

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 722**

51 Int. Cl.:

C07C 67/38 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 17/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2007 E 07733611 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2007703**

54 Título: **Complejos de metales para uso en la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados**

30 Prioridad:

13.04.2006 GB 0607494

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.04.2014

73 Titular/es:

**LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)
Cumberland House, 15-17 Cumberland Place,
Southampton
Hampshire SO15 2BG , GB**

72 Inventor/es:

**EASTHAM, GRAHAM RONALD y
TINDALE, NEIL**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 452 722 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Complejos de metales para uso en la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados

- 5 La presente invención se refiere a complejos de metales estables útiles en la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados y a su preparación.

La presente invención también se refiere a sistemas de catalizador novedosos que incorporan tales complejos.

- 10 La carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados usando monóxido de carbono en presencia de un alcohol o agua y un sistema de catalizador que comprende un metal del grupo 6, 8, 9 ó 10, por ejemplo, paladio y un ligando de fosfina, por ejemplo, una alquilfosfina, cicloalquilfosfina, arilfosfina, piridilfosfina o fosfina bidentada, se ha descrito en numerosas patentes europeas y solicitudes de patente, por ejemplo los documentos EP-A-0055875, EP-A-0106379, EP-A-0235864, EP-A-0274795, EP-A-0499329, EP-A-0386833, EP-A-0441447, EP-A-0489472, EP-A-0282142, EP-A-0227160, EP-A-0495547 y EP-A-0495548. En particular, los documentos EP-A-0227160, EP-A-0495547 y EP-A-0495548 dan a conocer que los ligandos de fosfina bidentada proporcionan sistemas de catalizador que permiten alcanzar altas velocidades de reacción. En el documento EP0495548 se muestran a modo de ejemplo puentes de alquilo C3 entre los átomos de fósforo junto con sustituyentes butilo terciario en el fósforo.

- 20 Posteriormente el documento WO96/19434 divulgó que un grupo particular de compuestos de fosfina bidentada que tienen un puente de arilo sustituido pueden proporcionar catalizadores de manera notable estables que requieren poco o ningún relleno; que el uso de tales catalizadores bidentados conduce a velocidades de reacción que son significativamente superiores a las dadas a conocer anteriormente; y que se producen pocas o ninguna impureza a altas conversiones.

- 25 El documento WO 01/68583 da a conocer velocidades para el mismo procedimiento que el documento WO 96/19434 cuando se usa para alquenos superiores y cuando se encuentra en presencia de un disolvente aprótico añadido externamente.

- 30 El documento EP0495548B1 da un ejemplo de carbonilación de acetato de vinilo empleando la fosamina con puente C3 1,3-bis(di-terc-butilfosfino)propano. Las velocidades mencionadas son de 200 moles de producto por mol de Pd por hora y el resultado es la producción de propanoato de 1 y 2-acetoxi-metilo en una razón de 40:60 (lineal:ramificado).

- 35 El documento WO 98/42717 da a conocer una modificación de las fosfinas bidentadas usadas en el documento EP0495548 en la que uno o ambos átomos de fósforo se incorporan en un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o un derivado del mismo en el que uno o más de los átomos de carbono están sustituidos por heteroátomos (grupo "2-PA"). Los ejemplos incluyen varias alcoxicarbonilaciones de eteno, propeno y algunas olefinas internas y terminales superiores. Adicionalmente, también se da a conocer la hidroformilación de acetato de vinilo que da una razón de producto lineal:ramificado de 10:1. De manera notable, no se da a conocer ninguna alcoxi o hidroxí-carbonilación de acetato de vinilo.

- 45 El documento WO 03/070370 amplía las enseñanzas del documento WO 98/42717 a fosfinas bidentadas que tienen puentes de arilo sustituidos en 1,2 del tipo dado a conocer en el documento WO96/19434. Los sustratos de olefina adecuados dados a conocer incluyen varios tipos que tienen diversos sustituyentes. De manera notable, no se mencionan ésteres de vinilo ni de manera general ni específica.

- 50 El documento WO 04/103948 describe los dos tipos anteriores de puentes de ligando como útiles para la carbonilación de butadieno y el documento WO 05/082830 describe una selección del documento WO 04/103948 en el que los sustituyentes de carbono terciario son diferentes en los átomos de fósforo respectivos.

- 55 No obstante, todos los sistemas anteriores requieren de la producción del complejo de metal-ligando a partir del ligando y del metal o compuesto de metal, en condiciones cuidadosamente controladas ya que el complejo de ligando-metal es inestable en el aire. Sin embargo, el uso de compuestos de metal estables una fuente potencial de envenenamiento del catalizador o, al menos, un producto de desecho en forma de anión y/o sal de metal. Con el tiempo, este agente que ha proporcionado una fuente estable del metal se acumula en el sistema de catalizador y se necesita eliminar periódicamente. La presente invención soluciona este problema proporcionando un complejo de metal catalizador estable con subproductos fácilmente manipulables.

- 60 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un complejo de metal ML_nX_m en el que M es un metal del grupo 8, 9 ó 10, L es un ligando de fosfina bidentado de fórmula (I), (II), (III), (IV) o (V) tal como se exponen en el presente documento, X es HCO_3^- o CO_3^{2-} , n es un número igual a o inferior al número de coordinación del metal, m es 1 ó 2 y es igual al estado de oxidación del metal.

- 65 Para evitar dudas, debe interpretarse que las referencias a los metales del grupo 8, 9 ó 10 en el presente documento incluyen los grupos 8, 9 y 10 en la nomenclatura de la tabla periódica moderna. Por el término "grupo 8, 9 ó 10" se

seleccionan preferiblemente metales tales como Ru, Rh, Os, Ir, Pt y Pd. Preferiblemente, los metales se seleccionan de Ru, Pt y Pd. Más preferiblemente, el metal es Pd.

5 Normalmente, el número n está entre 1-6; más normalmente 1-4, especialmente 1 ó 2; más especialmente 2. Un complejo de metal especialmente preferido es uno en que se han eliminado los grupos amoniaco. De manera sorprendente y conveniente, se ha encontrado que esto es posible cuando se calienta adicionalmente el complejo de di-hidrogenocarbonato durante el complejamiento con el metal. Se encontró que tras el calentamiento, el complejo de di-hidrogenocarbonato puede transponerse internamente para generar la sal carbonato de amonio y las especies de carbonato bidentadas. Ventajosamente, esto produce el complejo de metal ML_nX en el que X es un ligando de carbonato bidentado y M, L y n se definen en el presente documento.

15 El ligando L es un ligando de fosfina bidentada de fórmulas (I), (II), (III), (IV) o (V) tal como se expondrá más particularmente en el presente documento. Además, tal como se expuso anteriormente, un ligando de fosfina bidentada particularmente preferido en este contexto es ML-LX en el que L-L es el ligando de fosfina bidentada, M es el metal y X es un carbonato bidentado. Un metal especialmente preferido en este contexto es el paladio.

20 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados que comprende hacer reaccionar dicho compuesto con monóxido de carbono en presencia de un co-reactivo que tiene un hidrogeno activo tal como una fuente de grupos hidroxilo y un sistema de catalizador, derivándose el sistema de catalizador de un complejo de metal según el primer aspecto de la presente invención.

25 Ventajosamente, tales complejos (1) no tienen acumulación de compuestos pesados, (2) no tienen sensibilidad al aire y (3) tienen un tiempo de preparación de catalizador reducido.

1. Sin acumulación de compuestos pesados

30 En un sistema generado de Pd(0), tal como un sistema de catalizador Pd(dba), el dba es un ligando inocente. Desempeña un papel en la estabilización del precursor de paladio cero pero no tiene ninguna función en la catálisis. La activación del catalizador empleando un ácido sulfónico conduce a la liberación del dba en la disolución de procedimiento. La concentración en el reactor se acumula y finalmente se requiere una purga de la corriente de recirculación del catalizador para evitar que los niveles se acumulen hasta un punto en el que tienen un efecto perjudicial sobre el procedimiento. Las sales de ligando de paladio combinadas (específicamente el bicarbonato, carbonato, acetato y lactato) no generan un componente pesado con la activación con un ácido adecuado tal como un ácido sulfónico. Las opciones más preferidas, es decir, las sales de bicarbonato y carbonato, generan CO_2 y agua con la activación, ninguno de los cuales interfiere con el procedimiento químico a los posibles niveles considerados.

2. Sin sensibilidad al aire

40 En cualquier diseño de procedimiento a escala completa se necesita un sistema de preparación de catalizador en el que el ligando se combina con una sal de paladio y ácido antes de alimentarse al reactor. Los ligandos de fosfina en los procedimientos de la técnica anterior mencionados anteriormente son extremadamente sensibles al aire en disolución y por tanto, para evitar una oxidación indeseada de la fosfina, se requieren disolventes altamente desgasificados. La eliminación eficaz de oxígeno de disolventes orgánicos hasta niveles inferiores a ppm requeridos y el posterior análisis es un reto a gran escala. Las sales de ligando-paladio combinadas de la presente invención no son sensibles al aire y pueden disolverse en disolventes desgasificados de manera menos rigurosa.

3. Tiempo de preparación de catalizador reducido

50 La complejación y activación de un sistema generado de Pd(0), tal como un sistema de catalizador Pd(dba), tarda aproximadamente 48 horas. Durante las primeras 24 horas de este procedimiento hay ligando libre presente y el sistema es sensible a la oxidación. Las disoluciones de catalizador que emplean las sales de paladio-ligando combinadas de la invención pueden generarse en 1-2 horas simplemente suspendiendo el complejo en MeP/MeOH y añadiendo un ácido adecuado tal como un ácido sulfónico. La especie de catalizador formada en este procedimiento es idéntica a la formada a partir del sistema de catalizador Pd(dba).

60 También se ha encontrado que los complejos de metales de la presente invención son más estables al aire que el complejo de metal-dba equivalente y también existen en el estado catalíticamente activo mientras que el complejo de metal-dba está en el estado de oxidación no catalítico. Un problema con los catalizadores de la técnica anterior es la necesidad de añadir el ligando de fosfina por separado a la cámara de reacción en presencia de disolventes desgasificados. Los ligandos de fosfina son altamente sensibles al aire, por tanto los disolventes usados en un procedimiento continuo deben desgasificarse exhaustivamente de antemano para que la fosfina no se oxide antes de la complejación del metal. Si el ligando de fosfina se oxida entonces el ligando se vuelve inactivo y no se complejará con el metal para formar un catalizador activo. Por tanto, al formar los complejos estables de la presente invención, es posible evitar estas etapas adicionales en el uso del catalizador en los procedimientos industriales.

Según un aspecto adicional de la presente invención se proporciona un sistema de catalizador que puede carbonilar un compuesto etilénicamente insaturado, comprendiendo el sistema de catalizador un complejo de metal según el primer aspecto de la presente invención.

5 Los ácidos adecuados para el sistema de catalizador de la presente invención son los conocidos por el experto en la técnica. Los ácidos adecuados incluyen ácido nítrico; ácido sulfúrico; ácidos alcanicos inferiores (hasta C_{12}) tales como ácido acético y ácido propiónico; ácidos sulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido clorosulfónico, ácido fluorosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido toluenosulfónico, por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, ácido t-butilsulfónico y ácido 2-hidroxiopropanosulfónico; 10 resinas de intercambio iónico sulfonadas (incluyendo resinas sulfónicas de bajo nivel de acidez), ácido perhálido tal como ácido perclórico; ácidos carboxílicos halogenados tales como ácido tricloroacético y ácido trifluoroacético; ácido ortofosfórico; ácidos fosfónicos tales como ácido bencenofosfónico; y ácidos derivados de interacciones entre ácidos Lewis y ácidos Broensted.

15 En una reacción de alcoxicarbonilación, el ácido puede tener un pKa medido en disolución acuosa a 18°C inferior a 4, más preferiblemente inferior a 3. Los ácidos adecuados incluyen los ácidos, distintos de los carboxilatos no sustituidos, indicados anteriormente.

20 En una reacción de hidroxycarbonilación, el ácido puede tener un pKa medido en disolución acuosa a 18°C inferior a 6, más preferiblemente inferior a 5. Los ácidos adecuados incluyen los ácidos indicados anteriormente.

En una realización preferida particular, el ácido en la reacción de hidroxycarbonilación puede derivarse de un ácido carboxílico. El ácido carboxílico es preferiblemente cualquier compuesto orgánico C_1 - C_{30} opcionalmente sustituido que tiene al menos un grupo ácido carboxílico, más preferiblemente cualquier compuesto orgánico C_1 a C_{16} que 25 tiene al menos un grupo ácido carboxílico. El pKa del ácido es preferiblemente superior a aproximadamente 2 medido en una disolución acuosa a 18°C. El pKa es preferiblemente inferior a aproximadamente 5,0 medido en una disolución acuosa a 18°C. El compuesto orgánico puede estar sustituido por uno o más de los siguientes: grupos hidroxilo, grupos alcoxilo C_1 - C_4 tales como, por ejemplo, metoxilo; grupos amina o halogenuro tales como, por ejemplo, Cl, I y Br. Los ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido benzoico, 30 ácidos benzoicos sustituidos, ácido acético, ácido propiónico, ácido valérico, ácido butanoico, ácido ciclohexilpropionico, ácido 2, 3 ó 4-pentenoico, ácido adípico o ácido nonanoico.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos impedidos estéricamente adecuados que pueden usarse en la reacción de hidroxycarbonilación incluyen, pero no se limitan a, ácidos benzoicos impedidos estéricamente incluyendo, por 35 ejemplo, ácidos benzoicos sustituidos con alquilo C_1 - C_4 , tales como, por ejemplo, ácido 2,6-dimetilbenzoico o ácido 2,4,6-trimetilbenzoico. Éstos también incluyen ácidos carboxílicos adecuados sustituidos con hidroxilo, tales como, por ejemplo, ácido meta y para-hidroxibenzoico y otros ácidos benzoicos sustituidos tales como, por ejemplo, ácido 2,6-difluorobenzoico o ácido 2,4,6-tribromobenzoico

40 Promotores de ácidos particularmente preferidos para una alcoxicarbonilación son los ácidos sulfónicos y las resinas de intercambio iónico sulfonadas anteriormente indicados. Las resinas de intercambio iónico de bajo nivel de acidez que pueden usarse proporcionan preferiblemente un nivel de razón de SO_3H/Pd en la reacción inferior a 35 mol/mol, más preferiblemente inferior a 25 mol/mol, lo más preferiblemente inferior a 15 mol/mol. Intervalos típicos para la concentración de SO_3H proporcionados por la resina se encuentran en el intervalo de 1-40 mol/mol de Pd, más 45 normalmente de 2-30 mol/mol de Pd, lo más normalmente de 3-20 mol/mol de Pd.

Preferiblemente, en una reacción de hidroxycarbonilación, el disolvente puede ser un ácido que tiene un pKa inferior a 5, más preferiblemente, que tiene un pKa superior a 3 e inferior a 5. Pueden seleccionarse disolventes ácidos 50 adecuados de los ácidos indicados anteriormente, más preferiblemente, los ácidos alcanicos inferiores (hasta C_{12}) tales como ácido acético y el propanoico, lo más preferiblemente ácido acético.

En una reacción de alcoxicarbonilación, la cantidad de ácido presente no es crítica para el comportamiento catalítico del sistema de catalizador. La razón molar de ácido con respecto a compuesto o metal del grupo 8, 9 ó 10 puede ser de desde 1:1 hasta 500:1; preferiblemente desde 2:1 hasta 100:1 y particularmente desde 3:1 hasta 30:1. 55 Preferiblemente, la razón de ácido con respecto a metal de los grupos 8, 9 ó 10 es preferiblemente de al menos 1:1 mol (H^+)/mol(C^{2+}) y preferiblemente inferior a al menos 5:1 mol (H^+)/mol(C^{2+}); más preferiblemente, la razón es de al menos 2:1 y preferiblemente inferior a al menos 3:1; lo más preferible, se prefiere una razón de aproximadamente 2:1. Por H^+ quiere decirse la cantidad de sitios ácidos activos de modo que un mol de ácido monobásico tendrá 1 mol de H^+ mientras que un mol de ácido dibásico tendrá 2 moles de H^+ y los ácidos tribásicos, etc., deben interpretarse en consecuencia. De manera similar, por C^{2+} quiere decirse los moles de metal que tiene 60 una carga catiónica de 2^+ de manera que para los iones M^+ la razón del catión metálico debe ajustarse en consecuencia. Por ejemplo, se interpretará que un catión M^+ tiene 0,5 moles de C^{2+} por mol de M^+ .

En una reacción de hidroxycarbonilación, la cantidad de ácido presente no es crítica para el comportamiento catalítico del sistema de catalizador. La razón molar de ácido con respecto a metal/compuesto de los grupos 8, 9 ó 10 puede ser de desde 1:1 hasta 10000:1, preferiblemente de desde 2:1 hasta 1000:1 y particularmente de desde 65

3:1 hasta 100:1.

En una reacción de alcoxicarbonilación, preferiblemente, la razón del ligando bidentado con respecto a ácido es de al menos 1:2 mol/mol(H⁺) y preferiblemente, la razón de ligando bidentado con respecto a metal de los grupos 8, 9 ó 10 es de al menos 1:1 mol/mol(C²⁺). Preferiblemente, la cantidad del ligando es superior a mol/mol(C²⁺) con el metal y preferiblemente, superior a una razón de 1:2 mol/mol(H⁺) con el ácido. El ligando en exceso resulta ventajoso ya que el propio ligando puede actuar como una base para tamponar los niveles de acidez en la reacción y evitar la degradación del sustrato. Por el otro lado, la presencia de ácido activa la mezcla de reacción y mejora la velocidad de reacción en general.

En una reacción de hidroxycarbonilación, preferiblemente, la razón de ligando bidentado con respecto a ácido es de al menos 1:2 mol/mol(H⁺) y preferiblemente, la razón del ligando bidentado con respecto a metal de los grupos 8, 9 ó 10 es de al menos 1:1 mol/mol(C²⁺). Preferiblemente, la cantidad de ligando es superior a mol/mol(C²⁺) con el metal. El ligando en exceso puede ser ventajoso ya que el propio ligando puede actuar como base para tamponar los niveles de acidez en la reacción y puede evitar la degradación del sustrato. Por otro lado, la presencia de ácido activa la mezcla de reacción y mejora la velocidad de reacción en general.

Según un aspecto adicional de la presente invención se proporciona un procedimiento para la carbonilación de un compuesto etilénicamente insaturado que comprende las etapas de hacer reaccionar dicho compuesto con monóxido de carbono y un co-reactivo que tiene un hidrógeno activo en presencia de un sistema disolvente que comprende un ácido carboxílico, preferiblemente un ácido carboxílico aromático, un sistema de catalizador y, opcionalmente, una fuente de hidrógeno; comprendiendo el sistema de catalizador un complejo de metal según el primer aspecto de la presente invención.

El co-reactivo de la presente invención puede ser cualquier compuesto que tenga un átomo de hidrógeno móvil y que pueda reaccionar como un nucleófilo con el dieno en condiciones catalíticas. La naturaleza química del co-reactivo determina el tipo de producto formado. Un co-reactivo especialmente ventajoso es el agua de manera que se prefiere especialmente la hidroxycarbonilación. Sin embargo, también son posibles otros co-reactivos y pueden ser ventajosos tales como ácido carboxílico, alcohol, amoníaco o una amina, tiol o una combinación de los mismos. Si el co-reactivo es agua, el producto obtenido será un ácido carboxílico insaturado. En el caso de ácidos carboxílicos el producto es un anhídrido insaturado. Para un co-reactivo de alcohol, el producto de la carbonilación es un éster.

De manera similar, el uso de amoníaco (NH₃) o una amina primaria o secundaria R⁸¹NH₂ o R⁸²R⁸³NH producirá una amida, y el uso de un tiol R⁸¹SH producirá un tioéster. En los co-reactivos anteriormente definidos, R⁸¹, R⁸² y/o R⁸³ representan grupos alquilo, alqueno o arilo que pueden no estar sustituidos o estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arilo o Het, en los que R¹⁹ a R³⁰ se definen en el presente documento, y/o están interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre o por grupos silano o dialquilsilicio.

Si se emplean amoníaco o aminas, una porción pequeña de los co-reactivos reaccionará con ácido presente en la reacción para formar una amida y agua. Por consiguiente, en el caso de co-reactivos de amina o amoníaco, hay agua presente.

Preferiblemente, el co-reactivo de ácido carboxílico tiene el mismo número de átomos de carbono que el reactivo de dieno, más uno.

Co-reactivos de amina preferidos tienen desde 1 hasta 22, más preferible tienen de 1 a 8 átomos de carbono por molécula, y los co-reactivos de diamina tienen 2-22, más preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono por molécula. Las aminas pueden ser cíclicas, parcialmente cíclicas, acíclicas, saturadas o insaturadas (incluyendo aromáticas), no estar sustituidas o estar sustituidas con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arilo, alquilo, Het, en los que R¹⁹ a R³⁰ son tal como se definen en el presente documento y/o estar interrumpidas por uno o más átomos (preferiblemente menos de un total de 4) de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o por grupos silano o dialquilsilicio o mezclas de los mismos.

Los co-reactivos de tiol pueden ser cíclicos, parcialmente cíclicos, acíclicos, saturados o insaturados (incluyendo aromáticos), no estar sustituidos o estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arilo, alquilo, Het, en los que R¹⁹ a R³⁰ son tal como se definen en el presente documento y/o estar interrumpidos por uno o más átomos (preferiblemente menos de un total de 4) de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o por grupos silano o dialquilsilicio o mezclas de los mismos. Co-reactivos de tiol preferidos son tioles alifáticos con de 1 a 22, más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono por molécula, y ditioles alifáticos con 2-22, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono por molécula.

Si un co-reactivo debe reaccionar con el ácido, entonces la cantidad de ácido con respecto al co-reactivo debe

elegirse de tal forma esté presente una cantidad adecuada de ácido libre. Generalmente, se prefiere un gran exceso de ácido con respecto al co-reactivo debido a las velocidades de reacción mejoradas.

5 El ácido carboxílico usado en este aspecto de la presente invención puede ser cualquier compuesto C_1 - C_{30} opcionalmente sustituido que tenga, además, al menos un grupo ácido carboxílico, más preferiblemente cualquier compuesto C_1 a C_{16} que tenga al menos un grupo ácido carboxílico. El pKa del ácido es preferiblemente superior a aproximadamente 2 medido en disolución acuosa diluida a 18°C. El pKa es preferiblemente inferior a aproximadamente 6 medido en disolución acuosa diluida a 18°C. Los ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados incluyen: ácidos alcanóicos C_1 - C_{12} opcionalmente sustituidos tales como ácido acético, ácidos propiónicos, ácidos
10 butíricos, ácidos pentanoicos, ácidos hexanoicos, ácidos nonanoicos; ácidos alquenoicos C_1 - C_{12} tales como ácidos propenoicos tales como ácido acrílico, ácidos butenoicos tales como ácido metacrílico, ácidos pentenoicos, ácidos hexenoicos y ácidos heptenoicos; ácido láctico; todos los cuales pueden ser, cuando sea posible, lineales o ramificados, cíclicos, parcialmente cíclicos o acíclicos y aparte de eso pueden estar interrumpidos por heteroátomos, pueden no estar sustituidos o estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de arilo, alquilo, hetero
15 (preferiblemente oxígeno), Het, halo, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ o $-CF_3$ en los que R^{19} - R^{28} son tal como se definen en el presente documento.

20 Un ácido carboxílico particularmente preferido es el producto ácido de la reacción de carbonilación.

El ácido carboxílico aromático usado en la reacción de carbonilación tal como una reacción de hidroxycarbonilación es preferiblemente cualquier compuesto aromático C_1 - C_{30} opcionalmente sustituido tal como los basados en anión/aniones fenilo, naftilo, ciclopentadienilo, grupos indenilo, piridinilo y pirolilo y que tenga al menos un grupo
25 ácido carboxílico asociado con el anillo aromático; más preferiblemente cualquier compuesto aromático C_1 a C_{16} que tenga al menos un grupo ácido carboxílico. El pKa del ácido es preferiblemente superior a aproximadamente 2 medido en disolución acuosa diluida a 18°C. El pKa es preferiblemente inferior a aproximadamente 6 medido en disolución acuosa diluida a 18°C, más preferiblemente, inferior a 5.

30 El ácido carboxílico significa un grupo $-COOH$ y esto puede estar unido directamente a un átomo de anillo cíclico del anillo aromático pero también puede estar unido a un carbono α o β con respecto al anillo, más preferiblemente unido o bien a un carbono α o bien directamente al anillo; lo más preferiblemente unido directamente al anillo.

35 El compuesto aromático puede estar sustituido con uno o más de los siguientes: grupos alquilo; grupos arilo, grupos hidroxilo; grupos alcoxilo tales como, por ejemplo, grupos metoxilo; grupos amino o grupos halo tales como, por ejemplo, F, Cl, I y Br.

40 El anillo aromático del ácido carboxílico puede estar sustituido en cualquier átomo de carbono disponible. Preferiblemente, el anillo aromático está mono o di-sustituido. Los ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos adecuados incluyen ácidos benzoicos; ácidos naftoicos y ácidos ciclopentadienílicos; se prefieren particularmente los ácidos aromáticos sustituidos incluyendo, por ejemplo, ácidos benzoicos sustituidos con alquilo C_1 - C_4 tales como ácido 2,4,6-trimetil-benzoico o ácido 2,6-dimetil-benzoico y ácido o-toluico (ácido 2-metil-benzoico), ácido 2-nitrobenzoico, ácido 6-cloro-2-metilbenzoico, ácido 4-aminobenzoico, ácido 2-cloro-6-hidroxibenzoico, ácido 2-cianobenzoico, ácido 3-cianobenzoico, ácido 4-cianobenzoico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido 3-nitrobenzoico, ácido 2-fenilbenzoico, ácido 2-terc-butilbenzoico, ácido 2-naftoico, ácido 1-naftoico, ácido 2,4-dimetilbenzoico, ácido
45 3-metilbenzoico, ácido 3,5-dimetilbenzoico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 2-fluorobenzoico, ácido 3-propoxibenzoico, ácido 3-etoxibenzoico, ácido 2-propoxibenzoico, ácido 2,2-difenilpropionico, ácido 2-metoxifenilacético, ácido orto-anísico, ácido meta-anísico, ácido 4-terc-butilbenzoico y ácido 2-etoxibenzoico.

50 Preferiblemente, el ácido carboxílico aromático está sustituido sólo con un grupo además del grupo portador del ácido carboxílico. Preferiblemente, un grupo alquilo sustituye el anillo aromático del ácido carboxílico. Un compuesto especialmente preferido es el ácido o-toluico.

55 Preferiblemente, cuando el sistema disolvente comprende un ácido carboxílico tal como se definió anteriormente (preferiblemente un ácido carboxílico aromático) también se usa al menos un co-disolvente. Los co-disolventes adecuados incluyen los disolventes apróticos mencionados en el presente documento.

La presente invención también se refiere a la preparación del complejo de metal, en particular un complejo de metal precioso-fosfina.

60 Los β -dicetonatos de metales preciosos tales como acetilacetato paladio (II) se usan en muchos procedimientos químicos como catalizadores o como componentes de sistemas de catalizador. El acetilacetato paladio (II) se ha preparado a partir de cloruro de paladio (II). Por ejemplo, el documento GB-A-1475834 describe un procedimiento que comprende disolver el $PdCl_2$ o un complejo tetracloro-paladino en ácido clorhídrico, hacer reaccionar la disolución resultante con al menos una cantidad estequiométrica de acetilacetona, agitar la mezcla hasta obtener
65 una disolución transparente, después ajustar el pH a desde 7 hasta 8 mediante adición gradual de hidróxido de metal alcalino acuoso, separar el acetilacetato de Pd (II) precipitado, lavarlo y secarlo.

El procedimiento de la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un complejo de metal que no usa dicloruro de metal como material de partida. Dado que MCl_2 se prepara generalmente a partir de una amina mediante calcinación/reducción hasta obtener una esponja de metal seguido por la reacción con cloro y ácido clorhídrico, el uso del procedimiento de la invención evita estas etapas de procedimiento adicionales y tiene beneficios medioambientales.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento alternativo para la preparación de complejos de metales preciosos tales como fosfinas de metal precioso.

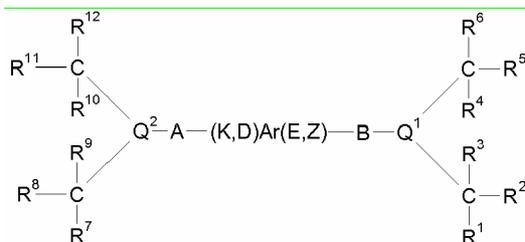
Según un aspecto adicional de la invención se proporciona un procedimiento para la preparación de un complejo de metal según el primer aspecto de la presente invención que comprende hacer reaccionar un compuesto de amina de metal M con un compuesto de complejación.

Cuando M es paladio, puede ser Pd(II) o Pd(0). Por tanto m es 2 ó 0 en el caso de la producción de un complejo de paladio.

El compuesto de metal-amina puede ser un compuesto iónico. En este caso, el anión se selecciona preferiblemente de un haluro (preferiblemente cloruro), bicarbonato, carbonato, carboxilato (por ejemplo acetato, lactato o citrato) o nitrato. Los compuestos de paladio-amina adecuados incluyen $Pd(NH_3)_2Cl_2$, $Pd(NH_3)_4(HCO_3)_2$, $Pd(NH_3)_4(CH_3CO_2)_2$, $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$. $Pd(NH_3)_2Cl_2$, $Pd(NH_3)_4(HCO_3)_2$ y $Pd(NH_3)_4(CH_3CO_2)_2$ son compuestos de metal-amina particularmente preferidos.

Se prefiere particularmente la reacción de $Pd(NH_3)_4(HCO_3)_2$ con un ligando tal como se define en el presente documento, tal como los ligandos bidentados expuestos a continuación. En una reacción preferida, se hace reaccionar el ligando bidentado con el complejo $Pd(NH_3)_4(HCO_3)_2$ en un disolvente adecuado como metanol y se calienta durante varias horas, normalmente más de 2 horas y menos de 12 horas; más normalmente de 4-8 horas. Este calentamiento prolongado provoca que se forme el carbonato bidentado con liberación de amoníaco, normalmente como hidocarbonato de amonio. El hidocarbonato de amonio puede dejarse en disolución con precipitación del complejo de metal deseado o puede eliminarse mediante extracción o lavado con agua ya que el hidocarbonato de amonio es soluble en agua. Ventajosamente, se han encontrado mejoras en el TON para tales complejos de metales y esto puede deberse a la ausencia de amoníaco en el complejo de metal final.

Tal como se menciona en el presente documento, en un conjunto de realizaciones de la presente invención, el ligando de fosfina bidentada es de fórmula general (I)



(I)

en la que:

Ar es un grupo de puente que comprende un resto arilo opcionalmente sustituido al que están enlazados los átomos de fósforo en átomos de carbono adyacentes disponibles;

A y B representan cada uno independientemente alquileo inferior;

K, D, E y Z son sustituyentes del resto arilo (Ar) y representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo, Het, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$ o $-J-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15})CR^{16}(R^{17})(R^{18}))$ en los que J representa alquileo inferior o dos grupos adyacentes seleccionados de K, Z, D y E junto con los átomos de carbono del anillo de arilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo adicional, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados a partir de hidrógeno, alquilo inferior, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$;

R^{13} a R^{18} representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het, preferiblemente

representan cada uno independientemente alquilo inferior, arilo o Het;

R¹⁹ a R²⁷ representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het;

- 5 R¹ a R¹² representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het, preferiblemente representan cada uno independientemente alquilo inferior, arilo o Het;

10 Q¹, Q² y Q³ (cuando están presentes) representan cada uno independientemente fósforo, arsénico o antimonio y en los dos últimos casos las referencias a fosfina o fósforo anteriores se modifican en consecuencia, representando preferiblemente tanto Q¹ como Q² fósforo, representando más preferiblemente todos de Q¹, Q² y Q³ (cuando están presentes) fósforo.

15 De manera adecuada, las fosfinas bidentadas de la invención deben poder realizar preferiblemente una coordinación bidentada con el metal del grupo VIB o del grupo VIIIB o compuesto del mismo, más preferiblemente el paladio preferido.

20 Preferiblemente, cuando K, D, E o Z representan -J-Q³(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵))CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸), el K, D, E o Z respectivo está en el carbono de arilo adyacente al carbono de arilo al que está conectado A o B o, si no es adyacente de este modo, es adyacente al grupo K, D, E o Z restante que a su vez representa -J-Q³(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵))CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸).

25 Los ejemplos específicos pero no limitativos de ligandos bidentados dentro de esta realización incluyen los siguientes: 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)benceno, 1,2-bis-(di-terc-pentilfosfinometil)benceno, 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)naftaleno. No obstante, el experto en la técnica apreciaría que pueden considerarse otros ligandos bidentados sin alejarse del alcance de la invención.

30 El término "Ar" o "arilo" cuando se usan en el presente documento, incluyen grupos carbocíclicos aromáticos de cinco a diez miembros, preferiblemente de seis a diez miembros, tales como fenilo y naftilo, grupos que están opcionalmente sustituidos con, además de K, D, E o Z, uno o más sustituyentes seleccionados de arilo, alquilo inferior (grupo alquilo que puede a su vez estar opcionalmente sustituido o terminado tal como se define a continuación), Het, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷ o C(S)NR²⁵R²⁶ en los que R¹⁹ a R²⁷ representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior (grupo alquilo que puede a su vez estar opcionalmente sustituido o terminado tal como se define a continuación). Adicionalmente, el resto arilo puede ser un grupo policíclico condensado, por ejemplo naftaleno, bifenileno o indeno.

35 Por el término "un metal del grupo VIB o del grupo VIIIB" en un compuesto de fórmula I se incluyen metales tales como Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir, Pt y Pd. Preferiblemente, los metales se seleccionan de Ni, Pt y Pd. Más preferiblemente, el metal es Pd. Para evitar cualquier duda, debe interpretarse que las referencias a metales del grupo VIB o VIIIB en el presente documento incluyen los grupos 6, 8, 9 y 10 en la nomenclatura de la tabla periódica moderna.

40 El término "Het", cuando se usa en el presente documento, incluye sistemas de anillos de cuatro a doce miembros, preferiblemente de cuatro a diez miembros, cuyos anillos contienen uno o más heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos y cuyos anillos pueden contener uno o más dobles enlaces o ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o totalmente aromático. Los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o condensados. Cada grupo "Het" identificado en el presente documento está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de: halo, ciano, nitro, oxo, alquilo inferior (grupo alquilo que puede a su vez estar opcionalmente sustituido o terminado tal como se define a continuación), OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷ o C(S)NR²⁵R²⁶, en los que R¹⁹ a R²⁷ representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior (grupo alquilo que puede a su vez estar opcionalmente sustituido o terminado tal como se define a continuación). Por lo tanto, el término "Het" incluye grupos tales como azetidino, pirrolidino, imidazolilo, indolilo, furanilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridazinilo, morfolinilo, pirimidinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piperidinilo, pirazolilo y piperazinilo opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede estar en un átomo de carbono del anillo Het o, cuando sea apropiado, en uno o más de los heteroátomos.

55 Los grupos "Het" también pueden estar en forma de un N-óxido.

60 El término "alquilo inferior" cuando se usa en el presente documento significa alquilo C₁ a C₁₀ e incluye grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y heptilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo pueden, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos y/o estar sustituidos o terminados con uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁷, C(O)SR²⁷ o C(S)NR²⁵R²⁶, arilo o Het, en los que R¹⁹ a R²⁷ representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior, y/o estar interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre o por grupos silano o dialquilsilicio.

Los grupos alquilo inferior o los grupos alquilo que pueden representar $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}$, K, D, E y Z y con los que puede estar sustituido el arilo y Het, pueden, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos y/o estar interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre o por grupos silano o dialquilsilicio y/o estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, $OR^{19}, OC(O)R^{20}, C(O)R^{21}, C(O)OR^{22}, NR^{23}R^{24}, C(O)NR^{25}R^{26}, SR^{27}, C(O)SR^{27}$ o $C(S)NR^{29}R^{26}$, arilo o Het en los que R^{19} a R^{27} cada uno independientemente representa hidrógeno, arilo o alquilo inferior.

De manera similar, el término "alquileo inferior" que representan A, B y J (cuando están presentes) en un compuesto de fórmula I, cuando se usa en el presente documento, incluyen grupos C_1 a C_{10} que están unidos a otros restos al menos en dos lugares en el grupo y por lo demás se define de la misma manera que "alquilo inferior".

Los grupos halo con los que pueden estar sustituidos o terminados los grupos anteriormente mencionados incluyen fluoro, cloro, bromo y yodo.

Cuando un compuesto de una fórmula en el presente documento contiene un grupo alquenoilo, también puede producirse isomería cis (E) y trans (Z). La presente invención incluye los estereoisómeros individuales de los compuestos de cualquiera de las fórmulas definidas en el presente documento y, cuando sea apropiado, las formas tautoméricas individuales de los mismos, junto con mezclas de las mismas. La separación de diastereoisómeros o isómeros cis y trans puede lograrse mediante técnicas convencionales, por ejemplo mediante cristalización fraccionada, cromatografía o HPLC de una mezcla estereoisomérica de un compuesto de una de las fórmulas o de una sal o derivado adecuado del mismo. También puede prepararse un enantiómero individual de un compuesto de una de las fórmulas a partir de un producto intermedio puro ópticamente correspondiente o mediante resolución, tal como mediante HPLC del racemato correspondiente usando un soporte quiral adecuado o mediante cristalización fraccionada de las sales diastereoisoméricas formadas por la reacción del racemato correspondiente con un ácido o base ópticamente activo adecuado, según sea apropiado.

Todos los estereoisómeros están incluidos dentro del alcance del procedimiento de la invención.

Los expertos en la técnica apreciarán que los compuestos de fórmula I pueden funcionar como ligandos que se coordinan con el metal del grupo VIB o del grupos VIIIB o compuesto del mismo en la formación del sistema de catalizador de la invención. Normalmente, el metal del grupo VIB o del grupo VIIIB o compuesto del mismo se coordina con uno o más átomos de fósforo, arsénico y/o antimonio del compuesto de fórmula I.

Preferiblemente, R^1 a R^{18} representan cada uno independientemente alquilo inferior o arilo. Más preferiblemente, R^1 a R^{18} representan cada uno independientemente alquilo C_1 a C_6 , alquil-fenilo C_1 a C_6 (en el que el grupo fenilo está opcionalmente sustituido, tal como se define en el presente documento) o fenilo (en el que el grupo fenilo está opcionalmente sustituido, tal como se define en el presente documento). Incluso más preferiblemente, R^1 a R^{18} representan cada uno independientemente alquilo C_1 a C_6 , que está opcionalmente sustituido tal como se define en el presente documento. Lo más preferiblemente, R^1 a R^{18} representa cada uno alquilo C_1 a C_6 no sustituido tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo.

Alternativa o adicionalmente, cada uno de los grupos R^1 a R^3, R^4 a R^6, R^7 a R^9, R^{10} a R^{12}, R^{13} a R^{15} o R^{16} a R^{18} , juntos pueden formar independientemente estructuras cíclicas tales como 1-norbornilo o 1-norbornadienilo. Los ejemplos adicionales de grupos compuestos incluyen estructuras cíclicas formadas entre R^1 - R^{18} . Alternativamente, uno o más de los grupos puede representar una fase sólida a la que está unido el ligando.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, $R^1, R^4, R^7, R^{10}, R^{13}$ y R^{16} representan cada uno el mismo resto alquilo inferior, arilo o Het, tal como se definen en el presente documento; $R^2, R^5, R^8, R^{11}, R^{14}$ y R^{17} representan cada uno el mismo resto alquilo inferior, arilo o Het, tal como se definen en el presente documento y $R^3, R^6, R^9, R^{12}, R^{15}$ y R^{18} representan cada uno el mismo resto alquilo inferior, arilo o Het, tal como se definen en el presente documento. Más preferiblemente, $R^1, R^4, R^7, R^{10}, R^{13}$ y R^{16} representan cada uno el mismo alquilo C_1 - C_6 , particularmente alquilo C_1 - C_6 no sustituido tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo; $R^2, R^5, R^8, R^{11}, R^{14}$ y R^{17} representan cada uno independientemente el mismo alquilo C_1 - C_6 , tal como se definió anteriormente y $R^3, R^6, R^9, R^{12}, R^{15}$ y R^{18} representan cada uno independientemente el mismo alquilo C_1 - C_6 , tal como se definió anteriormente. Por ejemplo: $R^1, R^4, R^7, R^{10}, R^{13}$ y R^{16} representan cada uno metilo; $R^2, R^5, R^8, R^{11}, R^{14}$ y R^{17} representan cada uno etilo; y, $R^3, R^6, R^9, R^{12}, R^{15}$ y R^{18} representan cada uno n-butilo o n-pentilo.

En una realización especialmente preferida de la presente invención cada grupo R^1 a R^{18} representa el mismo resto alquilo inferior, arilo o Het, tal como se define en el presente documento. Preferiblemente, cada R^1 a R^{18} representa el mismo grupo alquilo C_1 - C_6 ilo, particularmente alquilo C_1 - C_6 no sustituido, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo. Más preferiblemente, cada R^1 a R^{18} representa metilo.

En el compuesto de fórmula I, preferiblemente, cada Q^1 , Q^2 y Q^3 (cuando están presentes) es el mismo. Lo más preferiblemente, cada Q^1 , Q^2 y Q^3 (cuando están presentes) representa fósforo.

5 Preferiblemente, en el compuesto de fórmula I, A, B y J (cuando están presentes) representan cada uno independientemente alquileno C_1-C_6 que está opcionalmente sustituido tal como se define en el presente documento, por ejemplo, con grupos alquilo inferior. Preferiblemente, los grupos alquileno inferior que representan A, B y J (cuando están presentes) no están sustituidos. Un alquileno inferior preferido particular que pueden representar independientemente A, B y J es $-CH_2-$ o $-C_2H_4-$. Lo más preferiblemente, cada A, B y J (cuando están presentes) representan el mismo alquileno inferior tal como se define en el presente documento, particularmente -

10 CH_2- .

Preferiblemente, en el compuesto de fórmula I, cuando K, D, E o Z no representan $-J-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, K, D, E o Z representan hidrógeno, alquilo inferior, fenilo o alquilfenilo inferior. Más preferiblemente, K, D, E o Z representan hidrógeno, fenilo, alquilfenilo C_1-C_6 o alquilo C_1-C_6 tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo. Lo más preferiblemente K, D, E o Z representan hidrógeno.

15

Preferiblemente, en el compuesto de fórmula I, cuando K, D, E y Z junto con los átomos de carbono del anillo de arilo a los que están unidos no forman un anillo de fenilo, K, D, E y Z representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, fenilo o alquilfenilo inferior. Más preferiblemente, K, D, E y Z representan cada uno independientemente hidrógeno, fenilo, alquilfenilo C_1-C_6 o alquilo C_1-C_6 tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo. Incluso más preferiblemente, K, D, E y Z representan el mismo sustituyente. Lo más preferiblemente representan hidrógeno.

20

Preferiblemente, en el compuesto de fórmula I, cuando K, D, E o Z no representan $-J-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$ y K, D, E y Z junto con los átomos de carbono del anillo de arilo a los que están unidos no forman un anillo de fenilo, cada uno de K, D, E y Z representan el mismo grupo seleccionado de hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het, tal como se define en el presente documento; particularmente hidrógeno o alquilo C_1-C_6 (más particularmente alquilo C_1-C_6 no sustituido), especialmente hidrógeno.

25

Preferiblemente, en el compuesto de fórmula I, cuando dos de K, D, E y Z junto con los átomos del carbono del anillo de arilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo, entonces el anillo de fenilo está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de arilo, alquilo inferior (grupo alquilo que puede a su vez estar opcionalmente sustituido o terminado, tal como se define a continuación), Het, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$ o $C(S)NR^{25}R^{26}$ en los que R^{19} a R^{27} representan cada uno independientemente hidrógeno o alquilo inferior (grupo alquilo que puede a su vez estar opcionalmente sustituido o terminado, tal como se define en el presente documento). Más preferiblemente, el anillo de fenilo no está sustituido con ningún sustituyente, es decir, sólo soporta átomos de hidrógeno.

30

35

Los compuestos preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los que:

40

A y B representan cada uno independientemente alquileno C_1-C_6 no sustituido;

K, D, Z y E representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , fenilo, alquilfenilo C_1-C_6 o $-J-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, en el que J representa alquileno C_1 a C_6 no sustituido; o dos de K, D, Z y E junto con los átomos del carbono del anillo de arilo a los que están unidos forman el anillo de fenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo inferior, fenilo o alquilfenilo inferior.

45

R^1 a R^{18} representan cada uno independientemente alquilo C_1-C_6 , fenilo o alquilfenilo C_1-C_6 .

Los compuestos adicionalmente preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los que:

50

tanto A como B representan $-CH_2-$ o C_2H_4 , particularmente CH_2 ;

K, D, Z y E representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilfenilo C_1-C_6 o alquilo C_1-C_6 o $-J-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15}))CR^{16}(R^{17})(R^{18})$ en el que J es igual que A; o dos de K, D, E y Z junto con los átomos de carbono del anillo de arilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;

55

R^1 a R^{18} representan cada uno independientemente alquilo C_1-C_6 ;

Los compuestos todavía adicionalmente preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los que:

60

R^1 a R^{18} son iguales y representan cada uno alquilo C_1-C_6 , particularmente metilo.

Los compuestos todavía adicionalmente preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los que:

65

K, D, Z y E se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ,

particularmente en los que cada uno de K, D, Z y E representa el mismo grupo, especialmente en los que cada uno de K, D, Z y E representa hidrógeno; o

5 K representa $-\text{CH}_2\text{-Q}_3(\text{CR}^{13}(\text{R}^{14})(\text{R}^{15}))\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})(\text{R}^{18})$ y D, Z y E se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno o alquilo C_1 a C_6 , particularmente en los que D y E representan el mismo grupo, especialmente en los que D, Z y E representan hidrógeno.

Los compuestos específicos especialmente preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los que:

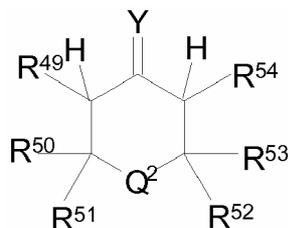
10 cada R^1 a R^{12} es igual y representa metilo;

A y B son iguales y representan $-\text{CH}_2-$;

15 K, D, Z y E son iguales y representan hidrógeno.

En una realización todavía adicional al menos un grupo $(\text{CR}^x\text{R}^y\text{R}^z)$ unido a Q^1 y/o Q^2 , es decir, $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, $\text{CR}^4\text{R}^5\text{R}^6$, $\text{CR}^7\text{R}^8\text{R}^9$ o $\text{CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$, puede en vez de eso estar representado por el grupo (Ad) en el que:

20 cada Ad representa independientemente un radical adamantilo o congressilo opcionalmente sustituido unido al átomo de fósforo mediante uno cualquiera de sus átomos de carbono terciario; siendo dicha sustitución opcional con uno o más sustituyentes seleccionados de hidrógeno, alquilo inferior, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^{20}$, $\text{C}(\text{O})\text{R}^{21}$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}^{22}$, $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$, $\text{C}(\text{O})\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$, $\text{C}(\text{S})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$, SR^{27} o $\text{C}(\text{O})\text{SR}^{27}$; o ambos grupos $(\text{CR}^x\text{R}^y\text{R}^z)$ unidos a uno cualquiera o a ambos de Q^1 y/o Q^2 o Q^3 (si está presente), forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido (también denominado grupo 2-fosfa-adamantilo (grupo 2-PA)) o derivado del mismo, tal como se define más particularmente a continuación en el presente documento, o forman un sistema de anillos de fórmula



30 en la que:

R^{49} y R^{54} representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior o arilo;

35 R^{50} a R^{53} , cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het; e

Y representa oxígeno, azufre o N-R^{55} ; y R^{55} , cuando está presente, representa hidrógeno, alquilo inferior o arilo.

En esta realización, la fórmula I puede representarse como:

40 $(\text{Ad})_s(\text{CR}^7\text{R}^8\text{R}^9)_t\text{Q}^2\text{-A-(K,D)Ar(E,Z)-B-Q}^1(\text{Ad})_u(\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_v$

45 en la que Ar, A, B, K, D, E y Z, Q^1 , Q^2 y Q^3 , y R^1 a R^{27} son tal como se definieron anteriormente en el presente documento, excepto porque K, D, E y Z pueden representar $-\text{J-Q}^3(\text{Ad})_w(\text{CR}^{13}(\text{R}^{14})(\text{R}^{15}))_x$ en lugar de $-\text{J-Q}^3(\text{CR}^{13}(\text{R}^{14})(\text{R}^{15}))\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})(\text{R}^{18})$ y Ad es tal como se definió anteriormente,

S y U = 0, 1 ó 2 siempre que $\text{S} + \text{U} \geq 1$;

T y V = 0, 1 ó 2 siempre que $\text{T} + \text{V} \geq 3$;

50 W y X = 0, 1 ó 2.

Además de las realizaciones preferidas para R^1 a R^{18} , Q^1 a Q^3 , A, B, J (cuando están presentes), K, D, E o Z, R^{19} a R^{27} , indicadas anteriormente, todas las cuales se aplican por igual a la presente realización cuando está presente al menos un grupo (Ad), también se aplica lo siguiente.

Los compuestos adicionalmente preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los que:

tanto A como B representan $-\text{CH}_2-$ o $-\text{C}_2\text{H}_4-$, particularmente $-\text{CH}_2-$;

K, D, Z y E representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilfenilo C₁-C₆ o alquilo C₁-C₆ o -J-Q³(Ad)_w(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵)_x) en el que J es igual a A; o dos de K, D, E y Z junto con los átomos del carbono del anillo de arilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;

5 R¹ a R³, R⁷ a R⁹ y R¹³ a R¹⁵ (cuando están presentes) representan cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ y el número total de grupos (Ad) unidos a Q¹ y Q² es ≥ 3, es decir, S + U ≥ 3 y W y X = 0, 1 ó 2.

Los compuestos todavía adicionalmente preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los que:

10 R¹ a R³, R⁷ a R⁹ y R¹³ a R¹⁵ (cuando están presentes) son iguales y representan cada uno alquilo C₁ a C₆, particularmente metilo y el número total de grupos (Ad) unidos a Q¹ y Q² es ≥ 3, es decir, S + U ≥ 3.

Los compuestos todavía adicionalmente preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los que:

15 K, D, Z y E se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, particularmente en los que cada uno de K, D, Z y E representa el mismo grupo, especialmente en los que cada uno de K, D, Z y E representa hidrógeno; o

20 K representa -CH₂-Q³(Ad)_w(CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵)_x) y D, Z y E se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, particularmente en los que tanto D como E representan el mismo grupo, especialmente en los que D, Z y E representan hidrógeno, en los que W y X = 0, 1 ó 2.

Los compuestos específicos especialmente preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los que:

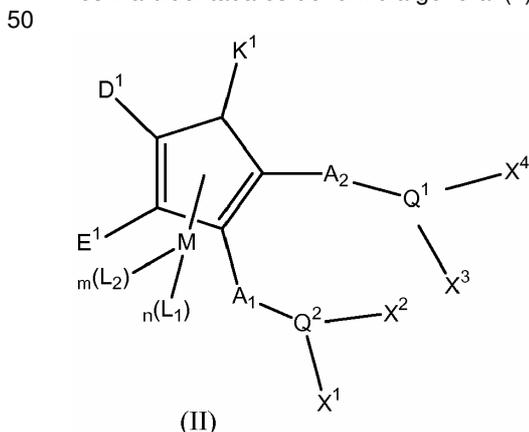
25 cada R¹ a R³, R⁷ a R⁹ es igual y representa metilo o el número total de grupos (Ad) unidos a Q¹ y Q² es 2, es decir, S + U = 2;

A y B son iguales y representan -CH₂-;

30 K, D, Z y E son iguales y representan hidrógeno.

Los compuestos específicos especialmente preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los que Ad está unido a Q¹ o Q² en la misma posición en cada caso. Preferiblemente, S ≥ 1 y U ≥ 1, más preferiblemente, S = 2 y U ≥ 1 o viceversa; lo más preferiblemente S y U = 2, en los que S es el número de grupos (Ad) unidos a Q² y U es el número de grupos (Ad) unidos a Q¹. Los ejemplos específicos, pero no limitativos, de ligandos bidentados dentro de esta realización incluyen los siguientes: 1,2-bis(diadamantilfosfinometil)benzeno, 1,2-bis(di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil)benzeno, 1,2-bis(di-5-terc-butiladamantilfosfinometil)benzeno, 1,2-bis(1-adamantil-terc-butil-fosfinometil)benzeno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-terc-butiofosfinometil)benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(dicongressilfosfinometil)benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil-P-metil)benzeno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil-P-metil)benzeno, 1-(terc-butiladamantilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)benzeno y 1-[(P-(2,2,6,6-tetra-metilfosfinan-4-ona)fosfinometil)]-2-(fosfa-adamantil-P-metil)benzeno, en los que "fosfa-adamantilo" se selecciona de 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo o 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo. No obstante, el experto en la técnica apreciará que pueden considerarse otros ligandos bidentados sin alejarse del alcance de la invención.

Tal como se menciona en el presente documento, en un conjunto aún adicional de realizaciones, el ligando de fosfina bidentada es de fórmula general (II).



en la que:

A¹ y A², y A³, A⁴ y A⁵ (cuando están presentes), representan cada uno independientemente alquileo inferior;

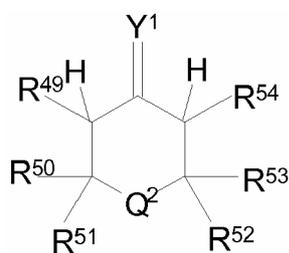
5 K¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior, arilo, Het, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -C(S)(R²⁷)R²⁸, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -CF₃ o -A₃-Q³(X⁵)X⁶;

10 D¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior, arilo, 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, -C(O)SR³⁰, -CF₃ o -A₄-Q⁴(X⁷)X⁸;

15 E¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior, arilo, 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, -C(O)SR³⁰, -CF₃ o -A₅-Q⁵(X⁹)X¹⁰;

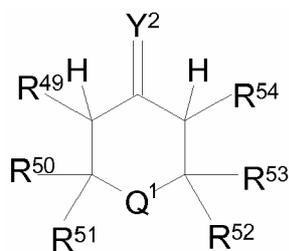
o tanto D¹ como E¹ junto con los átomos del carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo opcionalmente sustituido:

20 X¹ representa CR¹(R²)(R³), congressilo o adamantilo, X² representa CR⁴(R⁵)(R⁶), congressilo o adamantilo, o X¹ y X² junto con Q² al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo, o X¹ y X² junto con Q² al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIa



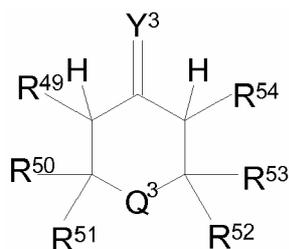
(IIIa)

25 X³ representa CR⁷(R⁸)(R⁹), congressilo o adamantilo, X⁴ representa CR¹⁰(R¹¹)(R¹²), congressilo o adamantilo, o X³ y X⁴ junto con Q¹ al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo, o X³ y X⁴ junto con Q¹ al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb.



(IIIb)

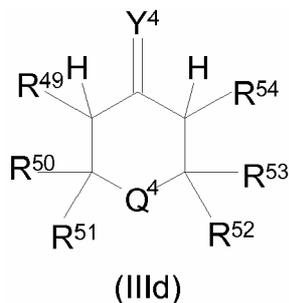
30 X⁵ representa CR¹³(R¹⁴)(R¹⁵), congressilo o adamantilo, X⁶ representa CR¹⁶(R¹⁷)(R¹⁸), congressilo o adamantilo, o X⁵ y X⁶ junto con Q³ al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo, o X⁵ y X⁶ junto con Q³ al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIc.



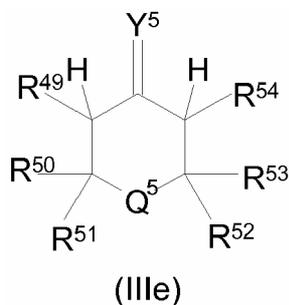
(IIIc)

35 X⁷ representa CR³¹(R³²)(R³³), congressilo o adamantilo, X⁸ representa CR³⁴(R³⁵)(R³⁶), congressilo o adamantilo, o X⁷ y X⁸ junto con Q⁴ al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o

derivado del mismo, o X⁷ y X⁸ junto con Q⁴ al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIId



- 5 X⁹ representa CR³⁷(R³⁸)(R³⁹), congressilo o adamantilo, X¹⁰ representa CR⁴⁰(R⁴¹)(R⁴²), congressilo o adamantilo, o X⁹ y X¹⁰ junto con Q⁵ al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo, o X⁹ y X¹⁰ junto con Q⁵ al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIe



- 10 y en esta realización aún adicional,
- Q¹ y Q², y Q³, Q⁴ y Q⁵ (cuando están presentes), representan cada uno independientemente fósforo, arsénico o antimonio;
- 15 M representa un metal del grupo VIB o VIIIB o un catión metálico del mismo;
- L₁ representa un grupo ciclopentadienilo, indenilo o arilo opcionalmente sustituido;
- 20 L₂ representa uno o más ligandos cada uno de los cuales se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo inferior, alquilarilo, halo, CO, P(R⁴³)(R⁴⁴)R⁴⁵ o N(R⁴⁶)(R⁴⁷)R⁴⁸;
- R¹ a R¹⁸ y R³¹ a R⁴², cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo, halo o Het;
- 25 R¹⁹ a R³⁰ y R⁴³ a R⁴⁸, cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het;
- 30 R⁴⁹, R⁵⁴ y R⁵⁵, cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior o arilo;
- R⁵⁰ a R⁵³, cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het;
- Y¹, Y², Y³, Y⁴ e Y⁵, cuando están presentes, representan cada uno independientemente oxígeno, azufre o N-R⁵⁵;
- 35 n = 0 ó 1;
- y m = 0 a 5;
- siempre que cuando n = 1 entonces m es igual a 0 y cuando n es igual a 0 entonces m no es igual a 0.
- 40 Preferiblemente, en un compuesto de fórmula II, cuando tanto K¹ representa -A₃-Q³(X⁵)X⁶ como E¹ representa -A₅-Q⁵(X⁹)X¹⁰, entonces D¹ representa -A₄-Q⁴(X⁷)X⁸.
- 45 Preferiblemente, en esta realización, R¹ a R¹⁸ y R³¹ a R⁴², cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁ a C₆ opcionalmente sustituido, alquilfenilo C₁-C₆ (en el que el grupo fenilo está opcionalmente sustituido tal como se define en el presente documento), trifluorometilo o fenilo (en el que el

grupo fenilo está opcionalmente sustituido tal como se define en el presente documento). Incluso más preferiblemente, R¹ a R¹⁸ y R³¹ a R⁴², cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁ a C₆, que está opcionalmente sustituido, tal como se define en el presente documento, trifluorometilo o fenilo opcionalmente sustituido. Incluso más preferiblemente, R¹ a R¹⁸ y R³¹ a R⁴², cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁ a C₆ no sustituido o fenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C₁ a C₆ no sustituido u OR¹⁹ en el que R¹⁹ representa hidrógeno o alquilo C₁ a C₆ no sustituido. Más preferiblemente, R¹ a R¹⁸ y R³¹ a R⁴², cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C₁ a C₆ no sustituido tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo, especialmente metilo. Lo más preferiblemente, R¹ a R¹⁸ y R³¹ a R⁴², cuando están presentes, representan cada uno independientemente alquilo C₁ a C₆ no sustituido tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo, especialmente metilo.

Alternativa o adicionalmente, uno o más de los grupos R¹ a R³, R⁴ a R⁶, R⁷ o R⁹, R¹⁰ a R¹², R¹³ a R¹⁵, R¹⁶ a R¹⁸, R³¹ a R³³, R³⁴ a R³⁶, R³⁷ a R³⁹ o R⁴⁰ a R⁴² (cuando están presentes) junto con el átomo del carbono al que están unidos pueden formar independientemente estructuras alquilo cíclico tales como 1-norbornilo o 1-norbornadienilo.

Alternativa o adicionalmente, uno o más de los grupos R¹ y R², R⁴ y R⁵, R⁷ y R⁸, R¹⁰ y R¹¹, R¹³ y R¹⁴, R¹⁶ y R¹⁷, R³¹ y R³², R³⁴ y R³⁶, R³⁷ y R³⁹ o R⁴⁰ y R⁴¹ (cuando están presentes) junto con el átomo de carbono al que están unidos pueden formar independientemente una estructura alquilo cíclico, preferiblemente, una estructura alquilo cíclico C₅ a C₇, tal como ciclohexilo y ciclopentilo y R³, R⁶, R⁹, R¹², R¹⁵, R¹⁸, R³³, R³⁶, R³⁹ y R⁴² (cuando están presentes) representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, trifluorometilo o arilo, tal como se definió anteriormente, particularmente alquilo C₁ a C₆ no sustituido e hidrógeno, especialmente alquilo C₁ a C₆ no sustituido.

En una realización especialmente preferida, ninguno de R¹ a R¹⁸ y R³¹ a R⁴², cuando están presentes, representa hidrógeno. De manera adecuada, tal disposición significa que Q¹, Q², Q³, Q⁴ y Q⁵ están unidos a un átomo de carbono de X¹ a X¹⁰, respectivamente, que no lleva ningún átomo de hidrógeno.

Preferiblemente, R¹, R⁴, R⁷, R¹⁰, R¹³, R¹⁶, R³¹, R³⁴, R³⁷ y R⁴⁰ (cuando están presentes) representan cada uno el mismo sustituyente tal como se define en el presente documento; R², R⁵, R⁸, R¹¹, R¹⁴, R¹⁷, R³², R³⁵, R³⁸ y R⁴¹ (cuando están presentes) representan cada uno el mismo sustituyente tal como se define en el presente documento; y R³, R⁶, R⁹, R¹², R¹⁵, R¹⁸, R³³, R³⁶, R³⁹ y R⁴² (cuando están presentes) representan cada uno el mismo sustituyente tal como se define en el presente documento. Más preferiblemente, R¹, R⁴, R⁷, R¹⁰, R¹³, R¹⁶, R³¹, R³⁴, R³⁷ y R⁴⁰ (cuando están presentes) representan cada uno el mismo alquilo C₁-C₆, particularmente alquilo C₁-C₆ no sustituido, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo o trifluorometilo; R², R⁵, R⁸, R¹¹, R¹⁴, R¹⁷, R³², R³⁵, R³⁸ y R⁴¹ (cuando están presentes) representan cada uno independientemente el mismo alquilo C₁-C₆ tal como se definió anteriormente o trifluorometilo; y R³, R⁶, R⁹, R¹², R¹⁵, R¹⁸, R³³, R³⁶, R³⁹ y R⁴² (cuando están presentes) representan cada uno independientemente el mismo alquilo C₁-C₆ tal como se definió anteriormente o trifluorometilo. Por ejemplo: R¹, R⁴, R⁷, R¹⁰, R¹³ y R¹⁶ (cuando están presentes) representan cada uno metilo; R², R⁵, R⁸, R¹¹, R¹⁴ y R¹⁷ representan cada uno etilo (cuando están presentes) y R³, R⁶, R⁹, R¹², R¹⁵ y R¹⁸ (cuando están presentes) representan cada uno n-butilo o n-pentilo.

En una realización especialmente preferida, cada grupo R¹ a R¹⁸ y R³¹ a R⁴² (cuando están presentes) representa el mismo sustituyente tal como se define en el presente documento. Preferiblemente, cada grupo R¹ a R¹⁸ y R³¹ a R⁴² representa el mismo grupo alquilo C₁-C₆, particularmente alquilo C₁-C₆ no sustituido, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo, o trifluorometilo. Lo más preferiblemente cada grupo R¹ a R¹⁸ y R³¹ a R⁴² representa alquilo C₁-C₆ no sustituido, particularmente metilo.

El término adamantilo cuando se usa en el presente documento, significa un grupo adamantilo que puede unirse a Q¹, Q², Q³, Q⁴ y Q⁵, respectivamente, en la posición 1 ó 2. Triciclo[3.3.1.1.{3.7}]decilo es el nombre sistemático para un grupo adamantilo, de manera adecuada Q¹, Q², Q³, Q⁴ y Q⁵ respectivamente, puede unirse a la posición 1 o a la posición 2 de uno o dos grupos triciclo[3.3.1.1.{3.7}]decilo. Preferiblemente, Q¹ y Q², y Q³, Q⁴ y Q⁵, cuando están presentes, se unen a un carbono terciario de uno o más grupos adamantilo. De manera adecuada, cuando el grupo adamantilo representa adamantilo no sustituido, Q¹ y Q², y Q³, Q⁴ y Q⁵ cuando están presentes, se unen preferiblemente a la posición 1 de uno o más grupos triciclo[3.3.1.1.{3.7}]decilo, es decir, el átomo de carbono del grupo adamantilo no lleva ningún átomo de hidrógeno.

El grupo adamantilo puede comprender opcionalmente, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo inferior, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, halo, nitro, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², ciano, arilo, -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -C(S)(R²⁷)R²⁸, -CF₃, -P(R⁵⁶)R⁵⁷, -PO(R⁵⁸)(R⁵⁹), -PO³H₂, -PO(OR⁶⁰)(OR⁶¹) o -SO₃R⁶², en los que, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, alquilo inferior, ciano y arilo son tal como se definen en el presente documento y R⁵⁶ a R⁶² representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het.

De manera adecuada, cuando el grupo adamantilo está sustituido con uno o más sustituyentes tal como se definió anteriormente, los sustituyentes altamente preferidos incluyen alquilo C₁ a C₆ no sustituido, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, fenilo, -C(O)OR²², fluoro, -SO₃H, -N(R²³)R²⁴, -P(R⁵⁶)R⁵⁷, -C(O)N(R²⁵)R²⁶ y -PO(R⁵⁸)(R⁵⁹), -CF₃, en los que R¹⁹ representa

hidrógeno, alquilo C₁-C₈ no sustituido o fenilo, R²⁰, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶ representan cada uno independiente hidrógeno o alquilo C₁-C₈ no sustituido, R⁵⁶ a R⁵³. R⁵⁶ representan cada uno independientemente alquilo C₁-C₈ no sustituido o fenilo.

5 De manera adecuada, el grupo adamantilo puede comprender, además de átomos de hidrógeno, 10 sustituyentes tal como se definió anteriormente; preferiblemente hasta 5 sustituyentes tal como se definió anteriormente; más preferiblemente hasta 3 sustituyentes tal como se definió anteriormente. De manera adecuada, cuando el grupo adamantilo comprende, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes, tal como se define en el presente documento, preferiblemente, cada sustituyente es idéntico. Los sustituyentes preferidos son alquilo C₁-C₈
10 no sustituido y trifluorometilo, particularmente alquilo C₁-C₈ no sustituido tal como metilo. Un grupo adamantilo altamente preferido sólo comprende átomos de hidrógeno, es decir, el grupo adamantilo no está sustituido.

Preferiblemente, cuando están presentes más de un grupo adamantilo en un compuesto de fórmula III, cada grupo adamantilo es idéntico.

15 Por el término grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1.{3.7}]decilo quiere decirse un grupo 2-fosfa-adamantilo formado por la combinación de X¹ y X² junto con Q² al que están unidos, un grupo 2-fosfa-adamantilo formado por la combinación de X³ y X⁴ junto con Q¹ al que están unidos, un grupo 2-fosfa-adamantilo formado por la combinación de X⁵ y X⁶ junto con Q³ al que están unidos, un grupo 2-fosfa-adamantilo formado por la combinación de X⁷ y X⁸ junto con Q⁴ al
20 que están unidos y un grupo 2-fosfa-adamantilo formado por la combinación de X⁹ y X¹⁰ junto con Q⁵ al que están unidos, en los que Q¹, Q², Q³, Q⁴ y Q⁵ están en la posición 2 del grupo adamantilo del cual forman una parte integral y cada uno de Q¹, Q², Q³, Q⁴ y Q⁵ representa fósforo.

25 El grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1.{3.7}]decilo (denominado grupo 2-fosfa-adamantilo en el presente documento) puede comprender opcionalmente, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes. Los sustituyentes adecuados incluyen los sustituyentes tal como son tal como se definen en el presente documento con respecto al grupo adamantilo. Los sustituyentes altamente preferidos incluyen alquilo inferior, particularmente alquilo C₁-C₈ no sustituido, especialmente metilo, trifluorometilo, -OR¹⁹ en el que R¹⁹ es tal como se define en el presente documento, particularmente alquilo C₁-C₈ no sustituido o arilo, y 4-dodecilfenilo. Cuando el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye más
30 de un sustituyente, preferiblemente cada sustituyente es idéntico.

Preferiblemente, el grupo 2-fosfa-adamantilo está sustituido en una o más de las posiciones 1, 3, 5 ó 7 con un sustituyente tal como se define en el presente documento. Más preferiblemente, el grupo 2-fosfa-adamantilo está sustituido en cada una de las posiciones 1, 3 y 5. De manera adecuada, una disposición de este tipo significa que el átomo de fósforo del grupo 2-fosfa-adamantilo está unido a átomos de carbono en el esqueleto del adamantilo que
35 no tienen ningún átomo de hidrógeno. Lo más preferiblemente, el grupo 2-fosfa-adamantilo está sustituido en cada una de las posiciones 1, 3, 5 y 7 posiciones. Cuando el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye más de 1 sustituyente preferiblemente cada sustituyente es idéntico. Sustituyentes especialmente preferidos son alquilo C₁-C₈ no sustituido y trifluorometilo, particularmente alquilo C₁-C₈ no sustituido tal como metilo.

40 Preferiblemente, el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye heteroátomos adicionales, distintos del átomo 2-fósforo en el esqueleto de 2-fosfa-adamantilo. Los heteroátomos adicionales adecuados incluyen átomos de oxígeno y azufre especialmente átomos de oxígeno. Más preferiblemente, el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye uno o más heteroátomos adicionales en las posiciones 6, 9 y 10. Incluso más preferiblemente, el grupo 2-fosfa-adamantilo
45 incluye un heteroátomo adicional en cada una de las posiciones 6, 9 y 10. Más preferiblemente, cuando el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye dos o más heteroátomos adicionales en el esqueleto de 2-fosfa-adamantilo, cada uno de los heteroátomos adicionales son idénticos. Un grupo 2-fosfa-adamantilo especialmente preferido, que puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes tal como se define en el presente documento, incluye un átomo de oxígeno en cada una de las posiciones 6, 9 y 10 del esqueleto de 2-fosfa-adamantilo.

50 Los grupos 2-fosfa-adamantilo altamente preferidos, tal como se definen en la presente invención, incluyen el grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo, grupo 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo, grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo y grupo 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo. Lo más preferiblemente, el 2-fosfa-adamantilo se selecciona del grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo
55 o del grupo 2-fosfa-1,3,5,-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo.

Preferiblemente, cuando más de un grupo 2-fosfa-adamantilo están presentes en un compuesto de fórmula III, cada grupo 2-fosfa-adamantilo es idéntico.

60 La definición anterior del término "grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1.{3.7}]decilo" se aplica por igual al grupo cuando está presente en la fórmula I, pero en el que Xⁿ en la fórmula III, es decir, X¹, X², X³... X¹⁰, se representa como CR^xR^yR^z, es decir, CR¹R²R³,... CR¹⁶R¹⁷R¹⁸, en la fórmula I.

65 Cuando se usa el término congressilo en el presente documento, significa un grupo congressilo (también conocido como grupo diamantilo) que puede estar unido a Q¹, Q², Q³, Q⁴ y Q⁵, respectivamente. Preferiblemente, Q¹ y Q², y Q³, Q⁴ y Q⁵, cuando están presentes, están unidos a uno de los átomos de carbono terciario de los grupos

congressilo. De manera adecuada, cuando el grupo congressilo no está sustituido, Q^1 y Q^2 , y Q^3 , Q^4 y Q^5 cuando están presentes, están unidos preferiblemente a la posición 1 de uno o más grupos congressilo.

5 Opcionalmente el grupo congressilo puede comprender, además de los átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes. Los sustituyentes adecuados incluyen aquellos sustituyentes, tal como son tal como se definen en el presente documento, con respecto al grupo adamantilo. Los sustituyentes altamente preferidos incluyen grupos alquilo C_1-C_6 no sustituidos, particularmente metilo, y trifluorometilo. Más preferiblemente, el grupo congressilo no está sustituido y sólo comprende átomos de hidrógeno.

10 Preferiblemente, cuando están presentes más de un grupo congressilo en un compuesto de fórmula III, cada grupo congressilo es idéntico.

15 Preferiblemente, cuando uno o más sistemas de anillos de fórmula IIIa, IIIb, IIIc, IIId o IIIe están presentes en un compuesto de fórmula III, R^{50} a R^{53} representan cada uno, independientemente, alquilo inferior, arilo o Het, cuyos grupos están opcionalmente sustituidos o terminados, tal como se define en el presente documento. Tal disposición significa que Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 y Q^5 del sistema de anillos de fórmula IIIa a IIIe, respectivamente, no está unido a un átomo de carbono que lleva un átomo de hidrógeno. Incluso más preferiblemente, R^{50} a R^{53} representan cada uno alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido, preferiblemente alquilo C_1-C_6 no sustituido, fenilo opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_6 no sustituido u OR^{19} en el que R^{19} independientemente representa alquilo C_1-C_6 no sustituido o trifluorometilo. Incluso más preferiblemente, R^{50} a R^{53} representan cada uno el mismo grupo, tal como se define en el presente documento, particularmente alquilo C_1-C_6 no sustituido, especialmente, metilo.

25 Preferiblemente, cuando uno o más sistema de anillos de fórmula IIIa a IIIe están presentes en un compuesto de fórmula III, R^{49} y R^{54} representan cada uno independientemente alquilo C_1-C_6 opcionalmente sustituido, preferiblemente alquilo C_1-C_6 no sustituido, fenilo opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_6 no sustituido u OR^{19} en el que R^{19} representa alquilo C_1-C_6 no sustituido, trifluorometilo o hidrógeno. Más preferiblemente, R^{49} y R^{54} representan el mismo grupo, tal como se define en el presente documento, especialmente, hidrógeno.

30 Preferiblemente, cuando uno o más sistemas de anillos de fórmula IIIa a IIIe están presentes en un compuesto de fórmula III, Y^1 a Y^5 son idénticos. Lo más preferiblemente, cada uno de Y^1 a Y^5 representa oxígeno. Preferiblemente, cuando están presentes más de un sistema de anillos de fórmula IIIa a IIIe en un compuesto de fórmula III, cada uno de tales sistemas de anillos es idéntico.

Las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen aquéllas en las que:

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

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

40 X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa congressilo, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$ y X^4 representa congressilo;

X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$ y X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb o un grupo 2-fosfa-adamantilo;

45 X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa adamantilo, X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb o un grupo 2-fosfa-adamantilo;

X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa congressilo, X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb o un grupo 2-fosfa-adamantilo;

50 X^1 a X^4 representan cada uno independientemente adamantilo;

X^1 a X^4 representan cada uno independientemente congressilo;

55 X^1 y X^2 representan cada uno independientemente adamantilo y X^3 y X^4 representan cada uno independientemente congressilo;

X^1 y X^3 independientemente representan adamantilo y X^2 y X^4 representan congressilo;

60 X^1 y X^2 independientemente representan adamantilo, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$ y X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$;

X^1 y X^2 independientemente representan congressilo, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$ y X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$;

65 X^1 y X^2 independientemente representan adamantilo y X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb o un grupo 2-fosfa-adamantilo;

X^1 y X^2 independientemente representan el congressilo, y X^3 y X^4 que junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb o un grupo 2-fosfa-adamantilo;

5 X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIa y X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb;

X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

10 Las realizaciones altamente preferidas de la presente invención incluyen aquéllas en la que:

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

15 X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa adamantilo, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$ y X^4 representa adamantilo;

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

X^1 a X^4 representan cada uno independientemente adamantilo;

20 X^1 a X^4 representan cada uno independientemente congressilo;

X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIa y X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb;

25 X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo y X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

30 Preferiblemente, en un compuesto de fórmula III, X^1 es idéntico a X^3 y X^2 es idéntico a X^4 . Más preferiblemente, X^1 es idéntico a X^3 y X^5 , X^7 y X^9 cuando está presente y X^2 es idéntico a X^4 y X^6 , X^8 y X^{10} cuando está presente. Incluso más preferiblemente, X^1 a X^4 son idénticos. Lo más preferiblemente, X^1 a X^4 son idénticos a cada uno de X^6 a X^{10} cuando están presentes.

35 Preferiblemente, en el compuesto de fórmula III, X^1 y X^2 representan sustituyentes idénticos, X^3 y X^4 representan sustituyentes idénticos, X^5 y X^6 (cuando están presentes) representan sustituyentes idénticos, X^7 y X^8 (cuando están presentes) representan sustituyentes idénticos y X^9 y X^{10} (cuando están presentes) representan sustituyentes idénticos.

40 Preferiblemente, en un compuesto de fórmula III, K^1 representa $-A_3-Q^3(X^5)X^6$, hidrógeno, alquilo inferior, $-CF_3$, fenilo o alquil inferior-fenilo. Más preferiblemente, K^1 representa $-A_3-Q^3(X^5)X^6$, hidrógeno, alquilo C_1-C_6 no sustituido, fenilo no sustituido, trifluorometilo o alquil C_1-C_6 -fenilo.

En una realización preferida particular, K^1 en un compuesto de fórmula III representa hidrógeno.

45 En una realización alternativa en la que K^1 no representa hidrógeno, K^1 representa $-A_3-Q^3(X^5)X^6$. Preferiblemente, X^5 es idéntico a X^3 o X^1 y X^6 es idéntico a X^2 o X^4 . Más preferiblemente, X^5 es idéntico tanto a X^3 como a X^1 y X^6 es idéntico tanto a X^2 como a X^4 . Incluso más preferiblemente, $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ es idéntico o bien a $-A_1-Q^2(X^1)X^2$ o bien a $-A_2-Q^1(X^3)X^4$. Lo más preferiblemente, $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ es idéntico tanto a $A_1-Q^2(X^1)X^2$ como a $-A_2-Q^1(X^3)X^4$.

50 Lo más preferiblemente es, K^1 representa hidrógeno en un compuesto de fórmula III.

55 Preferiblemente, en el compuesto de fórmula III, D^1 representa $-A^4-Q^4(X^7)X^8$, hidrógeno, alquilo inferior, CF_3 , fenilo o alquil inferior-fenilo y E^1 representa $-A^5-Q^5(X^9)X^{10}$, hidrógeno, alquilo inferior, CF_3 , fenilo o alquil inferior-fenilo, o D^1 y E^1 junto con los carbonos del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, D^1 representa $-A^4-Q^4(X^7)X^8$, hidrógeno, fenilo, alquil C_1-C_6 -fenilo, alquilo C_1-C_6 no sustituido, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo, o CF_3 ; E^1 representa $-A^5-Q^5(X^9)X^{10}$, hidrógeno, fenilo, alquil C_1-C_6 -fenilo, alquilo C_1-C_6 no sustituido, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo, o CF_3 o tanto D^1 como E^1 junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo, que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados de fenilo, alquil C_1-C_6 -fenilo, alquilo C_1-C_6 no sustituido o $-CF_3$.

60 De manera adecuada, cuando D^1 y E^1 junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo opcionalmente sustituido, el metal M o el catión del mismo se une a un sistema de anillos de indenilo.

65 En una realización preferida particular, D^1 representa hidrógeno en un compuesto de fórmula III,

En una realización alternativa, cuando D^1 no representa hidrógeno, D^1 representa $-A_4-Q^4(X^7)X^8$. Preferiblemente X^8 es idéntico a X^4 o X^2 y X^7 es idéntico a X^1 o X^3 . Más preferiblemente, X^8 es idéntico tanto a X^4 como a X^2 y X^7 es idéntico a X^1 y X^3 . Incluso más preferiblemente, $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ es idéntico o bien a $-A_1-Q^2(X^1)X^2$ o bien a $-A_2-Q^1(X^3)X^4$. Lo más preferiblemente, $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ es idéntico tanto a $-A_2-Q^1(X^3)X^4$ como a $A_3-Q^3(X^5)X^6$ si están presentes.

5

En una realización preferida particular, E^1 en un compuesto de fórmula III representa hidrógeno.

En una realización alternativa en la que E^1 no representa hidrógeno, E^1 representa $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$. Preferiblemente, X^{10} es idéntico a X^4 o X^2 y X^9 es idéntico a X^1 o X^3 . Más preferiblemente, X^{10} es idéntico tanto a X^4 como a X^2 y X^9 es idéntico a X^1 y X^3 . Incluso más preferiblemente, $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ es idéntico o bien a $-A_1-Q^2(X^1)X^2$ o bien a $-A_2-Q^1(X^3)X^4$. Lo más preferiblemente, $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ es idéntico tanto a $-A_1-Q^2(X^1)X^2$ y $-A_2-Q^1(X^3)X^4$ como a $A_3-Q^3(X^5)X^6$ y $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ si están presentes.

10

Preferiblemente, en el compuesto de fórmula III, cuando D^1 y E^1 junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo opcionalmente sustituido, cada uno de K^1 , D^1 y E^1 representa un sustituyente idéntico.

15

En una realización preferida alternativa, D^1 y E^1 junto con los carbonos del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido.

20

Las realizaciones altamente preferidas de compuestos de fórmula III incluyen aquéllas en las que:

K^1 , D^1 y E^1 son sustituyentes idénticos, tal como se define en el presente documento, particularmente en los que K^1 , D^1 y E^1 representan hidrógeno;

25

K^1 representa hidrógeno, y D^1 y E^1 junto con los carbonos del grupo ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;

30

K^1 representa $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ tal como se define en el presente documento y tanto D^1 como E^1 representan H;

K^1 representa $-A_3-Q^3(X^5)X^6$, tal como se define en el presente documento y D^1 y E^1 junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;

35

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

Los compuestos especialmente preferidos de fórmula III incluyen aquéllos en los que D^1 y E^1 representan hidrógeno o D^1 y E^1 junto con los átomos del carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido, particularmente aquellos compuestos en los que tanto D^1 como E^1 representan hidrógeno.

40

Preferiblemente, en el compuesto de fórmula III, A_1 y A_2 , y A_3 , A_4 y A_5 (cuando están presentes), cada uno, independientemente representa, alquileo C_1 a C_6 , que está opcionalmente sustituido tal como se define en el presente documento, por ejemplo, con grupos alquilo inferior. De manera adecuada, A_1 y A_2 , y A_3 , A_4 y A_5 (cuando están presentes) pueden incluir un átomo de carbono quiral. Preferiblemente, los grupos alquileo inferior que A_1 a A_5 pueden representar no están sustituidos. Un alquileo inferior preferido particular que A^1 a A^5 pueden representar independientemente, es $-CH_2-$ o $-C_2H_4-$. Lo más preferiblemente, cada uno de A_1 y A_2 , y A_3 , A_4 y A_5 (cuando están presentes) representa el mismo alquileo inferior, tal como se define en el presente documento, particularmente $-CH_2-$.

45

En el compuesto de fórmula III, preferiblemente cada Q^1 y Q^2 y Q^3 , Q^4 y Q^5 (cuando están presentes) son iguales. Lo más preferiblemente, cada Q^1 y Q^2 , y Q^3 , Q^4 y Q^5 (cuando están presentes), representa fósforo.

50

Los expertos en la técnica apreciarán que los compuestos de fórmula III pueden funcionar como ligandos que se coordinan con el metal del grupo VIB o grupo VIIIB o compuesto del mismo, en la formación del sistema de catalizador de la invención. Normalmente, el metal del grupo VIB o grupo VIIIB o compuesto del mismo se coordina con uno o más átomos de fósforo, arsénico y/o antimonio del compuesto de fórmula III. Se apreciará que los compuestos de fórmula III puedan denominarse ampliamente "metalocenos".

55

De manera adecuada, cuando $n = 1$ y L_1 representa un grupo ciclopentadienilo o indenilo opcionalmente sustituido, los compuestos de fórmula III pueden contener, o bien dos anillos de ciclopentadienilo, dos anillos de indenilo o bien un anillo de indenilo y un anillo de ciclopentadienilo (pudiendo estar cada uno de tales sistemas de anillos opcionalmente sustituido tal como se describe en el presente documento). Tales compuestos pueden denominarse "compuestos de tipo sándwich", ya que el metal M o el catión metálico del mismo se intercala entre los dos sistemas de anillos. Los sistemas de anillos de ciclopentadienilo y/o indenilo respectivos pueden ser sustancialmente coplanarios unos con respecto a otros o pueden estar inclinados unos con respecto a otros (normalmente denominados metalocenos angulares).

60

65

Alternativamente, cuando $n = 1$ y L_1 representa arilo, los compuestos de la invención pueden contener o bien un anillo de ciclopentadienilo o bien uno de indenilo (pudiendo estar cada uno de tales sistemas de anillos opcionalmente sustituido tal como se describe en el presente documento) y un anillo de arilo que está opcionalmente sustituido, tal como se define en el presente documento. De manera adecuada, cuando $n = 1$ y L_1 representa arilo, entonces el metal M de los compuestos de fórmula III, tal como se describe en el presente documento, normalmente, está en forma de catión metálico.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, en un compuesto de fórmula III, $n = 1$, L_1 es tal como se describe en el presente documento y $m = 0$.

Preferiblemente, cuando $n = 1$ en el compuesto de fórmula III, L_1 representa anillo de ciclopentadienilo, indenilo o arilo, pudiendo estar cada uno de tales anillos opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de hidrógeno, alquilo inferior, halo, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-C(S)(R^{27})R^{28}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-CF_3$ o ferrocenilo (mediante lo cual queremos decir el anillo de ciclopentadienilo, indenilo o arilo que L_1 puede representar está directamente unido al anillo de ciclopentadienilo del grupo ferrocenilo), en el que R^{19} a R^{30} es tal como se describe en el presente documento. Más preferiblemente, si el anillo de ciclopentadienilo, indenilo o arilo que L_1 representa está sustituido y está sustituido preferiblemente con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C_1 - C_6 no sustituido, halo, ciano, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $N(R^{23})R^{24}$, en los que R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} y R^{24} representan cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C_1 - C_6 . Incluso más preferiblemente, si el anillo de ciclopentadienilo, indenilo o arilo que L_1 puede representar está sustituido y está sustituido, preferiblemente, con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C_1 - C_6 no sustituido.

Preferiblemente, cuando $n = 1$, L_1 representa ciclopentadienilo, indenilo, fenilo o naftilo opcionalmente sustituidos, tal como se definen en el presente documento. Preferiblemente, los grupos ciclopentadienilo, indenilo, fenilo o naftilo no están sustituidos. Más preferiblemente, L_1 representa ciclopentadienilo, indenilo o fenilo, no estando sustituido cada uno de tales anillos. Lo más preferiblemente, L_1 representa ciclopentadienilo no sustituido.

Alternativamente, cuando $n = 0$, los compuestos de la invención contienen sólo un anillo de ciclopentadienilo o indenilo (pudiendo estar cada uno de tales sistemas de anillos opcionalmente sustituido tal como se describe en el presente documento). Tales compuestos pueden denominarse "compuestos de tipo semisándwich". Preferiblemente, cuando $n = 0$ entonces m representa 1 a 5 de modo que el metal M de los compuestos de fórmula III tenga un recuento electrónico de 18. En otros términos, cuando el metal M de los compuestos de fórmula III es hierro, el número total de electrones aportados por el ligando L_2 es normalmente de cinco.

En una realización alternativa particularmente preferida de la presente invención, en un compuesto de fórmula III, $n = 0$, L_2 es tal como se define en el presente documento y $m = 3$ ó 4, particularmente 3. Preferiblemente, cuando n es igual a cero y m no es igual a cero en un compuesto de fórmula III, L_2 representa uno o más ligandos, cada uno de los cuales se selecciona independientemente de alquilo inferior, halo, $-CO$, $-P(R^{43})(R^{44})R^{45}$ o $-N(R^{46})(R^{47})R^{48}$. Más preferiblemente, L_2 representa uno o más ligandos cada uno de los cuales se selecciona independientemente de alquilo C_1 a C_4 no sustituido, halo, particularmente cloro, $-CO$, $-P(R^{43})(R^{44})R^{45}$ o $-N(R^{46})(R^{47})R^{48}$, en los que R^{43} a R^{48} se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 no sustituido o arilo, tal como fenilo.

De manera adecuada, el metal M o catión metálico del mismo en los compuestos de fórmula III está normalmente unido al/a los anillo(s) de ciclopentadienilo, al resto ciclopentadienilo del/de los anillo(s) de indenilo si está(n) presente(s), al anillo de arilo si está presente y/o a los ligandos L_2 si están presentes. Normalmente, el anillo de ciclopentadienilo o el resto ciclopentadienilo del anillo de indenilo muestra un modo de unión pentahapto con el metal; sin embargo otros modos de unión entre el anillo de ciclopentadienilo o el resto ciclopentadienilo del anillo de indenilo y el metal, tal como la coordinación trihapto, también están abarcados por el alcance de la presente invención.

Lo más preferiblemente, en un compuesto de fórmula III, $n = 1$, $m = 0$ y L_1 , es tal como se define en el presente documento, particularmente ciclopentadienilo no sustituido.

Preferiblemente, M representa un metal del grupo VIB o VIIIB. En otros términos, el recuento electrónico total para el metal M es de 18.

Preferiblemente, en el compuesto de fórmula III, M representa Cr, Mo, Fe, Co o Ru o un catión metálico de los mismos. Incluso más preferiblemente, M representa Cr, Fe, Co o Ru o un catión metálico de los mismos. Lo más preferiblemente, M se selecciona de un metal del grupo VIIIB o catión metálico. Un metal del grupo VIIIB especialmente preferido es Fe. Aunque el metal M, tal como se define en el presente documento, puede estar en forma catiónica, preferiblemente no lleva esencialmente carga residual debido a la coordinación con L_1 y/o L_2 , tal como se define en el presente documento.

Los compuestos especialmente preferidos de fórmula III incluyen aquéllos en los que:

(1) X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, en los que cada uno de R^1 a R^{12} independientemente representa un alquilo C_1-C_6 no sustituido o trifluorometilo, particularmente en los que cada uno de R^1 a R^{12} es idéntico, especialmente en los que cada uno de R^1 a R^{12} representa un alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente metilo;

5

A_1 y A_2 son iguales y representan $-CH_2-$;

K^1 , D^1 y E^1 son iguales y representan hidrógeno o representan un alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

10

Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo;

M representa Fe;

15 $n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

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

20

K^1 representa $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$ en el que X^5 representa $CR^{13}(R^{14})(R^{15})$ y X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$;

cada uno de R^1 a R^{18} independientemente representa alquilo C_1-C_6 no sustituido o trifluorometilo, particularmente en los que cada uno de R^1 a R^{18} es idéntico, especialmente en los que cada uno de R^1 a R^{18} representa alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente metilo;

25 A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 y Q^2 y Q^3 representan cada uno fósforo;

30

D^1 y E^1 son iguales y representan hidrógeno o alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido y $m = 0$.

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

K^1 representa $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$ en el que X^5 representa $CR^{13}(R^{14})(R^{15})$ y X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$;

40

cada uno de R^1 a R^{18} independientemente representa alquilo C_1-C_6 no sustituido o trifluorometilo, particularmente en los que cada uno de R^1 a R^{18} es idéntico, especialmente en los que cada uno de R^1 a R^{18} representa alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente metilo;

A^1 y A^2 son iguales o iguales y representan $-CH_2-$;

45 Q^1 y Q^2 y Q^3 representan cada uno fósforo;

D^1 y E^1 junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;

50 M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

55 (4) X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$; en los que cada uno de R^1 a R^{12} independientemente, representa alquilo C_1-C_6 no sustituido o trifluorometilo, particularmente en los que cada uno de R^1 a R^{12} es idéntico, especialmente en los que cada uno de R^1 a R^{12} representa alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente metilo;

60

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 y Q^2 y Q^3 representan ambos fósforo;

K^1 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_6 , particularmente hidrógeno;

65 D^1 y E^1 junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;

M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido y $m = 0$.

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

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

10 cada uno de R^1 a R^{12} y R^{37} a R^{42} independientemente representa alquilo C_1-C_6 no sustituido o trifluorometilo, particularmente en los que cada uno de R^1 a R^{12} y R^{37} a R^{42} es idéntico, especialmente en los que cada uno de R^1 a R^{12} y R^{37} a R^{42} representa alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente metilo;

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

15 Q^1 y Q^2 y Q^3 representan cada uno fósforo;

D^1 y K^1 son iguales y representan hidrógeno o alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

20 M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

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

K^1 representa $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$ en el que X^5 representa $CR^{13}(R^{14})(R^{15})$; y X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$;

D^1 representa $-CH_2-Q^4(X^7)X^8$ en el que X^7 representa $CR^{31}(R^{32})(R^{33})$ y X^8 representa $CR^{34}(R^{35})(R^{36})$;

30 E^1 representa $-CH_2-Q^5(X^9)X^{10}$ en el que X^9 representa $CR^{37}(R^{38})(R^{39})$ y X^{10} representa $CR^{40}(R^{41})(R^{42})$;

35 cada uno de R^1 a R^{18} y R^{31} a R^{42} independientemente representa alquilo C_1-C_6 no sustituido o trifluorometilo, particularmente en los que cada uno de R^1 a R^{18} y R^{31} a R^{42} es idéntico, especialmente en los que cada uno de R^1 a R^{18} y R^{31} a R^{42} representa alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente metilo;

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 y Q^5 representan cada uno fósforo;

40 M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

45 (7) X^1 , X^2 , X^3 y X^4 independientemente representan adamantilo especialmente en los que X^1 a X^4 representan el mismo grupo adamantilo;

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

50 K^1 , D^1 y E^1 son iguales y representan hidrógeno o alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo

M representa Fe;

55 $n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

(8) X^1 , X^2 , X^3 y X^4 independientemente representan adamantilo, especialmente en los que X^1 a X^4 representan el mismo grupo adamantilo;

60 K^1 representa $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ en el que X^5 y X^6 independientemente representan adamantilo, especialmente en los que X^1 a X^6 representan el mismo grupo adamantilo;

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

65 Q^1 y Q^2 y Q^3 representan cada uno fósforo;

- D¹ y E¹ son iguales y representan hidrógeno o alquilo C₁-C₆ no sustituido, particularmente hidrógeno;
- M representa Fe;
- 5 n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.
- (9) X¹, X², X³ y X⁴ independientemente representan adamantilo, especialmente en los que X¹ a X⁴ representan el mismo grupo adamantilo;
- 10 K¹ representa CH₂-Q³(X⁵)X⁶ en el que X⁵ y X⁶ independientemente representan adamantilo, especialmente en los que X¹ a X⁶ representan el mismo grupo adamantilo;
- A¹ y A² son iguales y representan -CH₂-;
- 15 Q¹ y Q² y Q³ representan cada uno fósforo;
- D¹ y E¹ junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos o unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;
- 20 M representa Fe;
- n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.
- (10) X¹, X², X³ y X⁴ independientemente representan adamantilo, especialmente en los que X¹ a X⁴ representan el mismo grupo adamantilo;
- 25 A¹ y A² son iguales y representan -CH₂-;
- Q¹ y Q² representan cada uno fósforo;
- 30 K¹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₆ no sustituido, particularmente hidrógeno;
- D¹ y E¹ junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;
- 35 M representa Fe;
- n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.
- 40 (11) X¹, X², X³ y X⁴ independientemente representan adamantilo;
- K¹ representa CH₂-Q³(X⁵)X⁶ en el que X⁵ y X⁶ independientemente representan adamantilo;
- D¹ representa -CH₂-Q⁴(X⁷)X⁸ en el que X⁷ y X⁸ independientemente representan adamantilo;
- 45 E¹ representa -CH₂-Q⁵(X⁹)X¹⁰ en el que X⁹ y X¹⁰ independientemente representan adamantilo, especialmente en los que X¹ a X¹⁰ representan el mismo grupo adamantilo,
- A¹ y A² son iguales y representan -CH₂-;
- 50 Q¹, Q², Q³, Q⁴ y Q⁵ representan cada uno fósforo;
- M representa Fe;
- 55 n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.
- (12) X¹ y X² junto con Q² al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;
- X³ y X⁴ junto con Q¹ al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;
- 60 A₁ y A₂ son iguales y representan -CH₂-;
- K¹, D¹ y E¹ son iguales y representan hidrógeno o alquilo C₁-C₆ no sustituido, particularmente hidrógeno;
- 65 Q¹ y Q² representan cada uno fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

5 (13) X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

10 K^1 representa $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ en el que X^5 y X^6 junto con Q^3 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 , Q^2 y Q^3 representan cada uno fósforo;

15 D^1 y E^1 son iguales y representan hidrógeno o alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

20 (14) X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

25 K^1 representa $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ en el que X^5 y X^6 junto con Q^3 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

30 Q^1 , Q^2 y Q^3 representan cada uno fósforo;

D^1 y E^1 junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo forman un anillo de fenilo no sustituido;

M representa Fe;

35 $n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

(15) X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

40 A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo;

45 K^1 representan hidrógeno o alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

D^1 y E^1 junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido

50 M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

55 (16) X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

K^1 representa $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ en el que X^5 y X^6 junto con Q^3 al que están unidos representan 2-fosfa-adamantilo;

60 D^1 representa $-CH_2-Q^4(X^7)X^8$ en el que X^7 y X^8 , independientemente representan 2-fosfa-adamantilo;

E^1 representa $-CH_2-Q^5(X^9)X^{10}$ en el que X^9 y X^{10} junto con Q^5 al que están unidos, representan 2-fosfa-adamantilo,

65 A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 y Q^5 representan cada uno fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

5 (17) X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIa, X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb, en el que Y^1 e Y^2 representan ambos oxígeno, R^{50} a R^{53} se seleccionan independientemente de alquilo C_1 - C_6 no sustituido o CF_3 , y R^{49} y R^{54} representan hidrógeno;

10 A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

K^1 , D^1 y E^1 son iguales y representan hidrógeno o alquilo C_1 - C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo;

15 M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido (denominado puc) y $m = 0$.

20 (18) X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIa, X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb, en el que Y^1 e Y^2 representan ambos oxígeno, R^{50} a R^{53} se seleccionan independientemente de alquilo C_1 - C_6 no sustituido o CF_3 , y R^{49} y R^{54} representan hidrógeno;

25 K^1 representa $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ en el que X^5 y X^6 junto con Q^3 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIc, en el que Y^3 representa oxígeno, R^{50} a R^{53} se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 no sustituido o CF_3 , y R^{49} y R^{54} representan hidrógeno;

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

30 Q^1 y Q^2 y Q^3 representan cada uno fósforo;

D^1 y E^1 son iguales y representan hidrógeno o alquilo C_1 - C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

M representa Fe;

35 $n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

40 (19) X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIa, X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb, en el que Y^1 e Y^2 representan ambos oxígeno, R^{50} a R^{53} se seleccionan independientemente de alquilo C_1 - C_6 no sustituido o CF_3 , y R^{49} y R^{54} representan hidrógeno;

45 K^1 representa $CH_2-Q^3(X^5)X^6$ en el que X^5 y X^6 junto con Q^3 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIc, en el que Y^3 representa oxígeno, R^{50} a R^{53} se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 no sustituido o CF_3 , y R^{49} y R^{54} representan hidrógeno;

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 , Q^2 y Q^3 representan cada uno fósforo;

50 D^1 y E^1 junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;

M representa Fe;

55 $n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

60 (20) X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIa, X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb, en el que Y^1 e Y^2 representan ambos oxígeno, R^{50} a R^{53} se seleccionan independientemente del alquilo C_1 - C_6 no sustituido o CF_3 , y R^{49} y R^{54} representan hidrógeno;

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo;

65 K^1 representa hidrógeno o alquilo C_1 - C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

D¹ y E¹ junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;

M representa Fe;

5

n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.

(21) X¹ y X² junto con Q² al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIa, X³ y X⁴ junto con Q¹ al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb, en el que Y¹ e Y² representan ambos oxígeno, R⁵⁰ a R⁵³ se seleccionan independientemente de alquilo C₁-C₆ no sustituido o CF₃, y R⁴⁹ y R⁵⁴ representan hidrógeno;

10

K¹ representa CH₂-Q³(X⁵)X⁶ en el que X⁵ y X⁶ junto con Q³ al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIc, en el que Y³ representa oxígeno, R⁵⁰ a R⁵³ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ no sustituido o CF₃, y R⁴⁹ y R⁵⁴ representan hidrógeno;

15

D¹ representa -CH₂-Q⁴(X⁷)X⁸ en el que X⁷ y X⁸ junto con Q⁴ al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIc, en el que Y³ representa oxígeno, R⁵⁰ a R⁵³ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ no sustituido o CF₃, y R⁴⁹ y R⁵⁴ representan hidrógeno;

20

E¹ representa -CH₂-Q⁵(X⁹)X¹⁰ en el que X⁹ y X¹⁰ junto con Q⁵ al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIe, en el que Y⁵ representa oxígeno, R⁵⁰ a R⁵³ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₆ no sustituido o CF₃, y R⁴⁹ y R⁵⁴ representan hidrógeno;

A¹ y A² son iguales y representan -CH₂-;

25

Q¹, Q², Q³, Q⁴ y Q⁵ representan cada uno fósforo;

M representa Fe;

30

n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo; particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.

(22) X¹, X², X³ y X⁴ independientemente representan congressilo, especialmente en los que X¹ a X⁴ representan el mismo grupo congressilo;

35

A¹ y A² son iguales y representan -CH₂-;

K¹, D¹ y E¹ son iguales y representan hidrógeno o alquilo C₁-C₆ no sustituido, particularmente hidrógeno;

Q¹ y Q² representan ambos fósforo;

40

M representa Fe;

n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo; particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.

45

(23) X¹, X², X³ y X⁴ independientemente representan congressilo, especialmente en los que X¹ a X⁴ representan el mismo grupo congressilo;

K¹ representa -CH₂-Q³(X⁵)X⁶ en el que X⁵ y X⁶ independientemente representan congressilo, especialmente en los que X¹ a X⁶ representan el mismo grupo congressilo;

50

A¹ y A² son iguales y representan -CH₂-;

Q¹ y Q² representan ambos fósforo;

55

D¹ y E¹ son iguales y representan hidrógeno o alquilo C₁-C₆ no sustituido, particularmente hidrógeno;

M representa Fe;

n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo; particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.

60

(24) X¹, X², X³ y X⁴ independientemente representan congressilo, especialmente en los que X¹ a X⁴ representan el mismo grupo congressilo;

K¹ representa -CH₂-Q³(X⁵)X⁶ en el que X⁵ y X⁶ independientemente representan congressilo, especialmente en los que X¹ a X⁶ representan el mismo grupo congressilo;

65

- A¹ y A² son iguales y representan -CH₂-;
- Q¹, Q² y Q³ representan cada uno fósforo;
- 5 D¹ y E¹ junto con los átomos del carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;
- M representa Fe;
- 10 n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo; particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.
- (25) X¹, X², X³ y X⁴ independientemente representan congressilo, especialmente en los que X¹ a X⁴ representan el mismo grupo congressilo;
- 15 A¹ y A² son iguales y representan -CH₂-;
- Q¹ y Q² representan cada uno fósforo;
- K¹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₆ no sustituido, particularmente hidrógeno;
- 20 D¹ y E¹ junto con los átomos del carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;
- M representa Fe;
- 25 n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo; particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.
- (26) X¹, X², X³ y X⁴ independientemente representan congressilo;
- 30 K¹ representa -CH₂-Q³(X⁵)X⁶ en el que X⁵ y X⁶ independientemente representan congressilo;
- D¹ representa -CH₂-Q⁴(X⁷)X⁸ en el que X⁷ y X⁸ independientemente representan congressilo;
- E¹ representa -CH₂-Q⁵(X⁹)X¹⁰ en el que X⁹ y X¹⁰ independientemente representan congressilo, especialmente en los que X¹ a X¹⁰ representan el mismo grupo congressilo;
- 35 A¹ y A² son iguales y representan -CH₂-;
- Q¹, Q², Q³, Q⁴ y Q⁵ representan cada uno fósforo;
- 40 M representa Fe;
- n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo; particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.
- 45 (27) X¹ y X³ independientemente representan adamantilo, especialmente en los que X¹ y X³ representan el mismo grupo adamantilo;
- X² representa CR⁴(R⁵)(R⁶) y X⁴ representa CR¹⁰(R¹¹)(R¹²) en los que cada uno de R⁴, R⁵, R⁶, R¹⁰, R¹¹ y R¹² independientemente representa alquilo de C₁-C₆ o trifluorometilo, particularmente en los que cada uno de R⁴ a R⁶ y R¹⁰ a R¹² es idéntico, especialmente en los que cada uno de R⁴ a R⁶ y R¹⁰ a R¹² representa alquilo C₁-C₆ no sustituido, particularmente metilo;
- 50 A¹ y A² son iguales y representan -CH₂-;
- K¹, D¹ y E¹ son iguales y representan hidrógeno o alquilo C₁-C₆ no sustituido, particularmente hidrógeno;
- Q¹ y Q² representan ambos fósforo;
- M representa Fe;
- 60 n = 1 y L₁ representa ciclopentadienilo; particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y m = 0.
- (28) X¹ y X³ independientemente representan adamantilo, especialmente en los que X¹ y X³ representan el mismo grupo adamantilo;
- 65 K¹ representa -CH₂-Q³(X⁵)X⁶ en el que X⁵ representa adamantilo, especialmente en el que X¹, X³ y X⁵ representan el

mismo grupo adamantilo;

5 X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$ y X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, en los que cada uno de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} y R^{16} a R^{18} independientemente representan alquilo C_1-C_6 no sustituido o trifluorometilo, particularmente en los que cada uno de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} y R^{16} a R^{18} son idénticos, especialmente en los que cada uno de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} y R^{16} a R^{18} representa alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente metilo;

A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

10 Q^1 , Q^2 y Q^3 representan cada uno fósforo;

D^1 y E^1 son iguales y representan hidrógeno o alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

15 M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo; particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

20 (29) X^1 y X^3 independientemente representan adamantilo, especialmente en los que X^1 y X^3 representan el mismo grupo adamantilo;

K^1 representa $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$ en el que X^5 representan adamantilo, especialmente en el que X^1 , X^3 y X^5 representan el mismo grupo adamantilo;

25 X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$ y X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, en los que cada uno de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} y R^{16} a R^{18} independientemente representan alquilo C_1-C_6 no sustituido o trifluorometilo, particularmente en los que cada uno de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} y R^{16} a R^{18} es idéntico, especialmente en los que cada uno de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} y R^{16} a R^{18} representa alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente metilo;

30 A^1 y A^2 son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 , Q^2 y Q^3 representan cada uno fósforo;

35 D^1 y E^1 junto con los átomos del carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;

M representa Fe;

$n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido, y $m = 0$.

40 (30) X^1 y X^3 independientemente representan adamantilo, especialmente en los que X^1 y X^3 representan el mismo grupo adamantilo;

45 X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$ y X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, en los que cada uno de R^4 a R^6 , R^{10} a R^{12} y R^{16} a R^{18} independientemente representa alquilo C_1-C_6 o trifluorometilo, particularmente en los que cada uno de R^4 a R^6 y R^{10} a R^{12} es idéntico, especialmente en los que cada uno de R^4 a R^6 y R^{10} a R^{12} representa alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente metilo;

A_1 y A_2 son iguales y representan $-CH_2-$;

50 Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo;

K^1 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_6 no sustituido, particularmente hidrógeno;

55 D^1 y E^1 junto con los átomos de carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo no sustituido;

M representa Fe;

60 $n = 1$ y L_1 representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo no sustituido y $m = 0$.

Ejemplos específicos pero no limitativos de ligandos bidentados en esta realización (II) incluyen los siguientes: 1,2-bis-(dimetilaminometil)ferroceno, 1,2-bis-(diterc-butilfosfinometil)ferroceno, 1-hidroximetil-2-dimetilaminometilferroceno, 1,2-bis-(diterc-butilfosfinometil)ferroceno, 1-hidroximetil-2,3-bis-(dimetilaminometil)ferroceno, 1,2,3-tris-(diterc-butilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(dicrohexilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(di-iso-butilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(dicropentilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(di-iso-butilfosfinometil)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-fosfa-adamantilmetil))ferroceno, 1,2-bis-(dimetilaminometil)ferroceno-bis-yoduro de metilo, 1,2-bis(dihidroximetilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis(difosfinometil)ferroceno, 1,2-bis- α,α -(P-(2,2,6,6-tetrametilfosfinan-4-ona))dimetilferroceno y 1,2-bis-(di-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil))benceno. No obstante, el experto en la técnica apreciará que pueden preverse otros ligandos bidentados, sin apartarse del alcance de la invención.

Tal como se menciona en el presente documento, en un juego de realizaciones todavía adicional de esta invención, el ligando L es un ligando bidentado de fórmula general (III)



en la que:

A y B son tal como se definen en la fórmula (IV) a continuación en el presente documento

R representa un resto cicloalquilo opcionalmente sustituido al que los átomos Q^1 y Q^2 están unidos a átomos de carbono cíclicos adyacentes disponibles;

los grupos X^1 , X^2 , X^3 y X^4 son tal como se definen para la fórmula (IV) a continuación en el presente documento;

Q^1 y Q^2 son tal como se definen para la fórmula (IV) a continuación en el presente documento.

En la fórmula anterior (III) a menos que se indique de otra manera, los grupos X^1 , X^2 , X^3 y X^4 ; A y B; y Q^1 o Q^2 son tal como se definen para la fórmula (IV) en el presente documento.

Preferiblemente, el resto cicloalquilo tiene desde 3 hasta 20 átomos cíclicos, más preferiblemente desde 4 hasta 18 átomos cíclicos, lo más preferiblemente desde 4 hasta 12 átomos cíclicos y especialmente de 5 a 8 átomos cíclicos y puede ser monocíclico o policíclico. Los átomos cíclicos pueden ser de carbono o hetero, en los que las referencias a hetero en el presente documento son referencias a azufre, oxígeno y/o nitrógeno. Normalmente, el resto cicloalquilo tiene desde 2 hasta 20 átomos de carbono cíclicos, más preferiblemente desde 3 hasta 18 átomos de carbono cíclicos, lo más preferiblemente desde 3 hasta 12 átomos de carbono cíclicos y especialmente de 3 a 8 átomos de carbono cíclicos, puede ser monocíclico o policíclico y puede estar interrumpido o no por uno o más heteroátomos. Normalmente, cuando el resto cicloalquilo es policíclico es, preferiblemente, bicíclico o tricíclico. Los restos cicloalquilo, tal como se definen en el presente documento, pueden incluir enlaces no saturados en la medida en que los átomos de carbono cíclicos adyacentes sean saturados y deben entenderse las referencias a los restos cicloalquilo no saturados en consecuencia. Un átomo cíclico significa un átomo que forma parte del esqueleto cíclico.

El resto cicloalquilo aparte de que puede estar interrumpido por heteroátomos, puede estar sustituido o no con uno o más sustituyentes adicionales seleccionados de arilo, alquilo inferior (grupo alquilo que puede estar opcionalmente sustituido o terminado tal como se define a continuación), hetero (preferiblemente, oxígeno), Het, halo, ciano, nitro, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ o $-CF_3$ en los que R^{19} - R^{28} son tal como se definen ya en el presente documento para la fórmula (IV) a continuación.

El resto cicloalquilo puede seleccionarse de ciclohexilo, ciclopentilo, ciclobutilo, ciclopropilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, triciclodécilo, piperidinilo, morfolinilo, norbornilo, isonorbornilo, norbornenilo, isonorbornenilo, biciclo[2.2.2]octilo, tetrahidrofurilo, dioxanilo, o-2,3-isopropiliden-2,3-dihidroxi-etilo, ciclopentanono, ciclohexanonilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclohexadienilo, ciclobutenilo, ciclopentenono, ciclohexenono, adamantilo, furanos, piranos, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, oxoceno, 7-oxabicyclo[2.2.1]heptano, sulfuro de pentametileno, 1,3-ditiano, 1,4-ditiano, furanona, lactona, butirolactona, pirona, anhídrido succínico, anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico cis y trans, anhídrido glutárico, pirrolidina, piperacina, imidazol, 1,4,7-triazaciclono, 1,5,9-triazaciclodecano, tiomorfolina, tiazolidina, 4,5-difenil-ciclohexilo, 4 ó 5-fenil-ciclohexilo, 4,5-dimetil-ciclohexilo, 4 ó 5-metilciclohexilo, 1,2-decalinilo, 2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahidro-1H-inden-5,6-ilo, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-inden-5,6-ilo, 1, 2 ó 3 metil-3a,4,5,6,7,7a hexahidro-1H-inden-5,6-ilo, trimetilen-norbonanilo, 3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-inden-5,6-ilo, 1, 2 ó 3-dimetil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-inden-5,6-ilos, 1,3-bis(trimetilsilil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3H-isobenzofurano.

Las combinaciones particularmente preferidas en el presente juego de realizaciones incluyen aquéllas en las que:-

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

A y B son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo;

R representa cis-ciclohexilo.

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

A y B son iguales y representan -CH₂;

Q¹ y Q² representan ambos fósforo;

5

R representa cis-ciclopentilo.

(3) X³ y X⁴ junto con Q¹ al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo y, X¹ y X² junto con Q² al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

10

A y B son iguales y representan -CH₂;

Q¹ y Q² representan ambos fósforo;

15

R representa cis-ciclohexilo.

(4) X¹, X², X³ y X⁴ representan adamantilo;

A y B son iguales y representan -CH₂;

20

Q¹ y Q² representan ambos fósforo;

R representa cis-ciclohexilo.

25 Compuestos todavía preferidos adicionales de fórmula (III) incluye aquéllos en los que:

R¹ a R¹² son alquilo y son iguales y preferiblemente, representan cada uno alquilo C₁ a C₆, particularmente metilo.

30

Compuestos específicos especialmente preferidos de fórmula (III) incluye aquéllos en los que:

cada R¹ a R¹² es igual y representa metilo;

A y B son iguales y representan -CH₂;

35

R representa 4,5-dimetil-cis-1,2-ciclohexilo.

Ejemplos de ligandos bidentados adecuados de fórmula III son: cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclopentano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclobutano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclohexano;

40

cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclopentano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclobutano; cis-1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclobutano;

45

cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadmantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadmantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadmantilfosfinometil)ciclobutano;

50

cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadmantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadmantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadmantilfosfinometil)ciclobutano;

55

cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclopentano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclobutano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclobutano;

60

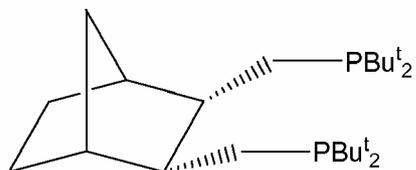
cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadmantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadmantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadmantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-

65

trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclohexano y trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclopentano trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclobutano e incluyendo todos los enantiómeros cis de los anteriores cuando tales

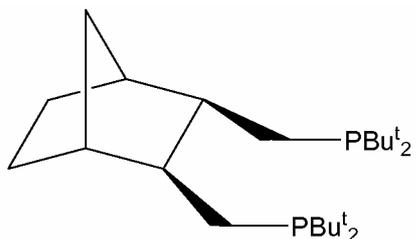
enantiómeros son posibles.

Los ejemplos de ligandos con puente de norbornilo incluyen: -



5

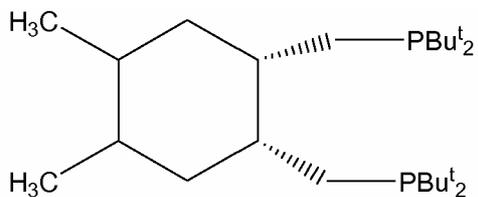
(2-exo, 3-exo)-biciclo[2.2.1]heptano-2,3-bis(di-terc-butilfosfinometilo)



10

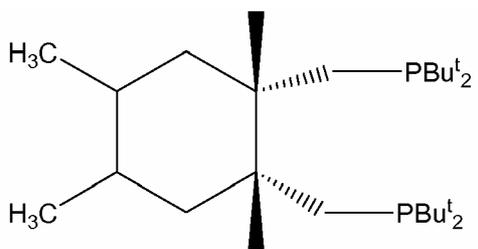
(2-endo, 3-endo)-biciclo[2.2.1]heptano-2,3-bis(di-terc-butilfosfinometilo)

Los ejemplos de ligandos sustituidos incluyen: -



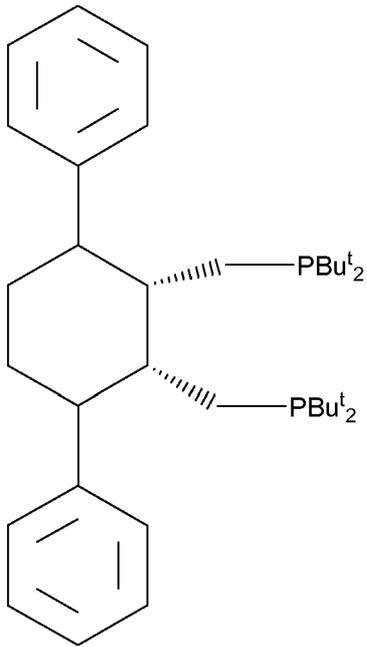
15

cis-1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano,

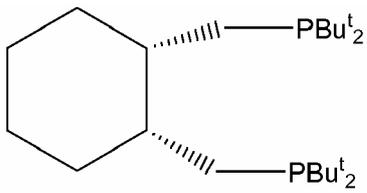


20

cis-1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-1,2,4,5-tetrametilciclohexano,

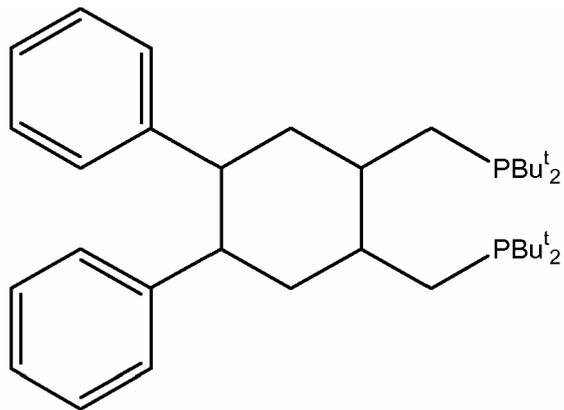


cis-1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-3,6-difenilciclohexano,



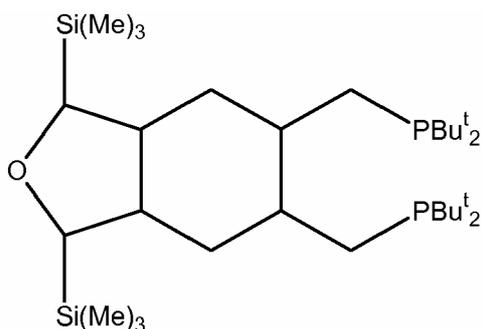
5

cis-1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)ciclohexano



10

cis-1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-4,5-difenilciclohexano



cis-5,6-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1,3-bis(trimetilsilil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1,3H-isobenzofurano.

- 5 Los expertos en la técnica, apreciarán que los compuestos de fórmula (I), (II), (III), (IV) o (V) pueden funcionar como ligandos que se coordinan con el compuesto de metal del grupo 8, 9 ó 10 para formar los complejos de metales para usarse en la invención. Normalmente, el metal del grupo 8, 9 ó 10 se coordina a uno o más átomos de fósforo, arsénico y/o de antimonio del compuesto de fórmula (I), (II), (III), (IV), o (V).
- 10 Tal como se menciona en el presente documento, en un juego de realizaciones adicionales de esta invención, el ligando L es un ligando bidentado de fórmula general (IV)



- 15 en la que:

A y B representan cada uno independientemente alquileno inferior;

- 20 R representa una estructura de hidrocarbilo cíclico que tiene al menos un anillo no aromático al que los átomos de Q^1 y Q^2 están unidos a átomos cíclicos adyacentes disponibles del al menos un anillo y que está sustituido con al menos un sustituyente en, al menos un átomo cíclico no adyacente adicional del al menos un anillo;

- 25 en el que cada átomo cíclico adyacente a dicho átomo cíclico adyacente disponible no está sustituido para formar una estructura de anillos de 3-8 átomos a través del otro átomo cíclico adyacente a dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles en el al menos un anillo o a través de un átomo adyacente al otro dicho átomo adyacente pero fuera del al menos un anillo;

- 30 los grupos X^1 , X^2 , X^3 y X^4 independientemente representan radicales monovalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un átomo de carbono terciario o X^1 , X^2 , X^3 y/o X^4 juntos forman un radical bivalente de hasta 40 átomos que tiene al menos dos átomos de carbono terciarios en el que cada radical monovalente o bivalente se une a través de dichos al menos uno o dos átomos de carbono terciarios, respectivamente, al átomo Q^1 o Q^2 apropiado; y

Q^1 y Q^2 independientemente representan cada uno fósforo, arsénico o antimonio.

- 35 Por el término un átomo cíclico no adyacente adicional quiere decirse cualquier átomo cíclico adicional en el anillo que no es adyacente a ninguno de dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles a los que se enlazan los átomos Q^1 y Q^2 .

- 40 Ventajosamente, la estructura de anillos del grupo R en la presente invención impide una rigidez indebida evitando estructuras de anillos o puentes que involucran los átomos cíclicos inmediatamente adyacentes a dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles o un átomo no de anillo adyacente a tales átomos adyacentes. Sorprendentemente, los inventores han descubierto que introduciendo rigidez en la estructura de anillos tan cerca del sitio activo es desventajoso y que se observan efectos beneficiosos a través de influencias estéricas más flexibles (proporcionado por la sustitución apropiada del anillo) que a través de rigidez inmediata adicional en el anillo. Esto puede ser debido a las restricciones relativamente flexibles proporcionadas por influencias estéricas en comparación con la rigidez de anillo inflexible. Tales restricciones estéricas flexibles pueden permitir que el átomo de metal entrante adopte la posición de interacción más favorable que se negaría por la rigidez de anillo adicional cerca de los átomos cíclicos adyacentes disponibles. Por consiguiente, se excluyen de este aspecto de la invención los puentes tipo norbornilo en los átomos de anillo adyacentes a los átomos de anillo adyacentes disponibles o similares tales como 1,8-cineolilo.
- 50 Estas estructuras introducen demasiada rigidez al anillo cerca del sitio activo.

Por consiguiente, los átomos cíclicos adyacentes a los átomos cíclicos adyacentes disponibles pueden estar sustituidos a su vez siempre que no formen parte de estructuras de anillos adyacentes adicionales tal como se definen en el presente documento. Por otra parte pueden seleccionarse sustituyentes aceptables de aquéllos

definidos para dicho al menos un(os) átomo(s) cíclico(s) no adyacente(s) definidos en el presente documento.

Para evitar cualquier duda, las referencias a los átomos cíclicos adyacente a los átomos cíclicos adyacentes disponibles o similar no pretenden referirse a uno de dichos dos átomos cíclicos adyacentes disponibles. Como ejemplo, un anillo de ciclohexilo unido al átomo Q¹ a través de la posición 1 en el anillo y unido al átomo Q² a través de la posición 2 en el anillo, tiene dos de dichos átomos cíclicos no adyacentes adicionales tal como se definen en la posición 4 y 5 de anillo y dos átomos cíclicos adyacentes a los átomos cíclicos disponibles en las posiciones 3 y 6.

El término un anillo no aromático significa que al menos un anillo al que están enlazados el átomo Q¹ y Q² a través de B y A respectivamente es no aromático, y aromático debe interpretarse ampliamente para incluir no sólo una estructura tipo fenilo sino otros anillos con aromaticidad como la encontrada en el anillo de ciclopentadienilo del ferrocenilo, pero, en cualquier caso, no excluye sustituyentes aromáticos en este al menos un anillo no aromático.

Las referencias a compuestos etilénicamente insaturados en el presente documento deben tomarse como que incluyen uno cualquiera o más enlaces C-C insaturados como los encontrados en alquenos, alquinos, dienos conjugados y no conjugados, alquenos funcionales, etc.

Los sustituyentes en dicho al menos un átomo cíclico no adyacente adicional pueden seleccionarse para fomentar una estabilidad mayor pero no rigidez de conformación en la estructura de hidrocarbilo cíclica. Por tanto, los sustituyentes se seleccionan para que sean del tamaño apropiado como para no fomentar o disminuir la tasa de cambios de conformación del anillo no aromático. Dichos grupos pueden seleccionarse independientemente de alquilo inferior, arilo, Het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -C(S)N(R²⁷)R²⁸ o -CF₃, más preferiblemente, alquilo inferior o hetero; lo más preferiblemente, alquilo C₁-C₆. Cuando hay dos o más de dichos átomos cíclicos no adyacentes adicionales en el al menos un anillo, estos pueden estar cada uno sustituido independientemente, tal como se detalla en el presente documento. Por consiguiente, cuando dos de tales átomos cíclicos no adyacentes adicionales están sustituidos, los sustituyentes pueden combinarse para formar una estructura de anillos adicional como una estructura de anillos de 3-20 átomos. Tal estructura de anillos adicional ser estar saturada o insaturada, no estar sustituida o estar sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arilo no sustituido o sustituido, alquilo inferior (grupo alquilo que puede estar no sustituido o estar sustituido o terminado tal como se define en el presente documento) o Het no sustituido o sustituido, en los que R¹⁹ a R³⁰ representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo inferior no sustituido o sustituido y/o estar interrumpido por uno o más (preferiblemente menos de un total de 4) átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o grupos silano o dialquilsilicio o mezclas de los mismos.

Sustituyentes de átomos cíclicos no adyacentes adicionales particularmente preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, fenilo, oxo, hidroxilo, mercapto, amino, ciano y carboxilo. Sustituyentes particularmente preferidos cuando dos o más átomos cíclicos no adyacentes adicionales están sustituidos son x,y-dimetilo, x,y-dietilo, x,y-dipropilo, x,y-di-isopropilo, x,y-difenilo, x,y-metil/etilo, x,y-metil/fenilo, ciclopentilo saturado o insaturado, ciclohexilo saturado o insaturado, 1,3H-furilo 1,3-sustituido o no sustituido, ciclohexilo no sustituido, x,y-oxo/etilo, x,y-oxo/metilo, también se considera la disustitución en un único átomo de anillo, normalmente, x,x-dialquilo inferior. Los sustituyentes más típicos son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo u oxo, más normalmente metilo o etilo, u oxo; lo más normalmente, metilo; en los que x e y representan las posiciones de átomo en al menos un anillo.

Preferiblemente, la sustitución adicional de dicha estructura de hidrocarbilo cíclica no está en dichos átomos de carbono adyacentes disponibles a los que se enlazan los átomos Q¹ y Q². La estructura de hidrocarbilo cíclica puede estar sustituida en uno o más de dichos átomos cíclicos adicionales del al menos un anillo pero está sustituida preferiblemente en 1, 2, 3 o 4 de tales átomos cíclicos, más preferiblemente 1, 2 ó 3, lo más preferiblemente 1 ó 2 de tales átomos cíclicos del al menos un anillo. Los átomos cíclicos sustituidos pueden ser carbono o hetero pero preferiblemente carbono. Por ejemplo, en un anillo de átomos cíclicos en el que los átomos Q¹ y Q² están unidos a los átomos cíclicos 1 y 2 respectivamente, la sustitución es, preferiblemente, en una o más posiciones 4 a n-1, es decir, las posiciones 4 y/o 5 en un anillo de 6 miembros (siendo la posición 6 n), las posiciones 4, 5 y/o 6 en un anillo de siete miembros y la posición 4 sólo en un anillo de 5 miembros, etc.

Cuando hay dos o más sustituyentes en dicho al menos un anillo, pueden encontrarse para formar una estructura de anillos adicional a menos que se excluya en el presente documento. Sin embargo, se prefiere que los sustituyentes unidos a dichos átomos cíclicos adyacentes a los átomos cíclicos adyacentes disponibles no se encuentren con sustituyentes en el otro dicho ciclo adyacente para formar estructuras de anillos adicionales en absoluto ya éstos puede volver el sitio activo demasiado rígido.

Preferiblemente, la estructura de hidrocarbilo cíclica que está sustituida con A y B en posiciones adyacentes disponibles en el al menos un anillo tiene una conformación cis con respecto al enlace cíclico relevante y los sustituyentes A y B.

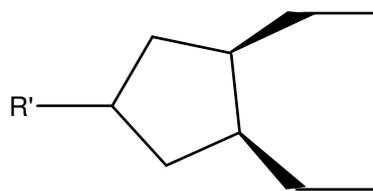
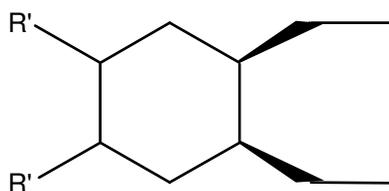
Preferiblemente, la estructura de hidrocarbilo cíclica tiene desde 5 hasta 30 átomos cíclicos, más preferiblemente desde 4 hasta 18 átomos cíclicos, lo más preferiblemente desde 4 hasta 12 átomos cíclicos y cuando es

monocíclica, especialmente de 5 a 8 átomos cíclicos y, en cualquier caso, puede ser monocíclica o policíclica. Los átomos cíclicos pueden ser carbono o hetero, en los que las referencias a hetero en el presente documento son referencias a azufre, oxígeno y/o nitrógeno. Normalmente, la estructura de hidrocarbilo cíclica tiene desde 2 hasta 30 átomos de carbono cíclicos, más preferiblemente desde 3 hasta 18 átomos de carbono cíclicos, lo más preferiblemente desde 3 hasta 12 átomos de carbono cíclicos y, cuando es monocíclica, especialmente de 3 a 8 átomos de carbono cíclicos y en cualquier caso, puede ser monocíclica o policíclica y puede o estar interrumpida o no por uno o más heteroátomos. Normalmente, cuando la estructura de hidrocarbilo cíclica es policíclica, es preferiblemente bicíclica o tricíclica. La estructura de hidrocarbilo cíclica tal como se define en el presente documento puede incluir enlaces insaturados en la medida en que los átomos cíclicos adyacentes disponibles a los que se enlazan los átomos Q¹ y Q² sean saturados y las referencias a las estructuras de hidrocarbilo cíclicas insaturadas deben entenderse en consecuencia. Por átomo cíclico quiere decirse un átomo que forma parte de un esqueleto cíclico.

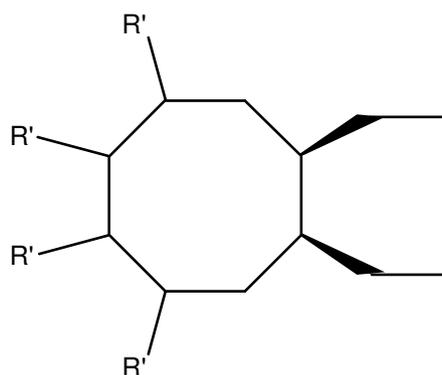
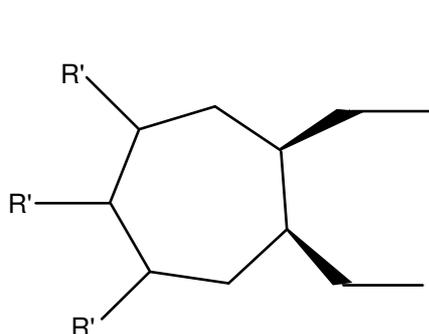
La estructura de hidrocarbilo cíclica, aparte de poder estar interrumpida por heteroátomos y, sujeta a las definiciones en el presente documento, puede ser saturada o insaturada.

La estructura de hidrocarbilo cíclico puede seleccionarse de: 4 y/o 5-alkil inferior-ciclohexan-1,2-diilo, 4-alkil inferior-ciclopentan-1,2-diilo, 4, 5 y/o 6-alkil inferior-cicloheptan-1,2-diilo, 4, 5, 6 y/o 7-alkil inferior-ciclooctan-1,2-diilo, 4, 5, 6, 7 y/o 8-alkil inferior-ciclononan-1,2-diilo, 5 y/o 6-alkil inferior-piperidinan-2,3-diilo, 5 y/o 6-alkil inferior-morfolinan-2,3-diilo, O-2,3-isopropiliden-2,3-dihidroxi-etano-2,3-diilo, ciclopentanon-3,4-diilo, ciclohexanon-3,4-diilo, 6-alkil inferior-ciclohexanon-3,4-diilo, 1-alkil inferior-ciclopenten-3,4-diilo, 1 y/o 6-alkil inferior-ciclohexen-3,4-diilo, 2 y/o 3-alkil inferior-ciclohexadien-5,6-diilo, 5-alkil inferior-ciclohexen-4-on-1,2-diilo, adamantil-1-2-diilo, 5 y/o 6-alkil inferior-tetrahidropiran-2,3-diilo, 6-alkil inferior-dihidropiran-2,3-diilo, 2-alkil inferior-1,3-dioxan-5,6-diilo, 5 y/o 6-alkil inferior-1,4-dioxan-2,3-diilo inferior, sulfuro de 2-alkil inferior-pentametileno-4,5-diilo, 2-alkil inferior-1,3-ditian-5,6-diilo, 2 y/o 3-alkil inferior-1,4-ditian-5,6-diilo, tetrahidro-furan-2-on-4,5-diilo, delta-valerolacton-4,5-diilo, gamma-butirolacton-3,4-diilo, 2H-dihidropiron-5,6-diilo, anhídrido glutárico-3,4-diilo, 1-alkil inferior-pirrolidin-3,4-diilo, 2,3-di-alkil inferior-piperazin-5,6-diilo inferior, 2-alkil inferior-dihidroimidazol-4,5-diilo inferior, 2,3,5 y/o 6-alkil inferior-1,4,7-triazaciclonoan-8,9-diilo, 2,3,4 y/o 10-alkil inferior-1,5,9-triazaciclodecan-6,7-diilo, 2,3-di-alkil inferior-tiomorfolin-5,6-diilo, 2-alkil-tiazolidin-4,5-diilo, 4,5-difenil-ciclohexan-1,2-diilo, 4 y/o 5-fenil-ciclohexan-1,2-diilo, 4,5-dimetil-ciclohexan-1,2-diilo, 4 ó 5-metilciclohexan-1,2-diilo, 2, 3, 4 y/o 5-alkil inferior-decahidronaftalen-8,9-diilo, biciclo[4.3.0]nonano-3,4-diilo, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-inden-5,6-diilo, 1, 2 y/o 3 metil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-inden-5,6-diilo, octahidro-4,7 metano-inden-1,2-diilo, 3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-inden-5,6-diilo, 1, 2 y/o 3-dimetil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-inden-5,6-diilos, 1,3-bis(trimetilsilil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3H-isobenzofuran-5,6-diilo.

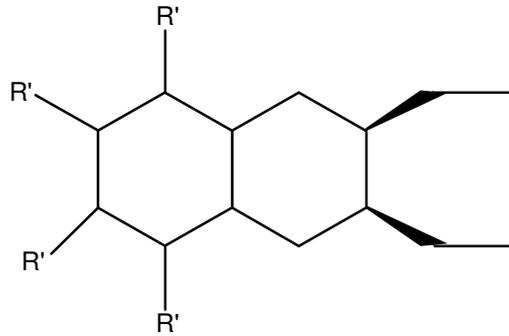
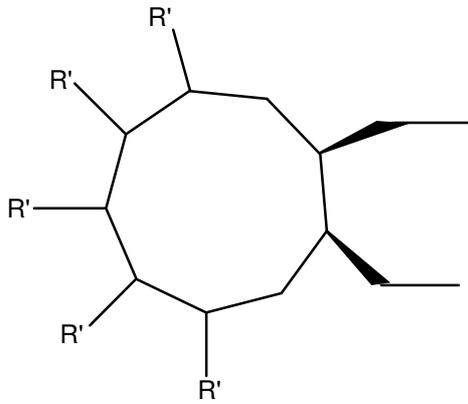
Algunas estructuras típicas se muestran a continuación en las que R', el R'', R''', R'''' etc. se definen de la misma forma que los sustituyentes en el al menos un átomo cíclico no adyacente adicional anterior, pero también puede ser hidrógeno, o representar el heteroátomo que no está sustituido si se enlaza directamente a un heteroátomo y puede ser igual o diferente y en las que al menos un átomo de R' no es hidrógeno o representando el heteroátomo que no está sustituido si se enlaza directamente a un heteroátomo. Las uniones diil-metileno al fósforo (no mostrado) se muestran en cada caso.



45 ciclohexilo 4 y/o 5-sustituido ciclopentilo 4-sustituido

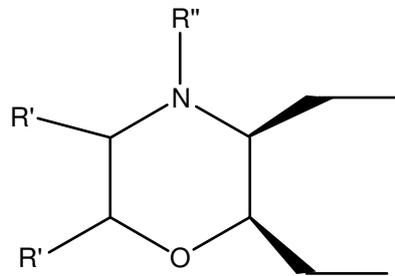
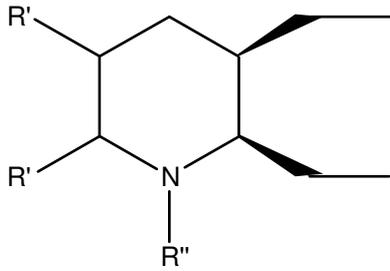


cicloheptilo 4, 5 y/o 6-sustituido ciclooctilo 4, 5, 6 y/o 7-sustituido

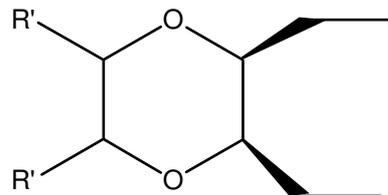
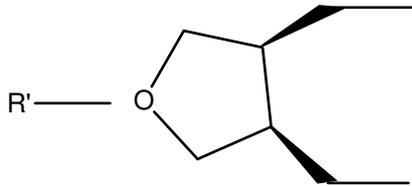


5

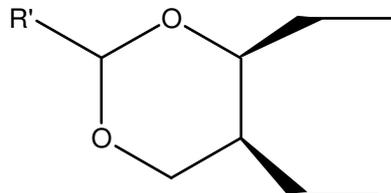
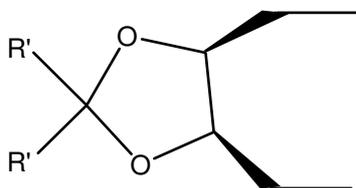
ciclononilo 4,5,6,7 y/o 8-sustituido decahidronaftaleno 2,3,4 y/o 5-sustituido



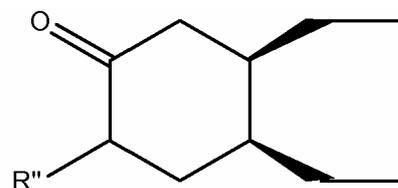
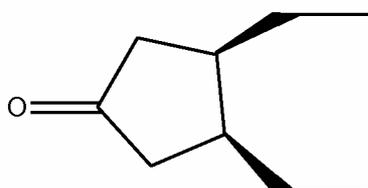
10 piperidinas 5 y/o 6-sustituidas morfolidas 5 y/o 6-sustituidas



15 furanos 1-sustituidos 1,4-dioxano 5 y/o 6-sustituido

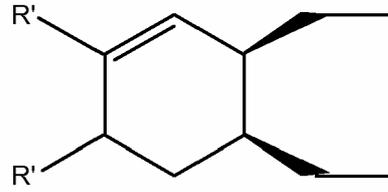
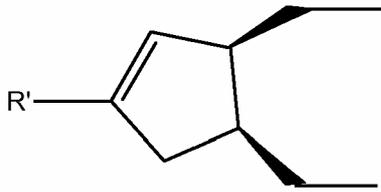


DIOP sustituido 1,3-dioxano 2-sustituido

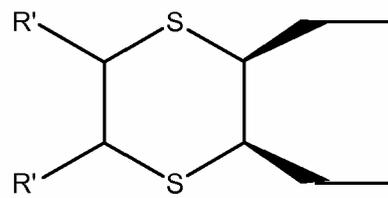
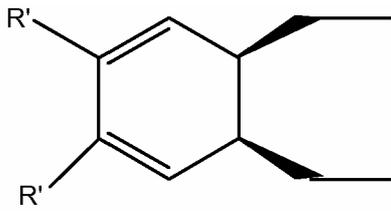


20

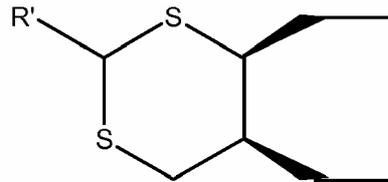
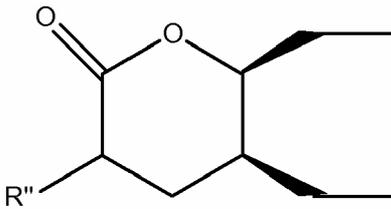
ciclopentanona ciclohexanona 6-sustituida



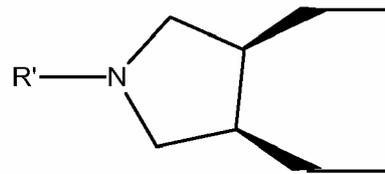
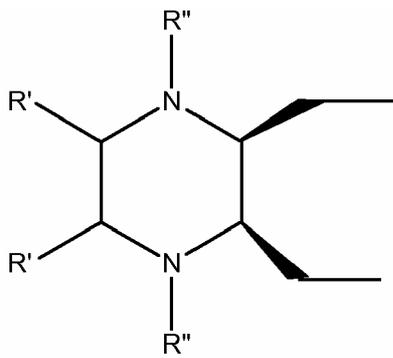
5 ciclopentenilo 1-sustituido ciclohexenilo 1 y/o 6-sustituido



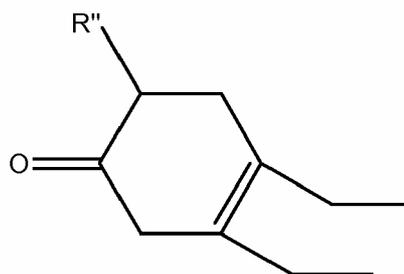
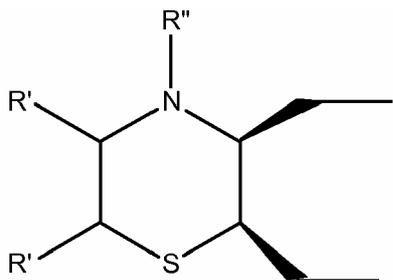
10 ciclohexadienilo 2 y/o 3-sustituido 1,4-ditiano 2 y/o 3-sustituido



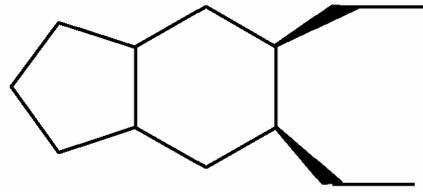
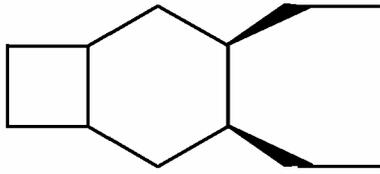
pironas 3-sustituidas 1,3-ditiano 2-sustituido



15 piperizina 1,2,3,4-sustituida pirrolidina 1-sustituida

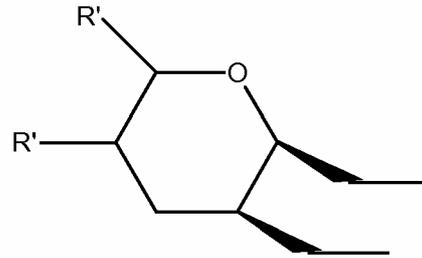
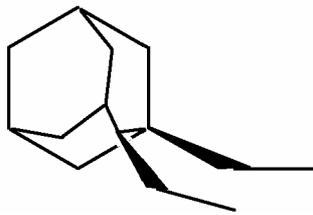


20 tiomorfilina 1,2,3-sustituida ciclohexen-4-ona 5-sustituida

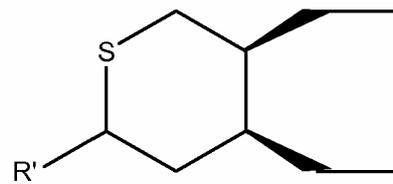
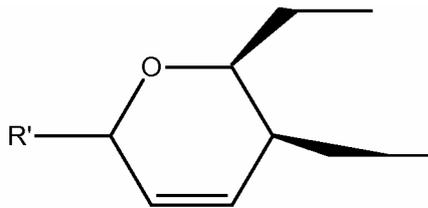


biciclo[4.2.0]octano biciclo[4.3.0]nonano

5



Adamantilo-1,2-diilo tetrahidropirano sustituido

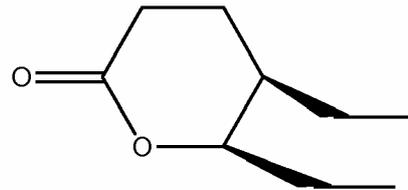
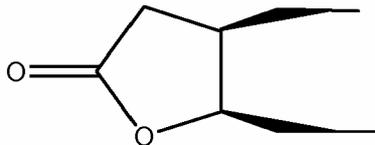


10

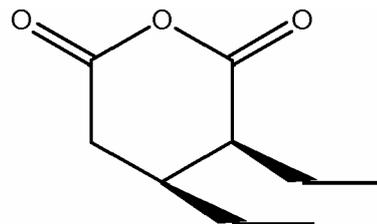
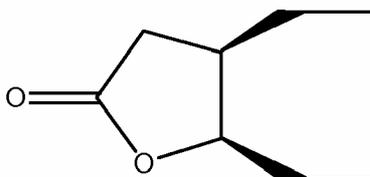
dihidropirano sustituido sulfuro de pentametileno sustituido

(tetrahidro-tiopyrano sustituido)

15

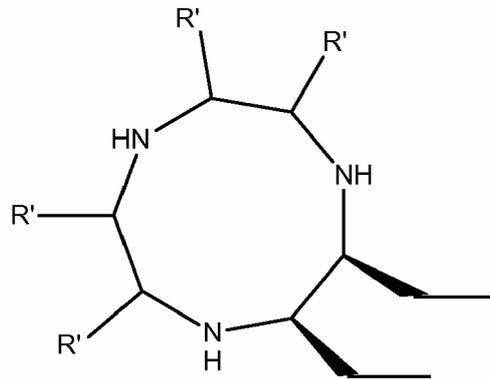
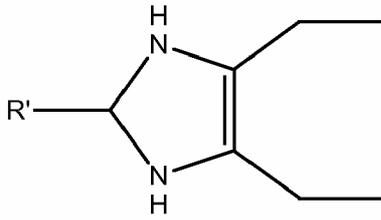


tetrahidro-furan-2-ona delta-valerolacton-4,5-diilo

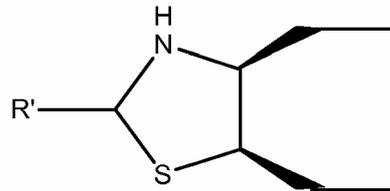
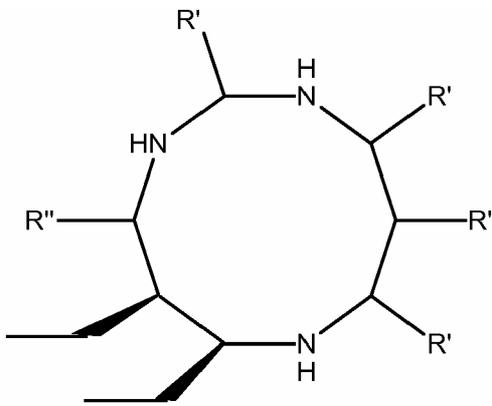


20

gamma-butirolactona anhídrido glutárico

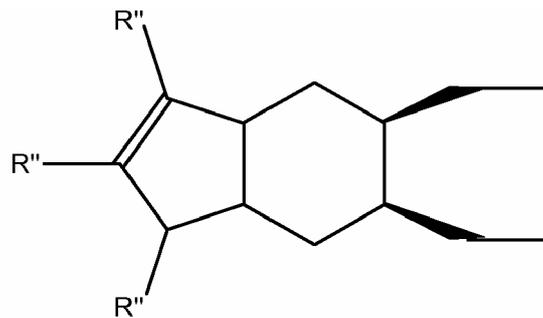
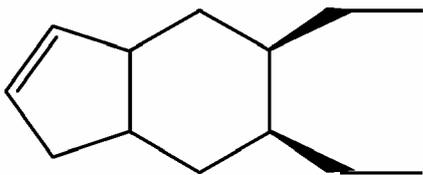


dihidroimidazol sustituido 1,4,7-triazaciclonoano sustituido



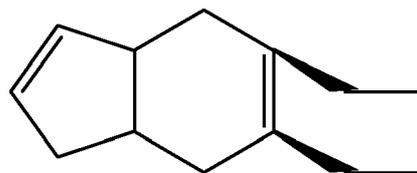
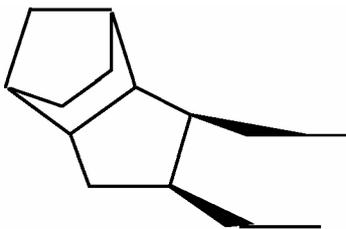
5

1,5,9-triazaciclodecano sustituido tiazolidina sustituida

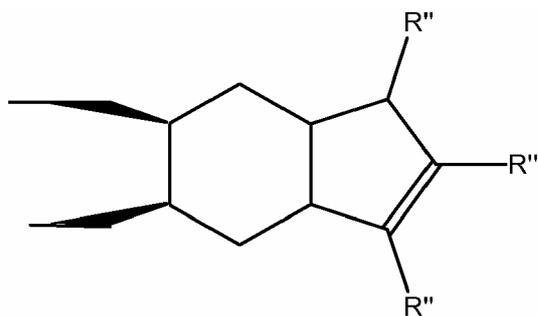


10

3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-indeno 3a,4,5,6,7,7a hexahidro-1H-indeno sustituido



15 octahidro-4,7 metano-indeno 3a, 4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno



3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-indeno sustituido

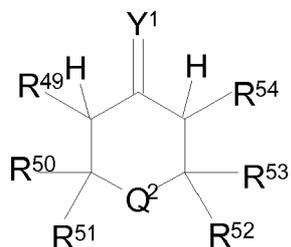
5 En las estructuras en el presente documento, cuando hay más de una forma estereoisomérica posible, se pretenden todos de tales estereoisómeros. Sin embargo, es preferible que el al menos un sustituyente en al menos un átomo cíclico no adyacente adicional del al menos un anillo se extienda en una dirección trans con respecto al átomo A y/o B átomo, es decir, se extienda hacia afuera en el lado opuesto del anillo.

10 Preferiblemente, la estructura de hidrocarbilo cíclica está asociada con A y B como la estructura de hidrocarbilo cis-1,2-cíclica o, en cualquier caso, cis con respecto al enlace entre los dos átomos cíclicos adyacentes disponibles a los que están unidos respectivamente A y B.

15 Normalmente, el grupo X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$ y X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, en los que R^1 a R^{12} representan alquilo inferior, arilo o Het.

Se prefiere particularmente cuando los grupos orgánicos R^1 - R^3 , R^4 - R^6 , R^7 - R^9 y/o R^{10} - R^{12} o, alternativamente, R^1 - R^6 y/o R^7 - R^{12} cuando están asociados con sus átomos de carbono terciarios respectivos forman grupos compuestos que están al menos tan impedidos estéricamente como t-butilo(s). El impedimento estérico en este contexto es tal como se analizó en la página 14 y siguientes del "Homogenous Transition Metal Catalysis - A Gentle Art", por C Masters, publicado por Chapman y Hall 1981. Estos grupos estéricos pueden ser cíclicos, parcialmente cíclicos o acíclicos. Cuando son cíclicos o parcialmente cíclicos, el grupo puede estar sustituido o no estar sustituido o ser saturado o insaturado. Los grupos cíclicos o parcialmente cíclicos pueden contener preferiblemente, incluyendo átomo(s) de carbono terciario(s), desde C_4 - C_{34} , más preferiblemente C_8 - C_{24} , lo más preferiblemente átomos de carbono C_{10} - C_{20} en la estructura cíclica. La estructura cíclica puede estar sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arilo o Het, en los que R^{19} a R^{30} representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior, y/o puede estar interrumpida por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsilicio.

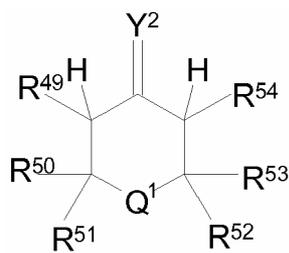
30 En particular, cuando son cíclicos, X^1 , X^2 , X^3 y/o X^4 pueden representar congresilo, norbornilo, 1-norbornadienilo o adamantilo, o X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2- Q^2 -tríciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o derivados del mismo, o X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula 1a



(1a)

De manera similar, X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos pueden formar un grupo opcionalmente sustituido 2- Q^1 -tríciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo o derivado del mismo, o X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos pueden formar un sistema de anillos de fórmula 1b

40



(1b)

Alternativamente, uno o más de los grupos X^1 , X^2 , X^3 y/o X^4 pueden representar una fase sólida a la que se une el ligando.

5 Se prefiere particularmente cuando X^1 , X^2 , X^3 y X^4 o X^1 y X^2 junto con su átomo de Q^2 respectivo y X^3 y X^4 junto con su átomo Q^1 respectivo son iguales o cuando X^1 y X^3 son iguales mientras que X^2 y X^4 son diferentes pero iguales entre sí.

10 R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente alquilo inferior, arilo o Het;

R^{19} a R^{30} representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het y pueden estar interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio o mezclas de los mismos;

15 R^{49} , R^{54} y R^{55} , cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior o arilo;

R^{50} a R^{53} , cuando presentes, representan cada uno independientemente alquilo inferior, arilo o Het;

20 Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 e Y^5 , cuando están presentes, representan cada uno independientemente oxígeno, azufre o N- R^{55} , en el que R^{55} representa hidrógeno, alquilo inferior o arilo.

Preferiblemente, R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente alquilo inferior o arilo. Más preferiblemente, R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente alquilo C_1 a C_6 , alquil C_1 - C_6 -fenilo (en el que el grupo fenilo está opcionalmente sustituido tal como se define en el presente documento) o fenilo (en el que el grupo fenilo está opcionalmente sustituido como arilo tal como se define en el presente documento). Incluso más preferiblemente, R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente alquilo C_1 a C_6 que está opcionalmente sustituido como alquilo tal como se define en el presente documento. Más preferiblemente, R^1 a R^{12} representan cada uno alquilo C_1 a C_6 no sustituido tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo, especialmente metilo.

En una realización particularmente preferida de esta invención R^1 , R^4 , R^7 y R^{10} representan cada uno el mismo resto alquilo inferior, arilo o Het tal como se define en el presente documento, R^2 , R^5 , R^8 y R^{11} representan cada uno el mismo resto alquilo inferior, arilo o Het tal como se define en el presente documento, y R^3 , R^6 , R^9 y R^{12} representan cada uno el mismo resto alquilo inferior, arilo o Het tal como se define en el presente documento. Más preferiblemente, R^1 , R^4 , R^7 y R^{10} representan cada uno el mismo alquilo C_1 - C_6 , particularmente alquilo C_1 - C_6 no sustituido, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo; R^2 , R^5 , R^8 y R^{11} representan cada uno independientemente el mismo alquilo C_1 - C_6 tal como se definió anteriormente; y R^3 , R^6 , R^9 y R^{12} representan cada uno independientemente el mismo alquilo C_1 - C_6 tal como se definió anteriormente. Por ejemplo: R^1 , R^4 , R^7 y R^{10} representan cada uno metilo; R^2 , R^5 , R^8 y R^{11} representan cada uno etilo; y R^3 , R^6 , R^9 y R^{12} representan cada uno n-butilo o n-pentilo.

En una realización especialmente preferida de esta invención cada grupo R^1 a R^{12} representa el mismo resto alquilo inferior, arilo, o Het tal como se define en el presente documento. Preferiblemente, cuando son grupos alquilo, cada R^1 a R^{12} representa el mismo grupo alquilo C_1 a C_6 , particularmente alquilo C_1 - C_6 no sustituido, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo. Más preferiblemente, cada R^1 a R^{12} representa metilo o terc-butilo, más preferiblemente, metilo.

El término "alquileo inferior" que A y B representan en un compuesto de fórmula I, cuando se usa en el presente documento, incluye grupos C_1 a C_{10} que pueden unirse en dos lugares en el grupo para conectar de esta manera el grupo Q^1 o Q^2 al grupo R, y se define por lo demás de la misma manera que "alquilo inferior" a continuación. No obstante, metileno es el más preferido.

El término "alquilo inferior" o "alquilo" cuando se usa en el presente documento, significa alquilo C_1 a C_{10} e incluye grupos metilo, etilo, etenilo, propilo, propenilo, butilo, butenilo, pentilo, pentenilo, hexilo, hexenilo y heptilo. A menos que se especifique de otra manera, los grupos alquilo incluyendo alquilo inferior pueden, cuando hay un número

- suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados (los grupos ramificados particularmente preferidos incluyen t-butilo e isopropilo), ser saturados o insaturados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, estar no sustituidos, estar sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arilo no sustituido o
- 5 sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en los que R¹⁹ a R³⁰ representan cada uno independientemente hidrógeno, halo, arilo no sustituido o sustituido o alquilo inferior no sustituido o sustituido, o, en el caso de R²¹, halo, nitro, ciano y amino y/o estar interrumpido por uno o más (preferiblemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.
- 10 El término "Ar" o "arilo" cuando se usa en el presente documento, incluye grupos carbocíclicos aromáticos o pseudoaromáticos de cinco a diez-miembros, preferiblemente de cinco o seis a diez miembros, tales como aniones de fenilo, ciclopentadienilo e indenilo, y naftilo grupos que pueden no estar sustituidos o estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de arilo, alquilo inferior no sustituido o sustituido (grupo que a su vez puede no estar sustituido o estar sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), Het (grupo que puede
- 15 no estar sustituido o estar sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰ o C(S)NR²⁷R²⁸ en los que R¹⁹ a R³⁰ representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo inferior (grupo alquilo que puede no estar sustituido o estar sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), o, en el caso de R²¹, adicionalmente, halo, nitro, ciano o amino.
- 20 El término "alquenilo" cuando se usa en el presente documento, significa alquenilo C₂ a C₁₀ e incluye grupos etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo y hexenilo. A menos que se especifique de otra manera, los grupos alquenilo pueden, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados, ser saturados o insaturados, ser
- 25 cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, no estar sustituidos, estar sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰ o C(S)NR²⁷R²⁸, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en los que R¹⁹ a R³⁰ se definen como para alquilo anteriormente y/o están interrumpidos por uno o más (preferiblemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.
- 30 El término "alquinilo" cuando se usa en el presente documento, significa alquinilo C₂ a C₁₀ e incluye grupos etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo y hexinilo. A menos que se especifique de otra manera, los grupos alquinilo pueden, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados, ser saturados o insaturados, ser
- 35 cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, no estar sustituidos, estar sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰ o C(S)NR²⁷R²⁸, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en los que R¹⁹ a R³⁰ se definen como para alquilo anteriormente y/o están interrumpidos por uno o más (preferiblemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.
- 40 Los términos "alquileno", "aralquilo", "alcarilo", "arilentalquilo" o similares deben tomarse, salvo información al contrario, para estar de acuerdo con la definición anterior de "alquilo" en la medida en que afecte a la parte de alquilo o alk del grupo.
- Los grupos Ar o arilo anteriores pueden estar unidos mediante uno o más enlaces covalentes pero las referencias a "arileno" o "arilentalquilo" o similares en el presente documento deben entenderse como una unión de dos enlaces
- 45 covalentes pero por otra parte deben definirse como el Ar o arilo anterior mientras en la medida en que afecte a la parte arileno del grupo. Las referencias a "alcarilo", "aralquilo" o similares deben tomarse como referencias al Ar o arilo anterior en la medida en que afecte a la parte de Ar o arilo del grupo.
- El grupo halo con los cuales los grupos anteriormente mencionados pueden estar sustituidos o terminados incluye
- 50 fluoro, cloro, bromo y yodo.
- El término "Het", cuando se usa en el presente documento, incluye sistemas de anillos de cuatro a doce miembros, preferiblemente de cuatro a diez-miembros, anillos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados de
- 55 nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y anillos que no contienen ninguno, uno o más dobles enlaces o pueden ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o totalmente aromático. Los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o condensados. Cada grupo "Het" identificado en el presente documento puede no estar sustituido o estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquilo inferior (grupo alquilo que puede no estar sustituido o estar sustituido o terminado tal como se define en el presente
- 60 documento) -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -NR²³R²⁴, -C(O)NR²⁵R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰ o -C(S)NR⁽²⁷⁾R²⁸ en los que R¹⁹ a R³⁰ representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo inferior (grupo alquilo que puede no estar sustituido o estar sustituido o terminado tal como se define en el presente documento) o, en el caso de R²¹, halo, nitro, amino o ciano. Por tanto, el término "Het" incluye grupos tales como azetidino, pirrolidino, imidazolilo, indolilo, furanilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridazinilo, morfolinilo, pirimidinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piperidinilo, pirazolilo y piperazinilo opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede ser en un átomo de carbono del anillo de Het o,
- 65 cuando sea apropiado, en uno o más de los heteroátomos.

Los grupos "Het" también pueden estar en forma de un N-óxido.

5 El término hetero tal como se menciona en la presente invención significa nitrógeno, oxígeno, azufre o mezclas de los mismos.

10 El grupo adamantilo, congressilo, norbornilo o 1-norbornadienilo puede comprender opcionalmente, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo inferior, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, halo, nitro, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, ciano, arilo, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-C(S)(R^{27})R^{28}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-CF^3$, $-P(R^{56})R^{57}$, $-PO(R^{58})(R^{59})$, $-PO^3H^2$, $-PO(OR^{60})(OR^{61})$ o $-SO^3R^{62}$, en los que R^{19} - R^{30} , alquilo inferior, halo, ciano y arilo son tal como se definen en el presente documento y R^{56} a R^{62} representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het.

15 De manera adecuada, cuando el grupo adamantilo, congressilo, norbornilo o 1-norbornadienilo está sustituido con uno o más sustituyentes tal como se definió anteriormente, los sustituyentes altamente preferidos incluyen alquilo C_1 a C_8 no sustituido, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, fenilo, $-C(O)OR^{22}$, fluoro, $-SO_3H$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-P(R^{56})R^{57}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ y $-PO(R^{58})(R^{59})$, $-CF^3$, en los que R^{19} representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_8 no sustituido o fenilo, R^{20} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} representan cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C_1 - C_8 no sustituido, R^{56} a R^{59} representan cada uno independientemente alquilo C_1 - C_8 no sustituido o fenilo. En una realización particularmente preferida los
20 sustituyentes son alquilo C_1 a C_8 , más preferiblemente, metilo como se encuentra en 1,3-dimetiladamantilo.

25 De manera adecuada, el grupos adamantilo, congressilo, norbornilo o 1-norbornadienilo puede comprender, además de átomos de hidrógeno, hasta 10 sustituyentes tal como se definió anteriormente, preferiblemente hasta 5 sustituyentes tal como se definió anteriormente, más preferiblemente hasta 3 sustituyentes tal como se definió anteriormente. De manera adecuada, cuando el grupo adamantilo, congressilo, norbornilo o 1-norbornadienilo comprende, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes tal como se define en el presente documento, preferiblemente cada sustituyente es idéntico. Sustituyentes preferidos son alquilo C_1 - C_8 no sustituido y trifluorometilo, particularmente alquilo C_1 - C_8 no sustituido tal como metilo. Un grupo adamantilo, congressilo, norbornilo o 1-norbornadienilo altamente preferido comprende solo átomos de hidrógeno, es decir, el grupo
30 adamantilo, congressilo, norbornilo o 1-norbornadienilo no está sustituido.

Preferiblemente, cuando más de un grupo adamantilo, congressilo, norbornilo o 1-norbornadienilo están presentes en un compuesto de fórmula I, cada uno de tales grupos es idéntico.

35 El grupo 2- Q^2 (o Q^1)-tríciclo[3.3.1.1. $\{3.7\}$]decilo (denominados a continuación un grupo 2-meta-adamantilo por conveniencia en el que 2-meta-adamantilo es una referencia a que Q^1 o Q^2 es un átomo de arsénico, antimonio o fósforo, es decir, 2-arsa-adamantilo y/o 2-estiba-adamantilo y/o 2-fosfa-adamantilo, preferiblemente, 2-fosfa-adamantilo) puede comprender opcionalmente, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes. Los sustituyentes adecuados incluyen aquellos sustituyentes tal como se define en el presente documento con respecto
40 al grupo adamantilo. Los sustituyentes altamente preferidos incluyen alquilo inferior, particularmente alquilo C_1 - C_8 no sustituido, especialmente metilo, trifluorometilo, $-OR^{19}$ en el que R^{19} es tal como se define en el presente documento particularmente alquilo C_1 - C_8 no sustituido o arilo, y 4-dodecilfenilo. Cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye más de un sustituyente, preferiblemente cada sustituyente es idéntico.

45 Preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en una o más de las posiciones 1, 3, 5 ó 7 con un sustituyente tal como se define en el presente documento. Más preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en cada una de las posiciones 1, 3 y 5. De manera adecuada, tal disposición significa que el átomo de Q del grupo 2-meta-adamantilo se une a los átomos de carbono en el esqueleto de adamantilo que no tienen ningún átomo de hidrógeno. Lo más preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en cada una de las
50 posiciones 1, 3, 5 y 7. Cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye más de 1 sustituyente preferiblemente cada sustituyente es idéntico. Los sustituyentes especialmente preferidos son C_1 - C_8 alquilo no sustituido y haloalquilos, particularmente C_1 - C_8 alquilo no sustituido como metilo y alquilo C_1 - C_8 fluorado tal como trifluorometilo.

55 Preferiblemente, 2-meta-adamantilo representa 2-meta-adamantilo no sustituido o 2-meta-adamantilo sustituido con uno o más sustituyentes alquilo C_1 - C_8 no sustituido, o una combinación de los mismos.

60 Preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo incluye heteroátomos adicionales, distinto al átomo 2-Q, en el esqueleto de 2-meta-adamantilo. Los heteroátomos adicionales adecuados incluyen átomos de oxígeno y azufre, especialmente átomos de oxígeno. Más preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo incluye uno o más heteroátomos adicionales en las posiciones 6, 9 y 10. Incluso más preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo incluye un heteroátomo adicional en cada una de las posiciones 6, 9 y 10. Lo más preferiblemente, cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye dos o más heteroátomos adicionales en el esqueleto de 2-meta-adamantilo, cada uno de los heteroátomos adicionales es idéntico. Un grupo 2-meta-adamantilo especialmente preferido, que puede estar
65 opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes tal como se define en el presente documento, incluye un átomo de oxígeno en cada una de las posiciones 6, 9 y 10 del esqueleto de 2-meta-adamantilo.

Preferiblemente, el 2-meta-adamantilo incluye uno o más átomos de oxígeno en el esqueleto de 2-meta-adamantilo.

Los grupos 2-meta-adamantilo altamente preferidos tal como se define en el presente documento incluyen el grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo, y 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo. Lo más preferiblemente, el 2-fosfa-adamantilo se selecciona del grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo o el grupo 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo.

Preferiblemente, cuando más de un grupo 2-meta-adamantilo están presentes en un compuesto de fórmula I, cada grupo 2-meta-adamantilo es idéntico.

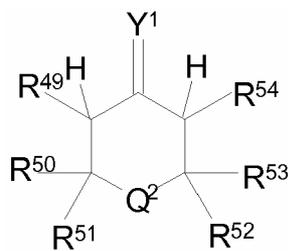
El grupo 2-meta-adamantilo puede prepararse por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. De manera adecuada, determinados compuestos de 2-fosfa-adamantilo pueden obtenerse de Cytec Canada Inc, Canadá. De la misma manera los compuestos de 2-meta-adamantilo de fórmula I correspondientes etc. pueden obtenerse del mismo proveedor o pueden prepararse mediante métodos análogos.

Las realizaciones preferidas de esta invención incluyen aquéllos en los que:

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

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

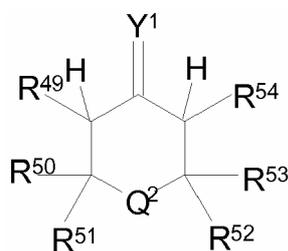
X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$; y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula 1a;



(1a)

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa adamantilo, y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa adamantilo y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula 1a;



(1a)

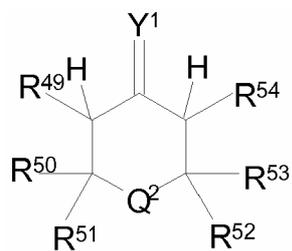
X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa adamantilo, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ y X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa congressilo, y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

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

X^3 y X^4 independientemente representan adamantilo, y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo

X^3 y X^4 independientemente representan adamantilo, y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula 1a;



(1a)

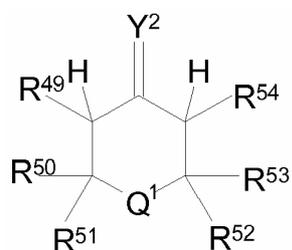
5

X^3 y X^4 representan independientemente adamantilo, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ y X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^1 , X^2 , X^3 y X^4 representan adamantilo;

10

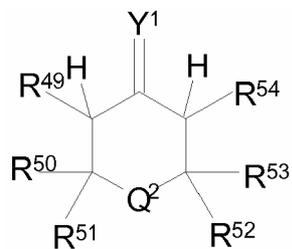
X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos pueden formar un sistema de anillos de fórmula 1b



(1b)

15

y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula 1a;

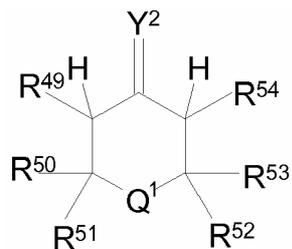


(1a)

20

X^3 y X^4 representan independientemente congressilo y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos pueden formar un sistema de anillos de fórmula 1b



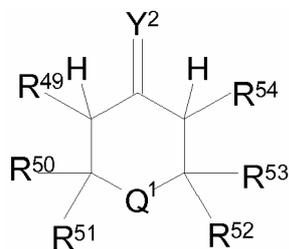
(1b)

25

Y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

X^3 y X^4 representan independientemente congessilo y X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ y X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;

X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos pueden formar un sistema de anillos de fórmula 1b



(1b)

5

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

10 X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo y X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo

Las realizaciones altamente preferidas de esta invención incluyen aquéllas en las que:

15 X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ y X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$; especialmente en los que R^1 - R^{12} son metilo.

Preferiblemente en un compuesto de fórmula IV, X^3 es idéntico a X^4 y/o X^1 es idéntico a X^2 .

20 Las combinaciones particularmente preferidas en esta invención incluyen aquéllas en las que: -

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

A y B son iguales y representan $-CH_2-$;

25 Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo enlazado al grupo R en las posiciones de anillo 1 y 2;

R representa 1,2-cis-5,6-dimetilciclohexilo.

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

A y B son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo enlazado al grupo R en las posiciones de anillo 1 y 2;

35 R representa 1,2-cis-5-metil-ciclopentilo.

(3) X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo y, X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

40 A y B son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo enlazado al grupo R en las posiciones de anillo 1 y 2;

R representa 1,2-cis-5,6-dimetil-ciclohexilo.

45

(4) X^1 , X^2 , X^3 y X^4 representan adamantilo;

A y B son iguales y representan $-CH_2-$;

50 Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo enlazado al grupo R en las posiciones de anillo 1 y 2;

R representa 1,2-cis-5,6- ciclohexilo de dimetilo.

55 Preferiblemente, en los compuestos de fórmula I-V, A y B representan cada uno independientemente alquileo C_1 a C_6 que está opcionalmente sustituido tal como se define en el presente documento, por ejemplo con grupos alquilo inferior. Preferiblemente, los grupos alquileo inferior que A y B representan no están sustituidos. El alquileo inferior

particularmente preferido que A y B pueden representar independientemente es $-\text{CH}_2-$ o $-\text{C}_2\text{H}_4-$. Lo más preferiblemente, cada uno de A y B representa el mismo alquileo inferior tal como se define en el presente documento, particularmente $-\text{CH}_2-$.

5 Compuestos preferidos todavía adicionalmente de fórmula I-V incluyen aquéllos en los que:

R^1 a R^{12} son alquilo y son iguales y preferiblemente, cada uno representa alquilo C_1 a C_6 , particularmente metilo.

Los compuestos específicos especialmente preferidos de fórmula (IV) incluyen aquéllos en los que:

10

cada R^1 a R^{12} es el mismo y representa metilo;

A y B son iguales y representan $-\text{CH}_2-$;

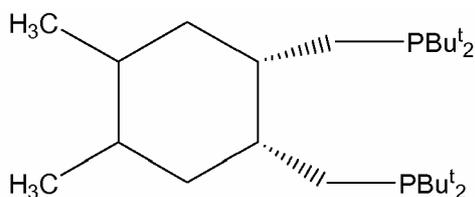
15

R representa 4,5-dimetil-cis-1,2-ciclohexilo.

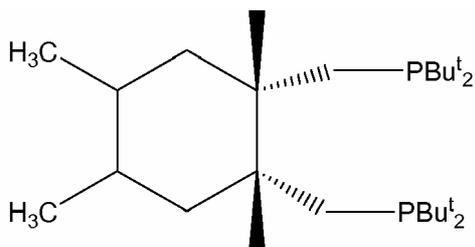
Ejemplos de ligandos bidentados adecuados de fórmula IV son cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-5-metilciclopentano; cis-1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadantilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadantilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadantilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadantilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metilciclopentano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadantilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadantilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metilciclopentano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metilciclopentano; e incluyendo todos los enantiómeros cis de los anteriores cuando tales enantiómeros son posibles.

40

Ejemplos adicionales de ligandos sustituidos incluyen: -

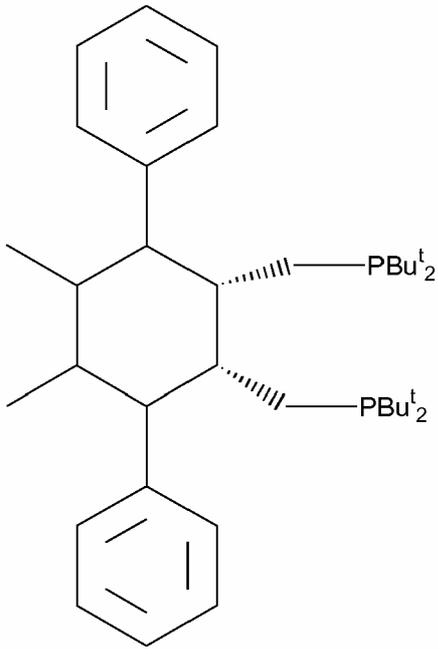


45 cis-1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano,

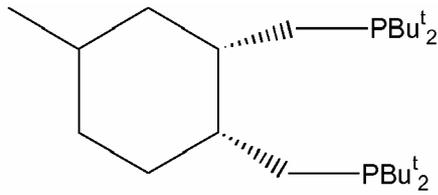


cis-1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-1,2,4,5-tetrametilciclohexano,

50

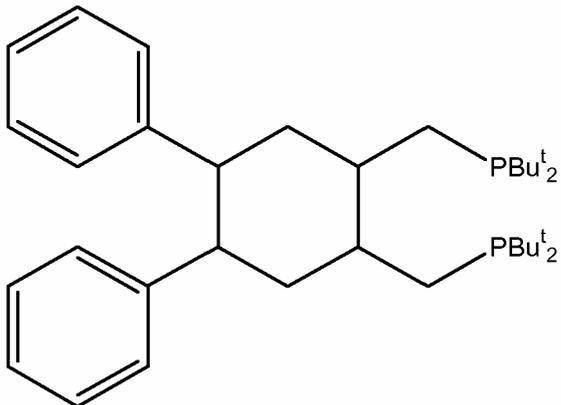


cis-1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-3,6-difenil-4,5-dimetil-ciclohexano



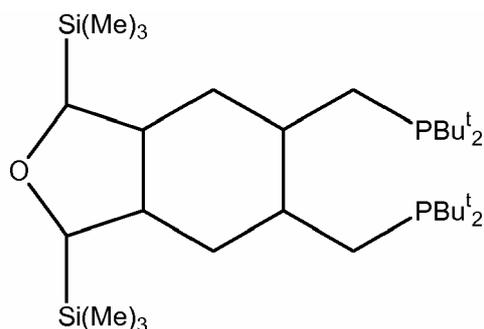
5

cis-1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-5-metilciclohexano



10

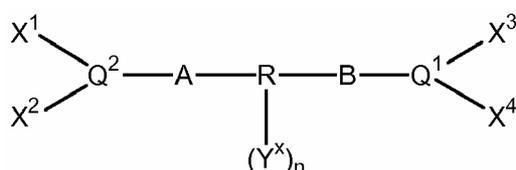
cis-1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil)-4,5-difenilciclohexano



cis-5,6-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1,3-bis(trimetilsilil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1,3H-isobenzofurano.

5 En un juego de realizaciones todavía adicional, el ligando L es un ligando bidentada de fórmula general (V)

(V)



10

en la que:

A y B son tal como se identifican en la fórmula (IV);

15 R representa una estructura aromática de hidrocarbilo que tiene al menos un anillo aromático al que se enlazan Q¹ y Q², a través del grupo de unión respectivo, en átomos cíclicos adyacentes disponibles del al menos un anillo aromático y que está sustituido con uno o más sustituyente(s) Y^x en uno o más átomo(s) cíclico(s) aromático(s) adicional(es) de la estructura aromática;

20 en la que el/los sustituyente(s) Y^x en la estructura aromática tiene(n) un $\sum_{x=1}^{n} tY^x$ total de átomos distintos de hidrógeno tal que $\sum_{x=1}^{n} tY^x \geq 4$, en el que n es el número total de sustituyente(s) Y^x y tY^x representa el número total de átomos distintos de hidrógeno en un sustituyente Y^x particular;

los grupos X¹, X², X³ y X⁴ son tal como se definen en la fórmula (IV); y

25

Q¹ y Q² son tal como se definen en la fórmula (IV).

Se ha encontrado que los nuevos ligandos bidentados anteriores tienen una estabilidad sorprendentemente mejorada en las reacciones de carbonilación. Normalmente, el número de recambio (TON, *turnover number*) (moles de metal/moles de producto) para la reacción de carbonilación, especialmente, hidroxil o alcoxi-carbonilación es próximo a o superior a aquél para 1,3-bis (di-t-butilfosfino)propano que se hizo reaccionar en las mismas condiciones, más preferiblemente, superior al de 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)benceno que se hizo reaccionar en las mismas condiciones. Preferiblemente, tales condiciones son en reacciones continuas pero también se beneficiarán las reacciones discontinuas.

35

Normalmente, cuando hay más de un sustituyente Y^x denominado a continuación en el presente documento simplemente Y, dos cualesquiera pueden estar ubicados en átomos cíclicos aromáticos iguales o diferentes de la estructura aromática. Preferiblemente hay ≤ 10 grupos Y es decir n es de 1 a 10, más preferiblemente hay 1-6 grupos Y, lo más preferiblemente 1-4 grupos Y en la estructura aromática y, especialmente, 1, 2 ó 3 grupos Y sustituyentes en la estructura aromática. Los átomos aromáticos cíclicos sustituidos pueden ser carbono o hetero pero preferiblemente carbono.

40

Preferiblemente, $\sum_{x=1}^{n} tY^x$ está entre 4-100, más preferiblemente, 4-60, lo más preferiblemente, 4-20, especialmente 4-12.

45

Preferiblemente, cuando hay un sustituyente Y, Y representa un grupo que está al menos tan impedido estéricamente como el fenilo y cuando hay dos o más sustituyentes Y están cada uno tan impedidos estéricamente como el fenilo y/o se combinan para formar un grupo que está más impedido estéricamente que el fenilo.

Por impedido estéricamente en el presente documento, ya sea en el contexto de los grupos R^1 - R^{12} descritos a continuación en el presente documento o el sustituyente Y, se quiere decir el término tal como se entiende fácilmente por los expertos en la técnica pero para evitar cualquier duda, el término más impedido estéricamente que el fenilo puede tomarse como que significa un menor grado de sustitución (GS) que el PH_2Ph cuando PH_2Y (representando el grupo Y) se hace reaccionar con Ni(0)(CO)_4 en un exceso de ocho veces según las condiciones a continuación. De manera similar, las referencias a más impedidos estéricamente que t-butilo pueden tomarse como referencias a valores de GS comparados con $\text{PH}_2^1\text{-Bu}$ etc. Si están comparándose dos grupos Y y PHY^1 no está más impedido estéricamente que la referencia entonces PHY^1Y^2 debe compararse con la referencia. De manera similar, si están comparándose tres grupos Y y no se ha determinado ya que PHY^1 o PHY^1Y^2 están más impedidos estéricamente que el patrón entonces debe compararse $\text{PY}^1\text{Y}^2\text{Y}^3$. Si hay más de tres grupos Y deben tomarse como que están más impedidos estéricamente que t-butilo.

Impedimento estérico en el contexto de la invención se analiza en la página 14 y siguientes de "Homogenous Transition Metal Catalysis - A Gentle Art", por C. Masters, publicado por Chapman y Hall 1981.

Tolman ("Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects", Journal of American Chemical Society, 92, 1970, 2956-2965) ha concluido que la propiedad de los ligandos que determina principalmente la estabilidad de los complejos de Ni(O) es su tamaño más que su carácter electrónico.

Para determinar el impedimento estérico relativo de un grupo Y, puede usarse el método de Tolman para determinar el GS en el análogo de fósforo del grupo que va a determinarse tal como se expuso anteriormente.

Se trataron disoluciones en tolueno de Ni(CO)_4 con un exceso de ocho veces de ligando de fósforo; la sustitución de CO por el ligando se siguió por medio de las vibraciones de tensión del carbonilo en el espectro infrarrojo. Las disoluciones se equilibraron calentando en tubos sellados durante 64 h a 100° . El calentamiento adicional a 100° durante 74 h adicionales no cambió significativamente los espectros. Las frecuencias e intensidades de las bandas de tensión del carbonilo en los espectros de las disoluciones equilibradas se determinan entonces. El grado de sustitución puede estimarse de manera semicuantitativa a partir de las intensidades relativas y de la suposición de que los coeficientes de extinción de las bandas son todos del mismo orden de magnitud. Por ejemplo, en el caso de $\text{P(C}_6\text{H}_{11})_3$ la banda A_1 de $\text{Ni(CO)}_3\text{L}$ y la banda B_1 de $\text{Ni(CO)}_2\text{L}_2$ son de aproximadamente la misma intensidad, de modo que se estima que el grado de sustitución es de 1,5. Si este experimento no distingue los ligandos respectivos, entonces el difenil-fósforo PPh_2H o di-t-butil-fósforo deben compararse con el equivalente de PY^2H según sea el caso. Todavía más, si éste tampoco distingue los ligandos, entonces el ligando PPh_3 o $\text{P}^t\text{(Bu)}_3$ debe compararse con PY^3 , según sea el caso. Dicha experimentación adicional puede requerirse con ligandos pequeños que sustituyen totalmente el complejo Ni(CO)_4 .

El grupo Y también puede definirse mediante referencia a su ángulo de cono que puede definirse en el contexto de la invención como el ángulo apical de un cono cilíndrico centrado al punto medio del anillo aromático. Por punto medio quiere decirse un punto en el plano del anillo que es equidistante de los átomos de anillo cíclicos.

Preferiblemente, el ángulo de cono del al menos un grupo Y o la suma de los ángulos de cono de dos o más grupos Y es de al menos 10° , más preferiblemente, al menos 20° , más preferiblemente, al menos 30° . El ángulo de cono debe medirse según el método de Tolman {C. A. Tolman Chem. Rev. 77, (1977), 313-348} excepto que el ángulo apical del cono esté centrado ahora en el punto medio del anillo aromático. Este uso modificado de los ángulos de cono de Tolman se ha usado en otros sistemas para medir efectos estéricos tales como aquéllos en los catalizadores de polimerización de eteno de ciclopentadienilzirconio (Journal of Molecular Catalysis: Chemical 188, (2002), 105-113).

Los sustituyentes Y se seleccionan para ser del tamaño apropiado para proporcionar impedimentos estéricos con respecto al sitio activo entre los átomos Q^1 y Q^2 . Sin embargo, no se sabe si el sustituyente impide que el metal salga, dirigiendo su trayectoria de entrada, generalmente proporcionando una confirmación catalítica más estable o actuando de otra manera.

Un ligando particularmente preferido se encuentra cuando Y representa $-\text{SR}^{90}\text{R}^{91}\text{R}^{92}$ en el que S representa Si, C, N, S, O u arilo y $\text{R}^{90}\text{R}^{91}\text{R}^{92}$ son tal como se definen a continuación en el presente documento. Preferiblemente cada Y y/o combinación de dos o más grupos Y está al menos tan impedido estéricamente como t-butilo.

Más preferiblemente, cuando sólo hay un sustituyente Y, está al menos tan impedido estéricamente como t-butilo mientras que cuando hay dos o más sustituyentes Y, están al menos tan impedidos estéricamente como fenilo y al menos tan impedidos estéricamente como t-butilo si se considera como un solo grupo.

Preferiblemente, cuando S es arilo, R^{90} , R^{91} y R^{92} son independientemente hidrógeno, alquilo, $-\text{BQ}^3\text{-X}^3(\text{X}^4)$ (en el que B, X^3 y X^4 son tal como se definen en el presente documento y Q^3 es tal como se definió como Q^1 o Q^2 anteriormente), fósforo, arilo, arileno, alcarilo, arilenalquilo, alqueno, alquinilo, Het, hetero, halo, ciano, nitro, $-\text{OR}^{19}$, $-\text{OC(O)R}^{20}$, $-\text{C(O)R}^{21}$, $-\text{C(O)OR}^{22}$, $-\text{N(R}^{23})\text{R}^{24}$, $-\text{C(O)N(R}^{25})\text{R}^{26}$, $-\text{SR}^{29}$, $-\text{C(O)SR}^{30}$, $-\text{C(S)N(R}^{27})\text{R}^{28}$, $-\text{CF}^3$, $-\text{SiR}^{71}\text{R}^{72}\text{R}^{73}$ o alquilfósforo.

R¹⁹-R³⁰ a los que se hace referencia en el presente documento generalmente pueden seleccionarse independientemente de hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo no sustituido o sustituido, además R²¹ puede ser nitros, halo, amino o tio.

5 Preferiblemente, cuando S es que Si, C, N, S u O, R⁹⁰, R⁹¹ y R⁹² son independientemente hidrógeno, alquilo, fósforo, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilentalquilo, alquenoilo, alquinilo, Het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -C(S)N(R²⁷)R²⁸, -CF³, -SiR⁷¹R⁷²R⁷³ o alquilfósforo en el que al menos uno de R⁹⁰-R⁹² no es hidrógeno y en el que R¹⁹-R³⁰ son tal como se definen en el presente documento,; y R⁷¹-R⁷³ se definen como R⁹⁰-R⁹² pero son preferiblemente alquilo C₁-C₄ o fenilo.

10 Preferiblemente, S es Si, C o arilo. Sin embargo, también pueden preferirse N, S u O como uno o más de los grupos Y en combinación o en el caso de múltiples grupos Y. Para evitar dudas, como el oxígeno o el azufre pueden ser bivalentes, R⁹⁰-R⁹² también puede ser pares solos.

15 Preferiblemente, además del grupo Y, la estructura aromática puede no estar sustituida o, cuando sea posible estar sustituida adicionalmente con grupos seleccionados de Y (en los átomos cíclicos no aromáticos), alquilo, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilentalquilo, alquenoilo, alquinilo, Het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -C(S)N(R²⁷)R²⁸, -CF³, -SiR⁷¹R⁷²R⁷³ o alquilfósforo en el que R¹⁹-R³⁰ son tal como se definen en el presente documento y en el caso de Y o un grupo que satisface la definición de Y del primer aspecto, la unión es a un átomo aromático no cíclico de la estructura aromática; y R⁷¹-R⁷³ se definen como R⁹⁰-R⁹² pero son preferiblemente alquilo C₁-C₄ o fenilo. Además, el al menos un anillo aromático puede ser parte de un complejo del metaloceno, por ejemplo cuando R es un anión ciclopentadienilo o de indenilo puede formar parte de un complejo de metal tal como ferrocenilo, rutenocilo, molibdenoceno o equivalentes de indenilo.

20 Tales complejos deben considerarse como estructuras aromáticas dentro del contexto de la presente invención de modo que, cuando incluyan más de un anillo aromático, el/los sustituyente(s) Y^x puede(n) estar en el mismo anillo aromático que al que se enlazan los átomos Q¹ y Q² o un anillo aromático adicional de la estructura. Por ejemplo, en el caso de un metaloceno, los sustituyentes Y^x pueden estar en uno cualquiera o más anillos de la estructura del metaloceno y puede ser el mismo anillo o uno diferente al que se enlazan Q¹ y Q².

30 Los ligandos de tipo metaloceno adecuados que pueden estar sustituidos con un grupo Y tal como se define en el presente documento los conocerá un experto en la técnica y se definen extensamente en el documento WO 04/024322. Un sustituyente Y particularmente preferido para tales aniones aromáticos es cuando S es Si.

35 En general, sin embargo, cuando S es arilo, el arilo puede no estar sustituido o estar sustituido con, además de R⁹⁰, R⁹¹, R⁹², cualquiera de los sustituyentes adicionales definidos anteriormente para la estructura aromática.

40 Pueden seleccionarse sustituyentes Y más preferidos en la presente invención de t-alquilo o t-alquil-arilo tal como -t-butilo o 2-fenilprop-2-ilo, -SiMe₃, -fenilo, alquilfenilo-, fenilalquilo- o fosfinoalquilo- tal como fosfinometilo.

45 Preferiblemente, cuando S es Si o C y uno o más R⁹⁰-R⁹² son hidrógeno, al menos uno de R⁹⁰-R⁹² debe ser lo suficientemente voluminoso como para proporcionar el impedimento estérico y tales grupos son preferiblemente fósforo, fosfinoalquilo-, un grupo que lleva carbono terciario tal como -t-butilo, -arilo, -alcarilo, -aralquilo o sililo terciario. Preferiblemente, la estructura aromática de hidrocarbilo tiene, incluyendo los sustituyentes, de 5 a 70 átomos cíclicos, más preferiblemente, de 5 a 40 átomos cíclicos, lo más preferiblemente, 5-22 átomos cíclicos, especialmente 5 o 6 átomos cíclicos, si no es un complejo de metaloceno.

50 Preferiblemente, la estructura aromática de hidrocarbilo puede ser monocíclica o policíclica. Los átomos aromáticos cíclicos pueden ser carbono o hetero, en los que las referencias a hetero en el presente documento son referencias a azufre, oxígeno y/o nitrógeno. Sin embargo, se prefiere que los átomos Q¹ y Q² se enlacen a átomos de carbono cíclicos adyacentes disponibles del al menos un anillo aromático. Normalmente, cuando la estructura cíclica de hidrocarbilo es policíclica es preferiblemente bicíclica o tricíclica. Los ciclos adicionales en la estructura aromática pueden ser aromáticos o no y las estructuras aromáticas deben entenderse en consecuencia. Un(os) anillo(s) cíclico(s) no aromático(s) tal como se define en el presente documento puede(n) incluir enlaces insaturados. Por átomo cíclico quiere decirse un átomo que forma parte de un esqueleto cíclico.

55 Preferiblemente, el grupo de puente -R(Y^x)_n, ya sea sustituido o de otra manera comprende preferiblemente menos de 200 átomos, más preferiblemente menos de 150 átomos, más preferiblemente, menos de 100 átomos.

60 Por el término un átomo cíclico aromático adicional de la estructura aromática quiere decirse cualquier átomo cíclico aromático adicional en la estructura aromática el cual no es un átomo cíclico adyacente disponible del al menos un anillo aromático al que se enlazan los átomos Q¹ o Q², a través del grupo de unión.

65 Tal como se mencionó anteriormente, los átomos cíclicos adyacentes inmediatos a ambos lados de dichos átomos

cíclicos adyacentes disponibles no están sustituidos preferiblemente. Como ejemplo, un anillo de fenilo aromático unido a un átomo Q¹ a través de la posición 1 en el anillo y unido a un átomo Q² a través de la posición 2 en el anillo tiene preferiblemente uno o más de dichos átomos cíclicos aromáticos sustituidos en la posición 4 y/o 5 de anillo y dos átomos cíclicos adyacentes inmediatos a dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles no sustituidos en las posiciones 3 y 6. Sin embargo, esta es sólo una disposición de sustituyentes preferida y la sustitución en la posiciones 3 y 6 de anillo, por ejemplo, es posible.

El término anillo aromático significa que el al menos un anillo al que se enlazan el átomo Q¹ y Q² a través de B y A respectivamente es aromático, y aromático debe interpretarse preferiblemente que incluye ampliamente no sólo estructuras de tipo fenilo, anión ciclopentadienilo, piroloilo, piridinilo, sino otros anillos con aromaticidad tal como la encontrada en cualquier anillo con electrones pi deslocalizados que pueden moverse libremente en dicho anillo.

Los anillos aromáticos preferidos tienen 5 ó 6 átomos en el anillo pero anillos con 4n + 2 electrones pi también son posibles como [14]-anuleno, [18]-anuleno, etc.

La estructura de hidrocarbilo aromática puede seleccionarse de 4 y/o 5-t-alquilbencen-1,2-diilo, 4,5-difenil-bencen-1,2-diilo, 4 y/o 5-fenil-bencen-1,2-diilo, 4,5-di-t-butil-bencen-1,2-diilo, 4 ó 5-t-butilbencen-1,2-diilo, 2, 3, 4 y/o 5 t-alquil-naftalen-8,9-diilo, 1H-inden-5,6-diilo, 1, 2 y/o 3 metil-1H-inden-5,6-diilo, 4,7-metan-1H-inden-1,2-diilo, 1, 2 y/o 3-dimetil-1H-inden-5,6-diilos, 1,3-bis(trimetilsilil)-isobenzofuran-5,6-diilo, 4-(trimetilsilil)bencen-1,2-diilo, 4-fosfinometilbencen-1,2-diilo, 4-(2'-fenilprop-2'-il)bencen-1,2-diilo, 4-dimetilsililbencen-1,2-diilo, 4-di-t-butil,metilsililbencen-1,2-diilo, 4-(t-butildimetilsilil)-bencen-1,2-diilo, 4-t-butilsilil-bencen-1,2-diilo, 4-(tri-t-butilsilil)-bencen-1,2-diilo, 4-(2'-terc-butilprop-2'-il)bencen-1,2-diilo, 4-(2',2',3',4',4'-pentametil-pent-3'-il)-bencen-1,2-diilo, 4-(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butil-pent-3'-il)-bencen-1,2-diilo, 4-(o 1')-t-alquilferrocen-1,2-diilo, 4,5-difenil-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1') fenil-ferrocen-1,2-diilo, 4,5-di-t-butil-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')-t-butilferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')-(trimetilsilil)ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')fosfinometilferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1') (2'-fenilprop-2'-il)ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')-dimetilsililferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1') di-t-butil,metilsilil-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')-(t-butildimetilsilil)-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')-t-butilsilil-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')-(tri-t-butilsilil)-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')-(2'-terc-butilprop-2'-il)ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')-(2',2',3',4',4'-pentametil-pent-3'-il)-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')-(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butil-pent-3'-il)-ferrocen-1,2-diilo.

Tal como se mencionó anteriormente, en algunas realizaciones, puede haber dos o más de dichos sustituyentes Y y/o distintos de Y en átomos cíclicos aromáticos adicionales de la estructura aromática. Opcionalmente, dichos dos o más sustituyentes pueden, especialmente cuando están en átomos aromáticos cíclicos vecinos, combinarse para formar una estructura de anillos adicional como una estructura de anillos cicloalifática.

Tales estructuras de anillos cicloalifáticas pueden ser saturadas o insaturadas, con puentes o sin puentes, sustituidas con alquilo, grupos Y tal como se define en el presente documento, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilentalquilo, alquenoilo, alquinilo, Het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -C(S)N(R²⁷)R²⁸, -CF³, -SiR⁷¹R⁷²R⁷³, o fosfinoalquilo en los que, cuando están presentes, al menos uno de R⁹⁰-R⁹² no es hidrógeno y en los que R¹⁹-R³⁰ son tal como se definen en el presente documento; y R⁷¹-R⁷³ se definen como R⁹⁰-R⁹² pero son preferiblemente alquilo C¹-C⁴ o fenilo y/o están interrumpidos por uno o más (preferiblemente menos de un total de 4) átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o por grupos silano o dialquilsilicio o mezclas de los mismos.

Los ejemplos de tales estructuras incluyen piperidina, piridina, morfolina, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano, furano, dioxano, DIOP alquilsustituido, 1,3-dioxano 2-alquilsustituido, ciclopentanona, ciclohexanona, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohexadieno, 1,4-ditiano, piperizina, pirrolidina, tiomorfolina, ciclohexenona, biciclo[4.2.0]octano, biciclo[4.3.0]nonano, adamantano, tetrahidropirano, dihidropirano, tetrahidrotiopirano, tetrahydrofuran-2-ona, delta-valerolactona, gamma-butirolactona, anhídrido glutárico, dihidroimidazol, triazaciclonoanano, triazaciclodecano, tiazolidina, hexahidro-1H-indeno (5,6-diilo), octahidro-4,7-metano-indeno (1,2-diilo) y tetrahidro-1H-indeno (5,6-diilo) todos los cuales pueden no estar sustituidos o estar sustituidos tal como se define para arilo en el presente documento.

Sin embargo, ya sea formando grupos combinados o de otra manera, se prefiere que el átomo cíclico aromático adyacente inmediato, en cualquier lado de dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles a los que se enlazan Q¹ y Q², a través de dicho grupo de unión, estén preferiblemente menos sustituidos y la sustitución preferible es en algún otro sitio en el al menos un anillo aromático o en otro sitio en la estructura aromática cuando la estructura aromática comprende más de un anillo aromático y la posición preferida de los sustituyentes Y combinados debe entenderse en consecuencia.

En las fórmulas 1a y 1b anteriores que representan los grupos X³ y X⁴ o X¹ y X² junto con el átomo Q¹ o Q², el grupo Y¹ o Y² debe estar sustituido respectivamente con los grupos YY¹ o YY².

YY¹ e YY², cuando están presentes, representan cada uno independientemente oxígeno, azufre o N-R⁵⁵, en el que R⁵⁵ representa hidrógeno, alquilo o arilo.

Las combinaciones particularmente preferidas de fórmula V en esta invención incluye aquéllas en las que: -

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

5 A y B son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo enlazado al grupo R en las posiciones de anillo 1 y 2;

R representa 4-(trimetilsilil)-bencen-1,2-diilo

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

A y B son iguales y representan $-CH_2-$;

15 Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo enlazado al grupo R en las posiciones de anillo 1 y 2;

R representa 4-t-butil-bencen-1,2-diilo.

20 (3) X^3 y X^4 junto con Q^1 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo y, X^1 y X^2 junto con Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

A y B son iguales y representan $-CH_2-$;

25 Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo enlazado al grupo R en las posiciones de anillo 1 y 2;

R representa 4-(trimetilsilil)-bencen-1,2-diilo.

(4) X^1 , X^2 , X^3 y X^4 representan adamantilo;

30 A y B son iguales y representan $-CH_2-$;

Q^1 y Q^2 representan ambos fósforo enlazado al grupo R en las posiciones de anillo 1 y 2;

R representa 4-(trimetilsilil)-bencen-1,2-diilo.

35 Los compuestos específicos especialmente preferidos de fórmula V incluyen aquéllos en los que:

cada R^1 a R^{12} es igual y representa metilo;

40 A y B son iguales y representan $-CH_2-$;

R representa 4-t-butil-bencen-1,2-diilo o 4-(trimetilsilil)-bencen-1,2-diilo.

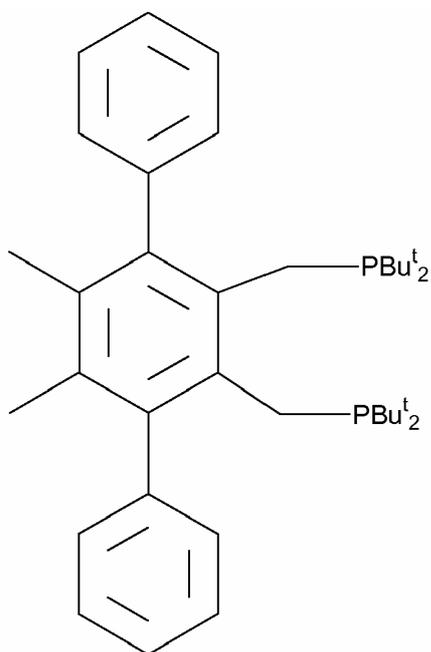
45 Ejemplos de ligandos bidentados adecuados son: 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(P,P-adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(P,P-adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(P,P-adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(P,P-adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-

{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-
 t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-
 butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-
 5 butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-
 (di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-
 10 {3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-
 6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-
 15 6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-
 6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-
 trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-
 trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno;
 20 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-t-butilbenceno; 1,2-
 bis(di-t-butilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-di-(2'-
 fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno;
 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-di-(di-t-butil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-t-butilbenceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-
 25 il)benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-
 butil)benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1-(P,P-adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-
 butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(P,P-adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(2'-
 fenilprop-2'-il)benceno; 1-(P,P-adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benceno; 1-(P,P-
 adamantil,t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-
 30 trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-
 trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-
 trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
 adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
 adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
 35 adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
 adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-
 fenilprop-2'-il)benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(di-t-
 butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-
 40 4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(2'-
 fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-
 butil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butilbenceno; 1-(2-
 fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(2'-
 45 fenilprop-2'-il)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-
 4,5-(di-t-butil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-
 4-t-butilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-
 di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 50 {3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-
 1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-
 1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-(di-t-butil)benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-
 55 1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butilbenceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-
 metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil)benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butilbenceno.

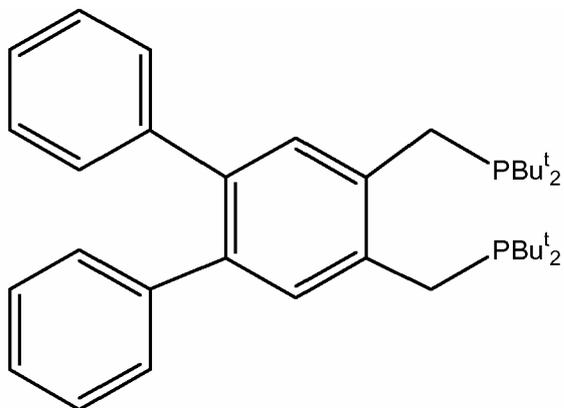
60 Ejemplos de ligandos de tipo ferroceno bidentados adecuados son: 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil-ferroceno;
 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')fenilferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-
 bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-
 adamantil)-4,5-difenilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(o
 65 1')fenilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-
 bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(o 1')-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-

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

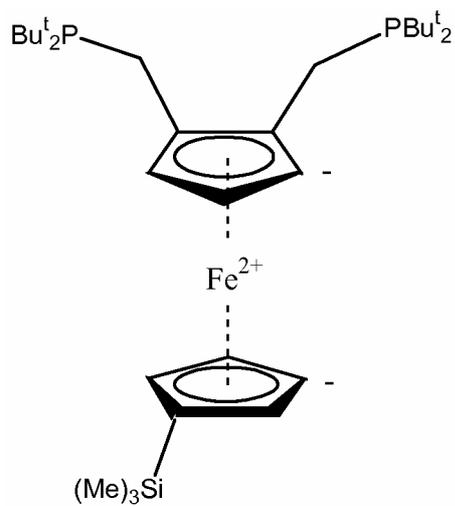
- 15 Las estructuras seleccionadas de ligandos de fórmula V de la invención incluyen: -



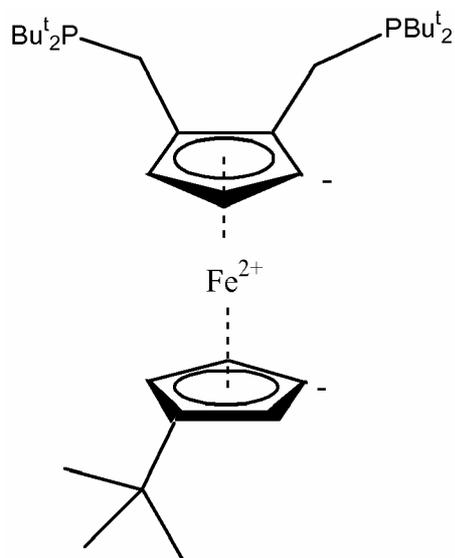
- 20 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-3,6-difenil-4,5-dimetilbenceno



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

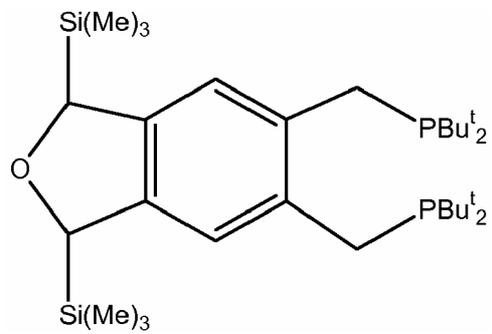


1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1'-trimetilsilil-ferroceno



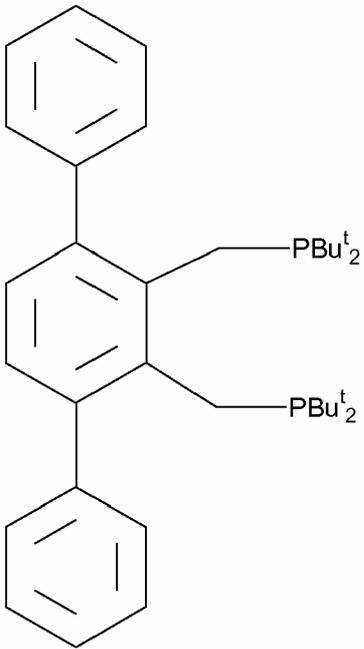
5

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

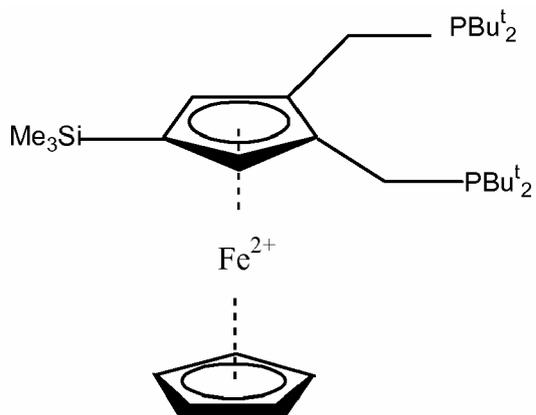


10

5,6-bis(di-terc-butilfosfinometil)-1,3-bis-trimetilsilil-1,3-dihidroisobenzofurano.

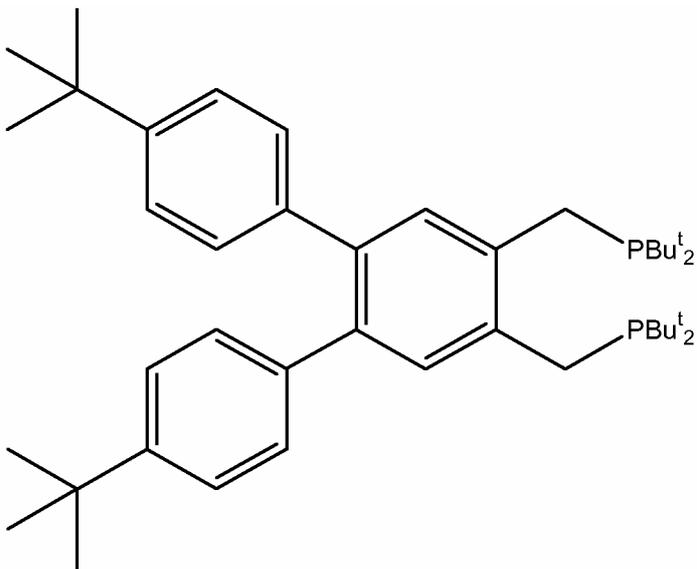


1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-3,6-difenil-benceno

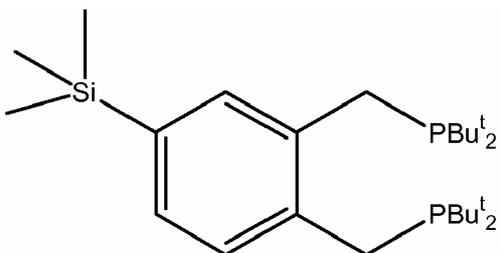


5

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

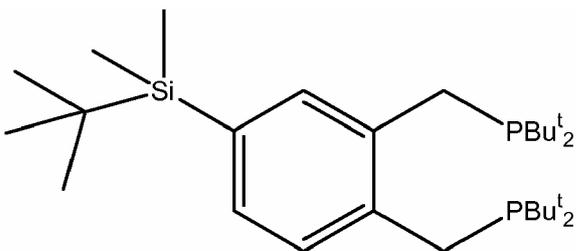


1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4,5-di(4'-terc-butilfenil)benceno



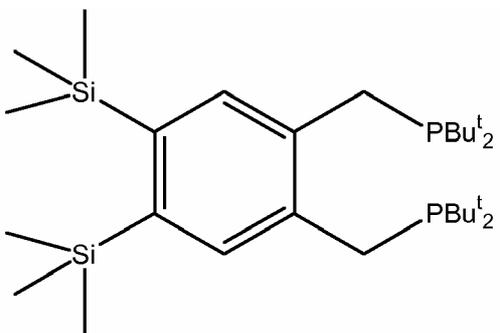
5

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

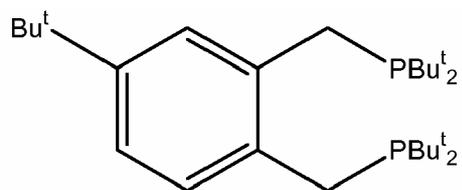


10

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

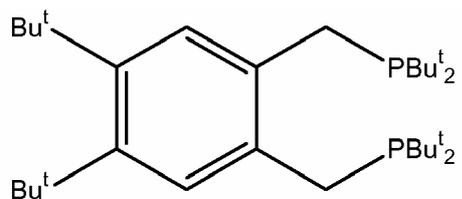


15 1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4,5-bis(trimetilsilil)benceno

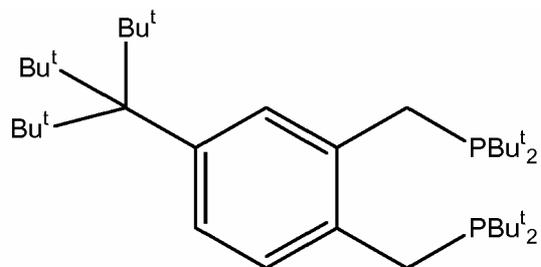


1,2-bis(di-tert-butil(fosfinometil))-4-tert-butil-benceno

5

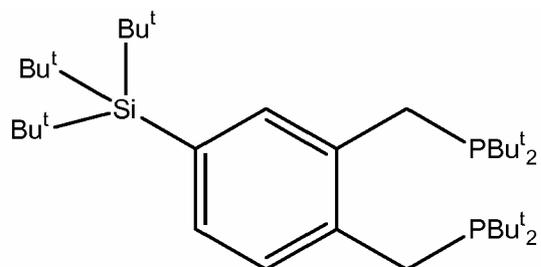


1,2-bis(di-tert-butil(fosfinometil))-4,5-di-tert-butil-benceno



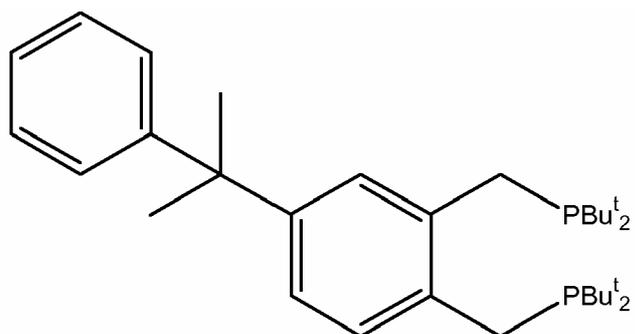
10

1,2-bis(di-tert-butil(fosfinometil))-4-(tri-tert-butilmetil)benceno

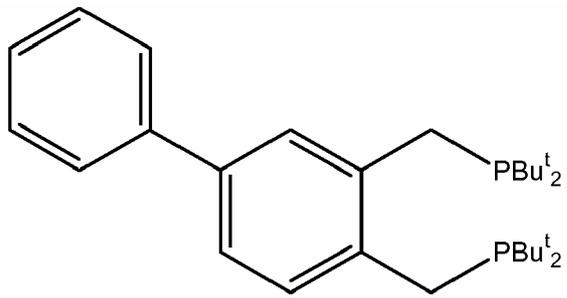


15

1,2-bis(di-tert-butil(fosfinometil))-4-(tri-tert-butilsilil)benceno

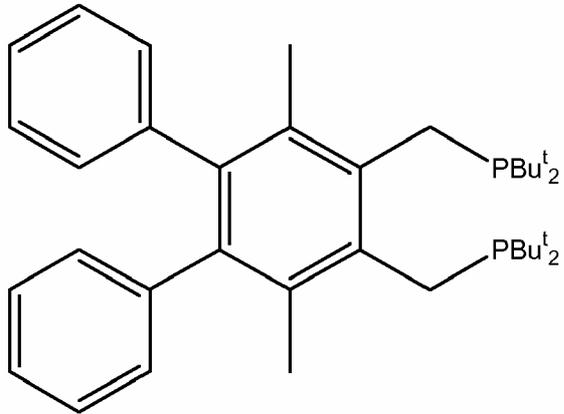


20 1,2-bis(di-tert-butil(fosfinometil))-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno

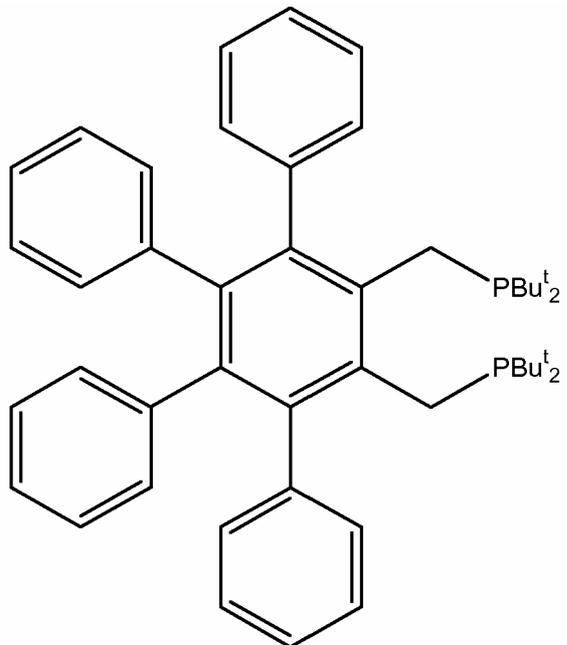


1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-fenilbenceno

5

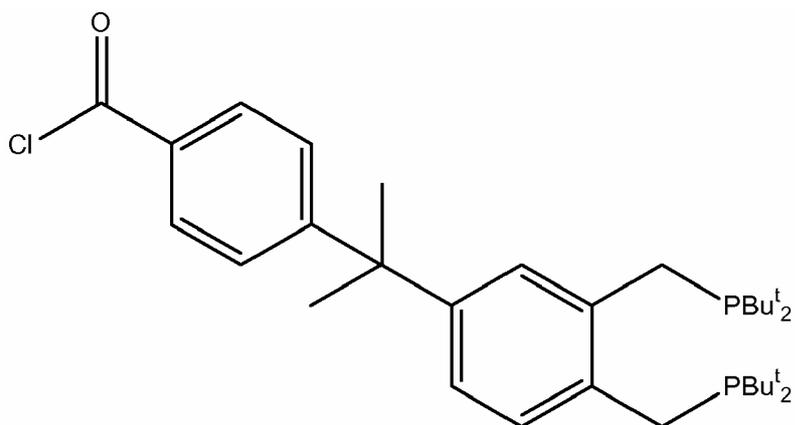


1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-3,6-dimetil-4,5-difenilbenceno

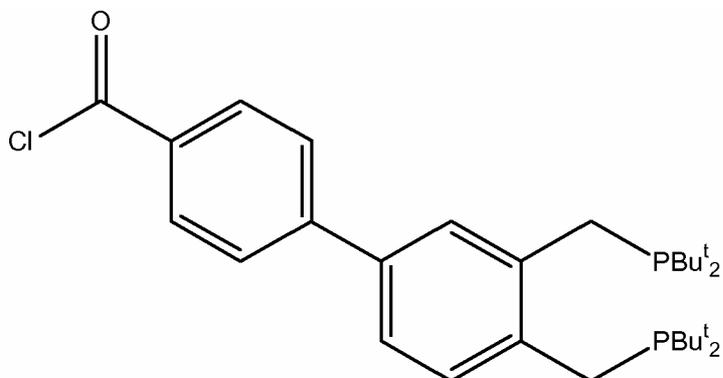


10

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

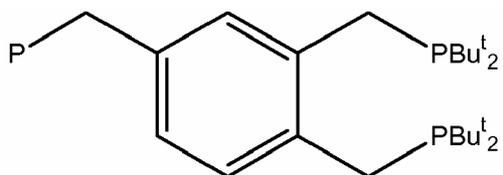


Cloruro de 4-(1-(3,4-bis-[(di-terc-butil-fosfanil)-metil]-fenil)-1-metil-etil)-benzoílo



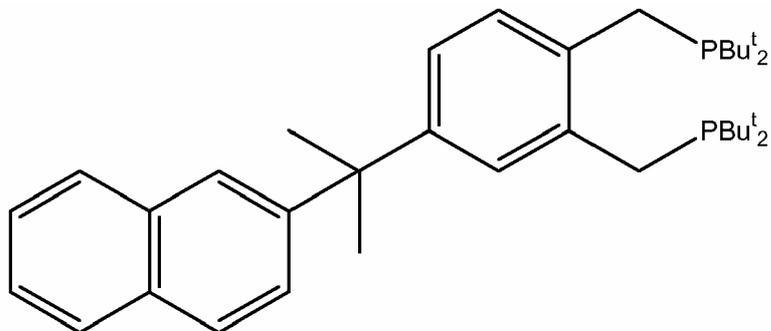
5

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



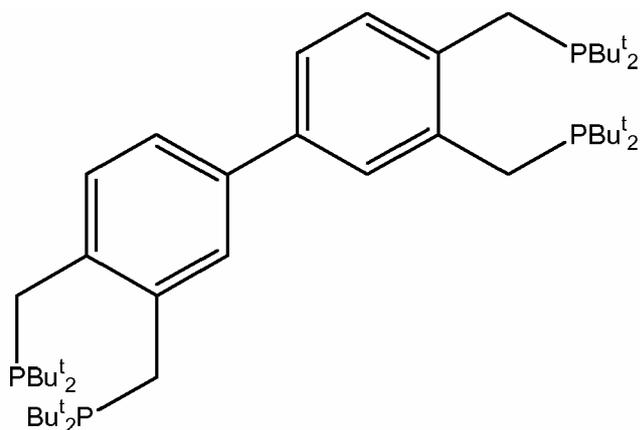
10

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

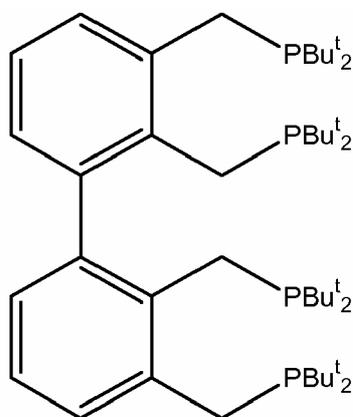


15

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

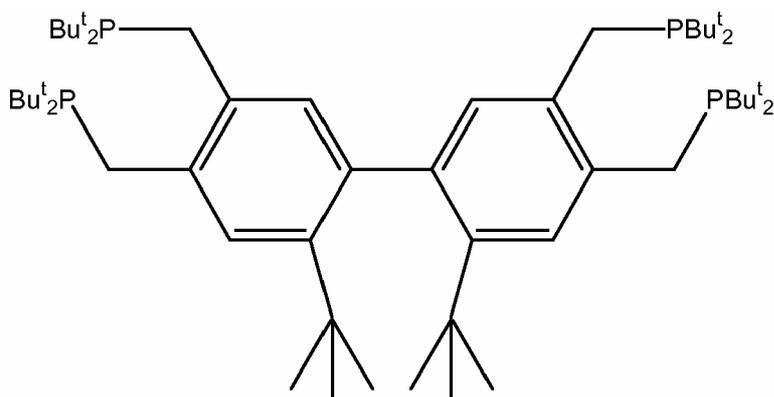


1,2-bis(di-terc-butil(fosfinometil))-4-(3',4'-bis(di-terc-butil(fosfinometil))fenil)benceno



5

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



10

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

En el ejemplo anterior, estructuras de ligandos de fórmula general (V), uno o más de los grupos que llevan carbono terciario X^1 - X^4 , t-butilo, unidos al grupo Q^1 y/o Q^2 , fósforo, puede reemplazarse por una alternativa adecuada. Las alternativas preferidas son adamantilo, 1,3-dimetil-adamantilo, congressilo, norbornilo o 1-norbonadienilo, o X^1 y X^2 y/o X^3 y X^4 juntos forman junto con el fósforo un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo como 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo o 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo.

15

20

En la mayoría de las realizaciones de las fórmulas (I)-(V), se prefiere que los grupos X^1 - X^4 o los grupos combinados X^1/X^2 y X^3/X^4 o los grupos de fórmula (I) equivalente sean iguales, pero también puede ser ventajoso usar grupos diferentes para producir asimetría alrededor del sitio activo en estos ligandos seleccionados y generalmente en esta invención.

Preferiblemente, Q² es fósforo y preferiblemente, Q¹ es independientemente, fósforo.

Preferiblemente, el ligando bidentado es un ligando bidentado de fosfina, arsina o estibina, preferiblemente, un ligando de fosfina.

5 Los complejos del paladio de la presente invención son útiles como pre-catalizadores en la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados. Los compuestos etilénicamente insaturados aceptables para los aspectos específicos de manera no etilénica de la invención son compuestos etilénicamente insaturados que tienen desde 2 hasta 50 átomos de carbono por molécula, o mezclas de los mismos. Los compuestos etilénicamente insaturados adecuados pueden tener uno o más enlaces insaturados conjugados o aislados por molécula. Se prefieren compuestos que tienen desde 2 hasta 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos, se prefieren aún más compuestos que tienen 18 átomos de carbono como máximo, aún más como máximo 16 átomos de carbono, de nuevo compuestos más preferidos tienen 10 átomos de carbono como máximo. El compuesto etilénicamente insaturado puede comprender además grupos funcionales o heteroátomos, tales como nitrógeno, azufre u óxido. Los ejemplos incluyen ácidos carboxílicos, ésteres o nitrilos como grupos funcionales. En una realización preferida, el compuesto etilénicamente insaturado es una olefina o una mezcla de olefinas. Tales olefinas pueden convertirse mediante reacción con monóxido de carbono y un co-reactivo con una alta regioselectividad, cuando sea apropiado, hacia el producto de carbonilación lineal. Los compuestos etilénicamente insaturados adecuados incluyen acetileno, metilacetileno, propilacetileno, butadieno, etileno, propileno, butileno, isobutileno, penteno, pentenonitrilos, pentenoatos de alquilo como 3-pentenoatos de metilo, ácidos de penteno (tales como ácido 2- y 3-pentenoico), acetato de vinilo, octenos.

Los compuestos etilénicamente insaturados particularmente preferidos son etileno, acetato de vinilo, butadieno, pentenoatos de alquilo, pentenonitrilos, ácidos de penteno (tales como ácido 3-pentenoico), acetileno y propileno.

Se prefieren especialmente etileno, acetato de vinilo, butadieno y pentenonitrilos.

La reacción de producción del complejo de metal se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de desde 20°C hasta 120°C, más preferiblemente desde 20°C hasta 90°C, especialmente desde 50°C hasta 80°C. Se prefiere que la temperatura de la reacción se mantenga por debajo de la temperatura de descomposición y de modo que cuando se sepa que la fosfina metálica se descompone dentro de los intervalos de temperatura facilitados anteriormente, la temperatura de reacción debe mantenerse al menos 10°C (y preferiblemente al menos a 20°C) por debajo de la temperatura de descomposición.

Preferiblemente, en la producción del complejo de metal, el compuesto de complejación está presente en la mezcla de reacción en exceso estequiométrico. Preferiblemente, se calcula la cantidad de compuesto de complejación en la mezcla de reacción para proporcionar un exceso molar de al menos el 10% por encima de la cantidad requerida para la reacción estequiométrica, más preferiblemente un exceso de al menos el 50%, especialmente de al menos el 90%. Cuando el ligando L es una fosfina, se prefiere usar un exceso de fosfina del 10-25%. Cuando el paladio se reduce en la formación del complejo de paladio producto, la reducción puede efectuarse por el compuesto de complejación y cierto exceso de compuesto de complejación está disponible preferiblemente en la mezcla de reacción para lograr esto.

La reacción de producción del complejo de metal puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente. Cuando se usa agua como disolvente, el pH de la disolución puede controlarse. La concentración del compuesto de amina-metal en el disolvente es preferiblemente equivalente a desde 5-25 g de Pd por litro de disolución. El pH de la mezcla de reacción se ajusta preferiblemente y se mantiene dentro de un intervalo de desde 2 hasta 7. Puede añadirse una disolución tampón a la mezcla de reacción. Disolventes alternativos incluyen alcoholes (por ejemplo metanol, etanol, propanol, alcoholes desnaturalizados) acetonitrilo, tetrahidrofurano, tolueno, ésteres alifáticos tales como acetato de etilo y cetonas como metiletil cetona. Se requieren disolventes orgánicos cuando el compuesto de complejación es una fosfina.

Los reactantes pueden añadirse en cualquier orden conveniente, pero en un procedimiento preferido de la invención el compuesto de amina-metal se coloca en un recipiente de reacción, junto con un disolvente (si se usa), un álcali (si se usa) y una disolución tampón (si se usa), se calienta si es necesario y entonces se añade el compuesto de complejación.

La reacción puede continuarse durante un periodo de desde 30 minutos hasta varias horas, pero se completa normalmente en el plazo de aproximadamente cuatro horas. Una vez completada, el complejo de metal producto se separa de la mezcla de reacción mediante cualquier método apropiado que depende de la forma física del producto.

El sistema de catalizador de la presente invención puede usarse de manera homogénea o heterogénea. Preferiblemente, el sistema de catalizador se usa de manera homogénea.

Cuando un compuesto de una fórmula contiene un grupo alqueno o un resto cicloalquilo tal como se define, también puede producirse isomería cis (E) y trans (Z). La presente invención incluye los estereoisómeros

individuales de los compuestos de cualquiera de las fórmulas definidas en el presente documento y, cuando sea apropiado, las formas tautoméricas individuales de los mismos, junto con mezclas de los mismos. La separación de diastereoisómeros o isómeros cis y trans puede lograrse mediante técnicas convencionales, por ejemplo mediante cristalización fraccionada, cromatografía o HPLC de una mezcla estereoisomérica de un compuesto de una de las fórmulas o una sal adecuada o derivado del mismo. Un enantiómero individual de un compuesto de una de las fórmulas también puede prepararse a partir de un producto intermedio ópticamente puro correspondiente o mediante resolución, tal como mediante HPLC del racemato correspondiente usando un soporte quirál adecuado o mediante cristalización fraccionada de las sales diastereoisoméricas formadas mediante la reacción del racemato correspondiente con una base o un ácido ópticamente activo adecuado, según sea apropiado.

Todos los estereoisómeros están incluidos dentro del alcance del procedimiento de la invención.

Se apreciará por los expertos en la técnica que los compuestos de fórmulas (I)-(V) pueden funcionar como ligandos que se coordinan con el metal del grupo 8, 9 ó 10 o compuesto del mismo para formar los compuestos para su uso en la invención. Normalmente, el metal del grupo 8, 9 ó 10 o compuesto del mismo se coordina al uno o más átomos de fósforo, arsénico y/o antimonio del compuesto de fórmula (I).

Tal como se mencionó anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento para la carbonilación del compuesto etilénicamente insaturado que comprende poner en contacto un compuesto etilénicamente insaturado con monóxido de carbono y una fuente de grupos hidroxilo tal como agua o un alcohol en presencia de un compuesto catalizador tal como se define en la presente invención.

De manera adecuada, la fuente de grupos hidroxilo incluye una molécula orgánica que tiene un grupo funcional hidroxilo. Preferiblemente, la molécula orgánica que tiene un grupo funcional hidroxilo puede ser ramificada o lineal y comprende un alcohol, particularmente un alcohol C₁-C₃₀, incluyendo arilalcoholes que pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo, arilo, Het, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S)R²⁷R²⁸, SR²⁹ o C(O)SR³⁰ tal como se define en el presente documento. Los alcoholes altamente preferidos son los alcoholes C₁-C₈ como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, iso-butanol, alcohol t-butílico, n-butanol, fenol y alcohol clorocaprílico. Aunque los monoalcoholes son los más preferidos, también pueden usarse polialcoholes, preferiblemente, seleccionados de dioles tales como dioles, trioles, tetraoles y azúcares. Normalmente, tales polialcoholes se seleccionan de 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, 1,2,4-butanotriol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 1,2,6-trihidroxihexano, pentaeritritol, 1,1,1-tri(hidroximetil)etano, manosa, sorbosa, galactosa y otros azúcares. Los azúcares preferidos incluyen sacarosa, fructosa y glucosa. Los alcoholes especialmente preferidos son metanol y etanol. El alcohol más preferido es el metanol.

La cantidad de alcohol no es crítica. Generalmente, se usan cantidades en exceso con respecto a la cantidad de sustrato que va a carbonilarse. Por tanto, el alcohol también puede servir como disolvente de reacción, aunque, si se desea, también pueden usarse disolventes separados.

Se apreciará que el producto final de la reacción está determinado al menos en parte por la fuente de alcohol usada. Por ejemplo, el uso de metanol produce el éster metílico correspondiente. A la inversa, el uso de agua produce los ácidos correspondientes. Por consiguiente, la invención proporciona una manera conveniente de añadir el grupo -C(O)O-alquilo C₁-C₃₀ o arilo o -C(O)OH a través del enlace etilénicamente insaturado.

En el procedimiento según el segundo aspecto de la presente invención, el monóxido de carbono puede usarse en forma pura o diluida con un gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono o un gas noble tal como argón. También pueden estar presentes pequeñas cantidades de hidrógeno, normalmente de menos del 5% en volumen.

La razón (volumen/volumen) de los compuestos etilénicamente insaturados con respecto a la fuente de grupos hidroxilo en un medio de reacción en fase líquida puede variar entre límites amplios y de manera adecuada se encuentra en el intervalo de 1:0.1 a 1:10, preferiblemente de entre 2:1 y 1:2 y en un gran exceso de alcohol o agua cuando esta última es también el disolvente de reacción tal como hasta un exceso de 100:1 de alcohol o agua. Sin embargo, si el compuesto etilénicamente insaturado es un gas a la temperatura de reacción, puede estar presente a menores niveles en el medio de reacción en fase líquida tal como a una razón con respecto a la fuente de grupos hidroxilo de 1:20.000 a 1:10 más preferiblemente, de 1:10.000 a 1:50, más preferiblemente, de 1:5000 a 1:500.

La cantidad del catalizador de la invención usado en el procedimiento de carbonilación no es crítica. Pueden obtenerse buenos resultados cuando, preferiblemente, la cantidad del metal del grupo 8, 9 ó 10 está en el intervalo de 10⁻⁷ a 10⁻¹, más preferiblemente, de 10⁻⁶ a 10⁻², lo más preferiblemente, de 10⁻⁵ a 10⁻² moles por mol del compuesto etilénicamente insaturado en el medio de reacción de carbonilación en fase líquida.

De manera adecuada, aunque no esencial para la invención, la carbonilación del compuesto etilénicamente insaturado tal como se define en el presente documento se puede realizar en uno o más disolventes apróticos. Los disolventes adecuados incluyen cetonas, tales como por ejemplo metilbutilcetona; éteres, tales como por ejemplo anisol (metil fenil éter), 2,5,8-trioxanonano (diglima), dietil éter, dimetil éter, tetrahidrofurano, difenil éter, diisopropil

éter y dimetil éter di-etilenglicol; ésteres, tales como por ejemplo acetato de metilo, benzoato de metilo adipato de dimetilo, ftalato de dimetilo y butirolactona; amidas, tales como por ejemplo dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y dimetilformamida; sulfóxidos y sulfonas, tales como por ejemplo dimetilsulfóxido, di-isopropilsulfona, sulfolano (2,2-dióxido de tetrahidrotiofeno), 2-metilsulfolano, dietilsulfona, 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno y 2-metil-4-etilsulfolano;

5 compuestos aromáticos, incluyendo variantes de halo de tales compuestos, por ejemplo benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, m-diclorobenceno: alcanos, incluyendo las variantes de halo de tales compuestos por ejemplo, hexano, heptano, 2,2,3-trimetilpentano, cloruro de metileno y tetracloruro de carbono; nitrilos, por ejemplo benzonitrilo y acetónitrilo.

10 Son muy adecuados los disolventes apróticos que tienen una constante dieléctrica que está por debajo de un valor de 50, más preferiblemente en el intervalo de 3 a 8, a 298,15 K y $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$. En este contexto, la constante dieléctrica para un disolvente dado se usa en su significado normal de representar la razón de la capacidad de un condensador con esa sustancia como dieléctrico con respecto a la capacidad del mismo condensador con un vacío para el dieléctrico. Los valores para las constantes dieléctricas de líquidos orgánicos comunes se pueden encontrar

15 en libros de referencia generales, tales como el Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, editado por David R. Lide *et al*, y publicado por CRC press en 1995, y normalmente se citan para una temperatura de aproximadamente 20°C o 25°C, es decir aproximadamente 293,15 K o 298,15 K, y presión atmosférica, es decir aproximadamente $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, o puede convertirse fácilmente en esa temperatura y presión usando los factores de conversión citados. Si no está disponible ningún dato de la bibliografía para un compuesto en particular, la constante

20 dieléctrica puede medirse usando métodos fisicoquímicos establecidos.

La medición de una constante dieléctrica de un líquido puede realizarse fácilmente mediante diversos sensores, tales como sondas de inmersión, sondas de flujo directo y sondas de tipo taza, unidas a diversos medidores, tales como los disponibles de Brookhaven Instruments Corporation de Holtsville, N.Y. (por ejemplo, modelo BI-870) y la

25 Scientifica Company de Princeton, N.J. (por ejemplo, modelos 850 y 870). Para la coherencia de comparación, preferiblemente todas las mediciones para un sistema del filtro particular se realizan sustancialmente a la misma temperatura de muestra, por ejemplo, mediante el uso de un baño de agua. Generalmente, la constante dieléctrica medida de una sustancia aumentará a menores temperaturas y disminuirá a mayores temperaturas. Las constantes dieléctricas que se encuentran dentro de cualquier intervalo del presente documento, pueden determinarse según la

30 norma ASTM D924.

Sin embargo, si hay alguna duda acerca de qué técnica usar para determinar la constante dieléctrica, debe usarse un medidor de constante dieléctrica modelo 870 de Scientifica con un ajuste de intervalo de ϵ de 1-200.

35 Por ejemplo, la constante dieléctrica del anisol es de 4,3 (a 294,2 K), del dietil éter es de 4,3 (a 293,2 K), del sulfolano es de 43,4 (a 303,2 K), del pentanoato de metilo es de 5,0 (a 293,2 K), del difenil éter es de 3,7 (a 283,2 K), del adipato de dimetilo es de 6,8 (a 293,2 K), del tetrahidrofurano es de 7,5 (a 295,2 K), del nonanoato de metilo es de 3,9 (a 293,2 K), del metil-terc-butil éter es de 4,34 (a 293 K), del dioxano es de 2,21 (a 298 K), del tolueno es de 2,38 (a 298 K) y del acetónitrilo es de 37,5 (a 298 K). Los valores dieléctricos se toman del Handbook of Chemistry and Physics y se facilita la temperatura de la medición. Un disolvente aprótico preferido es anisol.

40

En presencia de un alcohol, se generará un disolvente aprótico por la reacción como el producto de carbonilación de éster del compuesto etilénicamente insaturado, monóxido de carbono y alcohol es un disolvente aprótico.

45 El procedimiento puede llevarse a cabo en un exceso de disolvente aprótico, es decir a una razón (v/v) de disolvente aprótico con respecto a alcohol de al menos 1:1. Preferiblemente, esta razón oscila entre 1:1 y 10:1 y más preferiblemente entre 1:1 y 5:1. Lo más preferiblemente la razón (v/v) oscila entre 1,5:1 y 3:1.

A pesar de lo anterior, se prefiere que la reacción se lleve a cabo en ausencia de cualquier disolvente aprótico

50 añadido externamente, es decir en ausencia de un disolvente aprótico no generado por la propia reacción.

Alternativamente, puede usarse un co-disolvente prótico. El co-disolvente prótico puede incluir un ácido carboxílico adicional o un alcohol. Los co-disolventes próticos adecuados incluyen disolventes próticos convencionales conocidos por el experto en la técnica, tales como agua, alcoholes inferiores, tales como, por ejemplo, metanol,

55 etanol e isopropanol, y aminas primarias y secundarias.

Durante la hidroxycarbonilación, también se prefiere la presencia de un disolvente prótico. El disolvente prótico puede incluir un ácido carboxílico o un alcohol. También pueden emplearse mezclas de los disolventes apróticos y próticos.

60 Por co-disolvente prótico quiere decirse cualquier disolvente que lleva un ion de hidrógeno que puede donarse como los unidos a oxígeno como en un grupo hidroxilo o nitrógeno como en un grupo amina. Por co-disolvente aprótico quiere decirse un tipo de disolvente que ni dona ni acepta protones.

Puede añadirse hidrógeno a la reacción de carbonilación para mejorar la velocidad de reacción. Niveles adecuados

65 de hidrógeno cuando se utiliza pueden estar en la razón de entre el 0,1 y el 20% vol/vol de monóxido de carbono, más preferiblemente, el 1-20% vol/vol del monóxido de carbono, más preferiblemente, el 2-15% vol/vol del monóxido

de carbono, lo más preferiblemente el 3-10% vol/vol de monóxido de carbono.

Los compuestos catalizadores de esta invención pueden actuar como catalizador "heterogéneo" o catalizador "homogéneo", preferiblemente, catalizador homogéneo.

5 Por el término catalizador "homogéneo" quiere decirse un catalizador, es decir un compuesto de la invención que no está soportado sino que simplemente se mezcla o se forma *in situ* con los reactantes de la reacción de carbonilación (por ejemplo, el compuesto etilénicamente insaturado, el compuesto que contiene hidroxilo y monóxido de carbono), preferiblemente en un disolvente adecuado tal como se describe en el presente documento.

10 Por el término catalizador "heterogéneo" quiere decirse un catalizador, es decir, el compuesto de la invención, que está soportado sobre un soporte.

15 Por tanto, según un aspecto adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados, tal como se define en el presente documento, en el que el procedimiento se lleva a cabo con el catalizador que comprende un soporte, preferiblemente, un soporte insoluble.

20 Preferiblemente, el soporte comprende un polímero tal como una poliolefina, poliestireno o copolímero de poliestireno tal como un copolímero de divinilbenceno u otros polímeros o copolímeros adecuados conocidos por los expertos la técnica; un derivado de silicio tal como una sílice funcionalizada, una silicona o un caucho de silicona, u otro material particulado poroso tal como por ejemplo óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos.

25 Preferiblemente, el material de soporte es sílice porosa que tiene un área superficial en el intervalo de desde 10 hasta 700 m²/g, un volumen de poros total en el intervalo de desde 0,1 hasta 4,0 cc/g y un tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 10 hasta 500 μm. Más preferiblemente, el área superficial está en el intervalo de desde 50 a 500 m²/g, el volumen de poros está en el intervalo de desde 0,5 hasta 2,5 cc/g y el tamaño de partícula promedio está en el intervalo de desde 20 hasta 200 μm. El área superficial más deseable está en el intervalo de desde 100 hasta 400 m²/g, el volumen de poros está en el intervalo de desde 0,8 hasta 3,0 cc/g y el tamaño de partícula promedio está en el intervalo de desde 30 hasta 100 μm. El tamaño de poro promedio de los materiales de soporte porosos típicos está en el intervalo de desde 10 hasta 1000 Å. Preferiblemente, se usa un material de soporte que tiene un diámetro de poro promedio de desde 50 hasta 500 Å y lo más deseable de desde 75 hasta 350 Å. Puede ser particularmente deseable deshidratar la sílice a una temperatura desde 100°C hasta 800°C, en cualquier lugar desde 3 hasta 24 horas.

35 De manera adecuada, el soporte puede ser un soporte flexible o rígido, el soporte insoluble se recubre y/o se impregna con los compuestos del procedimiento de la invención, a través de técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

40 Alternativamente, los compuestos del procedimiento de la invención se fijan a la superficie de un soporte insoluble, opcionalmente, a través de un enlace covalente y la disposición incluye opcionalmente una molécula espaciadora bifuncional para espaciar el compuesto del soporte insoluble. Los compuestos de la invención pueden fijarse a la superficie del soporte insoluble a través de fomentar la reacción de un grupo funcional presente en los ligandos, por ejemplo, un sustituyente de la estructura aromática, con un grupo reactivo complementario presente en el soporte o previamente insertado en el mismo. La combinación del grupo reactivo del soporte con un sustituyente complementario del compuesto de la invención proporciona un catalizador heterogéneo en el que el compuesto de la invención y el soporte se unen a través de una unión tal como un grupo éter, éster, amida, amina, urea, ceto.

50 La elección de las condiciones de la reacción para unir un compuesto del procedimiento de la presente invención al soporte depende del compuesto etilénicamente insaturado y de los grupos del soporte. Por ejemplo, pueden emplearse reactivos tales como carbodiimidas, 1,1'-carbonildiimidazol y procedimientos tales como el uso de anhídridos mixtos, aminación reductora.

55 Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso del procedimiento o de la composición de catalizador ligando de cualquier aspecto de la invención en el que el catalizador se une a un soporte.

60 Adicionalmente, la fosfina bidentada puede unirse a un sustrato polimérico adecuado a través de al menos uno de los sustituyentes puentes, el grupo R puente, el grupo A de unión o el grupo B de unión, por ejemplo, 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-t-butil-benceno puede unirse, preferiblemente, a través de los 3, 5 ó 6 carbonos cíclicos del grupo benceno a poliestireno para dar un catalizador heterogéneo inmóvil.

65 La cantidad de ligando usado puede variar dentro de amplios límites. Preferiblemente, cuando se añade ligando bidentado en exceso, el ligando bidentado está presente en una cantidad tal que la razón del número de moles del ligando bidentado presente con respecto al número de moles del metal del grupo 8, 9 ó 10 presente es de desde 1 hasta 50, por ejemplo, de 1 a 15 y particularmente desde 1 hasta 10 moles por mol de metal. Más preferiblemente, el intervalo mol:mol de ligandos con respecto al metal del grupo 8, 9 ó 10 está en el intervalo de 1:1 a 20:1, lo más preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 10:1 o incluso de 1:1 a 1.5:1. Convenientemente, la posibilidad de aplicar

estas bajas proporciones molares es ventajosa, ya que evita el uso de ligando en exceso y así, minimiza el consumo de éstos compuestos habitualmente costosos. De manera adecuada, los catalizadores de la invención se preparan en una etapa separada que precede a su uso *in situ* en la reacción de carbonilación.

5 Convenientemente, el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo resolviendo el complejo de metal del grupo 8, 9 ó 10, tal como se define en el presente documento, en un disolvente adecuado tal como uno de los alcanos o disolventes apróticos descritos previamente (un disolvente particularmente preferido sería el producto de ácido o éster de la reacción de carbonilación específica, por ejemplo propionato de 2-acetoximetilo o propionato de 3-acetoximetilo para la carbonilación de acetato de vinilo o propionato de metilo para la carbonilación de etileno).

10 El monóxido de carbono puede usarse en presencia de otros gases que están inertes en la reacción. Los ejemplos de tales gases incluyen hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono y gases nobles tales como argón.

15 El producto de la reacción puede separarse de los demás componentes a través de cualquier medio adecuado. Sin embargo, es una ventaja del presente procedimiento el hecho de que se formen significativamente menos subproductos, reduciendo de este modo la necesidad de purificación adicional después de la separación inicial del producto. Una ventaja adicional es que los demás componentes que contienen el sistema del catalizador, que puede reciclarse y/o puede reutilizarse en reacciones adicionales, con la mínima adición de un catalizador nuevo.

20 Una ventaja particular es la ausencia de anión metálico en el caso de HCO_3^- y CO_3^{2-} , que se liberan como CO_2 y agua.

25 Preferiblemente, la carbonilación se lleva a cabo a temperaturas de entre -30 y 170°C , más preferiblemente de -10°C a 160°C , lo más preferiblemente de 20°C a 150°C . Una temperatura especialmente preferida es una elegida entre 40°C y 150°C . Ventajosamente, la carbonilación puede llevarse a cabo a temperaturas moderadas; es particularmente ventajoso poder llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente (20°C).

30 Preferiblemente, al efectuar una carbonilación a temperatura baja, la carbonilación se lleva a cabo a entre -30°C y 49°C , más preferiblemente, de -10°C a 45°C , todavía más preferiblemente de 0°C a 45°C , lo más preferiblemente de 10°C a 45°C . Se prefiere especialmente un intervalo de 10 a 35°C .

35 Preferiblemente, la carbonilación se lleva a cabo a una presión parcial de CO de entre $0,80 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ a $90 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, más preferiblemente $1 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ a $65 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, lo más preferiblemente $1-50 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$. Se prefiere especialmente una presión parcial de CO de 5 a $45 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$.

40 Preferiblemente, también se prevé una carbonilación a baja presión. Preferiblemente, cuando se lleva a cabo una carbonilación a baja presión, la carbonilación se lleva a cabo a una presión parcial de CO de entre $0,1$ y $5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, más preferiblemente de $0,2$ a $2 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$, lo más preferiblemente de $0,5$ a $1,5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$.

45 No hay ninguna restricción particular sobre la duración de la carbonilación excepto que, obviamente, se prefiere una carbonilación en una escala de tiempo comercialmente aceptable. La carbonilación en una reacción discontinua puede tener lugar en hasta 48 horas, más normalmente, en hasta 24 horas y lo más normalmente en hasta 12 horas. Normalmente, la carbonilación es durante al menos 5 minutos, más normalmente, al menos 30 minutos, lo más normal, al menos 1 hora. En una reacción continua tales escalas de tiempo son obviamente irrelevantes y una reacción continua puede continuar siempre que el TON sea comercialmente aceptable antes de que el catalizador requiera su reposición.

50 El sistema de catalizador de la presente invención está constituido preferiblemente en fase líquida, que puede formarse a través de uno o más reactantes o mediante el uso de un disolvente adecuado.

55 El uso de compuestos estabilizantes con el sistema de catalizador también puede ser beneficioso en cuanto a la mejora de la recuperación del metal que ha estado perdido del sistema de catalizador. Cuando el sistema de catalizador se utiliza en un medio de reacción líquido, tales compuestos estabilizantes pueden ayudar en la recuperación del metal del grupo 8, 9 ó 10.

60 Por tanto, preferiblemente, el sistema de catalizador incluye en un medio de reacción líquido un dispersante polimérico disuelto en un portador líquido; pudiendo dicho dispersante polimérico estabilizar una suspensión coloidal de partículas del metal del grupo 8, 9 ó 10 o del compuesto de metal del sistema de catalizador dentro del portador líquido.

65 El medio de reacción líquido puede ser un disolvente para la reacción o puede comprender uno o más de los reactantes o los propios productos de la reacción. Los reactantes y productos de la reacción en forma líquida pueden ser miscibles con o disolverse en un disolvente o diluyente líquido.

El dispersante polimérico es soluble en el medio de reacción líquido, pero no debe aumentar significativamente la viscosidad del medio de la reacción de un modo que sería perjudicial para la cinética de la reacción o la

transferencia de calor. La solubilidad del dispersante en el medio líquido en las condiciones de reacción de temperatura y presión no debe ser tan grande como para que impida significativamente la adsorción de las moléculas de dispersante sobre las partículas de metal.

5 El dispersante polimérico puede estabilizar una suspensión coloidal de partículas de dicho metal del grupo 8, 9 ó 10 o del compuesto de metal dentro del medio de reacción líquido, de manera que las partículas de metal formadas como resultado de la degradación del catalizador se mantengan en suspensión en el medio de reacción líquido y se descarguen desde el reactor junto con el líquido para la recuperación y opcionalmente, para su reutilización en la preparación de cantidades adicionales de catalizador. Las partículas de metal normalmente son de dimensiones coloidales, por ejemplo, con un tamaño de partícula promedio de entre 5-100 nm, aunque, en algunos casos, pueden formarse partículas más grandes. Se adsorben partes del dispersante polimérico sobre la superficie de las partículas de metal mientras que el resto de las moléculas de dispersante permanecen al menos parcialmente solvatadas por el medio de reacción líquido y de esta manera, las partículas de metal del grupo 8, 9 ó 10 dispersadas se estabilizan frente a la sedimentación en las paredes del reactor o en los espacios muertos del reactor y frente a la formación de aglomerados de partículas de metal que pueden crecer por la colisión de partículas y eventualmente, coagular. Puede producirse cierta aglomeración de partículas incluso en presencia de un dispersante adecuado pero, cuando se optimizan el tipo y la concentración del dispersante, entonces tal aglomeración debe estar en un nivel relativamente bajo y los aglomerados sólo pueden formarse de manera suelta de modo que pueden romperse y las partículas redispersarse mediante agitación.

20 Los dispersantes poliméricos pueden incluir homopolímeros o copolímeros, incluyendo polímeros tales como copolímeros de injerto y polímeros en estrella.

25 Preferiblemente, el dispersante polimérico tiene una funcionalidad suficientemente ácida o básica como para estabilizar sustancialmente la suspensión coloidal de dicho metal del grupo 8, 9 ó 10 o del compuesto de metal.

Por estabilizar sustancialmente quiere decirse que la precipitación del metal del grupo 8, 9 ó 10 de la fase de disolución se evita sustancialmente.

30 Dispersantes particularmente preferidos para este propósito incluyen los polímeros ácidos o básicos incluyendo ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, aminas y amidas tales como poliácridatos o heterociclo, particularmente heterociclo de nitrógeno, polímeros de polivinilo sustituidos tales como polivinilpirrolidona o copolímeros de los anteriormente mencionados.

35 Los ejemplos de tales dispersantes poliméricos pueden seleccionarse de polivinilpirrolidona, poliácridamida, poliácridonitrilo, polietilenimina, poliglicina, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(ácido 3-hidroxibutírico), poli-L-leucina, poli-L-metionina, poli-L-prolina, poli-L-serina, poli-L-tirosina, poli(ácido vinilbencenosulfónico) y poli(ácido vinilsulfónico), polietilenimina acilada. Se describen polietileniminas aciladas adecuadas en la publicación de patente de BASF EP1330309 A1 y el documento US 6.723.882.

40 Preferiblemente, el dispersante polimérico incorpora restos ácidos o básicos, o bien colgantes o bien dentro de la estructura principal del polímero. Preferiblemente, los restos ácidos tienen una constante de disociación (pK_a) menor de 6,0; más preferiblemente, menor de 5,0; lo más preferiblemente menor de 4,5. Preferiblemente, los restos básicos tienen una constante de disociación básica (pK_b) menor de 6,0; más preferiblemente menor de 5,0 y lo más preferiblemente menor de 4,5, midiéndose las pK_a y pK_b en disolución acuosa diluida a 25°C.

45 Los dispersantes poliméricos adecuados, además de ser solubles en el medio de reacción en las condiciones de reacción, contienen al menos un resto ácido o un resto básico, o bien dentro de la estructura principal del polímero o bien como un grupo colgante. Se ha encontrado que los polímeros que incorporan restos ácido y amida, tales como polivinilpirrolidona (PVP) y poliácridatos tales como poli(ácido acrílico) (PAA), son particularmente adecuados. El peso molecular del polímero que es adecuado para su uso en la invención depende de la naturaleza del medio de la reacción y la solubilidad del polímero en el mismo. Se ha encontrado que, normalmente, el peso molecular promedio es menor de 100.000. Preferiblemente, el peso molecular promedio está en el intervalo de 1.000-200.000; más preferiblemente, 5.000-100.000; lo más preferiblemente 10.000-40.000; por ejemplo: M_w está preferiblemente en el intervalo de 10.000-80.000; más preferiblemente 20.000-60.000 cuando se usa PVP y del orden de 1.000-10.000 en el caso de PAA.

50 La concentración eficaz del dispersante dentro del medio de la reacción debe determinarse para cada sistema de catalizador/reacción que vaya a usarse.

60 El metal del grupo 8, 9 ó 10 puede recuperarse de la corriente líquida retirada del reactor, por ejemplo, mediante filtración y luego o bien desecharse o bien procesarse para su reutilización como catalizador u otras aplicaciones. En un procedimiento continuo, la corriente líquida puede hacerse circular a través de un intercambiador de calor externo y en tales casos puede ser conveniente ubicar filtros para las partículas de paladio en estos aparatos de circulación.

65 Preferiblemente, la razón en masa de polímero:metal en g/g está entre 1:1 y 1000:1; más preferiblemente, entre 1:1

y 400:1; lo más preferiblemente, entre 1:1 y 200:1. Preferiblemente, la razón en masa de polímero:metal en g/g es de hasta 1000; más preferiblemente, hasta 400; lo más preferiblemente, hasta 200.

5 Se apreciará que cualquiera de las características expuestas en el primer aspecto de la invención puede considerarse como características preferidas del aspecto segundo, tercero, cuarto, quinto u otro de la presente invención y viceversa.

10 La invención no sólo se extiende a complejos novedosos sino también a sistemas de catalizador novedosos que incorporan tales complejos.

La producción de complejos de metales y su actividad catalítica según la invención se describe en los siguientes ejemplos no limitativos y en referencia a la figura 1, en que:

15 la figura 1 es un diagrama molecular de un complejo de metal según esta invención.

Ejemplo 1

20 Se suspendieron di(hidrogenocarbonato) de tetraamina-paladio y 1 equivalente molar de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)benceno en metanol a reflujo durante 6 h. Se desprendió un gas básico (que se creía que era amoniaco) durante la reacción. Se separó el producto por filtración a temperatura ambiente y se secó. Se recristalizó este producto en metanol caliente y se caracterizaron los cristales mediante difracción de rayos X de monocristal. Se identificó el producto como Pd(1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)benceno)(CO₃).2CH₃OH (véase la figura 1). El producto seco contenía el 18,82% de Pd mediante análisis químico por vía húmeda convencional que concordaba con la identificación del compuesto como Pd(1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)benceno)(CO₃). También se obtuvo 25 identificación de apoyo mediante espectroscopía infrarroja.

Ejemplo 2

30 Se suspendieron di(hidrogenocarbonato) de tetraamina-paladio y 1 equivalente molar de 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno en metanol a reflujo durante 6 h. Se desprendió un gas básico (que se creía que era amoniaco) durante la reacción. Se separó el producto por filtración a temperatura ambiente y se secó. El producto contenía el 15,95% de Pd mediante análisis químico por vía húmeda convencional que concordaba con la identificación del compuesto como Pd(1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno)(CO₃). También se obtuvo 35 identificación de apoyo mediante espectroscopía infrarroja.

Ejemplo 3

40 Se suspendieron di(hidrogenocarbonato) de tetraamina-paladio y 1 equivalente molar de 1,2-bis(di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil)ferroceno en metanol a reflujo durante 6 h. Se desprendió un gas básico (que se creía que era amoniaco) durante la reacción. Se separó el producto por filtración a temperatura ambiente y se secó. El producto contenía el 9,60% de Pd mediante análisis químico por vía húmeda convencional que concordaba con la identificación del compuesto como Pd(1,2-bis((di-3,5-dimetiladamantil)fosfinometil)ferroceno)(CO₃). También se obtuvo 45 identificación de apoyo mediante espectroscopía infrarroja.

Ejemplo 4

50 Se suspendieron di(hidrogenocarbonato) de tetraamina-paladio y 1 equivalente molar de cis-1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil) 4,5-dimetilciclohexano en metanol a reflujo durante 6 h. Se desprendió un gas básico (que se creía que era amoniaco) durante la reacción. Se separó el producto por filtración a temperatura ambiente y se secó. El producto contenía el 17,72% de Pd mediante análisis químico por vía húmeda convencional que concordaba con la identificación del compuesto Pd(cis-1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano (CO₃). También se obtuvo 55 identificación de apoyo mediante espectroscopía infrarroja.

PRUEBAS DE CATALIZADOR

Complejo de prueba 1

60 Se prepararon las disoluciones para la pruebas de catalizador de la siguiente manera, a través del uso de las técnicas de línea Schlenk convencionales. En una cámara sellada con guantes con purga de nitrógeno, se pesaron 10,58 mg de (L-L)PdCO₃ ($1,45 \cdot 10^{-5}$ moles) complejo (L-L) = 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno y 5 equivalentes de ligando de fosfina (L-L) ($7,25 \cdot 10^{-5}$ moles) en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Luego, se transfirió el matraz a una línea de Schlenk. Entonces se disolvieron el complejo de paladio y el ligando en exceso en 125 ml de propionato de metilo desgasificado seguido por 175 ml de una mezcla desgasificada de propionato de metilo/metanol (el 50% en peso de metanol, el 50% en peso de propionato de metilo). La adición de 420 µl de ácido 65 metanosulfónico (MSA), completa la preparación de la disolución de catalizador en un periodo más corto de tiempo en comparación con las pruebas comparativas 1 y 2 a continuación. Además, la adición del ácido libera gas de

dióxido de carbono y agua, que no contaminan el sistema de reacción. La composición final de la disolución es de aproximadamente el 70% en peso de propionato de metilo, el 30% en peso de metanol.

5 Se añadió la disolución catalítica al autoclave evacuado previamente y se calentó hasta 100°C. Entonces se presurizó el autoclave con 8 bares de eteno por encima de la presión de vapor proporcionando una presión total de 10,2 bares a 100°C. A continuación se presurizó el autoclave hasta 12,2 bares con la adición de CO: eteno (gas 1:1) cargado desde el depósito de 10 litros. Una válvula reguladora garantiza que la presión del autoclave se mantenga en la totalidad de la reacción a 12,2 bares a través de la inyección constante de gas desde el depósito de 10 litros. Se registró la presión del depósito, así como la temperatura del reactor en la totalidad del periodo de reacción de 3 h.

15 Se calculan los moles producidos en cualquier punto en cualquier reacción a partir de la caída en la presión del depósito, suponiendo un comportamiento de gas ideal y una selectividad del 100% para el propionato de metilo, lo que permitió obtener el TON y la velocidad de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 1.

Complejo de prueba 2

20 Se prepararon las disoluciones para la pruebas de catalizador como para el ligando del ejemplo 1, usando las técnicas de línea Schlenk convencionales. En una cámara sellada con guantes con purga de nitrógeno, se pesaron 16,73 mg de (L-L)PdCO₃ ($1,45 \cdot 10^{-5}$ moles) complejo (L-L) = 1,2-bis(di-1-(3,5-dimetiladamantil)fosfinometil)ferroceno y 5 equivalentes del ligando de fosfina (L-L) ($7,25 \cdot 10^{-5}$ moles) en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Luego, se transfirió el matraz a una línea de Schlenk. Entonces se disolvieron el complejo de paladio y el ligando en exceso en 125 ml de propionato de metilo desgasificado seguido por 175 ml de una mezcla desgasificada de propionato de metilo/metanol (el 50% en peso de metanol, el 50% en peso de propionato de metilo). La adición de 420 µl de ácido metanosulfónico (MSA), completa la preparación de la disolución de catalizador en un periodo más corto de tiempo en comparación con las pruebas comparativas 1 y 2 a continuación. Además, la adición del ácido libera gas de dióxido de carbono y agua, que no contaminan el sistema de la reacción. La composición final de la disolución es de aproximadamente el 70% en peso de propionato de metilo, el 30% en peso de metanol.

30 Se añadió la disolución catalítica al autoclave evacuado previamente y se calentó hasta 100°C. Entonces se presurizó el autoclave con 8 bares de eteno por encima de la presión de vapor proporcionando una presión total de 10,2 bares a 100°C. A continuación se presurizó el autoclave hasta 12,2 bares con la adición de CO: eteno (gas 1:1) cargado desde el depósito de 10 litros. Una válvula reguladora garantiza que la presión del autoclave se mantenga en la totalidad de la reacción a 12,2 bares a través de la inyección constante de gas desde el depósito de 10 litros. Se registró la presión del depósito, así como la temperatura del reactor en la totalidad del periodo de reacción de 3 h.

40 Se calculan los moles producidos en cualquier punto en cualquier reacción a partir de la caída en la presión del depósito, suponiendo un comportamiento de gas ideal y una selectividad del 100% para el propionato de metilo, lo que permitió obtener el TON y la velocidad de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 1.

Complejo de prueba comparativa 1 usando Pd(dba)₃

45 Se prepararon las disoluciones para las pruebas de catalizador usando las técnicas de línea Schlenk convencionales. En una cámara sellada con guantes con purga de nitrógeno, se pesaron 7,8 mg de Pd₂dba₃ ($1,45 \cdot 10^{-5}$ moles) y 6 equivalentes del ligando de fosfina 1 (L-L) = 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno ($8,7 \cdot 10^{-5}$ moles), en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Luego, se transfirió el matraz a una línea de Schlenk. Entonces se disolvieron el ligando y el paladio en 125 ml de propionato de metilo desgasificado. Para ayudar a la complejación, se disolvieron inicialmente el paladio y el ligando en propionato de metilo y se agitaron durante un periodo de 45 minutos, antes de la adición de disolventes adicionales a la disolución. Esto permite la formación *in situ* de un complejo neutro, trigonal plano de Pd (0) [Pd(ligando)(dba)].

55 Después de la complejación, se desgasificaron 175 ml de la mezcla de propionato de metilo/metanol (el 50% en peso de metanol, el 50% en peso de propionato de metilo) y se añadieron al matraz. La adición de 420 µl de ácido metanosulfónico (MSA) completa la preparación de la disolución de catalizador. Sin embargo, todavía está presente dba en el sistema. La composición final de la disolución es de aproximadamente el 70% en peso de propionato de metilo, el 30% en peso de metanol.

60 Se añadió la disolución catalítica al autoclave evacuado previamente y se calentó hasta 100°C. Entonces se presurizó el autoclave con 8 bares de eteno por encima de la presión de vapor proporcionando una presión total de 10,2 bares a 100°C. A continuación se presurizó el autoclave hasta 12,2 bares con la adición de CO: eteno (gas 1:1) cargado desde el depósito de 10 litros. Una válvula reguladora garantiza que la presión del autoclave se mantenga en la totalidad de la reacción a 12,2 bares a través de la inyección constante de gas desde el depósito de 10 litros. Se registró la presión del depósito, así como la temperatura del reactor en la totalidad del periodo de reacción de 3 h.

65

Se calculan los moles producidos en cualquier punto en cualquier reacción a partir de la caída en la presión del depósito, suponiendo un comportamiento de gas ideal y una selectividad del 100% para el propionato de metilo, lo que permitió obtener el TON y la velocidad de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 1.

5 Prueba comparativa 2 usando Pd(dba).

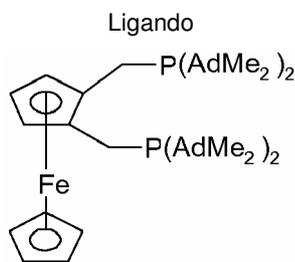
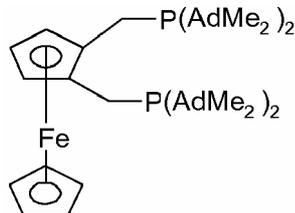
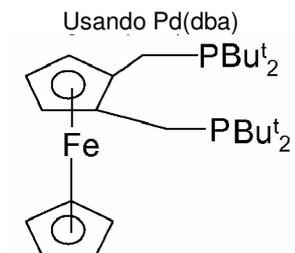
Se prepararon las disoluciones para las pruebas de catalizador usando las técnicas de línea Schlenk. En una cámara sellada con guantes con purga de nitrógeno, se pesaron 7,8 mg de Pd₂dba₃ (1,45*10⁻⁵ moles) y 6 equivalentes del ligando de fosfina 2 (L-L) = 1,2-bis(di-1-(3,5-dimetiladamantil)fosfinometil)ferroceno (8,7*10⁻⁵ moles), en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Luego, se transfirió el matraz a una línea de Schlenk. Entonces se disolvieron el ligando y el paladio en 125 ml de propionato de metilo desgasificado. Para ayudar a la complejación, se disolvieron inicialmente el paladio y el ligando en propionato de metilo y se agitaron durante 45 minutos, antes de la adición de disolventes adicionales a la disolución. Esto permite la formación *in situ* de un complejo neutro, trigonal plano de Pd (0) [Pd(ligando)(dba)].

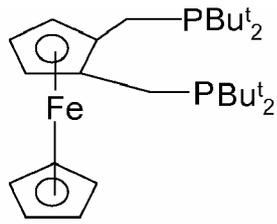
Después de la complejación, se desgasificaron 175 ml de la mezcla de propionato de metilo/metanol (el 50% en peso de metanol, el 50% en peso de propionato de metilo) y se añadieron al matraz. La adición de 420 µl de ácido metanosulfónico (MSA) completa la preparación de la disolución de catalizador. Sin embargo, todavía está presente dba en el sistema. La composición final de la disolución es de aproximadamente el 70% en peso de propionato de metilo, el 30% en peso de metanol.

Se añadió la disolución catalítica al autoclave evacuado previamente y se calentó hasta 100°C. Entonces se presurizó el autoclave con 8 bares de eteno por encima de la presión de vapor proporcionando una presión total de 10,2 bares a 100°C. A continuación se presurizó el autoclave hasta 12,2 bares con la adición de CO: eteno (gas 1:1) cargado desde el depósito de 10 litros. Una válvula reguladora garantiza que la presión del autoclave se mantenga en la totalidad de la reacción a 12,2 bares a través de la inyección constante de gas desde el depósito de 10 litros. Se registró la presión del depósito, así como la temperatura del reactor en la totalidad del periodo de reacción de 3 h.

30 Se calculan los moles producidos en cualquier punto en cualquier reacción a partir de la caída en la presión del depósito, suponiendo un comportamiento de gas ideal y una selectividad del 100% para el propionato de metilo, lo que permitió obtener el TON y la velocidad de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 1.

Tabla 1

Ligando	TON (moles de MeP/mol de Pd)
	90834
	92546
Usando Pd(dba) 	84772



85110

Usando Pd(dba)

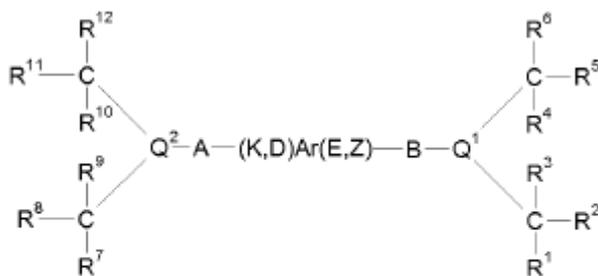
En los ejemplos de lotes anteriores, se añade el ligando en una proporción de 6 equivalentes con respecto a metal y luego se añade el ácido en una proporción de 450 equivalentes con respecto a metal. Con tal exceso de ácido no hay ninguna necesidad de equilibrar el sistema y el metal se oxidará fácilmente en ambos sistemas.

- 5 Sin embargo, en un procedimiento continuo un exceso tan grande de ácido no es sostenible y provocará corrosión en el reactor y las tuberías. De manera similar, el ligando es un producto básico costoso y un gran exceso de tal ligando se añadiría al coste del procedimiento industrial continuo. Con niveles muchos menores de equilibración del ligando del complejo llevaría incluso más tiempo con el sistema basado en dba, mientras que el sistema de la invención alcanzará una rápida equilibración. De manera similar, el uso de menos ácido en el sistema continuo significa un periodo mucho más largo de oxidación del metal del estado de oxidación de Pd (0) a Pd (II). En el sistema de la invención, el metal está ya en el estado de oxidación activo de modo que no requiere equilibración. Por tanto, la segunda fase de preparación del catalizador también se acelera drásticamente usando los complejos de metales de la presente invención.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Complejo de metal ML_nX_m , en el que M es un metal del grupo 8, 9 ó 10, L es un ligando de fosfina bidentado de fórmula (I), (II), (III), (IV) o (V) tal como se exponen a continuación, X es HCO_3^- o CO_3^{2-} , n es un número igual o inferior al número de coordinación del metal, m es 1 ó 2 y es igual al estado de oxidación del metal:

Fórmula I

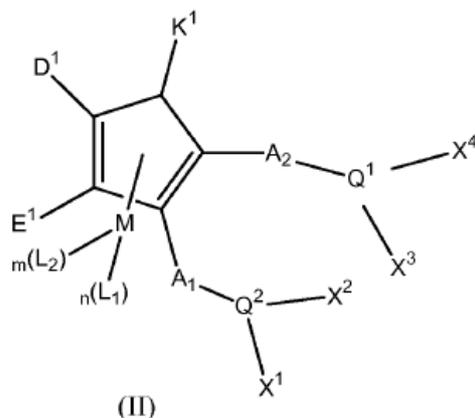


(I)

- 10 en la que:
- Ar es un grupo de puente que comprende un resto arilo opcionalmente sustituido al que están enlazados los átomos de fósforo en átomos de carbono adyacentes disponibles;
- 15 A y B representan cada uno independientemente alquileo C_1 a C_{10} ;
- K, D, E y Z son sustituyentes del resto arilo (Ar) y representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 a C_{10} , arilo, Het, halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$ o $-J-Q^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15})CR^{16}(R^{17})(R^{18}))$ en el que J representa alquileo C_1 a C_{10} ; o dos grupos adyacentes seleccionados de K, Z, D y E junto con los átomos de carbono del anillo de arilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo adicional, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de hidrógeno, alquilo C_1 a C_{10} , halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, $C(S)R^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$;
- 25 R^{13} a R^{18} representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 a C_{10} , arilo o Het, preferiblemente representan cada uno independientemente alquilo C_1 a C_{10} , arilo o Het;
- 30 R^{19} a R^{27} representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 a C_{10} , arilo o Het;
- R^1 a R^{12} representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 a C_{10} , arilo o Het, preferiblemente representan cada uno independientemente alquilo C_1 a C_{10} , arilo o Het;
- 35 Q^1 , Q^2 y Q^3 (cuando están presentes) representan cada uno independientemente fósforo, arsénico o antimonio y en los dos últimos casos las referencias a fosfina o fósforo anteriores se modifican en consecuencia, representando preferiblemente tanto Q^1 como Q^2 fósforo, representando más preferiblemente todos de Q^1 , Q^2 y Q^3 (cuando están presentes) fósforo;

Fórmula II

40



en la que:

5 A¹ y A² y A³, A⁴ y A⁵ (cuando están presentes), representan cada uno independientemente alquileo C₁ a C₁₀;

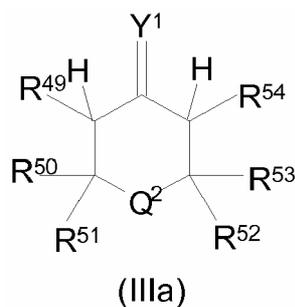
K¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁ a C₁₀, arilo, Het, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -C(S)(R²⁷)R²⁸, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -CF₃ o -A₃-Q³(X⁵)X⁶;

10 D¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁ a C₁₀, arilo, 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, -C(O)SR³⁰, -CF₃ o -A₄-Q⁴(X⁷)X⁸;

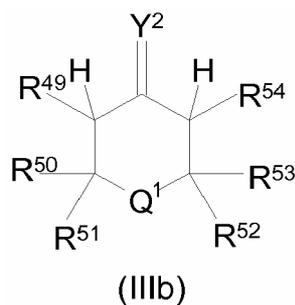
E¹ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁ a C₁₀, arilo, Het, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -C(S)(R²⁷)R²⁸, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -CF₃ o -A₅-Q⁵(X⁹)X¹⁰;

15 o tanto D¹ como E¹ junto con los átomos del carbono del anillo de ciclopentadienilo a los que están unidos forman un anillo de fenilo opcionalmente sustituido:

20 X¹ representa CR¹(R²)(R³), congressilo o adamantilo, X² representa CR⁴(R⁵)(R⁶), congressilo o adamantilo o X¹ y X² junto con Q² al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo o X¹ y X² junto con Q² al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIa

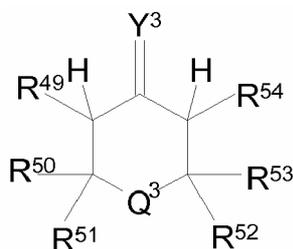


25 X³ representa CR⁷(R⁸)(R⁹), congressilo o adamantilo, X⁴ representa CR¹⁰(R¹¹)(R¹²), congressilo o adamantilo o X³ y X⁴ junto con Q¹ al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo o X³ y X⁴ junto con Q¹ al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIb



30

X^5 representa $CR^{13}(R^{14})(R^{15})$, congressilo o adamantilo, X^6 representa $CR^{16}(R^{17})(R^{18})$, congressilo o adamantilo o X^5 y X^6 junto con Q^3 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo o X^5 y X^6 junto con Q^3 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIIc

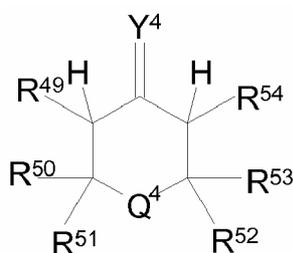


(IIIc)

5

X^7 representa $CR^{31}(R^{32})(R^{33})$, congressilo o adamantilo, X^8 representa $CR^{34}(R^{35})(R^{36})$, congressilo o adamantilo o X^7 y X^8 junto con Q^4 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo o X^7 y X^8 junto con Q^4 al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula IIId

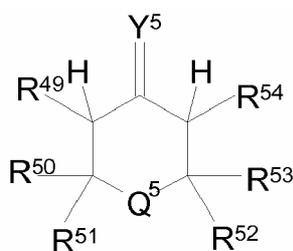
10



(IIIId)

15

X^9 representa $CR^{37}(R^{38})(R^{39})$, congressilo o adamantilo, X^{10} representa $CR^{40}(R^{41})(R^{42})$, congressilo o adamantilo o X^9 y X^{10} junto con Q^5 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3.7}]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo o X^9 y X^{10} junto con Q^5 al que están unidos, forman un sistema de anillos de fórmula IIIe



(IIIe)

y en esta realización aún adicional,

20

Q^1 y Q^2 , y Q^3 , Q^4 y Q^5 (cuando están presentes), representan cada uno independientemente fósforo, arsénico o antimonio;

25

M representa un metal del grupo VIB o VIIIB o un catión metálico del mismo;

L_1 representa un grupo ciclopentadienilo, indenilo o arilo opcionalmente sustituido;

30

L_2 representa uno o más ligandos cada uno de los cuales se selecciona independientemente de: hidrógeno, alquilo C_1 a C_{10} , alquilarilo, halo, CO, $P(R^{43})(R^{44})R^{45}$ o $N(R^{46})(R^{47})R^{48}$;

R^1 a R^{18} y R^{31} a R^{42} , cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 a C_{10} , arilo, halo o Het;

35

R^{19} a R^{30} y R^{43} a R^{48} , cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 a C_{10} , arilo, o Het;

R⁴⁹, R⁵⁴ y R⁵⁵, cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁ a C₁₀ o arilo;

5 R⁵⁰ a R⁵³, cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁ a C₁₀, arilo o Het;

Y¹, Y², Y³, Y⁴ e Y⁵, cuando están presentes, representan cada uno independientemente oxígeno, azufre o N-R⁵⁵;

10 n = 0 ó 1;

y m = 0 a 5;

siempre que cuando n = 1 entonces m es igual a 0 y cuando n es igual a 0 entonces m no es igual a 0;

15 Fórmula III X¹(X²)-Q²-A-R-B-Q¹-X³(X⁴)

en la que:

20 A y B son tal como se definen para la fórmula (IV) a continuación en el presente documento

R representa un resto cicloalquilo opcionalmente sustituido al que están enlazados los átomos Q¹ y Q² en átomos de carbono cíclicos adyacentes disponibles;

25 los grupos X¹, X², X³ y X⁴ son tal como se definen para la fórmula (IV) a continuación en el presente documento;

Q¹ y Q² son tal como se definen para la fórmula (IV) a continuación en el presente documento;

Fórmula IV X¹(X²)-Q²-A-R-B-Q¹-X³(X⁴)

30 en la que:

A y B representan cada uno independientemente el alquileo C₁ a C₁₀;

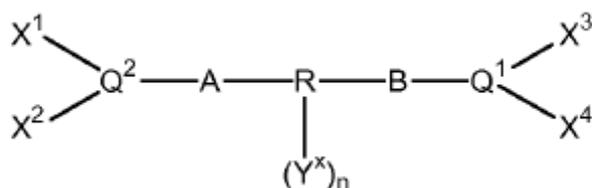
35 R representa una estructura de hidrocarbilo cíclico que tiene al menos un anillo no aromático al que están enlazados los átomos Q¹ y Q² en átomos cíclicos adyacentes disponibles del al menos un anillo y que está sustituida con al menos un sustituyente en al menos un átomo cíclico no adyacente adicional del al menos un anillo;

40 en el que cada átomo cíclico adyacente a dicho átomo cíclico adyacente disponible no está sustituido para formar una estructura de anillos de 3-8 átomos adicional mediante el otro átomo cíclico adyacente a dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles en el al menos un anillo o mediante un átomo adyacente a dicho otro átomo adyacente pero fuera del al menos un anillo;

45 los grupos X¹, X², X³ y X⁴ representan independientemente radicales univalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un átomo de carbono terciario o X¹ y X² y/o X³ y X⁴ juntos forman un radical bivalente de hasta 40 átomos que tiene al menos dos átomos de carbono terciarios en los que cada uno de dichos radicales univalentes o bivalentes está unido mediante dicho al menos uno o dos átomos de carbono terciarios, respectivamente, al átomo apropiado de Q¹ o Q²; y

50 Q¹ y Q² representan cada uno independientemente fósforo, arsénico o antimonio;

Fórmula V



55 en la que:

A y B son como se identifican en la fórmula (IV);

R representa una estructura aromática de hidrocarbilo que tiene al menos un anillo aromático al que están enlazados Q¹ y Q², mediante el grupo de unión respectivo, en átomos cíclicos adyacentes disponibles del al menos un anillo aromático y que está sustituida con uno o más sustituyentes Y^x en uno o más átomos cíclicos aromáticos adicionales de la estructura aromática;

5 en el que el/los sustituyente(s) Y^x en la estructura aromática tiene(n) un total de $\sum_{x=1}^n Y^x$ de átomos distintos de hidrógeno de manera que $\sum_{x=1}^n Y^x \geq 4$, en el que n es el número total de sustituyentes Y^x y tY^x representa el número total de átomos distintos de hidrógeno en un sustituyente particular Y^x;

10 los grupos X¹, X², X³ y X⁴ son como se definen en la fórmula (IV); y

Q¹ y Q² son tal como se definen en la fórmula (IV);

15 el término "Het" incluye sistemas de anillos de cuatro a doce miembros cuyos anillos contienen uno o más heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos y cuyos anillos contienen ninguno, uno o más dobles enlaces o pueden ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o totalmente aromático; los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o condensados; cada grupo "Het" identificado en el presente documento puede no estar sustituido o estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de: halo, ciano, nitro, oxo, alquilo C₁ a C₁₀ (grupo alquilo que puede estar a su vez no sustituido o sustituido o

20 terminado tal como se define en el presente documento) -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰ o -C(S)N(R²⁷)R²⁸, en los que R¹⁹ a R³⁰ representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo sustituido o no sustituido o alquilo C₁ a C₁₀ (grupo alquilo que puede estar a su vez no sustituido o sustituido o terminado tal como se define en el presente documento) o, en el caso de R²¹, halo, nitro, amino o ciano; o también puede estar en forma de N-óxido.

25 2. Complejo de metal según la reivindicación 1, en el que el ligando L es una fosfina seleccionada del grupo que consiste en 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)bencono, 1,2-bis-(di-terc-pentilfosfinometil)bencono, 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)naftaleno, 1,2-bis(diadamantilfosfinometil)bencono, 1,2-bis(di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil)bencono, 1,2-bis(di-5-terc-butiladamantilfosfinometil)bencono, 1,2-bis(1-adamantil-terc-butilfosfinometil)bencono, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfinometil)bencono, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(dicongressilfosfinometil)bencono, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil-P-metil)bencono, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil-P-metil)bencono, 1-(terc-butiladamantilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)bencono y 1-[(P-(2,2,6,6-tetra-metilfosfinan-4-ona)fosfinometil)]-2-(fosfa-adamantil-P-metil)bencono, en el que "fosfa-adamantilo" se selecciona de 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo o 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo; 1,2-bis-(dimetilaminometil)ferroceno, 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno, 1-hidroximetil-2-dimetilaminometilferroceno, 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno, 1-hidroximetil-2,3-bis-(dimetilaminometil)ferroceno, 1,2,3-tris-(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(diciclohexilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(di-iso-butilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(butilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(dicrolopentilfosfinometil)ferroceno, 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-fosfa-adamantilmetil))ferroceno, yoduro de 1,2-bis-(dimetilaminometil)ferroceno-bismetilo, 1,2-bis-(dihidroximetilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(difosfinometil)ferroceno, 1,2-bis- α,α -(P-(2,2,6,6-tetrametilfosfinan-4-ona))dimetilferroceno y 1,2-bis-(di-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil)bencono; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-5-metilciclohexano; cis-1,2-bis(diadamantilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-5-metil-ciclohexano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metil-ciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metil-ciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metil-ciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metil-ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metil-ciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metil-ciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metil-ciclohexano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metil-ciclohexano; cis-1,2-bis-(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1,2-bis-(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metil-ciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclobutano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-

- 6,9,10-trioxa-adamantil)ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclopentano;
 cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclobutano; cis-1,2-bis(di-
 adamantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1,2-bis(di-
 adamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-
 5 (P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-
 t-butilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-
 cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxaadamantil)-2-(di-t-
 butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-
 butilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-
 10 (diadamantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(di-t-
 butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 15 {3.3.1.1[3.7]}decil)ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclopentano;
 cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclobutano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 20 {3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-
 trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)ciclohexano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-
 trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclopentano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-
 25 trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclobutano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-
 trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-
 trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclopentano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-
 trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclobutano; (2-exo,3-exo)-biciclo[2.2.1]heptano-2,3-bis(di-terc-butilfosfinometil); (2-
 30 endo,3-endo)-biciclo[2.2.1]heptano-2,3-bis(di-terc-butilfosfinometil); 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil-
 benceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-
 bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-
 difenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(2-
 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-
 35 bis(di-adamantilfosfinometil)-4-fenil-benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-
 adamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-
 difenilbenceno; 1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(P,P-adamantil,t-butil-
 fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-
 butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-
 40 butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-
 butilfosfinometil)-4-fenil-benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-
 4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-
 (trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-
 45 difenil-benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-fenil-
 benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-
 (trimetilsilil)benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil-benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-
 2-(diadamantilfosfinometil)-4-fenol-benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-
 (trimetilsilil)benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-
 50 1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-difenil-benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-fenil-benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-
 t-butilfosfinometil)-4,5-difenil-benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-
 55 butilfosfinometil)-4-fenil-benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-
 butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-
 (di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil-benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-
 (diadamantilfosfinometil)-4-fenil-benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-
 60 (diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-difenil-benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-
 tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-fenil-benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-
 6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-
 65 6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-
 6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-difenil-benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-

4. Procedimiento para la preparación de un complejo de metal según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que comprende hacer reaccionar un compuesto de amina del metal M con un compuesto de complejación.
5. Complejo de metal, sistema de catalizador o procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en la que dicho metal M comprende un metal precioso seleccionado de Ru, Rh, Os, Ir, Pt y Pd.
6. Complejo de metal, sistema de catalizador o procedimiento según la reivindicación 5, en la que dicho metal M comprende Ru, Pt o Pd.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en el que dicha fosfina se selecciona del grupo que consiste en 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)benzeno, 1,2-bis-(di-terc-pentilfosfinometil)benzeno, 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)naftaleno, 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-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfinometil)benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(dicongressilfosfinometil)benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil-P-metil)benzeno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil-P-metil)benzeno, 1-(terc-butiladamantilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)benzeno y 1-[(P-(2,2,6,6-tetra-metilfosfinan-4-ona)fosfinometil)]-2-(fosfa-adamantil-P-metil)benzeno, en el que "fosfa-adamantilo" se selecciona de 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo o 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo; 1,2-bis-(dimetilaminometil)ferroceno, 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno, 1-hidroximetil-2-dimetilaminometil-ferroceno, 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno, 1-hidroximetil-2,3-bis-(dimetilaminometil)ferroceno, 1,2,3-tris-(di-terc-butilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(diciclohexilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(di-iso-butilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(diciclopentilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(diethylfosfinometil)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-fosfa-adamantilmetil))ferroceno, yoduro de 1,2-bis-(dimetilaminometil)ferroceno-bismetilo, 1,2-bis-(dihidroximetilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis-(difosfinometil)ferroceno, 1,2-bis- α,α -(P-(2,2,6,6-tetrametilfosfinan-4-ona))dimetilferroceno y 1,2-bis-(di-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil))benzeno; cis-1,2-bis-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1,2-bis-(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-5-metilciclopentano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metil-ciclopentano; adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metil-ciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metil-ciclopentano; adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metil-ciclopentano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metil-ciclopentano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metil-ciclopentano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metil-ciclopentano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1-(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metil-ciclopentano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metil-ciclopentano; cis-1,2-bis-(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetil-ciclohexano; cis-1,2-bis-(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metil-ciclopentano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclobutano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclopentano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclobutano; cis-1,2-bis(diadamantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1,2-bis(diadamantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1,2-bis(diadamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclopentano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)ciclopentano;

trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil-4-(o 1')-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-difenil-ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(o 1')-fenil-ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(o 1')-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-t-butil-ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(P,P-adamantil,t-butil-fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(o 1')-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; y 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(o 1')t-butilferroceno.

50 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en el que la cantidad de compuesto de complejación en la mezcla de reacción se calcula para proporcionar un exceso molar de al menos un 10% por encima de la cantidad requerida para la reacción estequiométrica.

55 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4-6 u 8, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente.

60 10. Procedimiento para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados que comprende hacer reaccionar dicho compuesto con monóxido de carbono en presencia de una fuente de grupos hidroxilo y de un sistema de catalizador; comprendiendo el sistema de catalizador un complejo de metal según cualquiera de las reivindicaciones 1-2 ó 5-7.

Figura 1

