e
15 Q⁵ representa fósforo.

O grupo 2-fosfa-triciclo [3.3.1.1{3,7}]decila (referido como grupo 2-fosfa-adamanetila nesta) pode compreender opcionalmente, além dos átomos de hidrogênio, um ou mais substituintes. Substituintes adequados incluem aqueles substituintes, como aqui definido a respeito do grupo adamantila. Substituintes altamente preferidos incluem alquila, em particular alquila C₁-C₈ não-substituído, em especial metila, trifluorometila,-OR¹⁹, em que R¹⁹ é como aqui definido, alquila

C₁-C₈ particularmente não-substituído ou arila, e 4-dodecilfenila. Quando o grupo 2-fosfa-adamanetila inclui mais do que um substituinte, preferivelmente cada substituinte é idêntico.

Preferivelmente, o grupo 2-fosfa-adamanetila é substituído em uma ou mais das posições 1, 3 5 ou 7 por um substituinte como aqui definido. De modo mais preferido, o grupo 2-fosfa-adamanetila é substituído em cada uma das posições 1, 3 e 5. De modo adequado, um tal arranjo significa que o

áATOMO de fósforo do grupo 2-fosfa-adamantila está ligado a átomos de carbono no esqueleto adamantila não tendo átomos de hidrogênio. De modo mais preferido, 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 do que 5 um substituinte, preferivelmente cada substituinte é idêntico. Substituintes especialmente preferidos são alquila C₁-C₈ não-substituído e trifluorometila, em particular alquila C₁-C₈, tal como metila.

De modo preferido, o grupo 2-fosfa-adamantila inclui heteroátomos adicionais, outros que o átomo 2-fósforo, no esqueleto 2-fosfa-10 adamantila. Heteroátomos adicionais adequados incluem oxigênio e átomos de enxofre, em especial átomos de oxigênio. Mais preferivelmente, o grupo 2-fosfa-adamantila inclui um ou mais heteroátomos nas posições 6, 9 e 10. Ainda mais preferivelmente, o grupo 2-fosfa-adamantila inclui um heteroátomo adicional em cada uma das posições 6, 9, e 10. De modo mais 15 preferido, quando o grupo 2-fosfa-adamantila inclui dois ou mais heteroátomos adicionais no esqueleto 2-fosfa-adamantila, cada um dos heteroátomos adicionais são idênticos. Um grupo 2-fosfa-adamantila especialmente preferido, que pode ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes como aqui definido, inclui um átomo de oxigênio em cada 20 uma das posições 6, 9 e 10 do esqueleto 2-fosfa-adamantila.

Grupos 2-fosfa-adamantila altamente preferidos, como aqui definidos, incluem o grupo 2-fosfa-1,3,4,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantila, o grupo 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxaadamantila, o grupo 2-fosfa -1,3,5,7-tetra (trifluorometil)-6, 9,10-trioxadamantila, e o grupo 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil) -6,9,10-trioxadamantila. De modo mais preferido, o 2-fosfa-adamantila é selecionado a partir de 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxaadamantila ou do grupo 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantila.

Preferivelmente, quando mais do que um grupo 2-fosfa-adamantila está presente em um composto da fórmula III, cada grupo 2-fosfa-

adamantila é idêntico.

A definição acima do termo “grupo 2-fosfaticiclo [3.3.1.1.{3, 7}] decila” aplica-se igualmente ao grupo quando ele está presente na fórmula I, mas em que X^n na fórmula III< isto é, $X^1, X^2, X^3\dots X^{10}$ é denotado por 5 $CR^xR^yR^z$, isto é, $CR^1, R^2, R^3\dots CR^{16}R^{17}R^{18}$, na fórmula I.

O termo congressila, quando aqui usado, compreende um grupo congressila (também conhecido como grupo diamantila) que pode ser ligado a Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 e Q^5 , respectivamente. De modo preferido, Q^1 e Q^2 , e 10 Q^3, Q^4 e Q^5 , quando presentes, estão ligados a um dos átomos de carbono terciários dos grupos congressila. De modo adequado, quando o grupo congressila não é substituído, Q^1 e Q^2 , e Q^3, Q^4 e Q^5 , quando presentes, estão preferivelmente ligados à posição 1 de um ou mais grupos congressila.

O grupo congressila pode opcionalmente compreender, além de átomos de hidrogênio, um ou mais substituintes. Substituintes adequados 15 incluem aqueles substituintes como aqui definido com respeito ao grupo adamantila. Substituintes altamente preferidos incluem grupos alquila C₁₋₆ não-substituídos, em particular metila e trifluorometila. De modo mais preferido, o grupo congressila é não-substituído e compreende apenas átomos de hidrogênio.

20 De modo preferido, quando mais do que um grupo congressila está presente em um composto da fórmula III, cada grupo congressila é idêntico.

25 Preferivelmente, quando um ou mais sistemas de anel das fórmulas IIIa, IIIb, IIIc, IIId ou IIIe estão presentes em um composto da fórmula III, R^{50} a R^{53} , cada qual independentemente, representa alquila inferior, arila ou Het, cujos grupos são opcionalmente substituídos e/ou terminados, como aqui definido. Um tal arranjo significa que Q^2, Q^1, Q^3, Q^4 e Q^5 do sistema de anel das fórmulas IIIa IIIe, respectivamente, não está ligado a um átomo de carbono contendo um átomo de hidrogênio. Ainda mais

preferivelmente, R⁵⁰ a R⁵³, cada qual independentemente, representa alquila C₁-C₆, preferivelmente alquila C₁-C₆ não-substituído, fenila opcionalmente substituído com alquila C₁-C₆ não-substituído, ou OR¹⁹, em que R¹⁹ representa alquila C₁-C₆ não-substituído, ou trifluorometila. De modo ainda 5 mais preferido, R⁵⁰ a R⁵³ representam o mesmo grupo que aqui definido, em particular alquila C₁-C₆ não-substituído, em especial metila.

Preferivelmente, quando um ou mais sistemas de anel da fórmula III a IIIe estão presentes em um composto da fórmula III, R⁴⁹ e R⁵⁴, cada qual independentemente, representa alquila C₁-C₆ opcionalmente substituído, preferivelmente alquila C₁-C₆ não-substituído, fenila opcionalmente substituído por alquila C₁₋₆ não-substituído ou OR¹⁹, em que R¹⁹ representa alquila C₁-C₆ não-substituído, trifluorometila ou hidrogênio. De modo mais preferido, R⁴⁹ e R⁵⁴ representam o mesmo grupo como aqui definido, em especial hidrogênio.

15 Preferivelmente, quando um ou mais sistemas de anel das fórmulas IIIa a IIIe estão presentes em um composto da fórmula III, Y¹ a Y⁵ são idênticos. De modo mais preferido, cada um de Y¹ a Y⁵ representa oxigênio. Preferivelmente, quando mais do que um sistema de anel das fórmulas IIIa a IIIe está presente em um composto da fórmula III, cada tal 20 sistema de anel é idêntico.

Modalidades preferidas da presente invenção incluem aquelas, em que:

X¹ representa CR¹(R²) (R³), X² representa CR⁴(R⁵)(R⁶), X³ representa CR⁷(R⁸) (R⁹) e X⁴ representa CR¹⁰ (R¹¹) (R¹²);

25 X¹ representa CR¹(R²)(R³), X² representa adamantila, X³ representa CR⁷(R⁸) (R⁹) e X⁴ representa adamantila;

X¹ representa CR¹(R²)(R³), X² representa congressila, X³ representa CR⁷(R⁸) (R⁹) e X⁴ representa congressila;

X¹ representa CR¹(R²) (R³), X² representa CR⁴(R⁵)(R⁶), e X³ e

X^4 , junto com Q^1 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb ou um grupo 2-fosfa-adamantila;

5 X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa adamantila, X^3 e X^4 , junto com Q^1 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb ou um grupo 2-fosfa-adamantila;

X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa congressila, X^3 e X^4 , junto com Q^1 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb ou um grupo 2-fosfa-adamantila;

10 X^1 a X^4 , cada qual independentemente, representam adamantila;

X^1 a X^4 , cada qual independentemente, representam congressila;

X^1 e X^2 , cada qual independentemente, representam adamantila e X^3 e X^4 , cada qual independentemente, representam congressila;

15 X^1 e X^3 , independentemente, representam adamantila e X^2 e X^4 , independentemente, representam congressila;

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

20 X^1 e X^2 independentemente representam 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 junto com Q^1 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIB ou um grupo 2-fosfa-adamantila;

25 X^1 e X^2 representam independentemente congressila, e X^3 e X^4 junto com Q^1 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIB ou um grupo 2-fosfa-adamantila;

X^1 e X^2 , junto com Q^2 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIa, e X^3 e X^4 , junto com Q^1 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb;

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

Modalidades altamente preferidas da presente invenção
5 incluem aquelas, em que:

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;

10 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 representam, cada qual independentemente, adamantila;

15 X^1 a X^4 representam, cada qual independentemente, congressila;

X^1 e X^2 , junto com Q^2 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIa, e X^3 e X^4 , junto com Q^1 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb;

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

De modo preferido, em um composto da fórmula III, X^1 é idêntico a X^3 e X^2 é idêntico a X^4 . Mais preferivelmente, 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. De modo ainda mais preferido, X^1 a X^4 são idênticos. De modo mais preferido, X^1 a X^4 são idênticos a cada um de X^6 a X^{10} quando presentes.

De modo preferido, 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

e X^8 (quando presentes) representam substituintes idênticos, e X^9 e X^{10} (quando presentes) representam substituintes idênticos.

De modo preferido, 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 preferivelmente, K^1 representa $-A_3-Q^3(X^5)X^6$, hidrogênio, alquila C_{1-6} não-substituído, fenila não-substituída, trifluorometila ou alquil fenila C_{1-6} .

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

10 Em uma modalidade alternativa, K^1 não representa hidrogênio, K^1 representa- $A_3-Q^3(X^5)X^6$. De modo preferido, X^5 é idêntico a X^3 ou X^1 , e X^6 é idêntico a X^2 ou X^4 . Mais preferivelmente, X^5 é idêntico a ambos X^3 e X^1 , e X^6 é idêntico a ambos X^2 e X^4 . Ainda mais preferivelmente- $A_3-Q^3(X^5)X^6$ é idêntico ou a $A_1-Q^2(X^1)X^2$ ou a- $A_2-Q^1(X^3)X^4$. De modo mais preferido,-
15 $A_3-Q^3(X^5)X^6$ é idêntico a ambos $A_1-Q^2(X^1)X^2$ ou a- $A_2-Q^1(X^3)X^4$.

De modo mais preferido, K^1 representa hidrogênio em um composto da fórmula III.

Preferivelmente, no composto da fórmula III, D^1 representa $-A_4-Q^4(X^7)X^8$, hidrogênio, alquila inferior, CF_3 , fenila ou alquilfenila inferior,
20 e E^1 representa- $A_5-Q^5(X^9)X^{10}$, hidrogênio, alquila inferior, CF_3 , fenila ou alquilfenila inferior, ou D^1 e E^1 , junto com os carbonos do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila opcionalmente substituído. Mais preferivelmente, D^1 representa $-A_4-Q^4(X^7)X^8$, hidrogênio, fenila, alquilfenila C_1-C_6 , alquila C_1-C_6 não-
25 substituído, tal 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-substituído, tal como metila, etila, propila, butila, pentila e hexila, ou CF_3 ; ou ambos D^1 e E^1 , junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila, que é

opcionalmente substituído por um ou mais grupos selecionados a partir de fenila, alquilfenila C₁-C₆, alquila C₁-C₆ não-substituído ou-CF₃.

De modo adequado, quando D¹ e E¹, junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila opcionalmente substituído, o metal M ou o cátion do mesmo é ligado a um sistema de anel indenila.

Em uma modalidade preferida particular, D¹ em um composto da fórmula III, representa hidrogênio.

Em uma modalidade alternativa, em que D¹ não representa hidrogênio, D¹ representa-A₄-Q⁴(X⁷)X⁸. De modo preferido, X⁸ é idêntico a X⁴ ou X², e X⁷ é idêntico a X¹ ou X³. Mais preferivelmente, X⁸ é idêntico a ambos X⁴ e X², e X⁷ é idêntico a X¹ e X³. Ainda mais preferivelmente, -A₄-Q⁴(X⁷)X⁸ é idêntico ou a A₁-Q²(X¹)X² ou a -A₂-Q¹(X³)X⁴. De modo mais preferido, -A₄-Q⁴(X⁷)X⁸ é idêntico a ambos-A₂-Q¹(X³)X⁴, e -A₃-Q³(X⁵) X⁶, se presentes.

Em uma modalidade particular preferida, E¹ em um composto da fórmula III representa hidrogênio.

Em uma modalidade alternativa, quando E¹ não representa hidrogênio, E¹ representa

-A₅-Q⁵(X⁹)X¹⁰. Preferivelmente, X¹⁰ é idêntico a X⁴ ou X², e X⁹ é idêntico a X¹ ou X³. De modo mais preferido, X¹⁰ é idêntico a ambos X⁴ e X², e X⁹ é idêntico a X¹ e X³. Ainda mais preferivelmente,

-A₅-Q⁵(X⁹)X¹⁰ é idêntico ou a A₁-Q²(X¹)X² ou a -A₂-Q¹(X³)X⁴. De modo mais preferido,-A₅-Q⁵(X⁹)X¹⁰ é idêntico a ambos A₁-Q²(X¹)X² e A₂-Q¹(X³)X⁴, e a -A₃-Q³(X⁵) X⁶, e a -A₄-Q⁴(X⁷)X⁸, se presentes.

De modo preferido, no composto da fórmula III, quando D¹ e E¹, junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, não formam um anel fenila opcionalmente substituído, cada um de K¹, D¹ e E¹ representam um substituinte idêntico.

Em uma modalidade preferida alternativa, D¹ e E¹, junto com os átomos do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído.

Modalidades altamente preferidas de compostos da fórmula III

5 incluem aquelas, em que:

K¹, D¹ e E¹ são substituintes idênticos como aqui definidos, em particular quando K¹, D¹ e E¹ representam hidrogênio.

10 K¹ representa hidrogênio, e D¹ e E¹, junto com os carbonos do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-
10 substituído;

K¹ representa-A₃-Q³(X⁵)X⁶ como aqui definido e ambos D¹ e E¹ representam H;

15 K¹ representa-A₃-Q³(X⁵)X⁶ como aqui definido e D¹ e E¹, junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila ao qual eles estão
15 ligados, forma um anel fenila não-substituído.

K¹ representa-A₃-Q³(X⁵)X⁶, D¹ representa-A₄-Q⁴(X⁷)X⁸ e E¹ representa -A₅-Q⁵(X⁹) X¹⁰.

20 Compostos especialmente preferidos da fórmula III incluem aqueles, em que ambos D¹ e E¹ representam hidrogênio ou D¹ e E¹, junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído, em particular aqueles compostos, em
20 que ambos D¹ e E¹ representam hidrogênio.

25 Preferivelmente, no composto da fórmula III, A₁ e A₂, e A₃, A₄ e A₅ (quando presentes), cada qual independentemente representa alquíleno C₁ a C₆, que é opcionalmente substituído como aqui definido, por exemplo com grupos alquila inferiores. De modo adequado, A₁ e A₂, e A₃, A₄ e A₅ (quando presentes) podem incluir um átomo de carbono quiral. De modo preferido, os grupos alquíleno inferiores que A₁ a A₅ podem representar, são não substituídos. Um alquíleno inferior particularmente preferido, que A₁ a A₅

podem independentemente representar, é-CH₂-ou -C₂H₄. De modo mais preferido, cada um de A₁ e A₂, e A₃, A₄ e A₅ (quando presentes), representam o mesmo alquíleno inferior, tal como aqui definido, em particular-CH₂-.

No composto da fórmula III, preferivelmente cada Q¹, Q², e
 5 Q³, Q⁴ e Q⁵ (quando presentes) são o mesmo. De modo mais preferido, cada um de Q¹ e Q², e Q³, Q⁴ e Q⁵ (quando presentes), representam fósforo.

Será apreciado por aqueles versados na arte que os compostos da fórmula III podem funcionar como ligandos, que são coordenados com o metal do Grupo VIB ou Grupo VIIIB ou composto do mesmo na formação do
 10 sistema catalisador da invenção. De modo típico, o metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIIB ou composto do mesmo é coordenado a um ou mais átomos de fósforo, arsênico e/ou antimônio do composto da fórmula III. Será apreciado que os compostos da fórmula III podem ser amplamente referidos como a “metalocenos”.

15 De modo adequado, quando n= 1 e L₁ representa um grupo ciclopentadienila ou indenila opcionalmente substituído, os compostos da fórmula III podem ou conter dois anéis ciclopentadienila, dois anéis indenila, ou um anel indenila e um anel ciclopentadienila (cada um dos sistemas de anel podendo ser substituído como aqui descrito). Tais compostos podem ser
 20 referidos como a “compostos em sanduíche”, tais como o metal M ou o cátion metálico do mesmo que está em sanduíche entre os sistemas de anel. Os respectivos sistemas de anel ciclopentadienila e/ou indenila podem ser substancialmente coplanares um em relação ao outro, ou eles podem ser inclinados um em relação ao outro (usualmente referidos como a metalocenos
 25 curvados).

Em alternativa, quando n = 1 e L₁ representa arila, os compostos da invenção podem conter ou um anel ciclopentadienila ou um anel indenila (cada um de cujos sistemas de anel pode ser opcionalmente substituídos, como aqui descrito) e um anel arila, que é opcionalmente

substituído, tal como aqui definido. De modo adequado, quando $n = 1$ e L_1 representa arila, então o metal M dos compostos da fórmula III, tal como aqui definida, está, de modo típico, sob a forma de um cátion metálico.

Em uma modalidade particularmente preferida da presente
5 invenção, em um composto da fórmula III, $n = 1$, L_1 é como aqui definido e $m = 0$.

Preferivelmente, quando $n = 1$ no composto da fórmula III, L_1 representa um anel ciclopentadienila, indenila ou arila, cada um dos quais é opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir
10 de hidrogênio, alquila inferior, halo, ciano, nitro,-OR¹⁹,-OC(O)R²⁰,-C(O)R²¹,-C(O)OR²²,-N(R²³) R²⁴,-C(O)N(R²⁵) R²⁶,-C(S)(R²⁷) R²⁸,-SR²⁹ ou-C(O)SR³⁰,-CF₃ ou ferrocenila (pelo qual compreendemos o anel ciclopentadienila, indenila ou arila, que L_1 pode representar está ligado diretamente ao anel ciclopentadienila do grupo ferrocenila), em que R¹⁹ a R³⁰ é como aqui
15 definido. De modo mais preferido, se o anel ciclopentadienila, indenila ou arila que L_1 pode representar for substituído, ele é preferivelmente substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir de alquila C₁-C₆, halo, ciano,-OR¹⁹,-OC(O)R²⁰,-C(O)R²¹,-C(O)OR²²,-N(R²³) R²⁴, em que R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³ e R²⁴, cada qual independentemente, representam hidrogênio ou
20 alquila C₁₋₆. De modo ainda mais preferido, se o anel ciclopentadienila, indenila ou arila que L_1 pode representar for substituído, ele é preferivelmente substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir de alquila C₁₋₆.

Preferivelmente, quando $n = 1$, L_1 representa ciclopentadienila, indenila, fenila ou naftila opcionalmente substituído, como aqui definido. De
25 modo preferido, os grupos ciclopentadienila, indenila, fenila ou naftila são não-substituídos. De modo mais preferido, L_1 representa ciclopentadienila, indenila, ou fenila, cada um de cujos anéis são não-substituídos. De modo ainda mais preferido, L_1 representa ciclopentadienila não-substituído.

Em alternativa, quando $n = 0$, os compostos da invenção

contêm apenas um anel ciclopentadienila ou indenila (cada um de cujos sistemas pode ser opcionalmente substituído, como aqui definido). Tais compostos podem ser referidos como a “compostos em semi-sanduíche”. De modo preferido, quando n = 0, então m representa 1 a 5, de tal modo que o metal M dos compostos da fórmula III possui uma contagem de 18 elétrons. Em outras palavras, quando o metal M dos compostos da fórmula III é ferro, o número total de elétrons contribuído pelos ligandos L₂ é, de modo típico, de cinco.

Em uma modalidade alternativa particularmente preferida da presente invenção, em um composto da fórmula III, n = 0, L₂ é como aqui definido e m = 3 ou 4, particularmente 3.

De modo preferido, quando n é igual a zero e m não é igual a zero em um composto da fórmula III, L₂ representa um ou mais ligandos, cada um dos quais é independentemente selecionado a partir de alquila inferior, halo,-CO,-P(R⁴³)(R⁴⁴)R⁴⁵ ou-N(R⁴⁶)(R⁴⁷)R⁴⁸.

De modo mais preferido, L₂ representa um ou mais ligandos, cada um dos quais são independentemente selecionados a partir de alquila C₁ a C₄, halo, em particular cloro,-CO,-P(R⁴³)(R⁴⁴)R⁴⁵ ou -N(R⁴⁶)(R⁴⁷)R⁴⁸, em que R⁴³ a R⁴⁸ são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, alquila C₁ a C₆ não-substituído, tal como fenila.

De modo adequado, o metal M ou o cátion metálico do mesmo nos compostos da fórmula III está ligado, de modo típico, ao anel(éis) ciclopentadienila, à porção ciclopentadienila do anel (éis) indenila, se presente, ao anel arila, se presente, e/ou aos ligandos L₂, se presentes. De modo típico, o anel ciclopentadienila da porção ciclopentadienila do anel ciclopentadienila exibe um modo de ligação penta-hapto com o metal; no entanto, outros modos de ligação entre o anel ciclopentadienila ou porção ciclopentadienila do anel indenila e o metal, tal como coordenação triapto, são também abrangidos pelo escopo da presente invenção.

De modo mais preferido, em um composto da fórmula III, n=1, m = 0 e L₁ é como aqui definido, em particular ciclopentadienila não-substituído.

De modo preferido, M representa um metal do Grupo VIB ou 5 VIII B. Em outras palavras, a contagem de elétrons total para o metal M é 18.

De modo preferido, no composto da fórmula III, M representa Cr, Mo, Fe, Co ou Ru, ou um cátion metálico do mesmo. De modo ainda mais preferido, M representa Cr, Fe, Co ou Ru, ou um cátion metálico dos mesmo.

De modo mais preferido, M é selecionado a partir de um metal do Grupo 10 VIIIB ou um cátion metálico do mesmo. Um metal do Grupo VIIIB especialmente preferido é Fe. Embora o metal M, como aqui definido, possa estar em uma forma catiônica, ele não carrega essencialmente carga residual, devido à coordenação com L₁ e/ou L₂, tal como aqui definido.

Compostos especialmente preferidos da fórmula III incluem 15 aqueles, em que:

(1) X¹ representa CR¹(R²)(R³), X² representa CR⁴(R⁵) (R⁶), X³ representa CR⁷(R⁸)(R⁹), X⁴ representa CR¹⁰ (R¹¹)(R¹²), em que cada um de R¹ a R¹² representa independentemente alquila C₁-C₆ não-substituído ou trifluorometila, em particular em que cada um de R¹ a R¹² é idêntico, em 20 especial em que cada um de R¹ a R¹² representa alquila não-substituído, em particular metila;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam -CH₂-;

K¹, D¹ e E¹ são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C₁₋₆ não-substituído, em particular hidrogênio;

25 Q¹ e Q² representam ambos fósforo;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(2) X¹ representa CR¹(R²)(R³), X² representa CR⁴(R⁵) (R⁶), X³

representa $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$, X^4 representa $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$, K^1 representa $-\text{CH}_2\text{-Q}^3$ (X^5) X^6 , em que X^5 representa $\text{CR}^{13}(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})$ e X^6 representa $\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})(\text{R}^{18})$; cada um de R^1 a R^{18} representa independentemente alquila C_{1-6} não-substituído ou trifluorometila, em particular em que cada um de R^1 a R^{18} é idêntico, em especial em que cada um de R^1 a R^{18} representa alquila C_{1-6} não-substituído, em particular metila;

- A_1 e A_2 são o mesmo e representam- $\text{CH}_2\text{-}$;
 Q^1 , Q^2 e Q^3 representam, cada qual, fósforo;
 D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_{1-6}
10 não-substituído, em particular hidrogênio;

M representa Fe;
 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído e $m = 0$.

(3) X^1 representa $\text{CR}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3)$, X^2 representa $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$, X^3 representa $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$, X^4 representa $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$, K^1 representa $-\text{CH}_2\text{-Q}^3$ (X^5) X^6 , em que X^5 representa $\text{CR}^{13}(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})$ e X^6 representa $\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})(\text{R}^{18})$; cada um de R^1 a R^{18} representa independentemente alquila C_{1-6} não-substituído ou trifluorometila, em particular em que cada um de R^1 a R^{18} é idêntico, em especial em que cada um de R^1 a R^{18} representa alquila C_{1-6} não-substituído, em particular metila;

- A_1 e A_2 são o mesmo e representam- $\text{CH}_2\text{-}$;
 Q^1 , Q^2 e Q^3 representam, cada qual, fósforo;
 D^1 e E^1 , junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

M representa Fe;
 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

(4) X^1 representa $\text{CR}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3)$, X^2 representa $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$, X^3

representa $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$, X^4 representa $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$, em que cada um de R^1 a R^{18} representa independentemente alquila C_{1-6} não-substituído ou trifluorometila, em particular em que cada um de R^1 a R^{12} é idêntico, em especial em que cada um de R^1 a R^{12} representa alquila C_{1-6} não-substituído,
5 em particular metila;

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

Q^1 e Q^2 representam ambos fósforo;

K^1 representa hidrogênio ou alquila C_{1-6} , em particular hidrogênio;

10 D^1 e E^1 , junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

M representa Fe;

15 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído e $m = 0$.

(5) X^1 representa $\text{CR}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3)$, X^2 representa $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$, X^3 representa $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$, X^4 representa $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$, E^1 representa- CH_2- $\text{Q}^5(\text{X}^9)$ X^{10} , em que X^9 representa $\text{CR}^{37}(\text{R}^{38})(\text{R}^{39})$ e X^{10} representa $\text{CR}^{40}(\text{R}^{41})(\text{R}^{42})$;

20 cada um e R^1 a R^{12} e R^{37} a R^{42} representam independentemente alquila C_{1-6} não-substituído ou trifluorometila, em particular em que cada um de R^1 a R^{12} e R^{37} a R^{42} é idêntico, em especial em que cada um de R^1 a R^{12} e R^{37} a R^{42} representa alquila C_{1-6} não-substituído, em particular metila;

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

25 Q^1 , Q^2 e Q^3 representam, cada qual, fósforo;

D^1 e K^1 , são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_{1-6} não-substituído, em particular hidrogênio;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular

ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(6) X¹ representa CR¹(R²)(R³), X² representa CR⁴(R⁵)(R⁶), X³ representa CR⁷(R⁸)(R⁹), X⁴ representa CR¹⁰(R¹¹)(R¹²);

5 K¹ representa -CH₂-Q³(X⁵)X⁶, em que X⁵ representa CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵) e X⁶ representa CR¹⁶(R¹⁷)R¹⁸;

D¹ representa -CH₂-Q⁴(X⁷)X⁸, em que X⁷ representa CR³¹(R³²)(R³³) e X⁸ representa CR³⁴(R³⁵)(R³⁶);

E¹ representa -CH₂-Q⁵(X⁹)X¹⁰, em que X⁹ representa CR³⁷(R³⁸)(R³⁹) e X¹⁰ representa CR⁴⁰(R⁴¹)(R⁴²);

10 cada um de R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴² representam independentemente alquila C₁₋₆ não-substituído ou trifluorometila, em particular em que cada um de R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴² são idênticos, em especial em que cada um de R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴² representa alquila C₁₋₆ não-substituído, em particular metila;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam -CH₂-;

15 Q¹, Q², Q³, Q⁴ e Q⁵ representam, cada qual, fósforo;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(7) X¹, X², X³ e X⁴ representam independentemente adamantila, em especial em que X¹ a X⁴ representam o mesmo grupo adamantila;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam -CH₂-;

K¹, D¹ e E¹ são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C₁₋₆ não-substituído, em particular hidrogênio;

25 Q¹ e Q² representam ambos fósforo;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(8) X¹, X², X³ e X⁴ representam independentemente

adamantila, em especial em que X^1 a X^4 representam o mesmo grupo adamantila;

K^1 representa $-CH_2-Q^3(X^5) X^6$, em que X^5 e X^6 representam independentemente adamantila, em especial em que

- 5 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 representam, cada qual, fósforo;
 D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_{1-6} não-substituído, em particular hidrogênio;

- 10 M representa Fe;
 n = 1 e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

- (9) X^1 , X^2 , X^3 e X^4 representam independentemente adamantila, em especial em que X^1 a X^4 representam o mesmo grupo adamantila;

- 15 K^1 representa $-CH_2-Q^3(X^5) X^6$, em que X^5 e X^6 representam independentemente adamantila, em especial em que
 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 representam, cada qual, fósforo;
 D^1 e E^1 , junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;
 M representa Fe;

- 20 n = 1 e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(10) X^1 , X^2 , X^3 e X^4 representam independentemente adamantila, em especial em que X^1 a X^4 representam o mesmo grupo adamantila;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam-CH₂-;

Q¹ e Q² representam fósforo;

K¹ representa hidrogênio ou alquila C₁₋₆ não-substituído, em particular hidrogênio;

5 D¹ e E¹, junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular 10 ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(11) X¹, X², X³ e X⁴ representam independentemente adamantila;

K¹ representa-CH₂-Q³(X⁵)X⁶, em que X⁵ e X⁶ representam independentemente adamantila;

15 D¹ representa-CH₂-Q⁴(X⁷)X⁸, em que X⁷ e X⁸ representam independentemente adamantila;

E¹ representa-CH₂-Q⁵(X⁹)X¹⁰, em que X⁹ e X¹⁰ representam independentemente adamantila;

X¹ a X¹⁰ representam o mesmo grupo adamantila;

20 A₁ e A₂ são o mesmo e representam-CH₂-;

Q¹, Q², Q³, Q⁴ e Q⁵ representam fósforo;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

25 (12) X¹ e X² junto com Q², ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

X³ e X⁴, junto com Q¹, ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam-CH₂-;

K^1 , D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_{1-6} , em particular hidrogênio;

Q^1 e Q^2 representam ambos fósforo;

M representa Fe;

5 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

(13) X^1 e X^2 junto com Q^2 , ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

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

K^1 representa $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$, em que X^5 e X^6 , junto com Q^3 , ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

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

Q^1 e Q^2 e Q^3 representam, cada qual, fósforo;

15 D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_{1-6} não-substituído, em particular hidrogênio;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

20 (14) X^1 e X^2 junto com Q^2 , ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

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

K^1 representa $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$, em que X^5 e X^6 , junto com Q^3 ,

25 ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

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

Q^1 e Q^2 e Q^3 representam, cada qual, fósforo;

D^1 e E^1 , junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-

substituído;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

5 (15) X¹ e X² junto com Q², ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

X³ e X⁴, junto com Q¹, ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam -CH₂-;

10 Q¹ e Q² representam ambos fósforo;

K¹ representa hidrogênio ou alquila C₁₋₆ não-substituído, em particular hidrogênio;

D¹ e E¹, junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-15 substituído;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(16) X¹ e X² junto com Q², ao qual eles estão ligados, representam 20 2-fosfa-adamantila;

X³ e X⁴, junto com Q¹, ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

K¹ representa -CH₂-Q³(X⁵)X⁶, em que X⁵ e X⁶, junto com Q³, ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

25 D¹ representa -CH₂-Q⁴(X⁷)X⁸, em que X⁷ e X⁸, junto com Q⁴, ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

E¹ representa -CH₂-Q⁵(X⁹)X¹⁰, em que X⁹ e X¹⁰, junto com Q⁵, ao qual eles estão ligados, representam 2-fosfa-adamantila;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam -CH₂-;

Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 e Q^5 representam, cada qual, fósforo;

M representa Fe;

n = 1 e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

5 (17) X^1 e X^2 , junto com Q^2 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIa, X^3 e X^4 , junto com Q^1 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb, em que Y^1 e Y^2 representam ambos oxigênio, R^{50} a R^{53} são independentemente selecionados a partir de alquila C₁₋₆ ou CF₃, e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

10 A₁ e A₂ são o mesmo e representam-CH₂-;

K¹, D¹ e E¹ são o mesmo e representam alquila C₁₋₆ não-substituído, em particular hidrogênio;

Q^1 e Q^2 representam ambos fósforo;

M representa Fe;

15 n = 1 e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído (referido como a puc), e m = 0.

(18) X^1 e X^2 , junto com Q^2 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIa, X^3 e X^4 , junto com Q^1 , ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb, em que Y^1 e Y^2 representam ambos oxigênio, R^{50} a R^{53} são independentemente selecionados a partir de alquila C₁₋₆ não-substituído ou CF₃, e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

20 K¹ representa -CH₂-Q³(X⁵) X⁶, em que X⁵ e X⁶, junto com Q³, ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIc, em que Y³ representa oxigênio, R^{50} a R^{53} são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, alquila C₁₋₆ não-substituído ou CF₃ e R^{49} e R^{54} representam hidrogênio;

25 A₁ e A₂ são o mesmo e representam-CH₂-;

Q^1, Q^2 e Q^3 representam, cada qual, fósforo;

D¹ e E¹ são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C₁₋₆, em particular hidrogênio;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular 5 ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(19) X¹ e X², junto com Q², ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIa, X³ e X⁴, junto com Q¹, ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb, em que Y¹ e Y² representam ambos oxigênio, R⁵⁰ a R⁵³ são independentemente selecionados a 10 partir de alquila C₁₋₆ não-substituído ou CF₃, e R⁴⁹ e R⁵⁴ representam hidrogênio;

K¹ representa -CH₂-Q³(X⁵) X⁶, em que X⁵ e X⁶, junto com Q³, ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIC, em que Y³ representa oxigênio, R⁵⁰ a R⁵³ são independentemente selecionados a 15 partir de hidrogênio, alquila C₁₋₆ não-substituído ou CF₃ e R⁴⁹ e R⁵⁴ representam hidrogênio;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam -CH₂-;

Q¹, Q² e Q³ representam, cada qual, fósforo;

D¹ e E¹, junto com os átomos de carbono do anel 20 ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(20) X¹ e X², junto com Q², ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIa, X³ e X⁴, junto com Q¹, ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb, em que Y¹ e Y² representam ambos oxigênio, R⁵⁰ a R⁵³ são independentemente selecionados a 25 partir de alquila C₁₋₆ não-substituído ou CF₃, e R⁴⁹ e R⁵⁴ representam

hidrogênio;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam-CH₂-;

Q¹ e Q² representam ambos fósforo;

K¹ representa hidrogênio ou alquila C₁₋₆ não-substituído, em particular hidrogênio;

D¹ e E¹, junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(21) X¹ e X², junto com Q², ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIa, X³ e X⁴, junto com Q¹, ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIb, em que Y¹ e Y² representam ambos oxigênio, R⁵⁰ a R⁵³ são independentemente selecionados a partir de alquila C₁₋₆ não-substituído ou CF₃, e R⁴⁹ e R⁵⁴ representam hidrogênio;

K¹ representa -CH₂-Q³(X⁵)X⁶, em que X⁵ e X⁶, junto com Q³, ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIc, em que Y³ representa oxigênio, R⁵⁰ a R⁵³ são independentemente selecionados a partir de alquila C₁₋₆ não-substituído ou CF₃, e R⁴⁹ e R⁵⁴ representam hidrogênio;

D¹ representa -CH₂-Q⁴(X⁷)X⁸, em que X⁷ e X⁸, junto com Q⁴, ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIa, em que Y³ representa oxigênio, R⁵⁰ a R⁵³ são independentemente selecionados a partir de alquila C₁₋₆ não-substituído ou CF₃, e R⁴⁹ e R⁵⁴ representam hidrogênio;

E¹ representa-CH₂-Q⁵(X⁹)X¹⁰, junto com Q⁵, ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIe, em que Y⁵

representa oxigênio, e R⁵⁰ a R⁵³ são independentemente selecionados a partir de alquila C₁₋₆ não-substituído ou CF₃, e R⁴⁹ e R⁵⁴ representam hidrogênio;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam-CH₂-;

Q¹, Q², Q³, Q⁴ e Q⁵ representam, cada qual, fósforo;

5 M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(22) X¹, X², X³ e X⁴ representam independentemente congressila, em especial em que X¹ a X⁴ representam o mesmo grupo
10 congressila;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam-CH₂-;

K¹, D¹ e E¹ são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C₁₋₆ não-substituído, em particular hidrogênio;

Q¹ e Q² representam ambos fósforo;

15 M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e m = 0.

(23) X¹, X², X³ e X⁴ representam independentemente congressila, em especial em que X¹ a X⁴ representam o mesmo grupo
20 congressila;

K¹ representa -CH₂-Q³ (X⁵)X⁶, em que X⁵ e X⁶ independentemente representam congressila, em especial em que X¹ a X⁴ representam o mesmo grupo congressila;

A₁ e A₂ são o mesmo e representam-CH₂-;

25 Q¹, Q² e Q³ representam, cada qual, fósforo;

D¹ e E¹ são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C₁₋₆ não-substituído, em particular hidrogênio;

M representa Fe;

n = 1 e L₁ representa ciclopentadienila, em particular

ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

(24) X^1 , X^2 , X^3 e X^4 representam independentemente congressila, em especial em que X^1 a X^4 representam o mesmo grupo congressila;

5 K^1 representa- CH_2Q^3 ($X^5\text{X}^6$), em que X^5 e X^6 independentemente representam congressila, em especial em que X^1 a X^6 representam o mesmo grupo congressila;

X^1 a X^6 representam o mesmo grupo congressila;

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

10 Q^1 , Q^2 e Q^3 representam, cada qual, fósforo;

D^1 e E^1 , junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

M representa Fe;

15 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

(25) X^1 , X^2 , X^3 e X^4 representam independentemente congressila, em especial em que X^1 a X^4 representam o mesmo grupo congressila;

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

Q^1 e Q^2 representam, cada qual, fósforo;

K^1 representa hidrogênio ou alquila C_{1-6} não-substituído, em particular hidrogênio;

25 D^1 e E^1 , junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

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

K^1 representa- $\text{CH}_2\text{-Q}^3(X^5)X^6$, em que X^5 e X^6 representam congressila;

5 D^1 representa- $\text{CH}_2\text{-Q}^4(X^7)X^8$, em que X^7 e X^8 representam congressila;

E^1 representa- $\text{CH}_2\text{-Q}^5(X^9)X^{10}$, em que X^9 e X^{10} representam congressila, em especial em que X^1 a X^{10} representam o mesmo grupo congressila;

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

Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 e Q^5 representam, cada qual, fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

15 (27) X^1 e X^3 representam independentemente adamantila, em especial em que X^1 e X^3 representam o mesmo grupo adamantila;

X^2 representa $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ e X^4 representa $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$, em que cada um de R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} e R^{12} representam independentemente alquila C_{1-6} ou trifluorometila, em particular em que cada um de R^4 a R^6 e R^{10} a R^{12} representa alquila C_{1-6} não-substituído, em particular metila;

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

K^1 , D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_{1-6} não-substituído, em particular hidrogênio;

Q^1 e Q^2 representam ambos fósforo;

25 M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

(28) X^1 e X^3 representam independentemente adamantila, em especial em que X^1 e X^3 representam o mesmo grupo adamantila;

K^1 representa – $CH_2-Q^3(X^5)X^6$, em que X^5 representa adamantila, em especial em que X^1 , X^3 e X^5 representam o mesmo grupo adamantila;

- 5 X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$,
 X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, em que cada um de R^4 a R^6 , R^{10} a
 a R^{12} e R^{16} a R^{18} representam independentemente alquila C_{1-6} não-substituído
 ou trifluorometila, em particular em que cada um de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} , e R^{16} a
 R^{18} representa independentemente alquila C_{1-6} não-substituído ou
 trifluorometila, em particular em que cada um de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} e R^{16} a R^{18}
 10 representa alquila C_{1-6} não-substituído, em particular metila;

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

Q^1 , Q^2 e Q^3 representam, cada qual, fósforo;

D^1 e E^1 são o mesmo e representam hidrogênio ou alquila C_{1-6}
 não-substituído, em particular hidrogênio;

- 15 M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular
 ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

(29) X^1 e X^3 representam independentemente adamantila, em
 especial em que X^1 e X^3 representam o mesmo grupo adamantila;

- 20 K^1 representa – $CH_2-Q^3(X^5)X^6$, em que X^5 representa
 adamantila, em especial em que X^1 , X^3 e X^5 representam o mesmo grupo
 adamantila;

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

- 25 X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, em que cada um de R^4 a R^6 , R^{10} a
 a R^{12} e R^{16} a R^{18} representam independentemente alquila C_{1-6} não-substituído
 ou trifluorometila, em particular em que cada um de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} , e R^{16} a
 R^{18} é idêntico, em especial em que cada um de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} e R^{16} a R^{18}
 representa alquila C_{1-6} não-substituído, em particular metila;

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

Q^1 , Q^2 e Q^3 representam, cada qual, fósforo;

D^1 e E^1 junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

5 M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

M representa Fe;

10 $n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

(30) X^1 e X^3 representam independentemente adamantila, em especial em que X^1 e X^3 representam o mesmo grupo adamantila;

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

em que cada um de R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} e R^{12} representam

15 independentemente alquila C_{1-6} ou trifluorometila, em particular em que cada um de R^4 a R^6 e R^{10} a R^{12} é idêntico, em especial em que cada um de R^4 a R^6 e R^{10} a R^{12} representa alquila C_{1-6} não-substituído, em particular metila;

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

Q^1 e Q^2 representam ambos fósforo;

20 K^1 representa hidrogênio ou alquila C_{1-6} não-substituído, em particular hidrogênio;

D^1 e E^1 , junto com os átomos de carbono do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila não-substituído;

25 M representa Fe;

$n = 1$ e L_1 representa ciclopentadienila, em particular ciclopentadienila não-substituído, e $m = 0$.

Exemplos específicos, mas não limitativos de ligandos bidentados dentro desta modalidade incluem os seguintes:

- 1,2-bis-(dimetilaminometil) ferroceno,
 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil) ferroceno,
 1-hidroximetil-2-dimetilaminometilferroceno,
 1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil) ferroceno,
 5 1-hidroximetil-2,3-bis-(dimetilaminometil) ferroceno,
 1,2,3-tris-(diterc-butilfosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis-(dicicloexilfosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis-(di-iso-butilfosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis(diciclopentilfosfinometil) ferroceno),
 10 1,2-bis(dietilfosfinometil) ferroceno,
 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-
 fosfaadamantilmetyl)) ferroceno,
 15 iodeto de 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno-bismetila
 1,2-bis(diidroximetilfosfinometil)ferroceno,
 1,2-bis(difosfinometil) ferroceno,
 1,2-bis- α,α -(P-(2,2,6,6-tetrametilfosfinan-4-on)
 dimetilferroceno e 1,2-bis (di-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-
 20 adamantilmetyl) benzeno.

Contudo, aqueles versados na arte iriam apreciar que outros ligandos bidentados podem entrar em consideração, sem que haja afastamento do escopo da invenção.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção provê um sistema catalisador capaz de catalisar a carbonilação de um composto etenicamente insaturado, o referido sistema compreendendo:

- a) um metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIIB ou um composto do mesmo,
- b) um ligando fosfina bidentado, arsina, ou estibina, de modo

preferido um ligando fosfina bidentado, e

- c) um ácido,

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

Para evitar qualquer dúvida, é aqui mencionado que quaisquer das características e modalidades aqui antes descritas são igualmente aplicáveis a este aspecto.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção provê um processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, que compreende colocar em contato um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono e um grupo hidroxila contendo o composto na presença de um sistema catalisador como definido na presente invenção, tal como definido no primeiro aspecto da presente invenção. De modo preferido, o processo é um processo contínuo de fase líquida, que compreende o estágio acima mencionado. Contudo, embora o processo seja preferivelmente operado de modo contínuo, a operação em batelada é possível.

De acordo ainda com um outro aspecto, a presente invenção provê um processo para a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, que compreende colocar em contato um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono e um composto contendo grupo hidroxila, na presença de um sistema catalisador, o referido sistema compreendendo:

- a) um metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIb ou um composto dos mesmos,
- b) um ligando fosfina bidentado, arsina ou estibina, de modo preferido um ligando fosfina bidentado, e
- c) um ácido,

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

5 De modo adequado, o composto contendo grupo hidroxila contém água ou uma molécula orgânica tendo um grupo funcional hidroxila. De modo preferido, a molécula orgânica tendo um grupo funcional hidroxila pode ser ramificada ou linear, e compreende um alanol, em particular um alanol C₁-C₃₀, incluindo aril alcanóis, que podem ser opcionalmente 10 substituídos por um ou mais substituintes selecionados a partir de alquila inferior, arila, Het, halo, ciano, nitro,-OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³) R²⁴, -C(O)N(R²⁵) R²⁶, C (S) R²⁵R²⁶, SR²⁷ ou C(O) SR²⁸, como aqui definido. Alcanóis altamente preferidos são alcanóis C₁₋₈, tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol, isobutanol, álcool t-butílico, n-butanol, fenol e 15 álcool clorocaprílico. Embora os monoalcanóis sejam os mais preferidos, polialcanóis, preferivelmente selecionados a partir de di-octanóis, tais como dióis, trióis, tetraóis, e açúcares, podem ser também utilizados. De modo típico, tais polialcanóis são selecionados a partir de 1, 2-etanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, 1,2,4-butanetriol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 20 1,2,6-tridroxietano, pentaeritritol, 1,1,1-tri(hidroximetil) etanol, 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 metanol.

A quantidade de álcool não é crítica. De modo geral, são 25 usadas quantidades em excesso da quantidade de composto etenicamente insaturado a ser carbonilado. Deste modo, o álcool pode servir também como o solvente da reação, embora, se desejado, solventes separados possam ser também usados.

Será apreciado que o produto final da reação é determinado,

pelo menos em parte, pela fonte de composto contendo grupo hidroxila usada.

Se água for usada como o composto contendo grupo hidroxila, então o produto final é o ácido carboxílico correspondente, enquanto que o uso de um alanol produz o éster correspondente.

5 Será também apreciado que o processo da presente invenção pode ser iniciado com um sistema catalisador tendo componentes, que fornecem razões molares acima ou abaixo daquelas reivindicadas, mas tais razões irão progredir a valores dentro da referidas faixas, reivindicadas durante o curso da reação.

10 Será também naturalmente apreciado que os níveis de tais componentes presentes dentro do sistema de catalisador podem ser alterados durante o processo da invenção, à medida em que quantidades adicionais de alguns ou de todos os componentes são adicionadas, de modo a manter os níveis utilizáveis de componentes no sistema catalisador. Alguns 15 componentes do sistema catalisador podem ser eliminados do sistema durante o processo da reação e, portanto, é necessário que os níveis sejam restabelecidos aos níveis de manutenção dentro do sistema catalisador efetivo.

 Como antes mencionado, será apreciado por aqueles versados na arte, que as fosfinas aqui descritas podem funcionar como ligandos, que 20 são coordenados com o composto ou metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIIB, junto com o ácido presente, para formar um complexo. Este complexo pode representar parte do catalisador efetivo na presente invenção e pode, portanto, representar parte do sistema catalisador aqui definido.

 Deste modo, em um outro aspecto, a presente invenção provê 25 um complexo capaz de catalisador a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, o referido complexo sendo obtinível pela combinação de:

- a) um metal do Grupo VIB ou Grupo VIIIB ou um composto do mesmo,

b) um ligando fosfina bidentado, arsina ou estibina, de modo preferido um ligando fosfina bidentado, e

c) um ácido,

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

Em ainda um outro aspecto, a presente invenção fornecer um processo para a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono e um composto contendo grupo hidroxila, na presença de um complexo, o referido complexo sendo como acima definido.

No processo de acordo com a presente invenção, o monóxido de carbono pode ser usado em forma pura ou diluído com um gás inerte, tal como nitrogênio, dióxido de carbono, ou um gás nobre, tal como argônio.

Pequenas quantidades de hidrogênio, de modo típico inferiores a 5%, em volume, podem também estar presentes.

A razão (volume/volume) do composto etilenicamente insaturado para o composto contendo grupo hidroxila pode variar dentro de amplos limites e pode, de modo adequado, estar na faixa de 1: 0,1 a 1: 10, de modo preferido de entre 2:1 a 1: 2 e em até um grande excesso de compostos contendo grupo hidroxila, quando o último é também o solvente da reação, tal como em um excesso de até 50:1 de compostos contendo grupo hidroxila.

A razão molar do composto etilenicamente insaturado para monóxido de carbono está, de modo preferido, na faixa de 1:1 a 100: 1, sendo mais preferivelmente superior a 1:1, ainda mais preferivelmente de pelo menos 3:1, em especial de 3:1 a 50: 1, e de modo mais preferido na faixa de 3:1 a 15: 1.

A quantidade do catalisador da invenção usada no processo de carbonilação do composto etilenicamente insaturado não é crítica. Bons

resultados podem ser obtidos quando, de modo preferido, a quantidade de metal do Grupo VIB ou metal do Grupo VIIIB está na faixa de 10^{-7} a 10^{-1} moles por mol de composto etilenicamente insaturado, de modo mais preferido, de 10^{-6} a 10^{-2} moles, de modo mais preferido de 10^{-5} a 10^{-2} moles
5 por mol de composto etilenicamente insaturado. De modo preferido, a quantidade de composto bidentado da fórmula I ou fórmula III para composto insaturado está na faixa de 10^{-7} a 10^{-1} , mais preferivelmente de 10^{-6} a 10^{-2} , de modo mais preferido, de 10^{-5} a 10^{-2} moles por mol de composto etilenicamente insaturado.

10 De modo adequado, embora não-essencial para a invenção, a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, como aqui definido, pode ser executada em um ou mais solventes apróticos. Solventes adequados incluem cetonas, tais como, por exemplo, metil butil cetona; éteres, tais como, por exemplo, anisol (éter metil fenílico), 2,5,8-trioxanonano (diglima), éter 15 dietílico, éter dimetílico, tetraidrofurano, éter difenílico, éter diisopropílico e o éter dimetílico de dietíleno glicol; ésteres, tais como, por exemplo, acetato de metila, adipato de dimetila, benzoato de metila, ftalato de dimetila e butirolactona; amidas, tais como, por exemplo, dimetil acetamida, N-metil pirrolidona e dimetil formamida; sulfóxidos e sulfonas, tais como, por exemplo, sulfóxido de dimetila, diisopropil sulfona, sulfonato (tetraidrotifeno-2,3-dióxido), 2-metilsulfolano, dietil sulfona, 1,1-dióxido de tetraidrotifeno e 2-metil-4-etilsulfolano; compostos aromáticos, incluindo variantes halo de tais compostos, por exemplo, benzeno, tolueno, etil benzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, clorobenzeno, o-diclorobenzeno, m- 20 diclorobenzeno: alcanos, incluindo variantes halo de tais compostos, por exemplo, hexano, heptano, 2,2,3-trimetilpentano, cloreto de metileno e tetracloreto de carbono; nitrilas, por exemplo benzonitrila e acetonitrila.
25

São muito adequados solventes apróticos tendo uma constante dielétrica que está abaixo de um valor de 50, de modo mais preferido na faixa

de 3 a 89, a 298, 15 k e $1 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$. No presente contexto, a constante dielétrica para um determinado solvente é usada em seu significado normal de representação da razão da capacidade de um condensador com aquela substância como dielétrico para a capacidade do mesmo condensador com um vácuo para dielétrico. Valores para as constantes dielétricas de líquidos orgânicos comuns podem ser encontrados em livros de referência genéricos, tais como o *Handbook of Chemistry and Physics*, 76^a edição, editado por David R. Lide et al., e publicado por CRC Press em 1995, e são usualmente cotados para uma temperatura de cerca de 20°C a 25°C, isto é, de cerca de 10 293, 15 k ou 298, 15 k, e sob pressão atmosférica, isto é, de cerca de $1 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$, ou podem ser prontamente convertidos àquela temperatura e pressão usando os fatores de conversão cotados. Se não houverem dados de literatura disponíveis para um composto particular, a constante dielétrica pode ser prontamente medida, usando métodos físico-químicos estabelecidos.

15 Por exemplo, a constante dielétrica de anisol é 4,3 (em 294,2 K), de éter dietílico é de 4,3 (a 293,2 K), de sulfolano é de 43,4 (a 303, 2 K), de pentanoato de metila é de 5,0 (a 293, 2 K), de éter difenílico é de 3, 7 (a 283, 2 K), de adipato de dimetila é de 6,8 (a 293, 2 K), de tetraidrofurano é de 7,5 (a 295, 2 K), de nonanoato de metila é de 3,0 (a 293, 2 K). Um solvente 20 preferido é anisol.

Se o composto contendo grupo hidroxila for um alanol, um solvente aprótico será gerado pela reação como o produto de carbonilação do éster do composto etenicamente insaturado, monóxido de carbono e o alanol é um solvente aprótico.

25 O processo pode ser executado em um excesso de solvente aprótico, isto é em uma razão (v/v) de solvente aprótico para o composto contendo grupo hidroxila de pelo menos 1:1. De modo preferido, esta razão está na faixa de 1:1 a 10:1 e de modo mais preferido de 1: 1 5:1. Mais preferivelmente, a razão (v/v) está na faixa de 1,5: 1 a 3: 1.

Apesar do precedente, é preferido que a reação seja executada na ausência de adição de qualquer solvente aprótico externo, isto é um solvente aprótico não gerado pela reação em si mesma.

Os compostos catalisadores da presente invenção podem agir 5 como um catalisador “heterogêneo” ou como um catalisador “homogêneo”.

O termo catalisador “homogêneo” pode significar um catalisador, isto é, um composto da invenção, que não é suportado, mas é simplesmente misturado ou formado *in situ* com os reagentes da reação de carbonilação (por exemplo, o composto etenicamente insaturado, o 10 composto contendo hidroxila e o monóxido de carbono), de modo preferido em um solvente adequado, tal como aqui descrito.

Pelo termo catalisador “heterogêneo”, compreendemos um catalisador, isto é, o composto da invenção, que é executado sobre um suporte.

15 Deste modo, de acordo com um outro aspecto, a presente invenção provê um processo para a carbonilação de compostos etenicamente insaturados, como aqui definido, em que o processo é executado com o catalisador compreendendo um suporte, de modo preferido um suporte insolúvel.

20 De modo preferido, o suporte compreende um polímero, tal como um uma poliolefina, poliestireno ou um copolímero de poliestireno, tal como um copolímero de divinil benzeno, ou outros polímeros adequados, ou copolímeros conhecidos daqueles versados na arte; um derivado de silício, tal como uma sílica funcionalizada, um silicone ou borracha de silicone; ou outro 25 material em partículas poroso, tal como, por exemplo, óxidos inorgânicos e cloretos inorgânicos.

De modo preferido, o material de suporte é sílica poroso, que possui uma área superficial na faixa de a partir de 10 a 700 m²/g, um volume de poro total na faixa de a partir de 0,1 a 4,0 cm³/g, e um tamanho de partícula

médio na faixa de 10 a 500 μm . De modo mais preferido, a área superficial está na faixa de 50 a 500 m^2/g , o volume de poro está na faixa de a partir de 0,5 a 2,5 cm^3/g , e o tamanho de partícula médio está na faixa de 20 a 200 μm . De modo mais desejável, a área superficial está na faixa de a partir de 100 a 5 400 m^2/g , o volume de poro está na faixa de 0,8 a 3,0 cm^3/g e o tamanho médio de partícula está na faixa de a partir de 30 a 100 μm . O tamanho de poro médio dos materiais de suporte porosos típicos está na faixa de a partir de 10 a 1000 Å. De modo preferido, é usado um material de suporte que possui um diâmetro de poro médio de a partir de 50 a 500 Å, e de modo mais 10 desejável de 75 a 350 Å. Pode ser particularmente desejável desidratar a sílica em uma temperatura de a partir de 100°C a 800°C, em qualquer período de 3 a 24 horas.

De modo adequado, o suporte pode ser um suporte rígido ou flexível, o suporte insolúvel sendo revestido e/ou impregnado com os 15 compostos do processo da invenção através de técnicas bem conhecidas daqueles versados na arte.

Em alternativa, os compostos do processo da invenção são fixados à superfície de um suporte insolúvel, opcionalmente através de uma ligação covalente, e o arranjo inclui opcionalmente uma molécula espaçadora 20 bifuncional para espaçar o composto a partir do suporte insolúvel.

Os compostos da invenção podem ser fixados à superfície do suporte insolúvel pela reação de promoção de um grupo funcional presente no composto da fórmula I ou III, por exemplo um substituinte K, D, Z e E (ou KL¹, D¹ e E¹) da porção arila, com um grupo reativo complementar presente 25 no ou previamente inserido no interior do suporte. A combinação do grupo reativo do suporte com um substituinte complementar do composto da invenção provê um catalisador heterogêneo, em que o composto da invenção e o suporte são ligados através de uma ligação, tal como um grupo éter, éster, amida, amina, uréia ou ceto.

A escolha das condições de reação para ligar um composto do processo da presente invenção ao suporte dependem do composto etenicamente insaturado e dos grupos do suporte. Por exemplo, reagentes tais como carbodiimidas, 1,1'-carbonildiimidazol, e processos, tais como o uso de anidridos mistos, aminaçao redutiva, podem ser empregados.

5 De acordo com um outro aspecto, a presente invenção provê o uso do processo de qualquer aspecto da invenção, em que o catalisador está ligado a um suporte.

De modo conveniente, o processo da invenção pode ser 10 executado pela dissolução do metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIIB, ou composto do mesmo, como aqui definido, em um solvente adequado, tal como um dos compostos contendo grupo hidroxila ou solventes apróticos previamente descritos (um solvente particularmente preferido seria o éster ou o produto ácido da reação de carbonilação específica, por exemplo, 15 propionato de metila para carbonilação de etileno e subsequente mistura com um composto da fórmula I ou III, tal como aqui definido e um ácido).

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

20 Metais do Grupo VIB ou VIIIB adequados, ou um composto dos mesmos, que podem ser combinados com um composto da fórmula I ou III, incluem cobalto, níquel, paládio, ródio, platina, cromo, molibdênio e tungstênio, de modo preferido incluem cobalto, níquel, paládio, ródio e platina. De modo preferido, o componente a) é um metal do Grupo VIIIB ou 25 um composto do mesmo. Preferivelmente, o metal é um metal do Grupo VIIIB, tal como paládio. De modo preferido, o metal do Grupo VIIIB é paládio ou um composto do mesmo. Deste modo, o componente a) é preferivelmente paládio ou um composto do mesmo. Compostos adequados dos metais do Grupo VI ou VIIIB incluem sais de tais metais com, ou

compostos que compreendem ânions fracamente coordenados derivados de, ácido nítrico; ácido sulfúrico; ácidos alcanoicos inferiores (até C₁₂), tais como ácido acético e ácido propiônico; ácidos sulfônicos, tais como ácido metanossulfônico, ácido clorossulfônico, ácido fluorossulfônico, ácido 5 trifluorometano sulfônico, ácido benzeno sulfônico, ácido naftaleno sulfônico, ácido tolueno sulfônico, ácido naftaleno sulfônico, ácido tolueno sulfônico, por exemplo ácido p-tolueno sulfônico, ácido t-butilsulfônico, e ácido 2-hidroxipropano sulfônico; resinas de troca iônica sulfonadas, ácido perálico, tal como ácido perclórico; ácidos carboxílicos halogenados, tais como ácido 10 tricloroacético e ácido trifluoroacético; ácido ortofosfórico; ácidos fosfônicos, tais como ácido benzeno sulfônico; e ácidos derivados de interações entre ácidos de Lewis e ácidos de Broensted. Outros fontes, que fornecem ânions adequados, incluem os derivados de tetrafenil borato opcionalmente halogenados, por exemplo borato de perfluorotetrafenila. Em adição, 15 complexos de paládio com valência zero, em particular aqueles com ligandos lábeis, por exemplo trifenil fosfina ou alquenos, tais como dibenzilideno acetona ou estireno ou tri(dibenzilidenoacetona) dipaládio podem ser usados. Contudo um ácido está presente no sistema de catalisador como antes exposto, mesmo se outras fontes de ânion, tais como aquelas a cima expostas, 20 estiverem também presentes.

Deste modo, o ácido é selecionado a partir de um ácido tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C de menos do que 4, mais preferivelmente de menos do que 3, de modo mais preferido de menos do que 2. Ácidos adequados incluem os ácidos acima relacionados. De modo preferido, o ácido não é um ácido carboxílico, mais preferivelmente o ácido ou é um ácido sulfônico ou algum outro ácido não-carboxílico, tais como aqueles selecionados a partir da lista, que consiste de ácido perclórico, ácido fosfórico, ácido metil fosfônico, ácido sulfúrico, e ácidos sulfônicos, ainda mais preferivelmente um ácido sulfônico ou outro ácido não-carboxílico

(selecionado a partir da lista acima) tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C de menos do que 2, contudo ainda mais preferivelmente, um ácido sulfônico tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C de menos do que 2, ainda mais preferivelmente o ácido sendo selecionado a partir da lista, que 5 consiste dos seguintes ácidos sulfônicos: ácido metano sulfônico, ácido trifluorometano sulfônico, ácido terc-butano sulfônico, ácido trifluorometano sulfônico, ácido terc-butano sulfônico, ácido p-tolueno sulfônico, ácido 2-hidroxipropano-2-sulfônico, e ácido 2,4,6-trimetil benzeno sulfônico, de modo mais preferido o ácido é o ácido metano sulfônico.

10 Como mencionado, o sistema catalisador da presente invenção pode ser usado de modo homogêneo ou heterogêneo. De modo preferido, o sistema catalisador é usado homogeneamente.

O sistema catalisador da presente invenção é preferivelmente constituído na fase líquida, que pode ser formada por um ou mais dos 15 reagentes ou pelo uso de um solvente adequado.

A razão molar da quantidade de composto etilenicamente insaturado usado na reação para a quantidade de composto que provê hidroxila não é crítica e pode variar dentro de amplos limites, por exemplo de 0,001: 1 a 100: 1 mol/mol.

20 O produto da reação de carbonilação usando o ligando da invenção pode ser separado a partir de outros componentes, através de qualquer meio adequado. No entanto, constitui uma vantagem do presente processo o fato de que subprodutos significativamente mais baixos sejam formados, deste modo reduzindo a necessidade quanto à purificação adicional 25 após a separação inicial do produto, como pode ser evidenciado pela seletividade genericamente mais alta. Uma outra vantagem consiste em que os outros componentes, que contêm o sistema catalisador, podem ser reciclados e/ou reutilizados em outras reações com suplementação mínima de catalisador fresco.

De modo preferido, a carbonilação é executada em uma temperatura de entre -10 a 150°C, mais preferivelmente de 0°C a 140°C, ainda mais preferivelmente de 15°C a 140°C, de modo mais preferido de 20°C a 120°C. Uma temperatura especialmente preferida é aquela selecionada entre 5 80°C a 120°C. De modo vantajoso, a carbonilação pode ser executada em temperaturas moderadas, sendo particularmente vantajoso ser possível executar a reação em temperatura ambiente (20°C).

De modo preferido, quando da operação em uma baixa temperatura de carbonilação, a carbonilação é executada entre 30°C a 49°C, 10 mais preferivelmente em de -10°C a 45°C, ainda mais preferivelmente em de 0°C a 45°C, ainda mais preferivelmente em de 10°C a 45°C, de modo mais preferido em de 15°C a 45°C. É especialmente preferida uma faixa de 15 a 35°C.

15 Preferivelmente, a carbonilação é executada em uma pressão parcial de CO de entre $0,80 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ - $90 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ mais preferivelmente de $1 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ - $65 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, e modo mais preferido de $1-30 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$. É especialmente preferida uma pressão parcial de CO de 5 a $20 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$.

20 De modo preferido, é também tida em consideração uma baixa pressão de carbonilação. Preferivelmente, quando da operação da carbonilação em baixa pressão, a carbonilação é executada em uma pressão parcial de CO de entre 0,1 a $5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, mais preferivelmente de 0,2 a $2 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, de modo mais preferido de 0,5 a $1,5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$.

25 Os compostos etilenicamente insaturados podem ser substituídos ou não-substituídos por grupos como acima definido para o grupo “arila” acima. Substituintes particularmente adequados incluem grupos alquila e grupos arila, assim como grupos contendo heteroátomos, tais como halogenetos, enxofre, fósforo, oxigênio e nitrogênio. Exemplos de substituintes incluem cloreto, brometo, iodeto e hidróxi, alcóxi, carbóxi, amino, amido, nitro, ciano, tiol e tialcóxi. Compostos etilenicamente

insaturados adequados incluem eteno, propeno, hexeno, compostos vinila, tais como acetatos de vinila, hepteno, octeno noneno, deceno, undeceno, dodeceno, et, a até C₃₀, isto é, tendo de 2 a 30 átomos de carbono, que podem ser lineares ou ramificados, cílicos ou não-cílicos ou parcialmente cílicos, 5 e nos quais a ligação dupla pode assumir qualquer posição adequada na cadeia carbono e que inclui todos os estereoisômeros da mesma.

Além disso, o composto insaturado pode ter uma ou mais ligações insaturadas e portanto, por exemplo, a faixa de compostos etenicamente insaturados estende-se a dienos. A(s) ligação(ões) 10 insaturada(s) pode(m) ser interna(s) ou terminal(ais), o sistema catalisador da invenção sendo particularmente vantajoso na conversão de olefinas internas.

São em particular preferidas olefinas tendo de 2 a 22 átomos de carbono por molécula, tais como eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, pentenos, hexenos, octenos, por exemplo oct-2-eno, oct-3-eno, oct-15 4-eno, decenos e dodecenos, triisobutileno, tripropileno, olefinas C₁₄ internas, e olefinas C₁₅-C₁₈ internas, 1,5-ciclooctadieno, ciclododeceno, pentenoato de metila e penteno nitrila, por exemplo pent-2-eno nitrila.

O composto etenicamente insaturado é, de modo preferido, um alqueno tendo de 1 a 3 ligações duplas carbono-carbono por molécula. 20 Exemplos não limitativos de dienos adequados incluem os seguintes: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,3-cicloexadieno, 2,4-heptadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, em particular 1,3-butadieno.

Outra categoria preferida de compostos insaturados consiste de 25 ésteres insaturados de ácidos carboxílicos e ésteres de ácido carboxílico insaturados. Por exemplo, o material de partida pode ser um éster vinílico de um ácido carboxílico, tal como ácido acético ou ácido propanóico, ou ele pode ser um éster alquílico de um ácido insaturado, tal como o éster metílico ou o éster etílico do ácido acrílico ou metacrílico.

Uma outra categoria preferida de compostos insaturados

consiste de cicloalcadienos, que irão ordinariamente recusar a carbonilação. Por exemplo, o material de partida pode ser diciclopentadieno ou norbornadieno, para fornecer diésteres, diamidas ou diácidos, etc., que podem encontrar uso subsequente como monômeros em reações de polimerização.

5 O uso de compostos de estabilização com o sistema catalisador pode ser também benéfico em aperfeiçoar a recuperação de metal, que foi perdido a partir do sistema catalisador. Quando o sistema catalisador é utilizado em um meio de reação líquido, tais compostos de estabilização podem auxiliar à recuperação do metal do Grupo VI ou VIIIB.

10 Preferivelmente, portanto, o sistema catalisador inclui, em 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 do composto metálico ou metal do Grupo VI ou VIIIB do sistema de catalisador dentro do veículo líquido.

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

O dispersante polimérico é solúvel no meio de reação líquido, 20 mas não deve aumentar, de modo considerável, a viscosidade do meio de reação em um modo que fosse prejudicial à cinética da reação ou à transferência de calor. A solubilidade do dispersante no meio líquido sob as condições de reação de temperatura e pressão deveria ser tão grande, que posse possível detectar significativamente a adsorção das moléculas de dispersante sobre as partículas metálicas.

O dispersante polimérico é capaz de estabilizar uma suspensão coloidal de partículas do referido metal do Grupo VI ou VIIIB ou composto metálico dentro do meio de reação líquido, de tal modo que as partículas metálicas formadas como um resultado da degradação do catalisador sejam

mantidas em suspensão no meio de reação líquido e sejam descarregadas a partir do reator junto com o líquido para aproveitamento e opcionalmente para a reutilização na produção de quantidades adicionais de catalisador. As partículas metálicas possuem normalmente dimensões coloidais, por exemplo na faixa de um tamanho de partícula médio de 5 – 100 nm, embora partículas maiores possam ser formadas, em alguns casos. Porções do dispersante polimérico são adsorvidas sobre a superfície das partículas metálicas, enquanto que o restante das moléculas de dispersante permanecem pelo menos parcialmente solvatadas pelo meio de reação líquido e, deste modo, as partículas do Grupo VI ou VIIIB dispersadas 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 podem ser desenvolvidos pela colisão de partículas e, eventualmente, ser coagulados. Alguma aglomeração das partículas pode ocorrer, mesmo na presença de um dispersante adequado, mas quando o tipo e a concentração de dispersante são otimizados, então tal aglomeração deveria estar em um nível relativamente baixo e os aglomerados ser formados apenas de um modo solto, de tal modo que eles possam ser rompidos e as partículas novamente dispersadas por agitação.

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

De modo preferido, o dispersante polimérico possui funcionalidade suficientemente ácida ou básica, de modo a estabilizar substancialmente a suspensão coloidal do referido metal ou composto metálico do Grupo VI ou VIIIB.

Por estabilizar substancialmente, é compreendido que a precipitação do metal do Grupo VI ou VIIIB a partir da fase de solução é substancialmente evitada.

Dispersantes particularmente preferidos para este propósito incluem polímeros ácidos ou básicos, incluindo ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos, aminas e amidas, tais como poliacrilatos ou heterociclos, em particular heterociclo de nitrogênio, polímeros polivinila substituídos, tais 5 como polivinil pirrolidona ou copolímeros dos anteriormente mencionados.

Exemplos de tais dispersantes poliméricos podem ser selecionados a partir de polivinil pirrolidona, poliacrilamida, poliacrilonitrila, polietilenoimina, poliglicina, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, poli(ácido 3-hidroxibutírico), poli-L-leucina, poli-L-metionina, poli-L-10 prolina, poli-L-serina, poli-L-tirosina, poli (ácido vinilbenzeno sulfônico) e poli(ácido vinil sulfônico).

De modo preferido, o dispersante polimérico incorpora porções ácidas ou básicas, seja pendentes ou dentro da espinha dorsal do polímero. De modo preferido, as porções ácidas possuem uma constante de 15 dissociação (pK_a) de menos do que 6,0, mais preferivelmente de menos do que 5,0, de modo mais preferido de menos do que 4,5. De modo preferido, as porções básicas possuem uma constante de dissociação base (pK_b) sendo de menos do que 6,0, de modo mais preferido de menos do que 5,0, e de modo ainda mais preferido de menos do que 4,5, pK_a e pK_b sendo medido em 20 solução aquosa a 25°C.

Dispersantes poliméricos adequados, em adição a serem solúveis no meio de reação nas condições de reação, contêm pelo menos uma porção ácida ou básica, seja dentro da espinha dorsal do polímero ou como um grupo pendente. Verificamos que polímeros, que incorporam as porções 25 ácido e amida, tais como polivinil pirrolidona (PVP) e poliacrilatos, tais como ácido poliacrílico (PAA) são particularmente adequadas. O peso molecular do polímero, que é adequado para o uso na invenção, depende da natureza do meio da reação e da solubilidade do polímero na mesma. Verificamos que normalmente o peso molecular médio é inferior a 100.000. De modo

preferido, o peso molecular médio está na faixa de 1.000-200.000, mais preferivelmente de 5.000-100.000, de modo mais preferido de 10.000-40.000, por exemplo o Mw está, de modo preferido, na faixa de 10.000-80.000, mais preferivelmente de 20.000 – 60.000 quando PVP é usado, e da ordem de 5 1.000-10.000 no caso de PAA.

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

O metal do Grupo VI ou VIIIB dispersado pode ser recuperado 10 a partir da corrente de líquido removida a partir do reator, por exemplo, através de filtração e então ou descartado ou processado para a reutilização como um catalisador ou para outras aplicações. Em um processo contínuo, a corrente de líquido pode ser circulada através de um trocador de calor externo e, em tais casos, pode ser conveniente localizar os filtros para as partículas de 15 paládio nestes aparelhos de circulação.

De modo preferido, a razão em massa polímero: metal em g/g está entre 1:1 e 1000: 1, mais preferivelmente entre 1:1 e 400:1, de modo mais preferido entre 1:1 e 200: 1. Preferivelmente, a razão em massa polímero: metal em g/g é de até 100, mais preferivelmente de até 400, e de modo mais 20 preferido, de até 200.

De acordo com um outro aspecto, é provido um meio de reação, que compreende um ou mais reagentes, e um sistema de catalisador que compreende, ou obtêvel através de combinação, de pelo menos um metal ou composto metálico do Grupo VIB ou VIIIB, um ligando fosfina bidentado, arsina, ou estibina, e um ácido, tal como aqui definido, em que o referido ligando está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado ao referido metal ou ao referido metal no referido composto metálico, e em que o referido ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado ao referido ligando.

De modo preferido, o referido meio de reação é um meio de reação em fase líquida, mais preferivelmente um sistema de reação de sistema contínuo em fase líquida.

Preferivelmente, dentro do referido meio de reação, a 5 quantidade de ácido livre presente no meio, ou seja o ácido que não é combinado diretamente com o ligando fosfina, é de mais do que 500 ppm, preferivelmente mais do que 1000 ppm, de modo mais preferido de mais do que 2000 ppm.

De acordo com um outro aspecto, a invenção provê um 10 processo para preparar os sistemas catalisadores da invenção, que compreendem combinar os componentes a), b) e c) como aqui definido, de modo preferido nas razões antes mencionadas.

De acordo com ainda um outro aspecto, a presente invenção provê o uso de um sistema que compreende, ou que é obtenível através da 15 combinação de:

- a) um metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIIB, ou um composto do mesmo,
- b) um ligando fosfina bidentado, arsina ou estibina, de modo preferido um ligando fosfina bidentado, e
- c) um ácido,

20 em que o referido ligando está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado ao referido metal ou ao referido metal no referido composto metálico, e em que o referido ácido está presente em pelo menos um excesso molar de 2:1, comparado ao referido ligando, como um catalisador na carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, preferivelmente a carbonilação em fase líquida de um composto etilenicamente insaturado, de modo mais preferido a carbonilação de sistema contínuo em fase líquida de um composto etilenicamente insaturado.

Para evitar quaisquer dúvidas, cada e qualquer característica

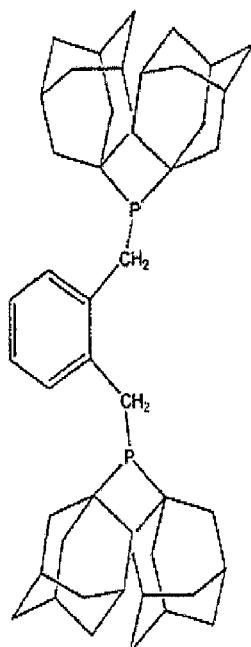
aqui antes descrita é igualmente aplicável a qualquer ou a todos os vários aspectos da presente invenção como aqui exposta, a não ser que tais características sejam incompatíveis com o aspecto particular, ou sejam mutuamente exclusivas.

5 Todos os documentos aqui mencionados são incorporados a esta a título referencial.

Os exemplos que se seguem ilustram adicionalmente a presente invenção. Estes exemplos devem ser considerados como sendo 10 ilustrativos de materiais específicos, que recaem dentro da exposição mais ampla acima apresentada, e que não devem ser considerados como limitando a exposição mais ampla, de nenhum modo.

Exemplo 1:

Preparação de 1,2 bis(diadamantilfosfinometil) benzeno



1,2-bis(diadamantilfosfinometil) benzeno

15 (Método 1)

A preparação deste ligando foi executada como se segue.

1.1. Preparação de (1-Ad)₂P(O) Cl

Tricloreto de fósforo (83 cm³, 0,98 mol) foi adicionado rapidamente, através de uma cânula, a uma combinação de cloreto de

alumínio (25,0 g, 0,10 mol) e adamantano (27,2 g, 0,20 mol) fornecendo uma suspensão acastanhada. A reação foi aquecida até o refluxo. Após 10 minutos, uma suspensão amarelo-alaranjada foi formada. A reação foi refluxada durante um total de 6 horas. O PCl₃ em excesso foi removido através de destilação sob pressão atmosférica (BP 75°C). Quando do resfriamento à temperatura ambiente, foi formado um sólido laranja. Clorofórmio (250 cm³) foi adicionado fornecendo uma suspensão laranja, que foi resfriada a 0°C. Água (150 cm³) foi adicionada lentamente: inicialmente a viscosidade da suspensão aumentou, mas quando da adição completa da água a viscosidade diminuiu. A partir deste ponto, a reação não foi mais mantida sob uma atmosfera de Ar. A suspensão foi filtrada com Buchner para remover a impureza sólida amarelo-alaranjada. A fase inferior foi separada usando um funil de separação, secada com MgSO₄, e filtrada com Buchner. As substâncias voláteis foram removidas através de evaporação rotativa, sendo finalmente secadas *in vacuo*, fornecendo um pó bege.

Rendimento: 35, 0 g, 99%. RMN ³¹P: δ = 85 ppm, 99% pura.

FW = 352, 85.

1.2. Preparação de (1-Ad)₂PH

LiAlH₄ (2, 54g, 67, 0 mmol) foi adicionado durante 90 minutos a uma solução resfriada (-10°C) de (1-Ad)₂P (O)Cl (10,00 g, 28,3 mmol) em THF (120 cm³). A reação foi deixada aquecer à temperatura ambiente, e então agitada durante 20 horas. A suspensão cinza foi resfriada a 10°C. HCl (aq., 5 cm³ HCl c. em 50 cm³ de água desgasificada) foi adicionado lentamente através de seringa (inicialmente muito lentamente devido à exotermia da reação), fornecendo um sistema de duas fases, com algum material sólido na fase inferior. HCl adicional (~5 cm³ HCl c.) foram adicionados para aperfeiçoar a separação das camadas. A fase superior foi removida através de uma cânula com extremidade plana, secada com MgSO₄, e filtrada através da cânula. As substâncias voláteis foram removidas *in vacuo*

fornecendo o produto da reação como um pó branco, isolado na caixa de luvas. Rendimento 6,00 g, 70%. RMN ^{31}P : δ = 17 ppm, 100% pura. FW = 302, 44.

1.3. Preparação de (1-Ad) $_2\text{PCl}$

Uma solução de Ad $_2\text{PH}$ (10, 5 g, 34, 7 mmol) e DBU (6,12 cm 3 , 40,9 mmol) em tolueno (250 cm 3) foi resfriada a-10°C. Solução de fosgênio (30,0 cm 3 , 56, 7 mmol, foi lentamente adicionada através de uma cânula, sendo transferida através de m cilindro de medição. Isto forneceu uma suspensão amarelo pálida altamente viscosa. Tolueno adicional (100 cm 3) foi adicionado através de uma cânula para diminuir a viscosidade e facilitar a agitação. A reação foi filtrada através de uma cânula fornecendo um filtrado amarelo. O resíduo foi lavado com tolueno adicional (2 x 100 cm 3) e as lavagens combinadas com o filtrado original. As substâncias voláteis foram removidas *in vacuo*, fornecendo um sólido amarelo pálido, que foi lavado com pentano (2 x 30 cm 3 , lavagens praticamente incolores). O produto foi secado *in vacuo* e isolado na caixa de luvas como um pó amarelo pálido. Rendimento: 7, 84 g, 67%. RMN ^{31}P : δ = 139 ppm, 99 + % puro. FW = 336, 88.

1.4. Preparação de 1,2-bis (di-1-adamantilfosfinometil) benzeno

1.4.1. Preparação de DI-SODIO-ORTO-XILENO (DISOD)

Bu ^nLi (2,5 M em hexanos, 11, 28 cm 3 , 28,2 mmol) foi adicionado, em gotas, através de seringa, durante 15 minutos a uma suspensão agitada de NaObu 1 (amassada, 2,71 g, 28,2 mmol), o-xileno (1,15 cm 3 , 9, 4 mmol) e N,N, N',N'-tetrametil etileno diamina (TMEDA) (4,26 cm 3 , 28,2 mmol) em heptano (100 cm 3). A reação foi aquecida a 60°C durante 2 horas, então deixada resfriar/sedimentar, fornecendo um sólido laranja vivo (DISOD) e uma solução amarelo pálida. A solução foi removida através de

filtração com cânula e o sólido lavado com heptano adicional (50 cm^3) e secado *in vacuo*. 90% de rendimento assumido, 8, 47 mmol.

1.4.2 Reação de DI-SODIO-ORTO-XILENO com 2 equiv. (1-
Ad)₂ PCl.

5 Uma suspensão de DISOD (8, 47 mmol) em Et₂O (100 cm^3) foi preparada a-78°C. Uma suspensão de Ad₂PCl (5,70 g, 16, 9 mmol) em Et₂O (120 cm^3) foi agitada rapidamente a-78°C e adicionada, através de uma cânula de orifício largo, à suspensão de DISOD. A reação foi deixada aquecer à temperatura ambiente e agitada durante 18 horas, fornecendo uma solução 10 turva amarelo pálida. Água (desgaseificada, 100 cm^3) adicionada através da cânula, forneceu um sistema de duas fases, com uma grande quantidade de sólido branco presente (produto) devido à baixa solubilidade deste material. A fase superior (Et₂O) foi removida através da cânula. O sólido na fase aquosa foi extraído usando diclorometano (200 cm^3), formando duas fases claras. A 15 fase inferior (CH₂Cl₂) foi removida através da cânula e combinada com a fase de Et₂O original. As substâncias voláteis foram removidas *in vacuo*, fornecendo um sólido ligeiramente pegajoso. O sólido foi lavado com pentano (200 cm^3) sendo efetuado atrito, as lavagens sendo removidas através de filtração com a cânula. O sólido branco foi secado *in vacuo* e isolado na caixa 20 de luvas como um pó branco friável. Rendimento: 3,5 g, 59%. FW = 707,01.

Dados de RMN ³¹P {¹H}:-δ 24 ppm.

Dados RMN ¹H-(400 MHz, CDCl₃, 298 k) δ 7, 59 – 7, 50 (m, 2H), Ar-H), 7,09-6,99 (m, 2H, Ar-H), 3,01 (d, 4H, ²J_{PH} = 3,2 Hz, CH₂), 2,07 – 1,57 (m, 60 H, C₁₀H₁₅) ppm.

25 Dados RMN ¹³C{¹H}:(100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 139, 4 (dd, J_{PC} = 10,7 Hz, J_{PC} = 2,3 Hz, Ar-C), 131,0 (d, J_{PC} = 16, 8 Hz, Ar-C), 125,0 (s, Ar-C), 41,1 (d, ²J_{PC} = 10,7 Hz, Ad-C²), 37, 2 (s, Ad-C⁴), 36,9 (d, ¹J_{PC} = 22, 9 Hz, Ad-C¹), 28,8 (d, ³J_{PC} = 7,6 Hz, A-C³), 22,0 (dd, ¹J_{PC} = 22,9 Hz, ⁴J_{PC} = 3,1 Hz, CH₂).

Exemplo 2Preparação de 1,2 bis (diadamantilfosfinometil) benzeno(método 2)

2.1 Cloreto de di-1-adamantil fosfínico foi preparado de
5 acordo com o método do Exemplo 1.1.

2.2 Di-1-adamantil fosfina foi preparado de acordo com o
método do Exemplo 1.2.

2.3 (Di-1-adamantil fosfina) triidro boro. O produto de adição
de borano (THF) (10 cm³, 10 mmol) foi adicionado a uma solução agitada de
10 di-1-adamantil fosfina (1,36 g, 4, 5 mmol) em THF (30 cm³). A agitação
durante um período adicional de 5 horas forneceu uma solução ligeiramente
turva. As substâncias voláteis foram removidas *in vacuo* para fornecer o
produto como um sólido branco puro.

Rendimento: 1, 39 g, 98%, 99% puro. FW: 315, 25. RMN ³¹P:
15 δ 41 ppm (d, J_{PB} 64 Hz).

2.4. Síntese de 1,2 bis (di-1-adamantilfosfor (borano) metil)
benzeno através de desprotonação com ^{sec}Buli e reação com αα dicloro o-
xileno. A uma solução de THF agitada, resfriada (-78°) 60 (cm³ de di-1-
adamantil fosfina triidroboro (5 g, 15,8 mmol), foi lentamente adicionado
20 (através de seringa) ^{sec}BuLi (12, 3 cm³, 16,6 mmol), e completada a adição, a
solução apresentou uma coloração amarela observável. A solução foi agitada
durante 30 minutos a -78°C e então deixada aquecer à temperatura ambiente, e
agitada durante um período adicional de 120 minutos. A solução foi então
resfriada a -78° e uma solução de THF (20 cm³) de αα dicloro o-xileno foi
25 adicionada através de uma cânula. A solução foi então deixada aquecer à
temperatura ambiente e agitada durante 15 horas. As substâncias voláteis
foram então removidas *in vacuo*. Não foi requerido processamento ulterior
como LICL e as substâncias orgânicas em excesso foram removidas durante o
procedimento de desproteção. Rendimento: 100%, 85 % puro.

RMN ^{31}P { ^1H } (CDCl_3 , 298 K) δ (d, br) 41 ppm.

RMN ^{11}B { ^1H } δ -43 ppm (d, J_{BP} 44 Hz)

RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K) δ 7,8 – 7,50 ppm (m, br Ar-H), δ 7,8 – 7,50 ppm (m, br Ar-H), δ 7,49 – 7,00 ppm (M, br Ar-H), δ 3,3 ppm (d, 5 CH_2), δ 2,2 – 1,2 ppm (m, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$)

2.5 Síntese de 1,2-bis (di-adamantilfosfinometil) benzeno através de desproteção de 1,2-bis(di-adamantilfosfor(borano)metil)benzeno com $\text{HBF}_4 \text{O}(\text{ME})_2$.

Complexo do éter dimetílico do ácido tetrafluorobórico (5 equivalentes, 12,5 mmol, 1,5 cm^3) foi adicionado lentamente através de seringa a uma solução agitada resfriada (0°C) de 1,2 bis-(di-adamantilfosfor (borano) metil benzeno (70 cm^3 de diclorometano). A solução foi agitada a 0°C durante 1 hora e então deixada aquecer à temperatura ambiente e mantida em agitação durante um adicional de 12 horas. A mistura da reação foi então adicionada a uma solução de NaHCO_3 (desgaseificada) saturada, resfriada a (°C) (5* excesso NaHCO_3), e agitada vigorosamente durante 50 minutos. As fases orgânicas foram então extraídas com 2* porções de 30 cm^3 de éter dietílico, e adicionadas ao extrato de DCM. As camadas orgânicas foram então lavadas com 2x porções de 30 cm^3 de água desgaseificada e secadas 15 com MgSO_4 . As substâncias voláteis foram então removidas *in vacuo*.

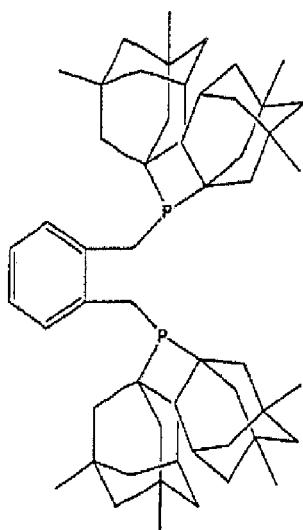
RMN ^{31}P { ^1H } : δ 26,4 ppm (s).

RMN 1 (CDCl_3 , 298 K) δ 7,54 ppm (q, Ar-H, J_{HH} 3,4 Hz), 7,0 ppm (q, Ar-H, J_{HH} 3,4 Hz), 3,0 ppm (d, Br CH_2), 1,6 – 2,1 ppm (m, br $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$).

25 [Exemplo 3](#)

Preparação de 1,2-bis (di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil)

benzeno (método 2)



1,2-bis (di-1-(3,5-dimetil-adamantil) fosfinometil)benzeno

3.1. Cloreto di-1-(3,5-dimetiladamantil) fosfínico foi preparado de acordo com o método do Exemplo 2.1, exceto pelo uso de 1,3-dimetiladamantano 21,7 g (0,132 mol) em vez de adamantano, e AlCl₃ (18,5 gg, 0,14 mol). Rendimento 23,5 g; FW: 409,08. RMN ³¹P: δ: 87 ppm (s).

3.2. Di-1-(3,5-dimetiladamantil) fosfina foi preparado como para o Exemplo 2.2 exceto pelo uso de 25,0 g de cloreto de di-1-(3,5-dimetiladamantil) fosfínico em vez de cloreto de di-1-adamantil fosfônico. Rendimento: 15,7 g. FW: 358,58. RMN ³¹P: δ: 15,7 ppm (s).

3.3 Di-1-(3,5-dimetiladamantil) fosfina triidro boro foi preparado como para o Exemplo 2.3 acima, exceto pelo uso de 10,0 g de di-1-(3,5-dimetiladamantil) fosfina em vez de di-1-adamantil fosfina. Rendimento: 9,5 g RMN ³¹P: δ: 40,5 ppm (Br).

3.4 Síntese de 1,2-bis (di-3,5-dimetiladamantil(borano) metil) benzeno através de desprotonação com ^{sec}BuLi e reação com αα dicloro oxíleno foi preparado como para o Exemplo 2.4 acima, exceto pelo uso de quantidades equimolares de 3,5-dimetil adamantil fosfina triidroboro, em vez de di-1-adamantil fosfina triidroboro.

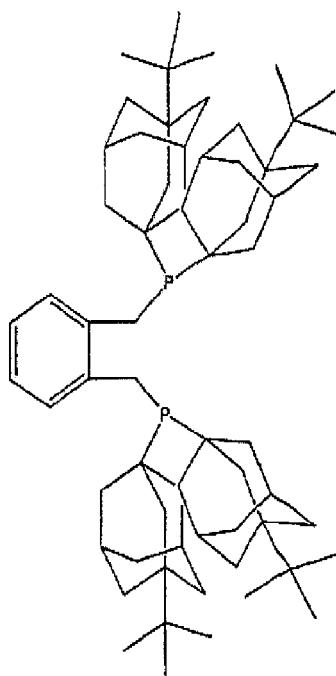
3.5. Síntese de 1,2-bis (di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil) benzeno através de desproteção de 1,2-bis (di-3,5-dimetiladamantilfosfor (borano) metil) benzeno com HBF₄O(ME)₂ foi preparado como para 1,2 bis-

(di-1-adamantilfosfinometil) benzeno (Exemplo 2.5) acima, exceto pelo uso de quantidades equimolares de 1,2-bis(di-3,5-dimetiladamantilfosfor (borano) metil) benzeno, em vez de 1,2 -bis (di-adamantilfoisfor(borano) metil) benzeno.

5

Exemplo 4

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



1,2-bis (di-1-(5-terc-butyl-adamantil) fosfinometil)benzeno

4.1 Cloreto de di-1-(5-terc-butiladamantil) fosfinico foi
10 preparado como para o cloreto di-1-adamantil fosfinico acima, exceto pelo uso de terc-butiladamantano 25, 37 g (0,132 mol) em vez de adamantano, e AlCl₃ (18, 55g, 0, 14 mol). Rendimento: 22, 6 g. FW: 464, 98. RMN ³¹P: δ 87 ppm (s).

4.2.1 Di-1-(5-terc-butiladamantil) fosfina foi preparado como
15 para di-1-adamantil fosfina acima, exceto pelo uso de 13,5 g de cloreto di-1-(5-terc-butiladamantil) fosfinico em vez de cloreto de di-1-adamantil fosfinico. Rendimento: 9,4 g; FW: 414, 48. RMN ³¹P: δ: 18, 62 ppm (s).

4.2.2 Di-1-(5-terc-butiladamantil) fosfina triidro boro foi

preparado como para di-1-adamantil fosfina acima, exceto pelo uso de 10,0 g de di-1-(5-terc-butiladamantil) fosfina em vez de di-1-adamantil fosfina. Rendimento: 9,5 g RMN ^{31}P δ : 41,6 ppm (br).

4.2.3 Síntese de 1,2-bis (di-5-terc-butiladamantilfosfor(borano)

5 metil) benzeno através de desprotonação com $^{\text{sec}}\text{BuLi}$ e reação com $\alpha\alpha$ dicloro o-xileno foi preparada como para 1,2-bis(di-1-adamantilfosfor(norano) metil) benzeno acima, exceto pelo uso de quantidades equimolares de di-1-(5-terc-butiladamantil) fosfina triidroboro, em vez de di-1-adamantil fosfina triidroboro.

10 4.3. Síntese de 1,2-bis (di-5-terc-butiladamantilfosfinometil) benzeno através de desproteção de 1,2-bis (di—4-terc-butiladamantil fosfor(borano) metil) benzeno com $\text{HBF}_4 \text{ O} (\text{ME})_2$ foi preparada como para 1,2-bis (di-1-adamantilfosfinometil) benzeno acima, exceto que foi usado 1,2-bis (di-5-terc-butiladamantilfosfor(borano)metil) benzeno em vez de 1,2-bis(di-adamantilfosfor(borano) metil) benzeno, em quantidades equimolares.

Exemplo 5

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

5.1. Dicloreto do ácido 1-adamantilfosfônico. Este composto 20 foi sintetizado de acordo com o método de Olah et al. (J. Org. Chem. 1990, 55, 1224 – 1227).

5.2. 1-adamantil fosfina. LiAlH_4 (3,5 g, 74 mmol) foram adicionados durante 2 horas a uma solução resfriada (0°C) de dicloreto do ácido 1-adamantilfosfônico (15 g, 59 mmol) em THF (250 cm^3). A reação foi então deixada aquecer à temperatura ambiente e foi agitada durante 20 horas. A suspensão cinza foi então resfriada (0°C) e HCl (75 cm^3 , 1M) foi adicionado lentamente através de seringa, para fornecer um sistema e duas fases, com algum sólido presente na fase inferior. HCl concentrado (8 cm^3 , 11 M) foi então adicionado para aperfeiçoar a separação das duas camadas. A

fase de THF (superior) foi removida através de cânula e secada através de sulfato de magnésio. Após a filtração através de cânula, as substâncias voláteis foram removidas *in vacuo* para fornecer o produto.

5.3. (1-adamantil-terc-butil fosfina) triidro boro

5 nBuLi (20 cm³, 32 mmol, solv. 1, 6 M) foi adicionado durante 1 hora a uma solução resfriada de 1-adamantil fosfina (5,0 g, 30 mmol) em THF (100 cm³). A solução foi deixada aquecer à temperatura ambiente e agitada durante um período adicional de 2 horas. A solução foi novamente resfriada a 0°C e cloreto de terc-butila (2,78 g, 30 mmol) foi adicionado e a 10 agitação continuada durante um período adicional de 16 horas em temperatura ambiente. O material foi isolado como o produto de adição de borano através de adição de Borano (THF) (30 cm³, 30 mmol) seguido pela remoção do solvente. O material foi isolado como um sólido branco, que era uma mistura de isômeros.

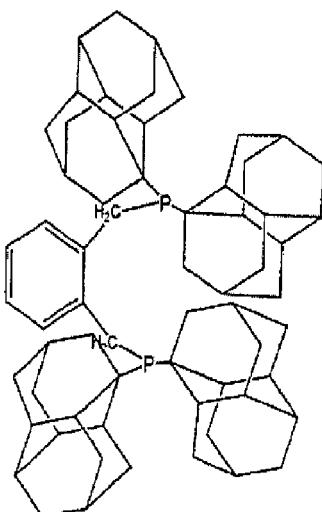
15 5.4 Síntese de 1,2-bis(1-adamantil-terc-butil fosfor (borano)metil) benzeno através de desprotonação com ^{sec}BuLi e reação com $\alpha\alpha$ -dicloro o-xileno. A síntese foi executada como para 1,2-bis (di-1-adamantilfosfor (borano) metil) benzeno acima, exceto que quantidades equimolares de 1-adamantil-terc-butil(fosfina)triidroboro foram usadas em 20 vez de di-1-adamantil fosfina triidroboro.

25 5.5 Síntese de 1,2-bis (1-adamantil-terc-butilfosfinometil) benzeno através de desproteção de 1,2-bis (1-adamantil-terc-butil fosfor (borano) metil) benzeno com HBF₄ O (ME)₂. Como para 1,2-bis (di-adamantilfosforinometil) benzeno, exceto pelo uso de quantidades equimolares de 1,2-bis (1-adamantil-terc-butilfosfor (borano) metil) benzeno, em vez de 1,2-bis (di-adamantilfosfor(borano)metil)benzeno.

Exemplo 6

Preparação de 1,2-bis (di-1-diamantanofosfinometil) benzeno.

Diamantano = congressano



1,2-bis(dicongressilfosfinometil) benzeno

6.1 Diamantano. Este foi sintetizado de acordo com o método de Tamara et al. *Organic Syntheses*, CV 6, 378.

6.2 Cloreto de di-1-(diamantano)fosfínico. Preparado como para o cloreto di-1-adamantil fosfinico, exceto pelo uso de diamantano 20,0 g (0, 106 mol) e AlCl_3 (16,0 g, 0,12 mol). Rendimento 25, 5 g. FW: 456, 5. RMN ^{31}P : δ : 87 ppm (s).

6.3. Di-1-(diamantano) fosfina. Preparado como para di-1-adamantil fosfina, exceto pelo uso de 25,0 g de cloreto de di-1-(diamantano) fosfínico. Rendimento: 14,0 g. FW: 406. RMN ^{31}P : δ : 16,5 ppm (s).

6.4. Di-1-(diamantano) fosfina) triidro boro. Preparado como para di-1-adamantil fosfina triidro boro, exceto pelo uso de 15,0 g de Di-1-(diamantano) fosfina. Rendimento: 14,5 g. RMN ^{31}P : δ : 42, 1 ppm (br).

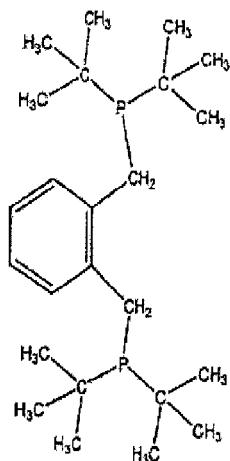
6.5. Síntese de 1,2-bis(diamantanofosfor(borano)metil) benzeno através de desprotonação com $^{\text{sec}}\text{BuLi}$ e reação com $\alpha\alpha$ dicloro oxíleno. Preparado como para 1,2-bis (di-1-adamantilfosfor(borano)metil) benzeno, exceto pelo uso de uma quantidade equimolar de diamantano fosfina triidroboro, em vez de di-1-adamantil fosfina triidroboro.

6.6. Síntese de 1,2-bis (diamantanofosfinometil) benzeno através de desproteção de 1,2-bis (diamantano (borano)metil) benzeno com $\text{HBF}_4\text{O}(\text{ME})_2$. Preparado como para 1,2-bis (di-1-adamantilfosfino metil)

benzeno, exceto pelo uso de uma quantidade equimolar de 1,2-bis diamantina fosfor(borano)metil) benzeno, em vez de 1,2-bis(di-adamantilfosfor(borano)metil)benzeno.

Exemplo 7:Preparação de 1,2-bis-(ditercbutilfosfinometil)

5 benzeno



1,2-bis-(di-tert-butylphosphinomethyl) benzeno

A preparação deste ligando foi executada no modo descrito na WO 99/47528 de acordo com o Exemplo 18.

Exemplo 8 (comparativo)

10 Preparação de 1,3-bis(diadamantilfosfino) propano

Preparação de 1,3-bis-(di-1-adamantilfosfino) propano (2)

8.1. Preparação de (1-Ad)₂PLi

BuⁿLi (2,5 M em hexanos, 42,02 cm³, 105, 1 mmol) foi adicionado, em gotas, através de seringa, a uma solução agitada de Ad₂PH (10,59 g, 35,0 mmol) em THF (150 cm³). Isto resultou em um escurecimento da solução para amarelo e na precipitação de uma grande quantidade de sólido amarelo, em uma reação suavemente exotérmica. A reação foi agitada em temperatura ambiente durante 3 horas. As substâncias voláteis foram removidas in vacuo, fornecendo um sólido laranja muito pálido. O sólido foi lavado com pentano (2 x 50 cm³) para remover BuⁿLi em excesso, resultando no isolamento de um pó branco (lavagens laranja) que foi secado *in vacuo*. O

rendimento para este estágio foi assumido ser quantitativo, com base nos experimentos de RMN prévios.

8.2. Reação de 1,3-dibromopropano com 2 equiv. (1-Ad)₂PLi.

1,3-dibromopropano (desgaseificado, 1,78 cm³, 17,5 mmol) foi adicionado, em gotas, através de seringa a uma suspensão agitada de Ad₂PLi (35,0 mmol, preparado como acima) em THF (150 cm³). Inicialmente, foi formada uma solução amarela, então uma grande quantidade de sólido branco foi esmigalhada (produto). As substâncias voláteis foram removidas *in vacuo* e diclorometano (300 cm³) adicionado, através de cânula, fornecendo uma solução turva. A turvação foi eliminada mediante adição de água (desgaseificada, 100 cm³), um sistema de duas fases sendo formado. A fase inferior foi removida através de filtração com cânula. As substâncias voláteis foram removidas *in vacuo*, fornecendo um pó branco, que foi lavado com pentano (100 cm³), secado e isolado na caixa de luvas. Rendimento: 6,45 g, 57%. RMN ³¹P: δ = 24 ppm, 95 + % puro. FW = 644, 94.

Exemplo 9

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

n-Butil lítio (Aldrich, 2, 5 molar em hexano, 24 ml, 54 mmol) é adicionado a uma solução de (dimetilaminometil) ferroceno (Aldrich, 13,13 g, 10, 69 ml, 48, 97 mmol) em éter dietílico (80 ml) sob nitrogênio em uma temperatura de 25°C e a mistura da reação agitada durante 4 horas. A solução vermelha resultante é então resfriada a aproximadamente -70°C em um banho de gelo seco/acetona e sal de Eschenmosers (ICH₂NMe₂) (Aldrich, 10 g, 54 mmol) é adicionado. A reação é deixada aquecer à temperatura ambiente e agitada durante a noite.

A solução resultante é rapidamente resfriada com hidróxido de sódio aquoso em excesso e o produto resultante extraído com éter dietílico (3 x 80 ml), secado com sulfato de magnésio anidro, filtrado com celite, e as substâncias voláteis removidas *in vacuo* para fornecer o composto do título

bruto como um sólido cristalino laranja claro. O produto bruto é recristalizado a partir de gasolina com resfriamento a-17°C e o produto recristalizado lavado com gasolina fria para fornecer o composto do título como um sólido laranja claro (13,2 g, 74%). O composto pode ser adicionalmente purificado através de sublimação para fornecer 8,5 g (52%) do composto do título (p.f. 74°C).

5 RMN ¹H (250 MHz; CDCl₃): δ 4, 23 (brd, 2H); 4,11 – 4, 10 (t, 1H); 4,04 (s, 5H); 3,43, 3,38, 3,23, 3, 18 (AB quarteto, 2H); 2,22 (s, 6H).

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

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

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

Exemplo 10:

Preparação de 1,2-bis-(di-terc-butil fosfino metil) ferroceno

15 Di-terc butil fosfina (Aldrich, 0,616 ml, 3,33 mmol) foi adicionado a uma solução 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (Exemplo 9, 0,5 g, 1,66 mmol) em ácido acético anidro (100 ml) sob nitrogênio e a mistura resultante é agitada a 80°C durante 72 horas. O ácido acético anidro é removido *in vacuo* a aproximadamente 70°C para fornecer o produto do título 20 bruto como um sólido laranja/amareulado. O produto bruto é recristalizado a partir de etanol, com resfriamento a-17°C, filtrado e o filtrado lavado em etanol frio para fornecer o composto do título como um sólido amarelo (0, 365 g, 44%, 84°C).

25 RMN¹H (250 MHz; CDCl₃): δ 4,4 (2H, d, J = 2Hz); 3,95 (5H, s); 3,75 (1H, t, 2Hz); 2,8 (2H, dd, 12 Hz, 2Hz); 2,6 (2H, dd, 12 Hz, 2Hz); 1,1 (36 H), m).

RMN ¹³C (63 MHz; CDCl₃): δ 86, 73 (d, 5,46 Hz); 70,08 (d, 4,41 Hz); 69, 4665 (s); 63,75 (s); 31, 80 (d, 2Hz); 31, 45 (d, 1, 98 Hz); 29, 89 (d, 1, 88 Hz).

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3): δ 15,00 ppm.

Análise Elementar: Encontrado: C: 66, 79 %; H: 9,57%

Calculado: C: 66, 93%; H: 9,63%

Exemplo 11

5

Preparação de 1-hidroximetil-2-dimetilaminometil ferroceno

n-Butil lítio (Aldrich, 1,6 molar em éter dietílico, 5,14 ml, 8,24 mmol) é adicionado a uma solução de 1-dimetilaminometil ferroceno (Aldrich, 1,0 g, 4,12 mmol) em éter dietílico (20 ml) sob argônio. A reação é agitada durante 3 horas e desenvolve uma cor avermelhada. A solução é então resfriada em um banho de gelo seco/acetona, paraformaldeído calcinado (0,247 g, excesso de 2 vezes) é adicionado e a mistura resultante é agitada durante a noite em temperatura ambiente. A reação é então rapidamente resfriada com água, extraída com éter dietílico, secada com MgSO_4 , e filtrada com celite. O solvente é removido *in vacuo* para fornecer o composto do título bruto. O produto bruto é aplicado a uma coluna de alumina neutra, que é eluída com gasolina/éter dietílico (razão de 9:1) para remover o material de partida, 1-dimetilaminometil ferroceno. A coluna é então eluída com acetato de etila substancialmente puro para eluir o composto do título. O acetato de etila é removido *in vacuo*, para fornecer o composto do título como uma massa de óleo laranja/cristalino.

25

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

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

COSY 2D RMN ^1H

Duploto parcialmente obscurecido a 4,071 ppm e seu acoplamento ao duploto em 4,73 ppm confirmados.

Espectros infravermelhos (CHCl_3) (c. a. 0,06 g/0, 8 ml)
 2953, 8 cm^{-1} , 2860, 6 cm^{-1} , 2826,0 cm^{-1} , 2783, 4 cm^{-1} , 1104, 9
 cm^{-1} .

Exemplo 12

5 Preparação de 1,2-bis-(di-terc butil fosfino metil) ferroceno

Di-terc butil fosfina (Aldrich, 0,54 ml, 2,93 mmol) é adicionado a uma solução de 1-hidroximetil-2-dimetilaminometil ferroceno (Exemplo 11, 0,2 g, 0,753 mmol) em ácido acético anidro (15 ml) e anidrido acético (0,753 mmol) sob argônio e a mistura resultante é agitada a 80°C 10 durante 72 horas. O ácido acético anidro é removido *in vacuo* a aproximadamente 70°C para fornecer o composto do título bruto como um sólido laranja/amarelado. O produto bruto é recristalizado a partir de etanol com resfriamento a-17°C, filtrado e o filtrado lavado com etanol frio para fornecer o composto do título como um sólido laranja (0,23 g).

15 RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3) δ 4,351 (d, 2H, 2Hz), δ 4,022 (s, 5H), δ 3,827 (t, 1H, 2 Hz), δ 2,858 (ddd, 2H, J_{HH} 15, 869 Hz, J_{HP1} 3,320 Hz, J_{HP2} 1, 831 Hz), δ 2,679 (dd, 2 H, J_{HH} 15, 869 Hz, J_{HP} 2, 441 Hz), δ 1,166 (d, 18 H, 12, 817 Hz), δ 1,123 (d, 18 H, 12, 512 Hz).

FTIR (Clorofórmio, placas NaCl)

20 1104, 1 cm^{-1} , 2863 cm^{-1} , 2896,0 cm^{-1} , 2940,0 cm^{-1} , 2951, 9 cm^{-1}

1

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3): δ 15,00

Análise elementar: Encontrado: C: 66,5%; H: 9,6 %

Calculado: C: 66,9%; H: 9,6%

25 Exemplo 13

Preparação de 1-hidroximetil-2,3-bis (dimetilaminometil) ferroceno

A uma solução agitada de 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (Exemplo 9, 0,70 g, 2,32 mmol) em éter dietílico (15 cm³) sob

argônio são adicionados 1,2 equivalentes de n-butil lítio (Aldrich, 1,75 ml, 1,6 M em éter dietílico) e a mistura agitada durante três horas para fornecer uma solução vermelha. A mistura da reação é resfriada em um banho de gelo seco/acetona, paraformaldeído calcinado adicionado em um excesso de 2:1, e 5 a mistura resultante agitada, em temperatura ambiente, durante a noite. A mistura é rapidamente resfriada com água e extraída com éter dietílico. Os produtos etéreos são secados com $MgSO_4$, filtrados com celite e o solvente evaporado *in vacuo*, para fornecer o composto do título (0,7 g, 2,12 mmol, 91%) como um óleo laranja, que foi parcialmente cristalizado quando do 10 resfriamento.

RMN 1H (259 MHz; $CDCl_3$) δ 2,133 (s, 6 H), δ 2,171 (s, 6H), δ 2,910 (d, 1H, 12, 817 Hz), δ 2,998 (d, 1H, 12, 512 Hz), δ 3,425 (d, 1H, 12, 817 Hz), δ 3,812 (d, 1, 12, 512 Hz), δ 3,962 (s, 5H), δ 3,99 (d, 1 H, 12, 207 Hz) (parcialmente obscurecido por pico de anel cp grande a δ 3,962), δ 4,15 068 (d, 1H, δ 2, 136 Hz), δ 4,125 (d, 1 H, δ 2, 136 Hz), δ 4,747 (d, 1 H, 12, 207 Hz).

RMN ^{13}C (60 MHz; $CDCl_3$): δ 44, 259, δ 45, 244, δ 55, 798, δ 57,906, δ 60, 271, δ 67, 944, δ 68,277, δ 69,612, δ 84, 850, δ 88, 322.

Espectros infravermelhos ($CDCl_3$ /placas de NaCl de filme 20 delgado)

3380, 6 cm^{-1} (br), 2955, 7 cm^{-1} (m), 2862, 6 cm^{-1} , 2825, 9 cm^{-1} (m), 2774, 3 cm^{-1} (m), 1353, 5 cm^{-1} (m), 1104, 9 cm^{-1} (m), 1038, 9 cm^{-1} (M), 1006, 8 cm^{-1} (s).

Análise elementar:

Encontrado: C: 62,3

25 %; H: 7,8%; N: 8,8%

Calculado: C: 61,8%; H: 7,9%; N: 8,5%

Exemplo 14:

Preparação de 1,2,3-tris-(di-terc-butil fosfino metil) ferroceno

Di-terc-butilfosfina (Aldrich, 2,60 ml, 13,98 mmol) e anidrido

acético (0,24 ml, 2,33 mmol) são adicionados a uma solução de 1-hidroximetil-2,3-bis-(dimetilaminometil) ferroceno (Exemplo 13, 0,70 g, 2,12 mmol) em ácido acético (recém destilado a partir de anidrido acético, 25 cm³), sob argônio. A solução é então agitada a 80°C durante 7 dias, durante cujo tempo a solução se torna de cor laranja escuro. O solvente é então removido *in vacuo* e a recristalização efetuada a partir de etanol em refluxo, junto com resfriamento a 17°C durante a noite para fornecer o composto do título (0,43 g, 0,7 mmol, 31%) como um pó amarelo/alaranjado.

10 RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ 1,12 (dd – pseudo tripleto, 36 H, 12, 1 Hz), δ 1,26 (d, 18 H, 10,7 Hz), δ 2,68 (d, 2H, 17,7 Hz), δ 2,95 (s, 2H), δ 3,07 (m, 2H), δ 4,01 (s, 5H), δ 4,33 (s, 2H).

Espectros infravermelhos (CHCl₃/placas de NaCl de filme delgado)

15 1365, 5 cm⁻¹, 1470, 3 cm⁻¹, 2357, 1 cm⁻¹, 2862, 8 cm⁻¹, 2896, 7 cm⁻¹, 2939, 1 cm⁻¹

Exemplo 15

Preparação de 1,2-bis (dicicloexilfosfinometil) ferroceno

O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 10 empregando dicicloexilfosfina (Strem de 48 High Street Orwell, Royston, United Kingdom SG8 5 QW, 659 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) e ácido acético anidro (100 ml). Rendimento 0,421 g.

Exemplo 16

Preparação de 1,2-bis(di-iso-butilfosfinometil) ferroceno

25 O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 10, empregando di-iso-butilfosfina (Strem 486 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) e ácido acético anidro (100 ml). Rendimento 0,372 g.

Exemplo 17

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

O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 10 empregando diciclopentilfosfina (Strem 566 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (0,5 mg, 1,66 mmol) e ácido acético anidro (100 ml). Rendimento 0,432 g.

Exemplo 18Preparação de 1,2-bis-(dietilfosfinometil) ferroceno

O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 10 empregando dietilfosfina (Strem 299 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) e ácido acético anidro (100 ml). Rendimento 0,254 g.

Exemplo 19Preparação de 1,2-bis(di-isopropilfosfinometil) ferroceno

O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 10, empregando di-iso-propilfosfina (Digital Specialty Chemicals, 392 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) e ácido acético anidro (100 ml). Rendimento 0,262 g.

Exemplo 20Preparação de 1,2-bis-(dimetilfosfinometil)ferroceno

O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento do Exemplo 10, empregando dimetilfosfina (Digital Specialty Chemicals, 206 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) e ácido acético anidro (100 ml). Rendimento 0,285 g.

Exemplo 21Preparação de 1,2-bis (diamantilfosfinometil) ferroceno-bis-metanossulfonato

Di-adamantilfosfina (preparado de acordo com J. R. Goerlich, R. Schmutzler; Phosphorus Sulphur and Silicon; 1995, 102, 211-215, 20,0 g,

0,066 mol) foi adicionado a uma solução de 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (Exemplo 9, 10 g, 0,033 mol) em ácido acético anidro (100 ml) sob nitrogênio e a mistura resultante é agitada a 80°C durante 72 horas. O precipitado laranja amarelado, que é formado, é filtrado e secado *in vacuo*, a 5 aproximadamente 70°C para fornecer o composto do título como um sólido laranja/amarelado. O composto do título é insolúvel em uma faixa de solventes orgânicos e é, portanto, purificado através de conversão ao sal de bis-metanossulfonato pela adição de ácido metano sulfônico em excesso a uma suspensão de metanol do produto bruto. Isto resultou na dissolução 10 completa do sal do produto, que foi então isolado pela remoção do metanol *in vacuo*, seguido pela lavagem com éter e secagem para fornecer o composto do título como um sólido amarelo pálido (14,0 g, 54%).

15 RMN ^1H (250 MHz; CD₃CN): δ 4,57 (2H, d, J = 2Hz); 4,35 (5 H, s); 4,27 (1H, t, 2 Hz); 3,34 (4H, br); 2,6 (6H, br); 2,35-2,18 (18 H, br); 2, 16-2,0 (18 H, br); 1, 92-1,72 (25 H, br).

RMN ^{31}P (101 MHz; CD₃CN): δ 26, 58 ppm.

Análise elementar: Encontrado: C: 64, 15%; H: 7,88%

Calculado: C: 64, 29%; H: 7,94%

Exemplo 22

20 Preparação de 1,2-bis(di-1-adamantilfosfinometil)ferroceno-bis-metanossulfonato

A preparação deste ligando foi executada como se segue:

22. 1 Preparação de (1-Ad)₂P (O) Cl

O cloreto de di-1-adamantil fosfina foi preparado de acordo 25 com o método do Exemplo 1.1.

22.2. Preparação de (1-Ad)₂PH

Di-1-adamantil fosfina foi preparado de acordo com o método do Exemplo 1.2.

22.3. Preparação de 1,2-bis (di-1-adamantilfosfinometil)

ferroceno-bis-metanossulfonato

O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento exemplificado no Exemplo 21.

Exemplo 23

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

23.1. Cloreto de di-1-(3,5-dimetiladamantil) fosfinico

Foi preparado de acordo com o método do Exemplo 3.1.

23.2 Di-1-(3,5-dimetiladamantil) fosfina

10 Foi preparado de acordo com o método do Exemplo 3.2.

23.3. 1,2-bis-(di-1-(3,-5-dimetil-adamantilfosfinometil) ferroceno-bis-metanossulfonato

O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento exemplificado no Exemplo 21, exceto pelo uso de di-1-2(3,5-dimetil-adamantil) fosfina (23,69 g, 0, 066 mol) em vez de di-adamantilfosfina. Rendimento 15 g.

Exemplo 24

Preparação de 1,2-bis (di-1-(5-terc-butil-adamantil) fosfinometil) ferroceno-bis-metanossulfonato

20 24.1. Cloreto di--1-(5-terc-butiladamantil) fosfinico

Foi preparado como para o Exemplo 4.1 acima.

24.2 Di-1-(5-terc-butiladamantil) fosfina

Foi preparado como para o Exemplo 4.2 acima.

24.3 1,2-bis(di-1-(4-terc-butil-adamantil) fosfinometil) ferroceno-bis-metanossulfonato

O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento exemplificado no Exemplo 21, exceto pelo uso de di-1-(4-terc-butiladamantil) fosfina (27, 39 g, 0,066mol) em vez de di-adamantil fosfina. Rendimento 14, 52 g.

Exemplo 25Preparação de 1,2-bis-(1-adamantil terc-butilfosfinometil) ferroceno-bis-metanossulfonato25.1. Dicloreto do ácido 1-adamantilfosfônico

5 Este composto foi sintetizado de acordo com o método de Olah et al. (J. Org. Chem. 1990, 55, 1224 – 1227).

25.2. 1-Adamantil fosfina

LiAlH₄ (3,5 g, 74 mmol) foi adicionado durante 2 horas a uma solução resfriada (0°C) de dicloreto do ácido 1-adamantilfosfônico (15 g, 59 mmol) em THF (250 cm³). A reação foi então deixada aquecer à temperatura ambiente e foi agitada durante 20 horas. A suspensão cinza foi então resfriada (0°C) e HCl (75 cm³, 1 M) foi lentamente adicionado através de seringa, para fornecer um sistema e duas fases com algum sólido presente na fase inferior. HCl concentrado (8 cm³, 11 M) foi então adicionado para aperfeiçoar a separação das duas camadas. A fase de THF (superior) foi removida através de cânula e secada com sulfato de magnésio. Após a filtração através de cânula, as substâncias voláteis foram removidas *in vacuo* para fornecer o produto.

25.3. 1-adamantil terc-butil fosfina

20 n-BuLi (20 cm³, 32 mmol, solv. 1,6 M) foi adicionado durante hora a uma solução resfriada de 1-adamantil fosfina (5,0 g, 30 mmol) em THF (100 cm³). A solução foi deixada aquecer à temperatura ambiente e agitada durante um período adicional de 2 horas. A solução foi novamente resfriada a 0°C e cloreto de terc-butila (2,78 g, 30 mmol) foi adicionado e a agitação continuada durante um período adicional de 16 horas, em temperatura ambiente. A mistura da reação foi rapidamente resfriada com água e a fase aquosa foi extraída com diclorometano (2 x 50 ml). A fase orgânica foi secada com sulfato de sódio e evaporada *in vacuo* para fornecer o composto do título.

25.4. 1,2-bis-(1-adamantil terc-butil-fosfinometil)

ferroceno-bis-metanossulfonato

O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento exemplificado no Exemplo 21, exceto pelo uso de 1-adamantil terc-butil fosfina (14, 78 g, 0,066 mol) em vez de di-adamantil fosfina.

5 Rendimento 9,80 g.

Exemplo 26

Preparação de 1,2-bis (di-1-diadamantilfosfinometil) ferroceno-bis-metanossulfonato

26.1. Diamantano

10 Este foi sintetizado de acordo com o método de Tamara et al. Organic Syntheses, CV 6, 378.

26.2. Cloreto de di-1-(diamantano) fosfinico

Preparado como para cloreto de di-1-adamantil fosfinico do Exemplo 1.1, exceto pelo uso de diamantano 20,0 g (0, 106 mol) e AlCl₃ 15 (16,0 g, 0,12 mol). Rendimento 25,5 g. FW: 465, 5.

RMN ³¹P: δ: 87 ppm (s).

26.3. Di-1-(diamantano) fosfina

Preparado como para di-1-adamantil fosfina do Exemplo 1.2, exceto pelo uso de 25,0 g e cloreto de di-1-(diamantano) fosfinico. 20 Rendimento: 14,0 g. FW: 406. RMN ³¹P: δ: 16,5 ppm (s).

26.4. 1,2-bis-(di-1-diamantilfosfinometil) ferroceno-bis-metanossulfonato

O composto do título foi preparado de acordo com o procedimento exemplificado no Exemplo 21, exceto pelo uso de di-1-diamantano fosfina (26,79 g, 0,0 66 mol) em vez de diadamantil fosfina. 25 Rendimento: 12, 5 g.

Exemplo 27

Preparação de 1,2-bis-(di-(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil)) ferroceno

1,3,5,7-tetrametil-2,4,8-trioxa-6-fosfa-adamantano (obtido de Cytec, 14,0 g, 0,066 mol) foi adicionado a uma solução de 1,2-bis(dimetilaminometil)ferroceno (Exemplo 9, 10 g, 0,033 mol) em ácido acético anidro (100 ml) sob nitrogênio e a mistura resultante é agitada a 80°C 5 durante 72 horas. O ácido acético anidro é removido *in vacuo* a aproximadamente 70°C para fornecer o produto do título bruto como um sólido laranja amarelado. Este é lavado com metanol quente para fornecer o produto como uma mistura de isômeros como um sólido laranja. (12,0 g, 58%).

10 RMN ¹H (250 MHz; CDCl₃): δ 4, 25-3,95 (8H, br, m); 3, 46 (4H, br); 1, 57 – 2,0 (8H, br, m); 1,43 – 1,23 (24 H, br m).

RMN ³¹P (101 MHz; CDCl₃): δ-27, 41 (br), -29,01 (s), 33, 9 (br) ppm.

15 Análise elementar: Encontrado: C: 57,80%; H: 7,35 %

Calculado: C: 57,87%; H: 7,40%

Exemplo 28

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

20 Iodeto de metila (23, 28 g, 0, 164 mol) é adicionado a uma solução de 1,2-bis -(dimetilaminometil) ferroceno (Exemplo 9, 20 g, 0,0823 mol) em metano desgaseificado (100 ml), e a mistura é agitada, em temperatura ambiente, sob uma atmosfera de nitrogênio, durante 24 horas. O precipitado resultante é removido através de filtração, lavado com éter e 25 secado para fornecer o composto do título (43,0 g).

Análise elementar: Encontrado: C: 36, 8%; H: 5, 1%; N: 4,8 %

Calculado: C: 37, 0%; H: 5,2%; N, 4,8%

RMN ¹³C (D₂O): δ 53, 27, δ 53, 21, δ 53, 15, δ 64,68, δ 71, 77,

δ 73, 24, δ 74, 13, δ 74, 95.

Exemplo 29

Preparação de 1,2-bis (diidroximetilfosfinometil) ferroceno

Hidróxido de potássio (8, 52 g, 0,152 mol) é adicionado a uma
 5 solução de cloreto de tetraquis (hidroximetil) fosfônio (Aldrich, 38, 54g de
 solução aquosa a 80% p/p, 0, 162 mol) em metanol desgaseificado (40 ml) e
 agitado em temperatura ambiente, sob uma atmosfera de nitrogênio, durante 1
 hora. A mistura resultante é adicionada, em gotas, a uma solução
 desgaseificada de iodeto de 1,-2 bis-(dimetilaminometil) ferroceno-bis-metila
 10 (Exemplo 28, 19, 98 g, 52, 2 mmol) em metanol (40 ml) sob nitrogênio, em
 temperatura ambiente, com agitação. A mistura resultante é refluída sob
 nitrogênio durante 20 horas, e o solvente removido, *in vacuo*, para formar um
 precipitado vermelho. Água (30 ml), éter dietílico (85 ml) e trietilamina (35
 ml) são adicionados ao precipitado e a solução é agitada, em temperatura
 15 ambiente, durante 1 hora. A camada aquosa é removida e novamente extraída
 com éter dietílico (2 x 30 ml). Os extratos etéreos combinados são lavados
 com água (3 x 20 ml), secados com sulfato de sódio, e filtrados. O éter é
 removido *in vacuo* para fornecer o composto do título bruto (14, 33g, 94% de
 rendimento) como um sólido laranja microcristalino. O produto bruto é
 20 novamente cristalizados a partir de uma solução de diclorometano/metanol
 quente com a adição de petróleo leve e resfriamento para fornecer o composto
 do título (10, 69 g, 70% de rendimento) como cristais amarelo – alaranjados.

Análise elementar: Encontrado: C: 48,44%; H:
 4,12%; N: 0,0%

25 Calculado: C: 48,24%; H: 4,02%; N: 0,0%

RMN ^1H : δ 1,75 (s, br), δ 2,70 (dd, 2H, J_{HH} 14,2 Hz, J_{HP} 6,6
 Hz), δ 2,85 (dd, 1H, J_{HH} 14,2 Hz, J_{HP} 7,9 Hz), δ 3,71 (t, 1H, J_{HH} 2,44 Hz),
 δ 3,58 (s, 5H), δ 3,98 (d, 2H, J_{HH} 2,40 Hz), 4,06 (m, 8H).

RMN ^1H { ^{31}P } : δ 1,75 (s, br), δ 2,70 (d, 14,3 Hz), δ 2,85 (d,

14,3 Hz), δ 4,04 (m, 1H), δ 4,06 (s, 8H), δ 4,08 (s, 5H), δ 4,1 (m, 2H).

RMN ¹³C: δ 23,7 (d, J_{PC} 15,6 Hz), δ 63,0 (d, J_{PC} 15,6 Hz), δ 66,0 (s), δ 67,2 (d, J_{PC} 9,2 Hz), δ 69,6 (s), δ 82,6 (d, J_{PC} 14,7 Hz).

RMN ³¹P: δ-14,7

5 Espectros infravermelhos (CHCl₃/placas de NaC de filme delgado)

3337,8 cm⁻¹ (st, br), picos adicionais 1104 cm⁻¹, 2929,0 cm⁻¹, 3603,7 cm⁻¹, 3683,7 cm⁻¹.

Exemplo 30

10 Preparação de 1,2-bis (difosfinometil) ferroceno

1,2-bis(diidroximetilfosfinometil)ferroceno (Exemplo 29, 5,45 g, 13,70 mol) e metabissulfito de sódio (5,21 g, 27,4 mmol) são adicionados a um sistema de solvente de duas fases, que consiste de água destilada (60 ml) e petróleo leve (60 ml). A mistura é refluída durante 3 horas em ar. A mistura resultante é resfriada, agitada, e a camada aquosa removida. A camada orgânica é lavada com água destilada e o solvente orgânico removido *in vacuo* para fornecer o composto do título (2,66 g, 70% de rendimento) como um sólido cristalino laranja.

15 Análise elementar: Encontrado: C: 51,65%; H: 5,
20 75%

Calculado: C: 51,80% H: 5,76%

RMN ¹H (250 MHz; CDCl₃): δ 2,7 – 2,8 (m, 4H), δ 2,7-2,8 (m, 4H), δ 3,17 (m, 2H), δ 3,18 (m, 2H), δ 4,04 (t, 1H, J = 2,54 Hz), δ 4,09 (d, 5H, J_{HP} 0,4 Hz), δ 4,13 (d, 2H, J = 2,54 Hz)

25 RMN ³¹P (101 MHz; CDCl₃): δ 130,0 (t, J_{HP} 193,0 Hz)

RMN ¹³C (60 MHz; CDCl₃): δ 12,9, δ 65,6, δ 67,3, δ 69,4, δ 86,9

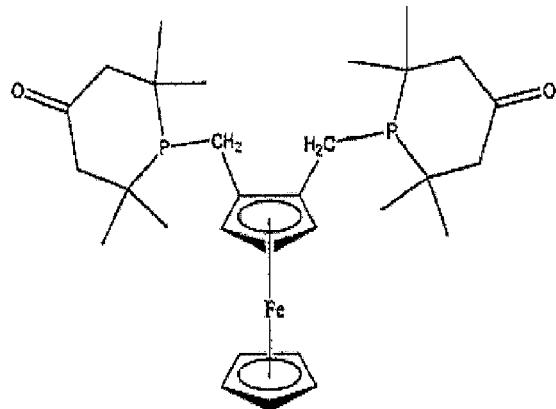
RMN ¹³C DEPT (CDCl₃): δ 12,9 (CH²), δ 65,6 (CH), δ 67,3 (CH), δ 69,40 (5 x CH)

FTIR (Clorofórmio, placas de NaCl): 2298, 5 cm⁻¹ (forte)

Espectro de massa: Encontrado m/z: 278, 0088; Calculado m/z 278, 0077

Exemplo 31

5 Preparação de 1,2-bis- α,α -(P-(2,2,6,6-tetrametilfosfinan-4-ona) dimetilferroceno



1,2-bis-,-(P-(2,2,6,6-tetrametilfosfinan-4-ona)dimetilferroceno
 2,6-Dimetil-2,5-heptadieno-4-ona (14, 6 g, 0, 106 mol) é
 adicionado a 1,2-bis-(difosfinometil) ferroceno (Exemplo 30, 14,7 g, 0,053
 10 mol) e a mistura aquecida a 120°C, sob nitrogênio, durante 20 horas. A
 mistura da reação é resfriada, o composto do título bruto é removido através
 de filtração, lavado com penteno (20 ml) e secada *in vacuo* para fornecer o
 composto do título como um sólido amarelo-alaranjado (24, 9 g, 85% de
 rendimento). O composto do título foi caracterizado por RMN ³¹P e espectro
 15 de massa.

RMN ¹H (250 MHz; CDCl₃): d 4,32 (1H, br): 4,08 (5H, br);
 4,02 (1H, br); 3,94 (1H, br); 2,84 (4 H, br); 1,8-2,5 (8H, br); 1,05 – 1,4 (24
 H, br).

RMN ³¹P (101 MHz; CDCl₃: s 4,15 ppm.

20 Análise elementar: Encontrado: C: 64,26% H: 7,88%
 Calculado: C: 65,03% H: 7,94%

Exemplo 32

Preparação de 1,2-bis-(di-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa -2-fosfa-adamantilmetyl) benzeno

A preparação deste ligando foi executada do modo descrito na WO-A-03/070370, de acordo com o Exemplo 4 nesta.

5 Exemplo 33

Preparação de propanoato de metila a partir de etileno, monóxido de carbono e metanol, catalisada por um composto da presente invenção

Condição 1: razão de ligando: paládio = 5,2: 1, razão de ácido: 10 paládio = 160: 1 e razão de ácido: ligando = 30: 1.

Condição 2: razão de ligando: paládio = 5,2: 1, razão de ácido: paládio = 480: 1 e razão de ácido: ligando = 90: 1.

Uma autoclave agitada mecanicamente (Hastelloy) de capacidade de 2 litros foi evacuada de ar e então carregada com uma solução 15 de tri(dibenzilidenoacetona) dipaládio ($1,44 \times 10^{-5}$ moles), 1,2-bis-(di-terc butil fosfino metil) ferroceno do Exemplo 10, ($7,61 \times 10^{-5}$ moles) e ácido metano sulfônico ($2,30 \times 10^{-3}$ moles, condição 1, $6,90 \times 10^{-3}$ moles, condição 2) em 300 ml de propanoato de metila/metanol (70%, em peso, de propanoato de metila). A autoclave foi aquecida a 100°C, e quando nesta temperatura, 20 etileno ($8 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$) foi adicionado sobre o topo da pressão de vapor dos solventes e, imediatamente, uma mistura eqüimolar de monóxido de carbono e etileno ($2 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$) adicionada ao sistema através do conjunto de válvula reguladora a $10 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$ acima da pressão de vapor do solvente. De modo adequado, a razão molar de etileno para monóxido de carbono no reator é de 25 aproximadamente 9: 1. A temperatura do reator foi mantida a 100°C e a reação prosseguiu, monóxido de carbono adicional e etileno foram adicionados (em uma base eqüimolar) através da válvula Tescom de regulação de pressão. Não foi observada precipitação do catalisador.

Taxas de reação iniciais, medidas em moles de propanoato de

metila (MeP) por mol de paládio por hora e a renovação medida em moles de propanoato de metila por mol de paládio foram determinados para o catalisador. Isto pode ser executado através da análise da quantidade de gás consumido por tempo unitário (taxa) e a quantidade total de gás consumido durante a reação, sendo assumido um comportamento de gás ideal e 100% de seletividade para propanoato de metila.

A Tabela 1 mostra o efeito do aumento da concentração de ácido relativa, comparada à concentração do ligando fosfina (e concentração de metal) para um processo de batelada, tanto na taxa inicial máxima como no número de renovação (TON) após 1 hora, em que as taxas de reação iniciais foram medidas em moles de propanoato de metila (MeP) por mol de paládio por hora e TON é medido como moles de propanoato de metila por mol de paládio. Para ambos TON e a taxa inicial máxima, os valores são significativamente aumentados, passando da condição 1 para a condição 2, isto é, aumentando tanto as razões de ácido: paládio e de ácido: ligando, em valores de ligando: paládio constantes.

Tabela 1

	Taxa Inicial Máxima (moles MeP/mol Pd/h)	Número de Renovação após 1 hora (Moles MeP/mol Pd)
1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)benzeno condição 2	66261	50786
1,2-bis(di-terc-butil metil)benzeno condição 1	42103	32397
1,2-bis -(di-terc-butilfosfinometil)benzeno condição 2	94957	62635
1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil) benzeno condição 1	45421	29465
1,2-bis-(di-(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa2-fosfa-adamantilmetil))ferroceno-	55799	51997

condição 2		
1,2-bis-(di-(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil)ferroceno - padrão	8490	4814
1,2-bis- α,α -(P-(2,2,6,6-tetrametilfosfinan-4-oná)) dimetilferroceno-condição 2	29839	24270
1,2-bis- α,α -(P-(2,2,6,6-tetrametilfosfinan-4-oná)) dimetilferroceno-condição 1	21591	17676
1,2-bis-(di-(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil)benzeno-condição 2	29839	24270
1,2-bis-(di-(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil)benzeno-condição 1	12041	11444
1,2-bis-(di-(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfaadamantilmetil)benzeno condição 2	20177	16610
1,2-bis (di-1-adamantilfosfinometil) ferroceno-bis-metanossulfonato-condição 2	67599	68141
1,2-bis(di-1-adamantilfosfinometil) ferroceno-bis-metanossulfonato-condição 1	41167	33798

Exemplo 34

Pd(OAc)₂ (22 mg, 0,1 mmol) e o respectivo ligando fosfina (0,5 mmol) foram pesados fora da caixa de luvas em atmosfera inerte, em frascos de fundo redondo de 3 gargalos de 500 ml. Quando da remoção, 5 foram adicionados 300 ml de MeOH desgaseificado e a mistura foi agitada durante 1 hora. À solução, foi adicionado ácido metanossulfônico (640 μ l, 10 mmol). Foi tomado o peso da solução de catalisador. A autoclave foi carregada com a solução e aquecida a 100°C com agitação (pressão de vapor, 3,0 barg). A reação foi iniciada pela introdução de uma mistura gasosa de 10 CO/etileno (1:1) na autoclave. A pressão total da autoclave foi controlada por

um TESCOM (9,8 barg). A temperatura e a pressão foram mantidas 3 horas, durante cujo período estes valores foram gravados.

Os gases foram isolados e a unidade resfriada à temperatura ambiente. A unidade despressurizada foi esvaziada e o peso final da solução
5 tomado.

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

Ligando 2 = 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil) ferroceno

Ligando 3 = 1,2-bis(diadamantilfosfinometil) ferroceno

Ligando 4 = 1,2-bis(difosfaadamantilfosfinometil) ferroceno

10 Ligando 5 = 1,3-bis (di-terc-butilfosfino)2-metileno-propano
(comparativo), preparado como na WO-A-03/040159 (Exemplo 1 nesta).

Os resultados são apresentados nas tabelas abaixo:

Tabela 2

Ligando	Razão Pd: lig: Ácido	Ganho em peso (g)	Ganho em peso médio (g)
1	1:5:100	268,65	
1	1:5:100	244,47	
1	1:5:100	258,98	257,304
1	1:5:100	252,13	
1	1:5:100	262,29	

Tabela 3

Ligando	Razão Pd: lig: Ácido	Ganho em peso (g)	Ganho em peso médio (g)
2	1:5:100	302,64	
2	1:5:100	306,84	
2	1:5:100	293,4	300,9
2	1:5:100	303,09	
2	1:5:100	298,54	

Tabela 4

Ligando	Razão Pd: lig: Ácido	Ganho em peso (g)	Ganho em peso médio (g)
3	1:5:100	364,97	
3	1:5:100	340,18	347,54
3	1:5:100	345,15	
3	1:5:100	339,88	

Tabela 5

Ligando	Razão Pd: lig: Ácido	Ganho em peso (g)	Ganho em peso médio (g)
	1:5:25	126,31	
	1:5:100	165,21	
	1:5:100	189,83	
	1:5:300	221,61	Av 1:5:300
	1:5:300	261,28	249,67
	1:5:300	281,81	
	1:5:300	233,99	

Tabela 6

Corrida Nº	Ligando	Ganho em peso (g)	Razão Pd: Lig: Ácido
1	5	33,3	1:5:100
2	5	83,16	1:5:100
3 ^a	5	165,1	1:1:4
4 ^a	5	235,97	1:1:4
5 ^a	5	82,53	1:1:4

5 a) corrida em 3 x a concentração de paládio { 67, 3 mg Pd (Oac)₂}

Para o ligando 1,3-bis(di-terc-butilfosifno)2-metileno-propano (ligando 5), o ligando adicional, com ou sem ácido em excesso, resulta em uma queda do desempenho do catalisador. As condições ótimas de baixo 10 ligando e ácido, por exemplo Corridas Nºs 3 e 4, resultam na mais alta

produtividade do catalisador sob as condições estudadas. A adição de ligando em excesso em alta razão de ácido como na Corrida nº 1 resulta em uma queda significativa no desempenho, assim como o faz a adição de ligando em excesso em baixas razões de ácido.

As duas tabelas que se seguem contêm dados para o ligando 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil) benzeno. Os dados foram coletados a 80°C, pois as taxas e números de renovação são mais baixos do que os dados que já foram incluídos. No entanto, os dados mostram que em níveis constantes de ácido: ligando^b, um aumento na razão de ligando: Pd proporciona grandes aumentos na taxa inicial e valores de TON. Estes dados são também usados para o catalisador previamente formado [(L-L) Pd (dba) (para detalhes vide abaixo) e adicionar o excesso de ligando como o sal protonado. Os detalhes experimentais são providos abaixo.

Tabela 7

Ligando	Razão Pd: Lig: Ácido	Razão Ácido: Ligando ^b	Taxa Inicial	TON após 4 horas
1	1:5:36	10,9	5000	12000
1	1:5:72	20	17000	25000
1	1:5:143	37	22000	30000

nesta razão, o “ácido” inclui tanto o ácido do ligando fosfina protonada junto com o ácido adicionado (isto é, ácido “livre”) e o ligando é simplesmente o ligando protonado.

Tabela 8

Ligando	Razão Pd: Lig: Ácido	Razão Ácido: Ligando ^b	Taxa Inicial	TON após 4 horas
1	1:10:90	10,9	22000	42000
1	1:10:182	20	33000	52000
1	1:10:352	37	41500	71000

O número de moles de paládio é igual ao número de moles de L₂Pd(dba).

O trabalho descrito nestes exemplos foi executado em autoclaves de capacidade de 2 litros. Em cada teste, 10 mg do catalisador

L₂Pd(dba) e 32 mg (4 equivalentes) ou 72 mg (9 equivalentes) de fosfina protonado foram adicionados ao frasco de preparação em uma caixa de luvas purgada com nitrogênio. 175 ml do produto azeótropo, que consistia de 50: 50 %, em peso, de metanol e propanoato de metila e 125 ml de propanoato de metila foram então desgaseificados e adicionados ao frasco, de modo a prover uma solução de reação, que estava próxima a 70%, em peso, de propanoato de metila. Após a adição da quantidade requerida de ácido metano sulfônico, a solução foi transferida para a autoclave evacuada e aquecida a 80°C, *in vacuo*. Durante teste período, e em todos os períodos de tempo subseqüentes, a autoclave foi agitada a ~1000 r. p. m. Quando esta temperatura havia sido alcançada, a pressão total do sistema foi aumentada para 9 bar (a partir da linha de referência de pressão de vapor de ~1 bar) pela adição de etileno e então completada com 2 bar de C₂H₄/CO a 1:1, de tal modo que a pressão total fosse de ~11 bar e a razão e C₂H₄ do espaço de topo fosse de 9: 1. Após este período de tempo, apenas gás a 1:1 foi alimentado ao sistema na taxa que foi requerida para manter a pressão dentro do sistema constante. As taxas de reação e TONs de catalisador foram calculadas a partir da taxa de remoção de gás a partir do reservatório de alimentação, sendo assumido um comportamento de gás ideal e 100% de seletividade para a formação de propanoato de metila.

Preparação de 1,2-bis(di-1-adamantilfosfinometil) benzeno
paládio (dba)

THF (100 cm³) foi adicionado a uma combinação de ligando (2,05 g, 2,90 mmol) e paládio dba (1,61 g, 2,90 mmol [Pd]) fornecendo uma solução turva vermelho escuro-alaranjada e uma pequena quantidade de resíduo de [Pd]. As substâncias voláteis foram removidas *in vacuo*, fornecendo um sólido pulverulento vermelho escuro. Pentano (50 cm³) foi adicionado através de cânula e o atrito efetuado com uma espátula, resultando na separação de um pó laranja. As lavagens de pentano âmbar foram

removidas através de filtração com cânula, e o sólido foi lavado com Et₂O a – 10°C (3 x 50 cm³). O pó laranja resultante foi secado *in vacuo* e isolado na caixa de luvas. Rendimento: 2, 68 g, 88%. RMN ³¹P: δ = 46, 42 ppm (razão 1:1), essencialmente fósforo puro. FW = 1047, 73.

5 Preparação de 1,3-bis-(di-1-adamantilfosfino) propano paládio
(dba)

Como acima, exceto pelo uso do ligando (1,96 g, 3,04 mmol) e paládio dba (1,69 g, 3,04 mmol [Pd= em THF (70 cm³)]. Após 3 horas, a solução vermelho escuro-alaranjada apresentou uma aparência fracamente turva; um adicional de 50 cm³ de THF foi adicionado, de modo a dissolver adicionalmente o produto. A reação foi processada como acima, exceto que a lavagem com Et₂O foi executada em temperatura ambiente. O sólido foi isolado na caixa de luvas como um pó laranja. Rendimento: 2, 08 g, 69 %. RMN ³¹P: δ = 42, 38 ppm (razão 1:1, ruidosa). FW = 985, 66.

15 Vide também “Studies on the Palladium Catalysed Methoxy-carbonilation of Ethene”, tese submetida à Universidade de Durham por G. R. Eastham (1998), quanto a detalhes na preparação de complexos de L₂Pd (dba).

Exemplo 35

20 Preparação de propanoato de metila a partir de etileno, monóxido de carbono e metanol, catalisada por um composto da presente invenção

25 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 catalisador, para gerar o produto desejado, propanoato de metila.

A reação foi executada a 100°C e sob pressão de 12 barg no vaso do reator.

O sistema catalisador foi produzido a partir de três

componentes, sendo um sal de paládio, um ligando fosfina e um ácido. Os três componentes catalisadores, quando combinados juntos e dissolvidos na mistura da reação, constituem o catalisador da reação ou o sistema catalisador, um catalisador homogêneo, que converteu os reagentes dissolvidos ao produto propanoato de metila na fase líquida.

Durante a operação contínua, o catalisador foi decomposto em uma taxa lenta mas constante, e foi substituído pela adição de catalisador fresco, ou a taxa de geração do produto, propanoato de metila, é reduzida.

O vaso do reator foi ajustado com um agitador, e também com um meio de recirculação do gás não-reagido, que foi coletado na área de espaço de topo superior do reator. O gás não reagido a partir do espaço de topo do vaso do reator, que era composto de uma mistura de etileno e monóxido de carbono, foi retornado, de modo contínuo, ao reator, por meio de uma tubulação de entrada na base, de tal modo que o gás passasse através da mistura da reação de um modo contínuo.

Quando da entrada no vaso do reator, o gás foi dispersado pelo agitador em bolhas finas. Deste modo, o etileno e o monóxido de carbono foram dissolvidos na mistura da reação.

Gases de etileno fresco e monóxido de carbono foram adicionados ao gás de recirculação para completar a quantidade dos dois gases que havia sido usada pela reação. Metanol fresco foi também adicionado, de modo contínuo, ao vaso do reator, de modo a substituir o metano que havia sido gasto na reação.

O vaso do reator continha a mistura da reação líquida em massa, junto com os três componentes do catalisador homogêneo, sendo um sal de paládio, um ligando fosfina, e um ácido sulfônico.

De modo a recuperar o produto propanoato de metila, uma corrente da mistura da reação foi passada, de modo contínuo, para fora do reator e ao interior da coluna de destilação.

A coluna de destilação, sendo uma coluna de destilação do tipo de cintilação de estágio único, forneceu um meio de separação de uma fração dos componentes propanoato de metila e metanol da mistura da reação, a partir dos componentes catalisadores dissolvidos não-voláteis. Isto foi 5 alcançado pela vaporização de uma fração da mistura da reação, à medida em que ela passou através da coluna de cintilação. A parte da mistura da reação, que permaneceu como um líquido após passar através da coluna de cintilação, e que ainda continha componentes catalisadores úteis, foi retornada ao vaso do reator, de tal modo que os componentes catalisadores pudessem participar 10 da reação em andamento.

Se o produto propanoato de metila fosse requerido estar isento de metanol, seria requerida uma segunda coluna de destilação. Neste caso, a corrente de vapor a partir da coluna de cintilação, que é uma mistura de propanoato de metila e metanol, foi passada ao interior da segunda coluna de 15 destilação, onde o propanoato de metila puro foi gerado como o produto mais pesado, e tomado a partir da base da coluna. Uma mistura de baixo ponto de ebulação de metanol e propanoato de metila foi gerada como o produto leve, e foi removida, de modo contínuo, a partir do topo da coluna de purificação de MeP. De modo a utilizar o metanol de modo tão eficiente quanto possível no 20 processo, a mistura de baixo ponto de ebulação de metanol e propanoato de metila foi retornada, de modo contínuo, ao vaso do reator.

Após o acionamento da unidade do reator contínua, quando a taxa desejada de geração de propanoato de metila havia sido alcançada, um processo de redução gradual das taxas de alimentação dos componentes do 25 catalisador foi empreendido.

De modo a manter a taxa de geração do propanoato de metila, foi necessário substituir continuamente o componente catalisador paládio, que havia sido perdido na decomposição com paládio fresco, em uma taxa que equilibrasse a taxa de perda.

Isto conduziu à situação, em que as concentrações de permanência dos componentes catalisadores se tornaram constantes para uma taxa determinada de geração de propanoato de metila, e apenas capaz de manter a taxa de reação da película de fluxo, como indicado pelas 5 concentrações constantes de monóxido de carbono e etileno na área de espaço de topo do vaso de reação. Isto foi denominado o ponto de equilíbrio, porque sob estas condições a taxa de decomposição de paládio foi equilibrada exatamente pela taxa de adição de paládio fresco.

A partir da taxa de adição do componente catalisador paládio 10 fresco sob condições de ponto de equilíbrio, o número de renovação (TON) foi calculado. Este é definido como o número de mol de propanoato de metila gerado por hora, para cada mol de paládio consumido pelo processo de decomposição, por hora.

Quando foi alcançada uma taxa estável em um ajuste 15 predeterminado de condições de controle, os valores instantâneos de todas as variáveis foram registrados, e usados como dados representativos para demonstrar o desempenho do processo sob as condições em uso no momento.

Para reunir dados quanto ao efeito de níveis de ligando fosfina 20 e ácido presentes na mistura de reação sobre o número de renovação de paládio, todas as variáveis foram mantidas constantes, exceto os níveis básicos de ligando e ácido na mistura da reação. Estes níveis foram alternados pela produção de pequenas adições destes compostos ao vaso de reação através de um tanque dedicado e de um sistema de bombeamento. As adições 25 foram então seguidas pelo ajuste cuidadoso da taxa de alimentação de solução de catalisador, de modo a estabelecer novamente a posição de equilíbrio.

A configuração experimental foi tal como, após coletar cada novo conjunto de dados de ponto de equilíbrio, o sistema foi retornado a um conjunto prévio de condições para verificar quanto a qualquer desvio de desempenho, antes do movimento para o próximo conjunto e condições

experimentais.

Deste modo, conjuntos comparativos de resultados foram extraídos, os quais demonstraram claramente as alterações na estabilidade do catalisador, que foram causadas pelas variações no níveis básicos de ligando 5 fosfina e nos níveis de ácido.

A quantidade de paládio na alimentação para o reator é crítica para o cálculo de resultados de número de renovação. A segurança quanto à taxa de catalisador fresco, que é alimentada ao sistema, foi provida pela análise de cada batelada de catalisador antes da transferência para tanques de 10 alimentação de catalisador, quanto ao conteúdo de paládio. Segurança adicional foi obtida pela determinação da taxa de alimentação efetiva de catalisador a partir da sincronização da queda no nível em uma bureta, que constitui parte do sistema de alimentação de catalisador.

A figura 9 mostra o efeito sobre o número de renovação de 15 paládio (TON), quando do aumento da razão de ácido: ligando e da razão de ligando: metal.

Neste exemplo, o ácido usado foi o ácido metano sulfônico, o ligando fosfina bidentado foi 1,2-bis-(di-terc-butil fosfino metil) benzeno, e o composto paládio foi tri (dibenzilidenoacetona)dipaládio.

20

Tabela 9

Razão molar ligando: Pd	Razão molar ácido: ligando	Ácido livre em um reator (Ppm)	Número de renovação (moles MeP/moles Pd)
6,29	9,93	676	$2,02 \times 10^6$
10,33	13,38	988	$3,30 \times 10^6$
13,49	21,73	1682	$3,41 \times 10^6$
17,16	34,65	2834	$3,42 \times 10^6$
17,16	7,40	837	$5,00 \times 10^6$

Outras tendências são observadas nas Figuras 1-3 das figuras anexas.

A Figura 1 apresenta TON contra a razão molar de ácido:

ligando. Claramente, à medida em que a razão de ácido: ligando aumenta a acima de cerca de 10, ocorre um grande aumento na TON para este sistema catalisador particular.

A Figura 2 apresenta TON contra a qualidade de ácido metano sulfônico presente livre no reator. Claramente, à medida em que o nível de ácido aumenta, existe um grande aumento na TON para este sistema de catalisador particular.

A Figura 3 apresenta a quantidade de Pd em solução, contra a quantidade de ácido metano sulfônico. Claramente, à medida em que o nível de ácido aumenta, existe um decréscimo na quantidade de Pd na solução para este sistema de catalisador particular, enquanto que a taxa de reação permanece constante. Portanto, operando nestes níveis de ácido elevados, as taxas de reação podem ser mantidas, mesmo que os níveis de paládio diminuam. As vantagens, tendo em vista o custo relativo do componente de paládio do sistema catalisador é clara.

Embora algumas modalidades preferidas tenham sido mostradas e descritas, será apreciado por aqueles versados na arte que várias alterações de modificações podem ser introduzidas, sem que haja afastamento do escopo da presente invenção, tal como definido pelas reivindicações apensas.

A atenção é dirigida a todos os relatórios e documentos que são depositados simultaneamente com este ou antecedentes a esta especificação, em conexão com este pedido, e que estão abertos à inspeção pública com esta especificação, e os conteúdos de todos estes relatórios e documentos são incorporados a este a título referencial.

Todas as características expostas nesta especificação (incluindo quaisquer reivindicações anexas, resumo e desenhos) e/ou todos os estágios de qualquer método ou processo assim exposto, podem ser combinados em qualquer combinação, exceto em combinações em que pelo

menos algumas de tais características e/ou estágios são mutuamente exclusivos.

Cada característica exposta nesta especificação (incluindo quaisquer reivindicações anexas, resumo e desenhos) pode ser substituída por 5 características alternativas, que servem aos mesmos, a equivalentes, ou a propósitos similares, a não ser que expressamente mencionado de outro modo. Deste modo, a não ser que expressamente mencionado de modo diferente, cada característica exposta constitui um exemplo apenas de uma série genérica de características equivalentes ou similares.

10 A invenção não está restrita aos detalhes da(s) modalidade(s) precedente(s). A invenção estende-se a qualquer nível, ou a qualquer nova combinação, das características expostas nesta especificação (incluindo quaisquer reivindicações anexas, resumo e desenhos), ou qualquer nova, ou qualquer nova combinação, dos estágios de qualquer método ou processo 15 assim exposto.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema catalisador capaz de catalisar a carbonilação de um composto etenicamente insaturado, caracterizado pelo fato de que ele pode ser obtido através da combinação de:

5 a) um metal do Grupo VIB ou Grupo VIIIB, ou um composto do mesmo,

 b) um ligando fosfina bidentado, arsina, ou estibina, e

 c) um ácido tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C de menos do que 4,

10 em que o ligando está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1 comparado ao referido metal ou ao referido metal no referido composto metálico, e em que o referido ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado ao referido ligando.

15 2. Sistema catalisador como reivindicado na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão do referido ligando para o referido metal está na faixa de 5:1 a 750:1.

 3. Sistema catalisador como reivindicado na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão do referido ligando para o referido metal está na faixa de 10: 1 a 500: 1.

20 4. Sistema catalisador como reivindicado na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão do referido ligando para o referido metal está na faixa de 20:1 a 40: 1.

25 5. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a razão do referido ácido para o referido ligando está na faixa de 5: 1 a 95: 1.

 6. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a razão do referido ácido para o referido ligando está na faixa de 20: 1 a 40: 1.

 7. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das

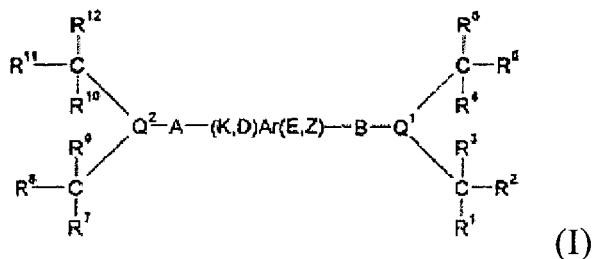
reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a razão molar do referido ácido para o referido metal está na faixa de 10:1 a 75000:1.

8. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a razão molar do referido ácido para o referido metal está na faixa de 100:1 a 25000:1.

9. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a razão molar do referido ácido para o referido metal está na faixa de 200:1 a 400:1.

10. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o referido ligando é um ligando fosfina bidentado.

11. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o referido ligando pertence à fórmula geral (I):



15 em que:

Ar é um grupo de ligação, que compreende uma porção arila, à qual os átomos de fósforo são ligados em átomos de carbono adjacentes;

em que arila inclui grupos aromáticos carbocíclicos de cinco a dez membros, cujos grupos são opcionalmente substituídos com, em adição a K, D, E ou Z, um ou mais substituintes selecionados a partir de arila, alquila C₁ a C₁₀, Het, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷ ou C(S) NR²⁵R²⁶, em que R¹⁹ a R²⁷ representam, cada qual independentemente, hidrogênio, arila ou alquila C₁ a C₁₀, ou a porção arila pode ser um grupo policíclico fundido,

25 A e B, cada qual independentemente grupos C₁ a C₁₀ que são

ligados a outras porções pelo menos em dois locais no grupo;

K, D, E e Z são substituintes da porção arila (Ar) e, cada qual independentemente, representa hidrogênio, alquilaC₁ a C₁₀, arila, Het, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O) R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, 5 C(S) R²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷, ou-J-Q³(CR¹³ (R¹⁴)(R¹⁵)CR¹⁶ (R¹⁷) (R¹⁸), em que J representa grupos C₁ a C₁₀, que são ligados a outras porções pelo menos em dois locais no grupo ; ou dois grupos adjacentes selecionados a partir de K, Z, D e E, junto com os átomos de carbono do anel arila ao qual eles estão ligados formam um anel fenila adicional, que é opcionalmente substituído por 10 um ou mais substituintes selecionados a partir de hidrogênio, alquilaC₁ a C₁₀, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C (O)NR²⁵R²⁶, C(S) R²⁵R²⁶, SR²⁷ ou C(O)SR²⁷;

R¹³ a R¹⁸ representam, cada qual independentemente, hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila, ou Het;

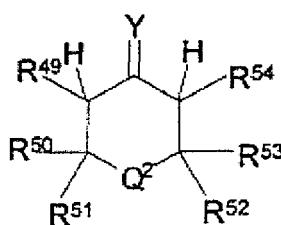
15 R¹⁹ a R²⁷ representam, cada qual independentemente, hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila ou Het;

R¹ a R¹², cada qual independentemente, representam hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila, ou Het;

20 Q¹, Q² e Q³ (quando presentes), representam, cada qual independentemente, fósforo, arsênico ou antimônio e nos dois últimos casos, referências a fosfina ou fósforo acima são correspondentemente corrigidas, em que Het inclui sistemas de anel de quatro a doze membros, cujos anéis contêm um ou mais heteroátomos selecionados a partir de nitrogênio, oxigênio, enxofre e misturas dos mesmos, cada grupo “Het” é opcionalmente 25 substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir de halo, ciano, nitro, oxo, alquila inferior, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷ ou C(S) NR²⁵R²⁶, em que R¹⁹ a R²⁷, cada qual independentemente, representam hidrogênio, arila ou alquila inferior, ou Het está na forma de um N óxido.

12. Sistema catalisador como reivindicado na reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que pelo menos um grupo ($CR^xR^yR^z$) ligado a Q^1 e/ou Q^2 , isto é $CR^1R^2R^3$, $CR^4R^5R^6$, $CR^7R^8R^9$, $CR^{10}R^{11}R^{12}$, $CR^{13}R^{14}R^{15}$, ou $CR^{16}R^{17}R^{18}$ pode, em vez disso, ser representado pelo grupo (Ad), em que:

5 Ad representa, cada qual independentemente, um radical adamantila ou congressila opcionalmente substituído, ligado ao átomos de fósforo através de um de seus átomos de carbono terciários, a referida substituição opcional sendo por um ou mais substituintes selecionados a partir de hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹,
10 C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S) NR²⁵R²⁶, SR²⁷ ou C(O)SR²⁷; ou se ambos os grupos ($CR^xR^yR^z$) ligados a um ou a ambos Q^1 e/ou Q^2 , ou Q^3 (se presente), junto com ou Q^1 ou Q^2 (ou Q^3) como apropriado, formarem um grupo 2-fosfa-triciclo [3.3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou derivado do mesmo, a substituição opcional sendo por um ou mais substituintes selecionados a partir de hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S)
15 NR²⁵R²⁶, SR²⁷ ou C(O)SR²⁷, R¹⁹ a R²⁷, cada qual independentemente, representam hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila ou Het; ou formarem um sistema de anel da fórmula:



20 em que:

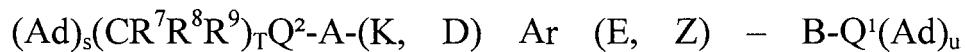
R⁴⁹ e R⁵⁴, cada qual independentemente, representa hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀ ou arila;

R⁵⁰ a R⁵³, quando presentes, cada qual independentemente, representa hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila ou Het; e

25 Y representa oxigênio, enxofre ou N-R⁵⁵; e R⁵⁵, quando

presente, representa hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀ ou arila.

13. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que o referido ligando é representado como:



5 (CR¹R²R³)_v

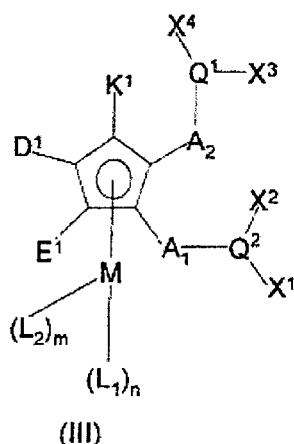
em que Ar, A, B, K, D, E e Z, Q¹, Q² e Q³, e R¹ a R²⁷ são como definido na reivindicação 11, exceto que K, D, E e Z podem representar – J-Q³ (Ad)_w(CR¹³(R¹⁴) (R¹⁵)_x, em vez de J-Q³(CR¹³(R¹⁴) (R¹⁵)) CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸) e Ad é como definido na reivindicação 12,

10 S & U = 0, 1 ou 2, contanto que S + U ≥ 1;

T & V = 0, 1 ou 2, contanto que T + V ≤ 3;

W & X = 0, 1 ou 2.

14. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o referido ligando pertence à fórmula geral (III):



em que:

A₁ e A₂, e A₃, A₄ e A₅ (quando presentes), representam cada qual independentemente grupos C₁ a C₁₀ que são ligados a outras porções pelo menos em dois locais no grupo;

20 K¹ é selecionado a partir do grupo, que consiste de hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila, Het, halo, ciano, nitro,-OR¹⁹,-OC(O)R²⁰,-C(O)R²¹,-C(O)OR²²,-N(R²³) R²⁴,-C(O)N(R²⁵) R²⁶,-C(S)(R²⁷) R²⁸,-SR²⁹ ou-C(O)SR³⁰,

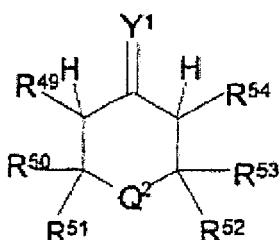
CF_3 ou- $\text{A}_3\text{-Q}^3$ (X^5) X^6 ;

D^1 é selecionado a partir do grupo, que consiste de hidrogênio, alquila C_1 a C_{10} , arila, Het, halo, ciano, nitro, - OR^{19} , - OC(O)R^{20} , - C(O)R^{21} , - C(O)OR^{22} , - $\text{N(R}^{23})\text{R}^{24}$, - $\text{C(O)N(R}^{25})\text{R}^{26}$, - $\text{C(S)(R}^{27})\text{R}^{28}$, - SR^{29} ou- C(O)SR^{30} ,

5 CF_3 ou- $\text{A}_4\text{-Q}^4$ (X^7) X^8 ;

E^1 é selecionado a partir do grupo, que consiste de hidrogênio, alquila C_1 a C_{10} , arila, Het, halo, ciano, nitro, - OR^{19} , - OC(O)R^{20} , - C(O)R^{21} , - C(O)OR^{22} , - $\text{N(R}^{23})\text{R}^{24}$, - $\text{C(O)N(R}^{25})\text{R}^{26}$, - $\text{C(S)(R}^{27})\text{R}^{28}$, - SR^{29} ou- C(O)SR^{30} , - CF_3 ou- $\text{A}_5\text{-Q}^5$ (X^9) X^{10} ;

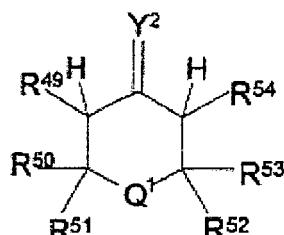
10 ou ambos D^1 e E^1 , junto com os átomos do anel ciclopentadienila, ao qual eles estão ligados, formam um anel fenila que é opcionalmente substituído por um ou mais grupos selecionados de fenila, alquilfenila $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$ não-substituído ou - CF_3 ; X^1 representa $\text{CR}^1(\text{R}^2)$ (R^3), congressila ou adamantila, X^2 representa CR^4 (R^5) (R^6), congressila ou adamantila, ou X^1 e X^2 , junto com Q^2 , ao qual eles estão ligados, formam um grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou um derivado do mesmo, a substituição opcional sendo por um ou mais substituintes selecionados a partir de hidrogênio, alquila C_1 a C_{10} , halo, ciano, nitro, OR^{19} , OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)R^{22} , $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$, 15 $\text{C(O)NR}^{25}\text{R}^{26}$, $\text{C(S)NR}^{25}\text{R}^{26}$, SR^{27} ou C(O)SR^{27} , R^{19} a R^{27} cada qual independentemente representa hidrogênio, alquila C_1 a C_{10} , arila ou Het; ou X^1 e X^2 , junto com Q^2 ao qual eles estão ligados, formam um sistema de anel da fórmula IIIa:



(IIIa)

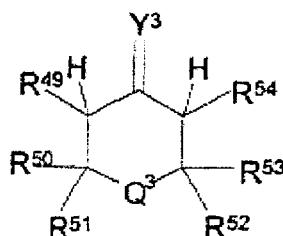
X^3 representa $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$, congressila ou adamantila, X^4

representa CR^{10} (R^{11}) (R^{12}), congressila ou adamantila, ou X^3 e X^4 , junto com Q^1 ao qual eles estão ligados, formam um grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou derivado do mesmo, a substituição opcional sendo por um ou mais substituintes selecionados a partir de hidrogênio, alquila C_1 a C_{10} , halo, ciano, nitro, OR^{19} , OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)R^{22} , $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$, $\text{C(O)NR}^{25}\text{R}^{26}$, $\text{C(S) NR}^{25}\text{R}^{26}$, SR^{27} ou C(O)SR^{27} , R^{19} a R^{27} , cada qual independentemente representa hidrogênio, alquila C_1 a C_{10} , arila ou Het; ou X^3 e X^4 , junto com Q^1 ao qual eles estão ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIb:



(IIIb)

X^5 representa $\text{CR}^{13}(\text{R}^{14})$ (R^{15}), congressila ou adamantila,
 X^6 representa $\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})$ (R^{18}), congressila ou adamantila, ou
 X^5 e X^6 , junto com Q^3 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfa-triciclo [3.3.1.1 {3,7}] decila opcionalmente substituído ou um derivado do mesmo, a substituição opcional sendo por um ou mais substituintes selecionados a partir de hidrogênio, alquila C_1 a C_{10} , halo, ciano, nitro, OR^{19} , OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)R^{22} , $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$, $\text{C(O)NR}^{25}\text{R}^{26}$, $\text{C(S) NR}^{25}\text{R}^{26}$, SR^{27} ou C(O)SR^{27} , R^{19} a R^{27} , cada qual independentemente representa hidrogênio, alquila C_1 a C_{10} , arila ou Het; ou X^5 e X^6 , junto com Q^3 ao qual eles estão ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIc:



(IIIc)

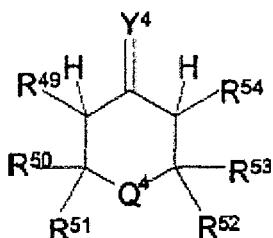
X^7 representa $CR^{31}(R^{32})(R^{33})$, congressila ou adamantila,

X^8 representa $CR^{34}(R^{35})(R^{36})$, congressila ou adamantila, ou

X^7 e X^8 , junto com Q^4 ao qual eles estão ligados formam um grupo 2-fosfaticiclo [3..3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou um derivado do

5 mesmo, a substituição opcional sendo por um ou mais substituintes selecionados a partir de hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S) NR²⁵R²⁶, SR²⁷ ou C(O)SR²⁷, R¹⁹ a R²⁷, cada qual independentemente representa hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila ou Het; ou X⁷ e X⁸, junto com Q⁴ ao qual eles estão

10 ligados formam um sistema de anel da fórmula IIId:



(III d)

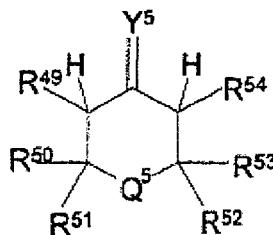
X^9 representa $CR^{37}(R^{38})(R^{39})$, congressila ou adamantila,

X^{10} representa $CR^{40}(R^{41})(R^{42})$, congressila ou adamantila, ou

X^9 e X^{10} junto com Q^5 , ao qual eles estão ligados, formam um grupo 2-fosfaticiclo[3..3.1.1{3,7}] decila opcionalmente substituído ou derivado do

15 mesmo, a substituição opcional sendo por um ou mais substituintes selecionados a partir de hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)R²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S) NR²⁵R²⁶, SR²⁷ ou C(O)SR²⁷, R¹⁹ a R²⁷ cada qual independentemente representa hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila ou Het; ou X⁹ e X¹⁰ junto com Q⁵ ao qual eles estão

20 ligados formam um sistema de anel da fórmula IIIe:



(IIIe)

Q^1 e Q^2 , e Q^3 , Q^4 e Q^5 (quando presentes), representam, cada qual independentemente, fósforo, arsênico ou antimônio;

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

5 L₁ representa um grupo ciclopentadienila, indenila ou arila opcionalmente substituído, a substituição opcional sendo por um ou mais substituintes selecionados a partir de hidrogênio, alquila inferior, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -C(S)(R²⁷)R²⁸, -SR²⁹ ou -C(O)SR³⁰, -CF₃ ou ferrocenila;

10 L₂ representa um ou mais ligandos, cada um dos quais é independentemente selecionado a partir de hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, alquilarila, halo, CO, P(R⁴³)(R⁴⁴)R⁴⁵ ou N(R⁴⁶)(R⁴⁷)R⁴⁸;

R¹ a R¹⁸ e R³¹ a R⁴², quando presentes, cada qual independentemente representa hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila ou Het;

15 R¹⁹ a R³⁰ e R⁴³ a R⁴⁸, quando presentes, cada qual independentemente representa hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila ou Het;

R⁴⁹, R⁵⁴ e R⁵⁵, quando presentes, cada qual independentemente representa hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀ ou arila;

20 R⁵⁰ a R⁵³, quando presentes, cada qual independentemente representa hidrogênio, alquila C₁ a C₁₀, arila ou Het;

Y¹, Y², Y³, Y⁴ e Y⁵, quando presentes, cada qual independentemente representa oxigênio, enxofre ou N-R⁵⁵;

n = 0 ou 1;

e m = 0 a 5;

25 contanto que, quando n = 1 e m é igual a 0, e quando n igual a 0, então m não é igual a 0,

em que arila inclui grupos aromáticos carbocíclicos de cinco a dez membros, cujos grupos são opcionalmente substituídos com, em adição a K, D, E ou Z, um ou mais substituintes selecionados a partir de arila, alquila

C_1 a C_{10} , Het, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)R^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$ ou $C(S)NR^{25}R^{26}$, em que R^{19} a R^{27} representam cada qual independentemente hidrogênio, arila ou alquila C_1 a C_{10} , ou a porção arila pode ser um grupo policíclico fundido,

5 em que Het inclui sistemas de anel de quatro a doze membros, cujos anéis contêm um ou mais heteroátomos selecionados a partir de nitrogênio, oxigênio, enxofre e misturas dos mesmos, cada grupo “Het” é opcionalmente substituído por um ou mais substituintes selecionados a partir de halo, ciano, nitro, oxo, alquila inferior, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)R^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$ ou $C(S)NR^{25}R^{26}$, em que R^{19} a R^{27} , cada qual independentemente, representam hidrogênio, arila ou alquila inferior, ou Het está na forma de um N óxido.

10 15. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que se K^1 representa $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ e E^1 representa $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$, então D^1 representa $-A_4-Q^4(X^7)X^8$.

15 16. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 15, caracterizado pelo fato de que adamantila representa adamantila não-substituído ou adamantila substituído por um ou mais substituintes alquila C_{1-8} , ou uma combinação dos mesmos.

20 17. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 16, caracterizado pelo fato de que 2-fosfa-adamantila representa 2-fosfa-adamantila não-substituído ou 2-fosfa-adamantila substituído por um ou mais substituintes alquila C_{1-8} , ou uma combinação dos mesmos.

25 18. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 17, caracterizado pelo fato de que 2-fosfa-adamntila inclui um ou mais átomos de oxigênio no esqueleto 2-fosfa-adamantila.

19. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 18, caracterizado pelo fato de que congressila representa

congressila não-substituído.

20. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que o metal ou composto do mesmo é paládio.

5 21. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que paládio é a forma metálica.

10 22. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de que o sistema catalisador inclui, em 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 do metal do Grupo VI ou Grupo VIIIB ou composto metálico do sistema catalisador dentro do veículo líquido.

15 23. Processo para a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, caracterizado pelo fato de que compreende colocar em contato um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono e um composto contendo grupo hidroxila, na presença de um sistema catalisador como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 22.

20 24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado é executada em um ou mais solventes apróticos.

25 25. Processo de acordo com a reivindicação 23 ou 24, caracterizado pelo fato de que os compostos etilenicamente insaturados adequados incluem eteno, propeno, hexeno, compostos vinila, tais como acetatos de vinila, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, etc., até C₃₀, isto é, tendo de 2 a 30 átomos de carbono, que podem ser lineares ou ramificados, cílicos, não-cílicos ou parcialmente cílicos, e nos quais a ligação dupla pode assumir qualquer posição adequada na cadeia carbono, e que inclui todos os estereoisômeros dos mesmos.

26. Meio de reação, caracterizado pelo fato de que compreende um ou mais reagentes, e um sistema catalisador, que compreende, ou obtêível pela combinação de pelo menos um metal ou composto metálico do Grupo VIB ou VIIIB, um ligando fosfina bidentado, arsina, ou estibina, e um
5 ácido, em que o referido ligando está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado com o referido metal ou o referido metal no referido composto metálico, e em que o referido ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado ao referido ligando.
27. Meio de reação, caracterizado pelo fato de que compreende um ou mais reagentes, e um
10 sistema catalisador como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 22.

28. Meio de reação de acordo com a reivindicação 26 ou 27, caracterizado pelo fato de que a quantidade de ácido livre presente no meio é superior 500 ppm.

29. Uso de um sistema, que compreende, ou pode ser obtido
15 pela combinação de:

- a) um metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIIB, ou um composto do mesmo,
- b) um ligando fosfina bidentado, arsina, ou estibina, e
- c) um ácido tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C

20 de menos do que 4,
em que o referido ligando está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado ao referido metal ou referido metal no referido composto metálico, e em que o referido ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado ao referido ligando, caracterizado pelo
25 fato de que é como um catalisador na carbonilação de um composto etilenicamente insaturado.

30. Sistema catalisador capaz de catalisar a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, o referido sistema caracterizado pelo fato de que compreende:

- a) um metal do Grupo VIB ou Grupo VIIIB, ou um composto do mesmo,
- b) um ligando fosfina bidentado, arsina, ou estibina, e
- c) um ácido tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C
- 5 de menos do que 4

em que o referido ligando está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado com o referido metal ou o referido metal no referido composto metálico, e em que o referido ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado ao referido ligando.

- 10 31. Processo para a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, caracterizado pelo fato de que compreende colocar em contato um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono e com um composto contendo grupo hidroxila, na presença de um sistema catalisador, o referido sistema compreendendo:

- 15 a) um metal do Grupo VIB ou Grupo VIIIB, ou um composto dos mesmos,
- b) um ligando fosfina bidentado, arsina, ou estibina, e
- c) um ácido tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C
- de menos do que 4,

- 20 em que o referido ligando está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1, comparado ao referido metal ou ao referido metal no referido composto metálico, e em que o referido ácido está presente em pelo menos um excesso molar de 2:1, comparado ao referido ligando.

- 25 32. Complexo, caracterizado pelo fato de que é capaz de catalisar a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, o referido complexo sendo obtêivel pela combinação de:

- a) um metal do Grupo VI B ou Grupo VIIIB, ou um composto do mesmo,
- b) um ligando fosfina bidentado, arsina, ou estibina, e

c) um ácido tendo um pKa medido em solução aquosa a 18°C de menos do que 4,

em que o referido ligando está presente em um excesso molar de 2:1, comparado ao referido metal ou ao referido metal no referido composto metálico, e em que o referido ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 2:1 para o referido ligando.

33. Processo para a carbonilação de um composto etilenicamente insaturado com monóxido de carbono e um composto contendo grupo hidroxila, caracterizado pelo fato de que é realizado na presença de um complexo, o referido complexo sendo como definido na reivindicação 32.

34. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 25, caracterizado pelo fato de que Q¹, Q² e Q³ (quando presentes) representam fósforo.

35. Sistema catalisador, meio de reação, processo ou complexo de acordo com qualquer uma das reivindicações 26 ou 28 a 33, caracterizado pelo fato de que o ligando é um ligando fosfina bidentado.

36. Meio de reação, processo ou complexo de acordo com qualquer uma das reivindicações 23 a 35, caracterizado pelo fato de que a razão de referido ácido para referido ligando está na faixa de 5:1 a 95:1.

37. Sistema catalisador, meio de reação, processo ou complexo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 36, caracterizado pelo fato de que a razão de referido ligando para referido metal, ou de referido metal em referido composto metálico, está na faixa de 5:1 a 750:1, e em que referido ácido está presente em um excesso molar superior a 2:1 quando comparado com o referido ligando.

38. Sistema catalisador, meio de reação, processo ou complexo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 35, caracterizado pelo fato de que o composto etilenicamente insaturado é eteno.

FIGURA 1

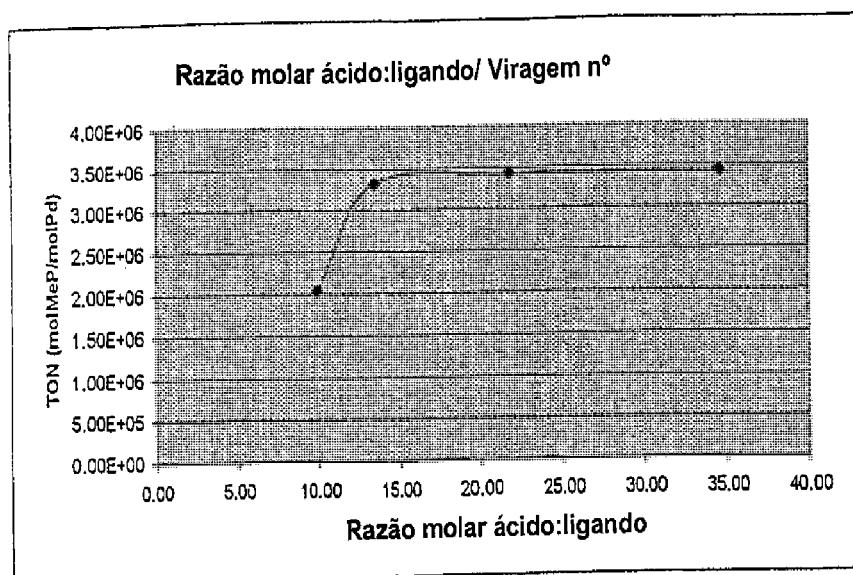


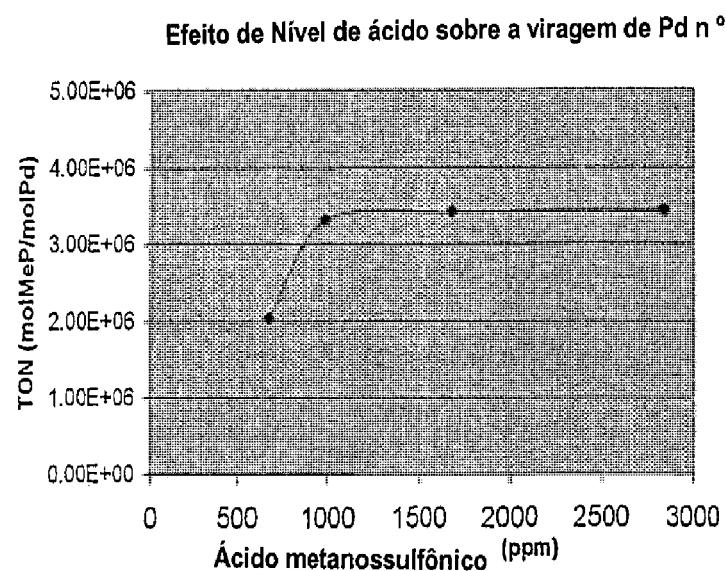
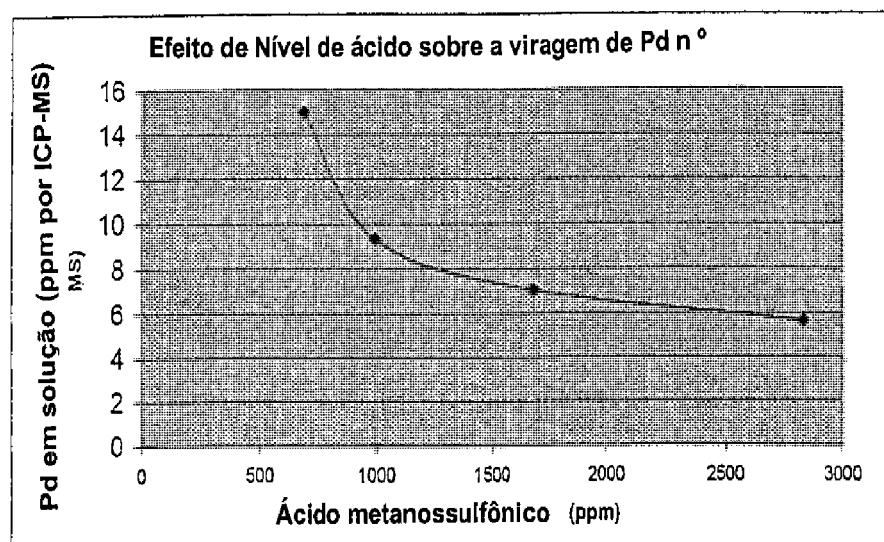
FIGURA 2

FIGURA 3

RESUMO

“SISTEMA CATALISADOR, PROCESSO PARA A CARBONILAÇÃO DE UM COMPOSTO ETILENICAMENTE INSATURADO, MEIO DE REAÇÃO, USO DE UM SISTEMA, E, COMPLEXO”

5 A presente invenção provê um sistema catalisador, capaz de catalisar a carbonilação de um composto etilenicamente saturado, cujo sistema é obtêvivel pela combinação de: a) um metal do Grupo VIB ou do Grupo VIIIB, ou um composto do mesmo, b) um ligando fosfina bidentado, arsina ou estibina, e c) um ácido, em que o referido ligando está presente em
10 pelo menos um excesso molar de 2:1, comparado ao referido metal ou ao referido metal no referido composto, e em que o referido ácido está presente em um excesso molar de 2:1, comparado ao referido ligando, um processo para carbonilação de um composto etilenicamente insaturado, um meio de reação, e o uso do sistema.

15