

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 833**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/04** (2006.01)

**B01J 31/24** (2006.01)

**C07F 9/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.12.2010 PCT/GB2010/052214**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO2011083305**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2010 E 10803478 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2521616**

54 Título: **Proceso para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados, ligandos de carbonilación nuevos y sistemas de catalizadores que incorporan dichos ligandos**

30 Prioridad:

**05.01.2010 GB 201000078**

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

**17.07.2017**

73 Titular/es:

**LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)  
Queens Gate, 15-17 Queens Terrace  
Southampton, Hampshire SO14 3BP, GB**

72 Inventor/es:

**EASTHAM, GRAHAM RONALD;  
WAUGH, MARK;  
PRINGLE, PAUL y  
TURNER, THOMAS PHILIP WILLIAM**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 624 833 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

Proceso para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados, ligandos de carbonilación nuevos y sistemas de catalizadores que incorporan dichos ligandos

5 La presente invención, que se define únicamente por las reivindicaciones adjuntas, hace referencia a un proceso para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados, con un correactivo, particularmente alcohol o agua para obtener la carbonilación de alcoxi e hidroxi de los mismos, ligandos bidentados nuevos y sistemas de catalizadores nuevos que incorporan dichos ligandos. La carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados con monóxido de carbono en presencia de un alcohol o agua y un sistema de catalizadores que comprende 6, 8, 9 ó 10 metales, por ejemplo, paladio, y un ligando de fosfina, por ejemplo un ligando de alquil fosfina, cicloalquil fosfina, aril fosfina, piridil fosfina o un ligando de fosfinas bidentado, se ha descrito en diversas patentes europeas y solicitudes de patente, por ejemplo los documentos EP-A-0055875, EP-A-04489472, EP-A-0106379, EP-A-0235864, EP-A-0274795, EP-A-0499329, EP-A-0386833, EP-A-0441447, EP-A-0489472, EP-A-0282142, EP-A-0227160, EP-A-0495547 y EP-A-0495548. En particular los documentos EP-A-0227160, EP-A-0495547 y EP-A-0495548 divulgan que los ligandos de fosfinas bidentados proveen sistemas de catalizadores que permiten alcanzar altas velocidades de reacción. Se ejemplifican los puentes alquilo C3 entre los átomos de fósforo en el documento EP0495548 junto con los sustituyentes terciario-butilo en el fósforo.

20 El documento WO96/19434 posteriormente divulga que un grupo particular de compuestos de fosfinas bidentadas con grupos de carbono terciario pero con un puente arilo podrían proveer catalizadores notablemente estables que no requieren reabastecimiento o que requieren poco reabastecimiento; que el uso de dichos catalizadores bidentados da lugar a velocidades de reacción que son significativamente superiores de aquellas divulgadas en el documento EP0495548; que se producen pocas impurezas o ninguna impureza en las conversiones altas; y que el producto tiene una alta selectividad para el producto ácido o éster y no genera un polímero.

El documento WO 01/68583 divulga velocidades para el mismo proceso y ligandos sustituidos con carbono terciario como el WO 96/19434 cuando se utiliza para alcanos superiores y cuando está en presencia de un solvente aprótico agregado de manera externa.

30 El documento WO 98/42717 divulga una modificación a las fosfinas bidentadas utilizadas en el documento EP0495548 en donde los grupos de carbono terciario son utilizados por uno o ambos átomos de fósforo que se incorporan en un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decilo opcionalmente sustituido o en derivado del mismo en donde uno o más de los átomos de carbono están reemplazados por heteroátomos (grupo "2-PA"). Se prevén ligandos asimétricos pero no se ejemplifican. Los ejemplos incluyen una cantidad de alcoxicarbonilaciones de eteno, propeno y algunas olefinas superiores terminales e internas con grupos PA simétricos que incorporan cada fósforo y sustituyen cada carbono adyacente en los grupos PA de manera que los carbonos unidos al fósforo sean terciarios. No hay ejemplos del uso de carbonos secundarios o primarios unidos al fósforo. Se ven velocidades mejoradas y rendimientos mejorados respecto a la carbonilación de olefinas internamente insaturadas cuando se realiza una comparación con 1,3-bis(di-t-butilfosfina)propano.

El documento WO 03/070370 extiende los ligandos sustituyentes de fósforo de carbono terciario en particular mencionados en el documento WO 98/42717 a fosfinas bidentadas que tienen 1, 2 puentes arilo sustituidos del tipo divulgado en el documento WO96/19434.

45 El documento WO 04/103948 describe tanto los tipos mencionados de puentes de ligandos como útiles para la carbonilación de butadieno y el documento WO 05/082830 describe una selección del documento WO 04/103948 donde los sustituyentes de carbono terciario son diferentes en los átomos de fósforo respectivos dando lugar a mejores velocidades de reacción.

50 Se sabe que el uso de sustituyentes de carbono primario, secundario y aromático en los ligandos de fósforo bidentado da lugar a productos de polímero o no en la carbonilación de ciertos compuestos etilénicamente insaturados. El proceso general para la producción de polímeros de policetona es conocido desde hace muchos años. Los documentos EP 121.965, EP 181.014 y EP 213.671 describen procesos que implican el uso de un ligando de fosfina bidentado con un grupo de metal VIII tal como paladio y un ácido que tenga una pKa de menos de 6. El documento US4.950.703 enseña que una composición catalizadora preferida para producir polímeros de policetona utiliza paladio, un ácido adecuado y 1,3-bis(difenilfosfina)propano o 1,3-bis[di(2-metioxfenil)fosfina]propano.

60 Por ejemplo, el documento US5369074 enseña que dichos ligandos sustituidos por grupos aromáticos como 1,2-bis(difenilfosfina)propano y los ligandos bidentados sustituidos con alquilo unidos al fósforo mediante un grupo -CH<sub>2</sub> proporcionan un rango de productos de polímero de policetona de peso molecular con buen rendimiento en la carbonilación de etileno usando monóxido de carbono.

65 Se sabe a partir del documento WO01/878 que los ligandos con grupos cíclicos conocidos como fobanos, por ejemplo, 9-fosfabciclononano, unidos al fósforo mediante un carbono secundario y con un puente alqueno pueden producir una buena selectividad y un producto no polímero en dichas reacciones de carbonilación. En el documento

WO 05/082830 un ligando fosfina bidentado asimétrico se divulga con carbonos terciarios en un fósforo y los carbonos secundarios - fobano en el otro fósforo. Sin sorprender, la reacción todavía proporciona una buena selectividad al producto éster.

5 Sorprendentemente, se ha descubierto que un cierto grupo de ligandos bidentados asimétricos en puente aromático no producen un producto polímero usando los tipos anteriores de ligandos bidentados sustituidos por grupos aromáticos y alquilo cuando están combinados con sustituyentes de carbono terciario y que estos ligandos también muestran una estabilidad y actividad mejorada en las reacciones de carbonilación especialmente en presencia de ácidos más débiles en comparación con lo que hasta ahora ha demostrado ser ventajosos.

10 Según el primer aspecto de la presente invención, se provee un ligando bidentado nuevo conforme con las reivindicaciones.

15 Opcionalmente, puede haber hasta 3 átomos de nitrógeno en el radical hidrocarbilo  $X^1$  o  $X^2$  del ligando de la invención con el átomo de nitrógeno más cercano separado del átomo  $Q^2$  por 1 – 3, preferentemente, 1 ó 2, más preferentemente, 1 átomo(s) de carbono. El átomo de nitrógeno puede estar sustituido por hidrógeno, arilo, alquilo o fluoroalquilo. El átomo de nitrógeno puede incorporarse en un grupo heterocíclico que puede estar saturado, insaturado o en parte insaturado. El heterociclo insaturado puede ser aromático o no aromático. El heterociclo puede tener entre 3 y 14 átomos en el anillo, preferentemente 5 ó 10 átomos en el anillo, más preferentemente, 5 ó 6. El grupo heterocíclico puede tener entre 1 y 3 átomos de nitrógeno en el anillo, preferentemente 1 ó 2, más preferentemente, 1. El radical hidrocarbilo puede ser lineal, ramificado o puede formar estructuras anulares en donde el(los) átomo(s) de nitrógeno puede(n) o no incorporarse en el anillo. Estas estructuras anulares pueden ser monocíclicas o policíclicas, saturadas o insaturadas o parte insaturadas y si son insaturadas pueden ser aromáticas o no aromáticas. La estructura anular cíclica preferentemente tiene entre 1 y 3 anillos, más preferentemente 1 ó 2

20 anillos, más preferentemente 1 anillo y puede ser heterocíclica con el, al menos, un nitrógeno en la estructura anular o no heterocíclica con dicho nitrógeno fuera de la estructura anular.

Alternativamente, el grupo  $X^1$  puede estar definido como un radical univalente de hasta 30 átomos representados por la fórmula Ib

30  $(C^1R^{101}R^{102})_y(C^2R^{101}R^{102}R^{110})_x(NR^{101}R^{102})_a$  (Ib)

en donde  $C^1$  está unido directamente a  $Q^2$  y al menos un átomo adicional seleccionado a partir de  $C^2$  y N e  $y = 1$ ;

35 en donde  $R^{101}$  y  $R^{102}$  representan sustituyentes opcionales hidrógeno, arilo, alquilo o fluoroalquilo donde  $C^1$ ,  $C^2$  y/o N tienen 1 ó 2 sitios de sustituyentes libres;

en donde el o cada átomo  $C^2$  está ya sea unido directamente a un átomo N o indirectamente a un átomo N mediante otro átomo  $C^2$ , y x es 0 a 6, preferentemente, 1 a 4, más preferentemente, 3 ó 4;

40 en donde el o cada N está independientemente unido a  $C^1$  o  $C^2$  y a es 1, 2, ó 3, preferentemente, 1;

$R^{110}$  es hidrógeno, arilo, alquilo o fluoroalquilo;

45 en donde, cuando x es 1 o más,  $C^2$  puede formar una estructura cíclica de 3 o más átomos el cual si x es 1 incorpora N y  $C^1$ , el cual si x es 2 incorpora N y/o  $C^1$  y si x es 3 opcionalmente incorpora N y/o  $C^1$ .

50 Preferentemente, en la presente invención, la pKb de al menos un átomo de nitrógeno medida en disolución acuosa diluida a 18°C está entre 6 y 12, más preferentemente, entre 7 y 10, más preferentemente, ente 7,5 a 9,5. Por lo general, cuando hay más de un átomo de nitrógeno, cada átomo de nitrógeno puede tener una pKb según se definió anteriormente y en las reivindicaciones. Sin embargo, no es esencial para ningún 2<sup>do</sup> nitrógeno adicional tener una pKb entre 4 y 14.

55 Preferentemente, el carbono directamente unido al átomo  $Q^2$  en el radical  $X^1$  es un átomo de carbono no terciario. Por lo general, dicho carbono es un átomo de carbono cíclico, primario o secundario, más generalmente, un átomo de carbono aromático o primario, especialmente un átomo de carbono aromático.

60 Preferentemente, el grupo  $X^1$  está independientemente seleccionado a partir de un radical aziridina, azirina, azetidina, azeto, pirrolidona, pirrol, piridina, piperidina, azepano, azepina, azocano, azocina, imidazolidina, pirazolidina, imidazol, benzimidazol, imidazolina, pirazol, indazol, pirazolina, pirazina, pirimidina, piridazina, piperazina, hexahidro-pirimidina, hexahidro-piridazina, indol, isoindol, quinolina, isoquinolina, quinazolina, benzopirazina, acridina o benzoquinolina.

65 Más preferentemente, el grupo  $X^1$  está independientemente seleccionado a partir del grupo que está formado por un radical aziridina, azirina, azeto, pirrolidona, pirrol, piridina, azepano, azepina, azocano, azocina, imidazolidina, pirazolidina, benzimidazol, imidazolina, indazol, pirazolina, hexahidro-pirimidina, hexahidro-piridazina, isoindol,

quinazolina, benzopirazina, acridina y benzoquinolina.

Ventajosamente, al introducir los grupos  $X^1$  y opcionalmente  $X^2$  al átomo  $Q^2$  se ha descubierto que un sistema de catalizadores que utiliza dichos ligandos en las reacciones de carbonilación ha sorprendentemente mejorado la estabilidad respecto a un sistema equivalente usando átomos de carbono terciario unidos a tanto  $Q^1$  y  $Q^2$ . Por lo general, se mejora el número de repeticiones (TON) (moles de metal/moles de producto) y/o velocidad para la reacción de carbonilación, especialmente, carbonilación de hidróxido - o alcoxi -.

$X^1$  en la invención puede excluir opcionalmente  $CH(R^2)(R^3)$  en donde  $R^2$  y  $R^3$  representan Het y Het representa azetidino, pirrolidino, imidazolilo, indolilo, furanilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridazinilo, morfolinilo, pirimidinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piperidinilo, pirazolilo y piperazinilo.

Preferentemente, los ligandos de la invención se utilizan en reacciones continuas de carbonilación pero las reacciones en lote, particularmente las reacciones en lote repetidas, también se beneficiarán.

Por lo tanto, conforme con un segundo aspecto de la presente invención se provee un proceso para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados conforme a las reivindicaciones.

Preferentemente, en el proceso de la invención el sistema de catalizadores también incluye un ácido y dicho ligando está presente en al menos una relación molar de 1:1, más preferentemente, al menos un exceso molar de 2:1 en comparación con dicho metal o dicho metal en dicho compuesto metálico, y que dicho ácido está presente en al menos una relación molar de 1:1, más preferentemente mayor que un exceso molar de 2:1 en comparación con dicho ligando.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se provee un sistema de catalizadores conforme con la reivindicación 15.

Preferentemente, en el tercer aspecto, dicho ligando está presente en al menos una relación molar de 1:1, más preferentemente, al menos un exceso molar de 2:1 en comparación con dicho metal o dicho metal en dicho compuesto metálico, y que dicho ácido está presente en al menos una relación molar de 1:1, más preferentemente mayor que un exceso molar de 2:1 en comparación con dicho ligando.

De manera adecuada, todos los componentes a) a c), cuando están presentes, del sistema de catalizadores de la presente invención pueden agregarse in situ al recipiente de reacción en donde va a tener lugar la carbonilación. De manera alternativa, los componentes a) a c) pueden agregarse uno tras otro en cualquier orden para formar un sistema de catalizadores, o en algún orden específico, ya sea directamente en el recipiente o fuera del recipiente y luego agregarse al recipiente. Por ejemplo, el componente ácido c) puede agregarse primero al componente de ligando bidentado b), para formar un ligando protonado, y luego el ligando protonado puede agregarse al metal o a su compuesto (componente a)) para formar el sistema de catalizadores. De manera alternativa, el componente de ligando b) y el metal o su compuesto (componente a)) puede mezclarse para formar un compuesto metálico quelado, y luego se agrega el ácido (componente c)). De manera alternativa, cualquiera de los dos componentes pueden reaccionar juntos para formar un resto intermedio que luego ya sea se agrega al recipiente de reacción y al tercer componente agregado, o primero se hace reaccionar con el tercer componente y luego se agrega al recipiente de reacción.

Como tal, la presente invención está dirigida a un proceso y a un sistema de catalizadores que da lugar a ventajas sorprendentes y no esperadas cuando se utiliza el sistema de catalizadores en la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados en combinación con los ligandos definidos en la presente, y la disminución o al menos reducción de al menos algunas de las desventajas de los sistemas del arte previo. En particular, el uso del sistema de catalizadores de la presente invención da lugar a un sistema potencialmente más estable, a mayores velocidades de reacción, a mejores números de repeticiones en las reacciones de carbonilación de los compuestos etilénicamente insaturados, a una selectividad potencialmente mejorada, una mejor conversión y el hecho de evitar la polimerización.

Se apreciará por aquellos expertos en el arte que los compuestos de la fórmula (I) mencionada en la presente pueden funcionar como ligandos que combinan con el metal del Grupo 8, 9 ó 10 o su compuesto para formar compuestos catalizadores para utilizar en la invención. Por lo general, el metal del Grupo 8, 9 ó 10 o su compuesto combina con el(los) átomo(s) de fósforo, arsénico y/o antimonio del compuesto de la fórmula I.

#### Correactivo

La relación (mol/mol) del compuesto etilénicamente insaturado y el correactivo en la reacción puede variar entre límites amplios y de manera adecuada recae en el rango de 10:1 a 1:500, preferentemente, 2:1 a 1:2. Sin embargo, si el compuesto etilénicamente insaturado es un gas a la temperatura de reacción, el mismo puede estar presente en niveles más bajos en el medio de reacción de fase líquida tal como a una relación con el correactivo de 1:20.000 1

1:10, más preferentemente, 1:10.000 a 1:50, más preferentemente, 1:5000 a 1:500.

5 El correctivo de la presente invención puede ser cualquier compuesto, incluyendo agua con átomo de hidrógeno móvil, y que sea capaz de reaccionar como un nucleófilo con el compuesto etilénicamente insaturado bajo condiciones catalíticas. La naturaleza química del correctivo determina el tipo de producto formado. Correctivos posibles son los ácidos carboxílicos, el agua, los alcoholes, el amoníaco o las aminas, los tioles o una combinación de los mismos.

10 Si el correctivo es un ácido carboxílico, el producto es un anhídrido. Para un correctivo alcohol, el producto de la carbonilación es un éster. De manera similar, el uso de amoníaco (NH<sub>3</sub>) o una amina primario o secundaria R<sup>81</sup>NH<sub>2</sub> o R<sup>82</sup>R<sup>83</sup>NH producirá una amida, y el uso de un tiol R<sup>81</sup>SH producirá un tioéster.

15 En los correctivos anteriormente definidos, R<sup>81</sup> R<sup>82</sup> y/o R<sup>83</sup> representan grupos alquilo, alqueno o arilo, que pueden estar insustituídos o sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, arilo o Het, en donde R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> se definen en la presente, y/o están interrumpidos por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsilicio.

20 Si se emplea amoníaco o aminas, una pequeña porción de los correctivos reaccionará con el ácido presente en la reacción para formar una amida y agua. Por lo tanto, en el caso de los correctivos amoníaco o amina, se puede generar, in situ, agua.

25 Los correctivos amina preferidos tienen desde 1 a 22, más preferentemente 1 a 8 átomos de carbono por molécula, y los correctivos diamina preferentemente tienen 2 a 22, más preferentemente 2 a 10 átomos de carbono por molécula. Las aminas pueden ser cíclicas, parte cíclicas, acíclicas, saturadas o insaturadas (que incluyen aromáticas), que pueden estar insustituídas o sustituidas por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, arilo, alquilo, Het, en donde R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> son según se definen en la presente, y/o están interrumpidas por uno o más (preferentemente menos de 4) átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o por grupos silano o dialquilsilicio o sus mezclas.

35 Los correctivos tiol cíclicos, parte cíclicos, acíclicos, saturados o insaturados (que incluyen aromáticos), que pueden estar insustituídos o sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, arilo, alquilo, Het, en donde R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> son según se definen en la presente, y/o están interrumpidos por uno o más (preferentemente menos de un total de 4) átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o por grupos silano o dialquilsilicio o sus mezclas. Los correctivos tiol preferidos son tioles alifáticos con 1 a 22, más preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono por molécula, y ditiolos alifáticos con 2 a 22, más preferentemente 2 a 8 átomos de carbono por molécula.

40 Si un correctivo debiese reaccionar con el ácido que sirve como una fuente de aniones, entonces la cantidad del ácido respecto al correctivo debería elegirse de manera que haya una cantidad adecuada de ácido libre todavía presente en la reacción. Un excedente grande de ácido por sobre el correctivo puede ser ventajosa debido a las mejores velocidades de reacción facilitadas por el exceso de ácido.

45 Según se mencionó anteriormente, la presente invención provee un proceso para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados que comprende poner en contacto un compuesto etilénicamente insaturado con monóxido de carbono y un correctivo. El correctivo es más preferentemente una molécula orgánica que tiene un grupo funcional hidroxilo tal como un alcohol o agua.

50 De manera adecuada, según se mencionó anteriormente, el correctivo incluye una molécula orgánica que tiene un grupo funcional hidroxilo. Preferentemente, la molécula orgánica que tiene un grupo funcional hidroxilo puede ser ramificada o lineal, cíclica, acíclica, parte cíclica o alifática y es, por lo general un alcohol, particularmente un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, que incluye alcoholes arilo, que pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo alquilo, arilo, Het, halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, SR<sup>29</sup> o C(O)SR<sup>30</sup> según se definió anteriormente. Los alcoholes altamente preferidos son alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, iso-butanol, t-butil alcohol, fenol, n-butanol y clorocapril alcohol. A pesar de que los monoalcoholes son los más preferidos, los polialcoholes, preferentemente, seleccionados a partir de dioctoles, tal como dioles, trioles, tetra-oles y azúcares puede también utilizarse. Por lo general, dichos polialcoholes se seleccionan a partir 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, nanosa, sorbase, galactosa y otros azúcares. Los azúcares preferidos incluyen sucrosa, fructosa y glucosa. Los alcoholes especialmente preferidos son el metanol y el etanol. El alcohol más preferido es metanol. La cantidad de alcohol no es crítica. Generalmente, las cantidades se utilizan en exceso de la cantidad del sustrato a ser carbonilado. De este modo, el alcohol puede servir como el solvente de la reacción también, a pesar de que, si se desea, separar solventes puede también ser útil.

Se apreciará también que el producto final de la reacción está determinado al menos en parte por la fuente de alcohol utilizado. Por ejemplo, el uso de metanol produce el metil éster correspondiente. Si el correactivo es agua, el producto es el ácido correspondiente. Por consiguiente, la invención provee una manera conveniente de agregar el grupo C(O)O alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> o arilo en el enlace etilénicamente insaturado.

5

### Solventes

Preferentemente, la reacción de la presente invención se lleva a cabo en presencia de un solvente adecuado. Los solventes adecuados se describirán a continuación. Preferentemente, el metal del grupo 8, 9 ó 10 /compuesto de metal y el ligando se agregan al (a los) solvente(s) y preferentemente, se disuelve(n) allí.

10

Los solventes adecuados para uso en la presente invención incluyen cetonas, tal como por ejemplo metilbutilcetona; éteres, tal como por ejemplo anisol (metil fenil éter), 2,5,8-trioxanonano (diglima), dietil éter, dimetil éter, metil-terc-butil-éter (MTBE), tetrahidrofurano, difenil-éter, diisopropileter y el dimetileter de di-etilen-glicol; oxanos, tales como por ejemplo dioxano; ésteres, tales como por ejemplo metilacetato, dimetiladipato metil benzoato, dimetil ftalato y butirrolactona; amidas, tales como por ejemplo, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y dimetil formamida; sulfóxidos y sulfonas, tales como por ejemplo dimetilsulfóxido, di-isopropilsulfona, sulfolano (tetrahidrotiofeno-2,2-dióxido), 2-metilsulfolano, dietil sulfona, tetrahidrotiofeno 1,1-dióxido y 2-metil-4-etilsulfolano; compuestos aromáticos, que incluyen variantes de halo de dichos compuestos p.ej. benceno, tolueno, etil benceno o-xileno, m-xileno, p-xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, m-diclorobenceno; alcanos, que incluyen variantes de halo de dichos compuestos p.ej., hexano, heptano, 2,2,3-trimetilpentano, cloruro de metileno y tetracloruro de carbón; nitrilos p.ej. benzonitrilo y acetonitrilo.

15

20

Son muy adecuados los solventes apróticos que tienen una constante dieléctrica que está por debajo del valor de 50, más preferiblemente 1-30, más preferiblemente, 1-10, especialmente en el rango de 2 a 8, a 298 ó 293 K y  $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ . En el contexto de la presente, la constante dieléctrica para un cosolvente dado se utiliza en su significado normal donde representa la relación de la capacidad de un condensador con esa sustancia como dieléctrica respecto a la capacidad del mismo condensador con constante dieléctrica del vacío. Los valores para las constantes dieléctricas de los líquidos orgánicos comunes pueden encontrarse en los libros generales de referencia, tal como el Handbook of Chemistry and Physics, edición 76, editado por David R. Lide *et al.*, y publicado por CRC press en 1995, y por lo general son citados 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  $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ , y puede convertirse fácilmente a 298.15 K y a presión atmosférica utilizando los factores de conversión citados. Si no hay disponible información en la bibliografía para un compuesto en particular, la constante dieléctrica puede medirse fácilmente con los métodos físico-químicos establecidos.

25

30

35

La medición de una constante dieléctrica de un líquido puede llevarse fácilmente a cabo mediante diferentes sensores, tales como sondas de inmersión, sondas de flujo de movimiento continuo y sondas tipo tazón, unidas a diferentes medidores, tales como aquellos disponibles a partir de Brookhaven Instruments Corporation of Holtsville, N.Y. (p. ej., modelo BI-870) y Scientifica Company of Princeton, N.J. (p. ej., modelos 850 y 870). Para obtener consistencia en la comparación, preferentemente todas las mediciones de un sistema de filtrado en particular se llevan a cabo a sustancialmente la misma temperatura de muestra, p. ej., mediante el uso de un lote de agua. Generalmente, la constante dieléctrica medida de una sustancia incrementará a temperaturas más bajas y disminuirá a temperaturas más altas. Las constantes dieléctricas que entran dentro de cualquiera de los rangos de la presente, pueden determinarse conforme a la norma ASTM D924.

40

45

Sin embargo, si se duda respecto a qué técnica utilizar para determinar la constante dieléctrica, debería utilizarse un Medidor de Constante Dieléctrica Modelo 870 de Scientifica con una configuración en el rango de 1-200  $\epsilon$ .

50

Por ejemplo, la constante dieléctrica del metal-terc-butil éter es 4,34 (a 293 K), de dioxano es 2,21 (a 298 K), de tolueno es 2,38 (a 298 K), tetrahidrofurano es 7,5 (a 295.2 K) y de acetonitrilo es 37,5 (a 298 K). Los valores dieléctricos se toman del manual de química y física y se brinda la temperatura de la medición.

55

De manera alternativa, la reacción puede tener lugar en la ausencia de un solvente aprótico no generado por la reacción en sí. En otras palabras, el único solvente aprótico es el producto de la reacción. Este solvente aprótico puede solamente generarse por la reacción en sí, o, más preferentemente, se agrega como un solvente inicialmente y luego también se produce por la reacción en sí.

60

De manera alternativa, puede utilizarse un solvente prótico o una fuente del mismo. El solvente prótico puede incluir un ácido carboxílico (según se definió anteriormente) o un alcohol. Los solventes próticos adecuados incluyen los solventes próticos convencionales conocidos para el experto en el arte, tales como los alcoholes inferiores, tales como, por ejemplo, metanol, etanol e isopropanol y las aminas primarias y secundarias. Se pueden emplear mezclas de cosolventes apróticos o próticos tanto al comienzo y cuando se generan por la reacción en sí.

65

Se entiende por solvente prótico a cualquier solvente que lleva un ion de hidrógeno donable tal como aquellos unidos a un oxígeno como en un grupo hidroxilo o nitrógeno como en un grupo amina. Se entiende por solvente

aprótico un tipo de solvente que ni dona ni acepta protones.

#### Metal

- 5 Para quitar toda duda, las referencias a los metales del grupo 8, 9 ó 10 en la presente deberían considerarse como que incluyen los Grupos 8, 9 y 10 en la nomenclatura de la tabla periódica moderna. Por el término "Grupo 8, 9 ó 10" seleccionamos preferentemente metales tales como Ru, Rh, Os, Ir, Pt y Pd. Preferentemente, los metales se seleccionan de Ru, Pt y Pd, más preferentemente, el metal es Pd.

#### 10 Anión

- Los compuestos adecuados de dichos metales del Grupo 8, 9 ó 10 incluyen sales de dichos metales con, o compuestos que comprenden aniones débilmente combinados derivados de, ácido nítrico; ácido sulfúrico; ácidos alcanicos inferiores (hasta C<sub>12</sub>) tales como ácido acético y ácido propiónico; ácidos sulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido clorosulfónico, ácido fluorosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido benenosulfónico, 15 ácido naftalenosulfónico, ácido toluenosulfónico, p.ej. ácido p-toluenosulfónico, ácido t-butilsulfónico, y ácido 2-hidroxi propanosulfónico; resinas de intercambio iónico sulfonatado (que incluye resinas sulfónicas de bajo nivel de ácido) ácido perhálco tal como ácido perclórico; ácidos carboxílicos halogenados tales como ácido tricloroacético y ácido trifluoroacético; ácido ortofosfórico; ácido fosfónico tal como ácido benenofosfónico; y ácidos derivados de 20 interacciones entre ácidos de Lewis y ácidos de Broensted. Otras fuentes que pueden proveer aniones adecuados incluyen los derivados de tetrafenil borato opcionalmente halogenados, p. ej., perfluorotetrafenil borato. Adicionalmente, se pueden utilizar complejos cero-valente del paladio, particularmente aquellos con ligandos hábiles, p. ej., trifenilfosfino o alcanos tales como dibencilidenacetona o estireno o tri(dibencilidenacetona)dipaladio.
- 25 Los aniones anteriores pueden introducirse directamente como un compuesto del metal pero pueden también introducirse al sistema de catalizadores independientemente del metal o del compuesto de metal. Preferentemente, se introducen como el ácido. Preferentemente, un ácido se selecciona por tener una pKa menor que 6 medido en una disolución acuosa diluida a 18°C. La pKa es preferentemente menor que aproximadamente 5 medida en una disolución acuosa diluida a 18°C. Particularmente los ácidos preferidos tienen una pKa de menos de 2 medido en una disolución acuosa diluida a 18°C pero, en el caso de algunos sustratos tales como dienos, se prefiere una pKa de entre 2-6 medida en una disolución acuosa diluida a 18°C. Los ácidos y las sales adecuadas pueden seleccionarse a partir de los ácidos y las sales enumeradas anteriormente.

- 35 Por consiguiente, preferentemente, el sistema de catalizadores de la presente invención incluye una fuente de aniones preferentemente derivada de uno o más ácidos que tienen una pKa en disolución acuosa a 18°C menor que 6, más preferentemente, menor que 5, más preferentemente, menor que 2.

Se prefiere la adición de dichos ácidos al sistema de catalizadores, y esto provee condiciones de reacción acídicas.

- 40 Para evitar toda duda, las referencias a pKa en la presente son referencias a pKa medida en disolución acuosa diluida a 18°C, a menos que se indique lo contrario. Para los fines de la invención de la presente, la pKa puede determinarse mediante técnicas adecuadas conocidas para aquellos expertos en el arte.

- 45 En la reacción de carbonilación, la cantidad del anión presente no es crítica para el comportamiento catalítico del sistema de catalizadores. La relación molar del anión respecto al metal o el compuesto del Grupo 8, 9 ó 10 puede ser desde 1:1 a 10000:1, preferentemente desde 10:1 a 2000:1 y particularmente desde 100:1 a 1000:1. Sin embargo, para un ácido débil que tiene una pKa en disolución acuosa diluida a 18°C superior a 0, la relación molar puede ser superior y desde 1:1 a 100.000:1, preferentemente, 500:1 a 500.000: 1, más preferentemente, 1000:1 a 10.000:1. Donde el anión es provisto por un ácido y una sal, no es crítica la relación relativa del ácido y la sal. Por 50 consiguiente, si un correactivo debiese reaccionar con el ácido que sirve como una fuente de aniones, entonces la cantidad del ácido respecto al correactivo debería elegirse de manera que haya una cantidad adecuada de ácido libre presente.

- 55 De manera ventajosa, los ligandos de la invención muestran sorprendentemente buena actividad con ácidos relativamente débiles con una pKa en disolución acuosa diluida a 18°C mayor que 0 y menor que 6. Por ejemplo, los ligandos de la invención muestran buena actividad con el ácido trifluoroacético y actividad con el ácido propiónico. En los procesos industriales, la posibilidad de actividad en presencia de un ácido relativamente débil será ventajosa debido a la baja corrosión de las partes de la planta.

#### 60 Agente de carbonilación y condiciones del proceso

En el proceso conforme con la presente invención, el monóxido de carbono puede ser utilizado en forma pura o diluido con un gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono o un gas noble tal como argón.

- 65 Se puede agregar opcionalmente hidrógeno a la reacción de carbonilación para mejorar la velocidad de la reacción. Los niveles adecuados de hidrógeno cuando se utiliza pueden estar en la relación de entre 0,1 y 10% vol/vol de

monóxido de carbono, más preferentemente, 1-10% vol/vol de monóxido de carbono, más preferentemente, 2-5% vol/vol de monóxido de carbono, con mayor preferencia 3-5% vol/vol de monóxido de carbono.

- 5 La relación molar de la cantidad de compuestos etilénicamente insaturados utilizados en la reacción con respecto a la cantidad de solvente no es crítica y puede variar entre amplios límites, p. ej., 1:1 a 1000:1 mol/mol. Preferentemente, la relación molar de la cantidad de compuesto etilénicamente insaturado utilizada en la reacción con respecto a la cantidad de solvente está entre 1:2 y 1:500, más preferentemente, 1:2 a 1:100. Para evitar toda duda, dicho solvente incluye el producto de reacción y el correctivo.
- 10 La cantidad de catalizador de la invención utilizada en la reacción de carbonilación no es crítica. Se pueden obtener buenos resultados, preferentemente cuando la cantidad del metal del Grupo 8, 9 ó 10 está en el rango de  $1 \times 10^{-7}$  a  $10^{-1}$  moles por mol del compuesto etilénicamente insaturado, más preferentemente,  $1 \times 10^{-6}$  a  $10^{-1}$  moles, más preferentemente  $1 \times 10^{-6}$  a  $10^{-2}$  moles por mol del compuesto etilénicamente insaturado.
- 15 Preferentemente, la cantidad de ligandos de la fórmula I con respecto al compuesto etilénicamente insaturado está en el rango de  $1 \times 10^{-6}$  a  $10^{-1}$ , más preferentemente,  $1 \times 10^{-6}$  a  $10^{-1}$ , más preferentemente,  $1 \times 10^{-5}$  a  $10^{-2}$  moles por mol del compuesto etilénicamente insaturado. Preferentemente, la cantidad de catalizador es suficiente para producir un producto a una velocidad comercialmente aceptable.
- 20 Preferentemente, la carbonilación se lleva a cabo a temperaturas de entre  $-30$  a  $170^{\circ}\text{C}$ , más preferentemente  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $160^{\circ}\text{C}$ , más preferentemente  $20^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . Una temperatura especialmente preferida es una elegida entre  $40^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . Alternativamente, la carbonilación puede llevarse a cabo a temperaturas moderadas, es particularmente ventajoso en algunas circunstancias poder transportar la reacción a o aproximadamente temperatura ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ).
- 25 Preferentemente, cuando se realiza una carbonilación a baja temperatura, la carbonilación se lleva a cabo entre  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $49^{\circ}\text{C}$ , más preferentemente,  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $45^{\circ}\text{C}$ , incluso más preferentemente  $0^{\circ}\text{C}$  a  $45^{\circ}\text{C}$ , más preferentemente  $10^{\circ}\text{C}$  a  $45^{\circ}\text{C}$ . Se prefiere especialmente un rango de  $10$  a  $35^{\circ}\text{C}$ .
- 30 Preferentemente, la carbonilación se lleva a cabo a una presión parcial de CO en el reactor de entre  $0,01 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$  a  $2 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ , más preferentemente  $0,02 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$  a  $1 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ , más preferentemente  $0,05$ - $0,5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ . Se prefiere especialmente una presión parcial de CO de  $0,1$  a  $0,3 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ .
- 35 En una reacción de carbonilación continua de la invención, preferentemente, la relación de equivalentes del ligando bidentado con respecto al metal del grupo 8, 9 ó 10 es al menos 1:1 mol/mol. El ligando puede estar en exceso del metal mol/mol pero está especialmente entre 1:1 y 2:1 mol/mol.
- 40 Preferentemente, por lo general, el radio molar de ligando con respecto al metal del grupo 8, 9 ó 10 para un ligando bidentado está entre 1:1 y 100:1, más preferentemente, 1:1 a 50:1, más preferentemente, 1:1 a 20:1. Para un ligando monodentado, tridentado, etc. la relación molar varía en consecuencia.
- 45 Preferentemente, la relación molar del ligando con respecto al ácido en el reactor para un ligando bidentado y un ácido monoprótico es al menos 1:2 y puede ser de hasta 1:25000. Sin embargo, por lo general, para la mayoría de las aplicaciones, el rango de 1:4 a 1:5000, más generalmente, 1:10 a 1:2000 es suficiente. Para un ligando monodentado, tridentado, etc y un ácido diprótico o triprótico etc., la relación molar varía en consecuencia.
- 50 Preferentemente, el ácido está presente en el sistema de catalizador, o en el precursor del mismo, en tal cantidad que la relación molar de dicho ácido con respecto a dicho metal es al menos 4:1, más preferentemente de 4:1 a 100000:1, incluso más preferentemente de 10:1 a 75000:1, incluso más preferentemente de 20:1 a 50000:1, incluso todavía más preferentemente de 25:1 a 50000:1, incluso todavía más preferentemente de 30:1 a 50000:1, incluso más preferentemente de 40:1 a 40000:1, incluso más preferentemente de 100:1 a 25000:1, incluso todavía más preferentemente de 200:1 a 25000:1, más preferentemente de 550:1 a 20000:1, o mayor que de 2000:1 a 20000:1. De manera alternativa, la mencionada relación puede estar en el rango de 125:1 a 485:1, más preferentemente de 150:1 a 450:1, incluso más preferentemente de 175:1 a 425:1, incluso todavía más preferentemente de 200:1 a 400:1, con mayor preferencia de 225:1 a 375:1.
- 55 Para un ácido diprótico, triprótico, etc, la relación molar varía en consecuencia. Para quitar toda duda, las condiciones de la relación antemencionadas aplican al comienzo de una reacción de lote o durante una reacción continua.
- 60 Según se mencionó, el sistema de catalizadores de la presente invención puede utilizarse de manera homogénea o heterogénea. Con preferencia, el sistema de catalizadores se utiliza de manera homogénea.
- 65 Como es debido, los catalizadores de la invención se preparan en un paso por separado que precede su uso in-situ en la reacción de carbonilación.

De manera conveniente, el proceso de la invención puede llevarse a cabo disolviendo el metal o el compuesto del Grupo 8, 9 ó 10 del mismo según se definió en la presente en un solvente adecuado tal como uno de los alcoholes o solventes apróticos anteriormente descritos o una mezcla del mismo. Un solvente particularmente preferido debería ser el producto de la reacción de carbonilación específica que puede mezclarse con otros solventes o correactivos.

5 Posteriormente, el metal y solvente mezclados pueden mezclarse con un compuesto de la fórmula I según se define en la presente.

El monóxido de carbono puede utilizarse en presencia de otros gases que son inertes en la reacción. Ejemplos de dichos gases incluyen hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono y los gases nobles tales como argón.

10 El producto de la reacción puede separarse a partir de los otros componentes mediante cualquier medio adecuado. Sin embargo, es una ventaja del presente proceso que se formen significativamente menos productos secundarios, lo que reduce de este modo la necesidad de una purificación adicional después de la separación inicial del producto como puede verse por la selectividad significativamente por lo general más alta. Una ventaja adicional es que los otros componentes que contienen el sistema de catalizadores que puede reciclarse y/o volverse a utilizar en reacciones adicionales con la suplementación mínima del catalizador fresco.

20 No hay una limitación particular en la duración de la carbonilación excepto que se prefiere obviamente una carbonilación en una escala de tiempo que sea comercialmente aceptable. La carbonilación en una reacción de lote puede tener lugar en hasta 48 horas, más generalmente, en hasta 24 horas y más generalmente en hasta 12 horas. Por lo general, la carbonilación dura por lo menos 5 minutos, más generalmente al menos 30 minutos, más generalmente, al menos 1 hora. En una reacción continua dichas 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 ser reabastecido. Significativamente, en la presente invención, esta escala de tiempo con respecto al reabastecimiento puede incrementarse.

El sistema de catalizadores de la presente invención se constituye preferentemente en la fase líquida que puede formarse por uno o más de los reactivos o mediante el uso de uno o más solventes según se define en la presente.

### 30 Compuestos etilénicamente insaturados

Como es debido, el proceso de la invención puede utilizarse para catalizar la carbonilación de los compuestos etilénicamente insaturados en la presencia de monóxido de carbono y de un correactivo, que tenga un átomo de hidrógeno móvil, y, opcionalmente, una fuente de aniones. Los ligandos de la invención proporcionan un TON sorprendentemente alto en la carbonilación, particularmente, en las reacciones de monocarbonilación. Por consecuencia, la disponibilidad comercial de un proceso de carbonilación se incrementará empleando el proceso de la invención.

40 Ventajosamente, el uso del sistema de catalizadores de la presente invención en la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados etc. puede dar buenas velocidades especialmente para la alcoxicarbonilación.

45 Por monocarbonilación se hace referencia a la combinación de un resto etilénicamente insaturado y a una molécula de monóxido de carbono única para producir una nueva inserción del producto final de la carbonilación sin una inserción adicional de un segundo compuesto etilénicamente insaturado o de uno adicional. Por consiguiente, el producto final de una reacción de monocarbonilación no puede ser un polímero u oligómero que derive tanto de monóxido de carbono múltiple y de inserciones de compuestos etilénicamente insaturados en una molécula en crecimiento. Sin embargo, si hay más de un enlace doble en el compuesto etilénicamente insaturado entonces cada enlace doble puede combinarse con una molécula de monóxido de carbono única para formar una especie nueva pero no tendrá lugar una inserción adicional de un segundo compuesto etilénicamente insaturado o de uno adicional y la monocarbonilación debería por consiguiente entenderse.

50 Las referencia a los compuestos etilénicamente insaturados de la presente deberían entenderse como que incluyen cualquiera de uno o más de los enlaces C-C insaturados en un compuesto tal como aquellos que se encuentran en los alquenos, alquinos, dienos conjugados o no conjugados, alquenos funcionales, etc.

55 Los compuestos etilénicamente insaturados adecuados para la invención son los compuestos etilénicamente insaturados que tienen desde 2 a 50 átomos de carbono por molécula, o sus mezclas. Los compuestos etilénicamente insaturados adecuados pueden tener uno o más enlaces insaturados aislados o conjugados por molécula. Los compuestos preferidos tienen desde 2 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos, incluso más preferidos son los compuestos que tienen como mucho 18 átomos de carbono, incluso más preferidos son aquellos que tienen como mucho 16 átomos de carbono, nuevamente los compuestos más preferidos tienen como mucho 10 átomos de carbono. El compuesto etilénicamente insaturado puede además comprender grupos funcionales o heteroátomos, tales como nitrógeno, azufre u óxido. Los ejemplos incluyen ácidos carboxílicos, ésteres o nitrilos como grupos funcionales. En un grupo preferido de procesos, el compuesto etilénicamente insaturado es una olefina o una mezcla de olefinas. Los compuestos etilénicamente insaturados incluyen acetileno, metil acetileno, propil acetileno, 1,3-butadieno, etileno, propileno, butileno, isobutileno, pentenos, penteno nitrilos, alquil pentenoatos

tales como metil 3-pentenoatos, ácidos de penteno (tal como ácido 2-y 3-pentenoico), heptanos, ésteres de vinilo tales como vinil acetato, octanos, dodecanos.

5 En particular, los compuestos etilénicamente insaturados preferidos son etileno, vinil acetato, 1,3-butadieno, alquil pentenoatos, pentenonitrilos, ácidos de penteno (tal como ácido 3-pentenoico), acetileno, heptanos, butileno, octanos, dodecanos y propileno.

10 En especial, los compuestos etilénicamente insaturados preferidos son etileno, propileno, heptanos, octanos, dodecanos, vinil acetato, 1,3-butadieno y penteno nitrilos, más especialmente preferido es el etileno.

15 Incluso además, es posible carbonilar mezclas de alcanos que contengan enlaces dobles internos y/o alcanos ramificados con hidrocarburos saturados. Ejemplos son refinato 1, refinato 2 y otras corrientes mezcladas derivadas de un *cracker*, o corrientes mezcladas derivadas de la dimerización de alquenos (la dimerización de butano es un ejemplo específico) y de reacciones de Fischer Tropsch.

Las referencias a los vinil ésteres de la presente incluyen referencia a vinil ésteres sustituidos o insustituidos de la fórmula V:



25 en donde  $R^{66}$  puede seleccionarse a partir de hidrogeno, alquilo, arilo, Het, halo, ciano, nitro,  $OR^{19}$ ,  $OC(O)R^{20}$ ,  $C(O)R^{21}$ ,  $C(O)OR^{22}$ ,  $NR^{23}R^{24}$ ,  $C(O)NR^{25}R^{26}$ ,  $C(S)R^{27}R^{28}$ ,  $SR^{29}$ ,  $C(O)SR^{30}$  en donde  $R^{19}$ - $R^{30}$  son según se definen en la presente.

Preferentemente,  $R^{66}$  se selecciona a partir de hidrógeno, alquilo, fenilo o alquilfenilo, más preferentemente, hidrógeno, fenilo, alquilfenilo  $C_1$ - $C_6$  o alquilo  $C_1$ - $C_6$ , tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo, incluso más preferentemente, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , especialmente metilo.

30 Preferentemente, cada  $R^{63}$ - $R^{65}$  independientemente representa hidrógeno, alquilo, arilo o Het según se definió en la presente. Más preferentemente,  $R^{63}$ - $R^{65}$  representa independientemente hidrógeno.

35 Cuando el compuesto etilénicamente insaturado es un dieno conjugado que contiene al menos dos enlaces dobles conjugados en la molécula. Por conjugación se hace referencia a que la ubicación del 7c-orbital es tal que puede superponerse con otros orbitales en la molécula. De este modo, los efectos de los compuestos con al menos dos enlaces dobles conjugados son por lo general diferentes de aquellos de los compuestos sin enlaces conjugados.

40 El dieno conjugado preferentemente es un dieno que tiene desde 4 a 22, más preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono por molécula. El dieno conjugado puede sustituirse con uno o más sustituyentes adicionales seleccionados a partir de arilo, alquilo, hetero (preferentemente 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 donde  $R^{19}$  -  $R^{28}$  son según se definen en la presente o no están sustituidos. Más preferentemente, el dieno conjugado se selecciona de pentadienos conjugados, hexadienos conjugados, ciclopentadieno y ciclohexadieno, todos los que pueden estar sustituidos según se mencionó anteriormente o puede ser insustituidos. Se prefiere especialmente 1,3-butadieno y 2-metil-1,3-butadieno y más especialmente se prefiere 1,3-butadieno no sustituido.

#### Grupo R puente

50 Preferentemente, el grupo R que se une a A y B, según se definió, en los átomos adyacentes disponibles de al menos un anillo aromático, también 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. Preferentemente, el(los) sustituyete(s)  $Y^x$  en la estructura aromática tiene(n) un total de  $\sum_{x=1}^n Y^x$  de átomos diferentes de hidrógeno de manera que  $\sum_{x=1}^n Y^x$  es  $\geq 4$ , donde n es el número total de sustituyente(s)  $Y^x$  y  $tY^x$  representan la cantidad total de átomos diferentes de hidrógeno en un sustituyente  $Y^x$  en particular.

55 Por lo general, cuando hay más de un sustituyente  $Y^x$ , más adelante también denominado como simplemente Y, cualquiera de los dos puede estar ubicado en el mismo átomo cíclico aromático o en uno diferente de la estructura aromática. Preferentemente, hay  $\leq 10$  grupos Y, es decir n es 1 a 10, más preferentemente hay 1-6 grupos Y, más preferentemente hay 1-4 grupos Y en la estructura aromática y, especialmente, 1, 2 ó 3 sustituyentes de grupos Y en la estructura aromática. Los átomos aromáticos cíclicos sustituidos pueden ser carbono o hetero pero son preferentemente carbono.

60 Preferentemente,  $\sum_{x=1}^n Y^x$  está entre 4-100, más preferentemente, 4-60, más preferentemente, 4-20, especialmente 4-12.

65 Preferentemente, cuando hay un sustituyente Y, Y representa un grupo que está al menos tan estéricamente

impedido como fenilo y cuando hay dos o más sustituyentes Y cada uno están tan estéricamente impedido como fenilo y/o se combinan para formar un grupo que está más estéricamente impedido que fenilo.

5 Por estéricamente impedido en la presente, ya sea en el contexto de los grupos  $R^4$ - $R^{12}$  descritos a continuación o el sustituyente Y, hacemos referencia al término como fácilmente lo entienden aquellos expertos en el arte pero para evitar cualquier duda, el término más estéricamente impedido que fenilo puede significar un grado inferior de sustitución (DS) que  $\text{PH}_2\text{Ph}$  cuando  $\text{PH}_2\text{Y}$  (representando el grupo Y) reacciona con  $\text{Ni(0)(CO)}_4$  ocho veces más conforme con las condiciones mencionadas a continuación. De manera similar, las referencias a más estéricamente impedido que t-butilo pueden tomarse como referencias a los valores DS en comparación con  $\text{PH}_2\text{t-Bu}$ , etc. Si dos grupos Y se comparan y  $\text{PHY}^1$  no está más estéricamente impedido que la referencia entonces  $\text{PHY}^1\text{Y}^2$  debería compararse con la referencia. De manera similar, si se comparan los tres grupos Y y no se determinó todavía que  $\text{PHY}^1$  o  $\text{PHY}^1\text{Y}^2$  esté más estéricamente impedido que el estándar entonces se debería comparar  $\text{PY}^1\text{Y}^2\text{Y}^3$ . Si hay más de tres grupos Y deberían tomarse como más estéricamente impedido que t-butilo.

15 Impedimento estérico en el contexto de la invención de la presente se trata en la página 14 y subsiguientes de "Homogenous Transition Metal Catalysis – A Gentle Art", por C. Masters, publicado por Chapman and Hall 1981.

20 Tolman ("Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects", Journal of American Chemical Society, 92, 1970, 2956-2965) concluyó que la propiedad de los ligandos que principalmente determinan la estabilidad de los complejos  $\text{Ni(O)}$  es su tamaño en vez de su naturaleza electrónica.

Para determinar el impedimento estérico relativo de un grupo Y, puede utilizarse el método de Toman para determinar DS en el análogo de fósforo del grupo a ser determinado según se estableció anteriormente.

25 Las soluciones en tolueno de  $\text{Ni(CO)}_4$  se trataron con ligando de fósforo en un exceso de ocho veces; la sustitución de CO por el ligando se siguió mediante las vibraciones de la extensión del carbonilo en el espectro infrarrojo. Las soluciones se equilibraron mediante calentamiento en tubos sellados por 64 h. a  $100^\circ\text{C}$ . El calentamiento adicional a  $100^\circ\text{C}$  por 74 h. adicionales no modificó significativamente el espectro. Después, se determinan las frecuencias y las intensidades de las bandas de extensión de carbonilo en el espectro de las soluciones desequilibradas. El grado de sustitución puede estimarse semicuantitativamente a partir de las intensidades relativas y de la suposición de que los coeficientes de extinción de las bandas están todos en el 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  $\text{Ni(CO)}_2\text{L}_2$  tienen aproximadamente la misma intensidad, de manera que el grado de sustitución se estima en 1,5. Si este experimento no distingue los ligandos respectivos entonces el difenil fósforo  $\text{PPh}_2\text{H}$  o el di-t-butil fósforo debería compararse con el  $\text{PY}_2\text{H}$  equivalente según sea el caso. Incluso además, si esto no distingue los ligandos entonces el ligando  $\text{PPh}_3$  o  $\text{P}^t\text{(Bu)}_3$  debería compararse con  $\text{PY}_3$ , según sea el caso. Dicha experimentación adicional puede requerirse con pequeños ligandos que sustituyan por completo el complejo  $\text{Ni(CO)}_4$ .

40 El grupo Y puede también definirse haciendo referencia a su ángulo del cono que puede definirse en el contexto de la invención como el ángulo del vértice del cono cilíndrico centrado en el punto medio del anillo aromático. Por punto medio se entiende un punto en el plano del anillo que está equidistante de los átomos del anillo cíclico.

45 Preferentemente, el ángulo del cono de al menos un grupo Y o la suma de los ángulo del cono de dos o más grupos Y es al menos  $10^\circ$ , más preferentemente, al menos  $20^\circ$ , más preferentemente, al menos  $30^\circ$ . El ángulo del cono debería medirse conforme al método de Tolman {C. A. Tolman Chem. Rev. 77, (1977), 313-348} excepto que el ángulo del vértice del cono esté ahora centrado en el punto medio del anillo aromático. Este uso modificado del ángulo del cono de Tolman ha sido utilizado en otros sistemas para medir los efectos estéricos tales como aquellos en los catalizadores de la polimerización de ciclopentadienilo de circonio de eteno (Journal of Molecular Catalysis: Chemical 188, (2002), 105-113).

50 Los sustituyentes Y se seleccionan por ser del tamaño apropiado para proveer impedimento estérico con respecto al sitio activo entre los átomos  $Q^1$  y  $Q^2$ . Sin embargo, no se sabe si el sustituyente está evitando la salida del metal, dirigiendo su vía entrante, generalmente proporcionando una confirmación catalítica más estable, o actuando de otro modo.

55 Un ligando particularmente preferido se encuentra cuando Y representa  $-\text{SR}^{40}\text{R}^{41}\text{R}^{42}$  en donde S representa Si, C, N, S, O o arilo y  $\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{R}^{42}$  son según se definen a continuación. Preferentemente cada Y y/o combinación de dos o más grupos Y está al menos tan estéricamente impedido como t-butilo.

60 Más preferentemente, cuando hay solo un sustituyente Y, está al menos tan estéricamente impedido como t-butilo, mientras que donde hay dos o más sustituyentes Y, cada uno está al menos tan estéricamente impedido como fenilo y al menos tan estéricamente impedido como t-butilo si se considera como un grupo único.

65 Preferentemente, cuando S es arilo,  $\text{R}^{40}$ ,  $\text{R}^{41}$  y  $\text{R}^{42}$  son independientemente hidrógeno, alquilo,  $-\text{BQ}^3\text{-X}^3(\text{X}^4)$  (en donde B,  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^4$  son según se definieron en la presente y  $\text{Q}^3$  se define como  $\text{Q}^1$  o  $\text{Q}^2$  antemencionado), fósforo, arilo, arileno, alcarilo, arilenoalquilo, alqueno, alquinilo, het, hetero, halo, ciano, nitro,  $-\text{OR}^{19}$ ,  $-\text{OC(O)R}^{20}$ ,  $-\text{C(O)R}^{21}$ ,

$-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$ ,  $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ ,  $-CF_3$ ,  $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$  o alquilfósforo.

$R^{19}-R^{30}$  a los que se hace referencia en la presente pueden seleccionarse de manera independiente por lo general a partir de hidrógeno, arilo insustituido o sustituido o alquilo insustituido o sustituido, además  $R^{21}$  puede ser nitro, halo, amino o tio.

Preferentemente, cuando S es Si, C, N, S u O,  $R^{40}$ ,  $R^{41}$  y  $R^{42}$  son independientemente hidrógeno, alquilo, fósforo, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilentalquilo, alqueniilo, alquinilo, het, hetero, halo, ciano, nitro,  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ ,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$ ,  $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ ,  $-CF_3$ ,  $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$ , o alquilfósforo en donde al menos uno de  $R^{40}-R^{42}$  no es hidrógeno y donde  $R^{19}-R^{30}$  son según se definen en la presente; y  $R^{71}-R^{73}$  se definen como  $R^{40}-R^{42}$  pero son preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo.

Preferentemente, S es Si, C o arilo. Sin embargo, N, S u O pueden también preferirse como uno o más de los grupos Y en combinación o en el caso de múltiples grupos Y. Para evitar toda duda, debido a que el oxígeno o azufre pueden ser bivalentes,  $R^{40}-R^{42}$  pueden ser pares solitarios.

Preferentemente, de manera alternativa o además del grupo Y, la estructura aromática puede estar insustituida o, cuando sea posible puede estar adicionalmente sustituida con grupos seleccionados a partir de Y (en los átomos cíclicos no aromáticos), alquilo, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilentalquilo, alqueniilo, alquinilo, het, hetero, halo, ciano, nitro,  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ ,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$ ,  $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ ,  $-CF_3$ ,  $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$ , o alquilfósforo en donde  $R^{19}-R^{30}$  son según se definieron en la presente y en el caso de Y o un grupo que cumple con la definición de Y del primer aspecto la unión es a un átomo aromático no cíclico de la estructura aromática; y  $R^{71}-R^{73}$  son según se definieron como  $R^{40}-R^{42}$  pero son preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo. Además, el al menos un anillo aromático puede ser parte de un complejo metalloceno, por ejemplo donde R es un anión ciclopentadienilo o indenilo puede formar parte de un complejo de metal tal como equivalentes de ferrocenilo, rutenocilo, molibdenocenilo o indenilo.

Dichos complejos deberían considerarse como estructuras aromáticas dentro del contexto de la presente invención de manera que, cuando incluyan más de un anillo aromático, el(los) sustituyente(s)  $Y^x$  pueden estar en el mismo anillo aromático que aquel al que los átomos  $Q^1$  y  $Q^2$  están unidos o un anillo aromático adicional de la estructura. Por ejemplo, en el caso de un metalloceno, el sustituyente  $Y^x$  puede ser cualquiera de uno o más anillos de la estructura de metalloceno y este puede ser un anillo igual o diferente al que están unidos  $Q^1$  y  $Q^2$ .

Los ligandos tipo metalloceno adecuados que pueden estar sustituidos con un grupo Y según se definen en la presente serán conocidos por el experto y están definidos exclusivamente en el documento WO 04/024322. Un sustituyente Y particularmente preferido para dichos aniones aromáticos es cuando S es Si.

En general, sin embargo, cuando S es arilo, el arilo puede estar además insustituido o sustituido con, además de  $R^{40}$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$ , cualquiera de los sustituyentes adicionales definidos para la estructura aromática anterior.

Los sustituyentes Y más preferidos en la presente invención pueden seleccionarse a partir de t-alquilo o t-alquilo, arilo tal como t-butilo o 2-fenilprop-2-ilo,  $-SiMe_3$ , -fenilo, alquilfenil-, fenilalquil- o fosfinoalquil- tal como fosfinometilo.

Preferentemente, cuando S es Si o C y uno o más de  $R^{40}-R^{42}$  son hidrógeno, al menos uno de  $R^{40}-R^{42}$  deberían ser lo suficientemente voluminoso para proporcionar el impedimento estérico requerido y dichos grupos son preferentemente fósforo, fosfinoalquilo-, un grupo que contiene un carbono terciario tal como t-butilo, -arilo, -alcarilo, -aralquilo o sililo terciario.

Preferentemente, si Y está presente o no, la estructura aromática hidrocarbilo tiene, incluyendo los sustituyentes, desde 5 hasta 70 átomos cíclicos, más preferentemente, 5 a 40 átomos cíclicos, más preferentemente, 5-22 átomos cíclicos, especialmente 5 ó 6 átomos cíclicos, si no es un complejo de metalloceno.

Preferentemente, la estructura aromática del hidrocarbilo puede ser monocíclica o policíclica. Los átomos aromáticos cíclicos pueden ser carbono o hetero, en donde las referencias a hetero en la presente son referencias al azufre, oxígeno y/o nitrógeno. Sin embargo, se prefiere que los átomos  $Q^1$  y  $Q^2$  estén unidos a los átomos de carbono cíclico adyacentes disponibles de al menos un anillo aromático. Por lo general, cuando la estructura del hidrocarbilo cíclico es policíclica es preferentemente bicíclica o tricíclica. Los ciclos adicionales en la estructura aromática pueden o no en sí mismos ser aromáticos y por consiguiente debería comprenderse la estructura aromática. Un anillo cíclico no aromático según se define en la presente puede incluir enlaces insaturados. Por átomo cíclico se hace referencia a un átomo que forma parte de un esqueleto cíclico.

Preferentemente, el grupo puente  $-R$ , ya sea que esté sustituido adicionalmente o de otro modo preferentemente comprende menos de 200 átomos, más preferentemente, menos de 150 átomos, más preferentemente, menos de 100 átomos.

Por la expresión un átomo cíclico aromático adicional de la estructura aromática se hace referencia a cualquier

átomo cíclico aromático adicional en la estructura aromática que no sea un átomo cíclico adyacente disponible de al menos un anillo aromático al cual se unen los átomos Q<sup>1</sup> o Q<sup>2</sup>, mediante el grupo enlazador.

5 Preferentemente, los átomos cíclicos inmediatamente adyacentes en cualquier lado de dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles están preferentemente no sustituidos. Como ejemplo, un anillo fenilo aromático unido a un átomo Q<sup>1</sup> mediante la posición 1 en el anillo y unido a un átomo Q<sup>2</sup> mediante la posición 2 en el anillo tiene, preferentemente uno o más de dichos átomos cíclicos aromáticos adicionales sustituidos en la posición 4 y/o 5 del anillo y los dos átomos cíclicos inmediatamente adyacentes a dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles no sustituidos en las posiciones 3 y 6. Sin embargo, esta es solamente una disposición de sustituyentes preferida, y es posible la sustitución en las posiciones 3 y 6 del anillo, por ejemplo.

15 La expresión anillo aromático significa que al menos un anillo al que se unen el átomo Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> mediante B & A respectivamente, es aromático, y aromático debería interpretarse preferentemente de manera amplia como para incluir no solamente un fenilo, un anión ciclopentadienilo, pirrolilo, piridinilo, estructuras tipo sino otros anillo con aromaticidad tales como aquellos en cualquier anillo con electrones Pi deslocalizados capaces de moverse con libertad en dicho anillo.

20 Los anillos aromáticos preferidos tienen 5 ó 6 átomos en el anillo pero también es posible encontrar anillos con 4n + 2 electrones pi tales como [14] anuleno, [18] anuleno, etc

25 La estructura aromática del hidrocarbilo R puede seleccionarse a partir de benceno-1,2 diilo, ferroceno-1,2-diilo, naftaleno-2,3-diilo, 4 ó 5 metil benceno-1,2-diilo, 1'-metil ferroceno-1,2-diilo, 4 y/o 5 t-alquilbenceno- 1,2-diilo, 4,5-difenil-benceno -1,2-diilo, 4 y/o 5-fenil-benceno-1,2-diilo, 4,5-di-t-butil-benceno- 1,2-diilo, 4 ó 5-t-butilbenceno- 1,2-diilo, 2, 3, 4 y/o 5 t-alquil- naftaleno- 8,9-diilo, 1H-inden-5,6-diilo, 1, 2 y/o 3 metil-1H-inden-5,6-diilo, 4,7 metano -1H-indeno -1,2-diilo, 1, 2 y/o 3-dimetil -1H-inden 5,6-diilos, 1,3-bis(trimetilsilil)- isobenzofuran - 5,6-diilo, 4-(trimetilsilil) benceno-1,2 diilo, 4-fosfinometil benceno -1,2 diilo, 4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno - 1,2 diilo, 4-dimetilsililbenceno- 1,2diilo, 4-di-t-butil,metilsilil benceno-1,2diilo, 4-(t-butildimetilsilil)-benceno-1,2diilo, 4-t-butilsilil-benceno-1,2diilo, 4-(tri-t-butilsilil)-benceno-1,2diilo, 4-(2'-tert-butilprop-2'-il)benceno-1,2 diilo, 4-(2',2',3',4',4' pentametil-pent-3'-il)-benceno-1,2diilo, 4-(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butil-pent-3'-il)-benceno-1,2 diilo, 4-(o 1')t-alquilferroceno- 1,2-diilo, 4,5-difenil-ferroceno -1,2-diilo, 4-(o 1')fenil-ferroceno-1,2-diilo, 4,5-di-t-butil-ferroceno- 1,2-diilo, 4-(o 1')t-butilferroceno- 1,2-diilo, 4-(o 1')(trimetilsilil) ferroceno-1,2 diilo, 4-(o 1')fosfinometil ferroceno -1,2 diilo, 4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il) ferroceno - 1,2 diilo, 4-(o 1')dimetilsililferroceno-1,2diilo, 4-(o 1')di-t-butil,metilsilil ferroceno-1,2diilo, 4-(o 1')(t-butildimetilsilil)-ferroceno-1,2diilo, 4-(o 1')t-butilsilil-ferroceno-1,2diilo, 4-(o 1')(tri-t-butilsilil)-ferroceno-1,2diilo, 4-(o 1')(2'-tert-butilprop-2'-il)ferroceno-1,2 diilo, 4-(o 1')(2',2',3',4',4' pentametil-pent-3'-il)-ferroceno-1,2diilo, 4-(o 1')(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butil-pent-3'-il)-ferroceno-1,2 diilo.

En las estructuras de la presente, donde hay más de una forma estereoisomérica posible, se hace referencia a todos dichos estereoisómeros.

40 Según se mencionó anteriormente, en algunas realizaciones, puede haber dos o más de dicho sustituyentes Y y/o no Y en los átomos cíclicos aromáticos adicionales de la estructura aromática. Opcionalmente, los mencionados dos o más sustituyentes pueden, especialmente cuando están en los átomos aromáticos cíclicos vecinos, combinarse para formar una estructura anular adicional tal como una estructura anular cicloalifática.

45 Dichas estructuras anulares cicloalifáticas pueden ser saturadas o insaturadas, en puente o no, sustituidas con alquilo, los grupos Y según se definen en la presente, arilo, amileno, alcarilo, aralquilo, arilnalquilo, alquenilo, alquinilo, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -SR<sup>29</sup>, -C(O)SR<sup>30</sup>, -C(S)N(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, -CF<sub>3</sub>, -SiR<sup>71</sup>R<sup>72</sup>R<sup>73</sup>, o fosfinoalquilo en donde, cuando esté presente, al menos uno de R<sup>40</sup>-R<sup>42</sup> no sea hidrógeno y en donde R<sup>19</sup>-R<sup>30</sup> son según se definen en la presente; y R<sup>71</sup>-R<sup>73</sup> se definen como R<sup>40</sup>-R<sup>42</sup> pero son preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo y/o pueden ser interrumpidos por uno o más (preferentemente menos de un total de 4) átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o por grupos dialquilo o dialquil silicio de mezclas de los mismos.

55 Los ejemplos de dichas estructuras incluyen piperidina, piridina, morfolina, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano, furan, dioxano, DIOP sustituido por alquilo, 1,3 dioxano sustituido por 2-alquilo, ciclopentanona, ciclohexanona, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohexadieno, 1,4 ditiano, piperizina, pirolidina, tiomorfolina, ciclohexenona, bicio[4.2.0]octano, bicio[4.3.0]nonano, adamantano, tetrahidropiran, dihidropiran, tetrahidrotipiran, tetrahidro-furan-2-ona, delta valerolactona, gamma-butirolactona, anhídrido glutárico, dihidroimidazol, triazaciclonoanona, triazaciclodecano, tiazolidina, hexahidro-1H-indeno (5,6 diilo), octahidro-4,7 metano-indeno (1,2 diilo) y tetrahidro-1H-indeno (5,6 diilo) todo los cuales puede ser insustituidos o sustituidos según la definición dada para arilo en la presente.

65 Sin embargo, ya sea que se formen grupos combinados o de otro modo, se prefiere que los átomos cíclicos aromáticos inmediatos adyacentes, en cada lado de dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles a los que se unen Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>, mediante el mencionado grupo enlazador, estén insustituidos y que la sustitución preferida esté en otro lado en el al menos un anillo aromático o en otro lado en la estructura aromática cuando la estructura aromática

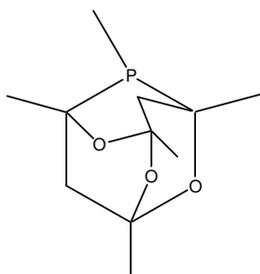
comprenda más de un anillo aromático y la posición preferida de los sustituyentes Y combinados debería por consiguiente comprenderse.

5 Ejemplos específicos pero no limitantes de los ligandos bidentados en puente aromáticos sustituidos dentro de esta invención se establecen en las reivindicaciones.

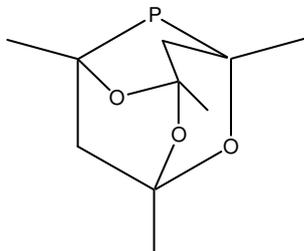
10 En las mencionadas listas de ligandos el término "fosfinometil-adamantilo" hace referencia a cualquiera de los siguientes grupos 2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decilo, 2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decilo, 2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decilo, 2-fosfinometil-perfluoro-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decilo o 2-fosfinometil-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decilo.

15 En las mencionadas listas de ligandos el término "fosfa-adamantilo" hace referencia a cualquiera de los siguientes grupos 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decilo, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decilo, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decilo, perfluoro(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decilo o 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decilo.

20 Para evitar toda duda la estructura de 2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decilo etc. es la siguiente:

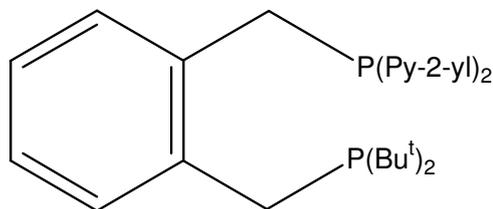


De manera similar la estructura de 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decilo etc. es la siguiente:



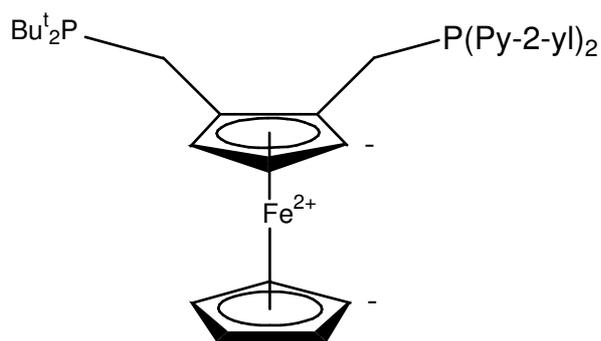
25 Se apreciará que en todos los casos el fósforo está unido a dos átomos de carbono terciario en el esqueleto fosfa-adamantilo.

Las estructuras seleccionadas de ligando de la invención incluyen:-

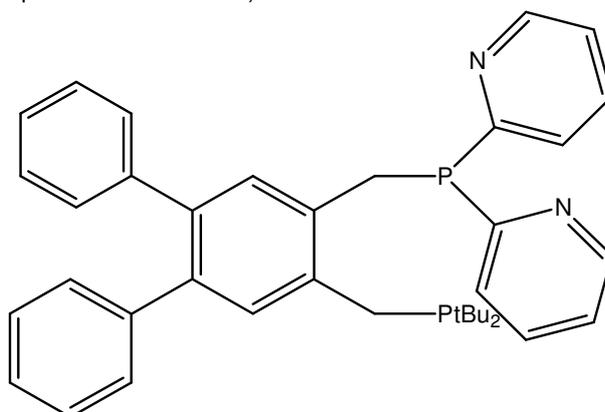


30

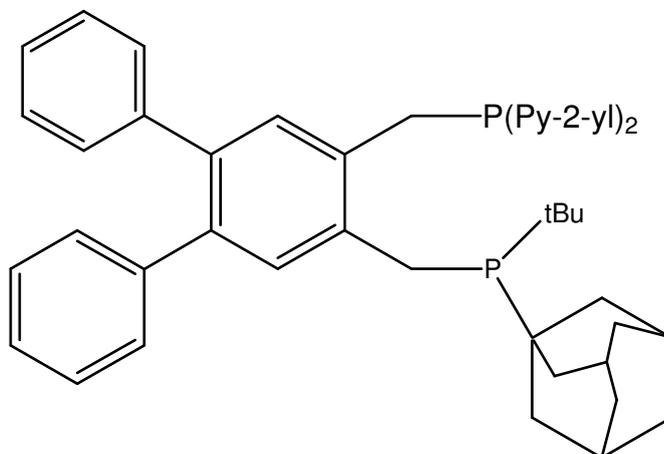
1-(di-tert-butylfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno



1-(di-tert-butylfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)ferroceno

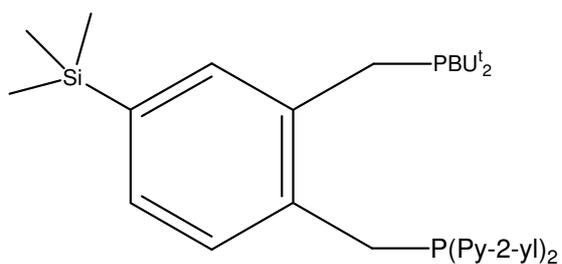


5 1-(di-tert-butylfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-difenil benceno

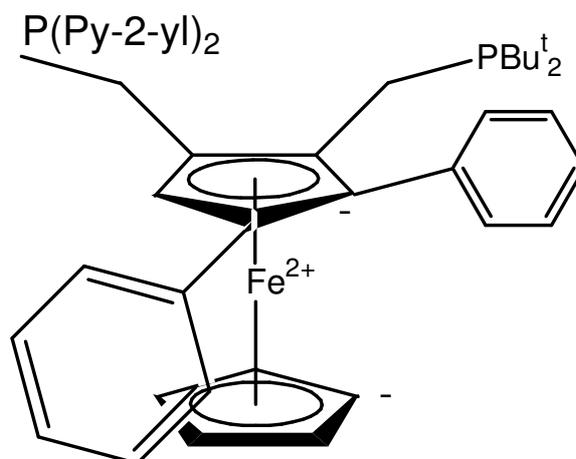


en donde Py-2-yl representa piridina-2-il

10 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno;



15 1-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-2-(di-tert-butilfosfino)-4-(trimetilsilil)benceno



1-(di-tert-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno;

5

En las estructuras de ligandos ejemplares anteriores uno o más de los grupos que tienen un carbono terciario  $X^3$ - $X^4$ , t-butilo, unido al fósforo del grupo  $Q^1$  y/o  $Q^2$  puede reemplazarse por una alternativa adecuada. Alternativas preferidas son adamantilo, 1,3 dimetil adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norbondienilo, o  $X^3$  y  $X^4$  juntos forman junto con el fósforo un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}] decilo tal como 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo o 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo. En la mayoría de las realizaciones, se prefiere que los grupos  $X^1/X^2$  y los grupos  $X^3/X^4$  univalentes sean iguales pero puede ser ventajoso utilizar diferentes grupos para producir una asimetría adicional alrededor del sitio activo en estos ligandos seleccionados y generalmente en esta invención.

10

De manera similar, uno de los grupos de unión A o B puede estar ausente de manera que solamente A o B sea metileno y el átomo de fósforo no conectado al grupo metileno esté conectado directamente al carbono del anillo dando un puente de carbono 3 entre los átomos de fósforo.

15

#### Sustituyentes $X^{2-4}$

20

Sujeto a las restricciones definidas en las reivindicaciones y a la situación preferida donde  $X^2$  es igual a  $X^1$ , los sustituyentes  $X^{2-4}$ , particularmente  $X^3$  y  $X^4$  pueden representar diferentes grupos. Por ejemplo, el grupo  $X^2$  puede representar  $CH(R^4)(R^5)$ ,  $X^3$  puede representar  $CR^7(R^8)(R^9)$  y  $X^4$  puede representar  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ , en donde  $R^4$  a  $R^5$  representan hidrógeno, alquilo, arilo o het y  $R^7$ - $R^{12}$  representan alquilo, arilo o het. De manera alternativa,  $X^2$  representa Ar. Preferentemente, cuando  $X^2$  representa Ar, el grupo está sustituido por un grupo alquilo  $C_1$ - $C_7$ , un grupo O- alquilo  $C_1$ - $C_7$ , -CN, -F, -Si(alquilo)<sub>3</sub>, -COOalquilo, -C(O)-, o -CF<sub>3</sub>. Preferentemente, el grupo Ar está sustituido en el carbono adyacente al carbono del anillo unido a Q, es decir, la posición orto en un anillo fenilo.

25

Lo que se prefiere particularmente es cuando los grupos orgánicos  $R^7$ - $R^9$  y /o  $R^{10}$ - $R^{12}$  o, alternativamente,  $R^7$ - $R^{12}$  están asociados con su(s) átomo(s) de carbono terciario respectivo, forman grupos compuestos que tienen al menos el mismo impedimento estérico que t-butilo(s).

30

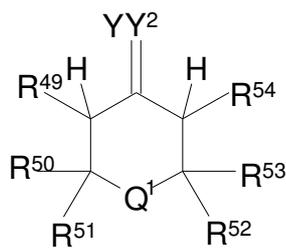
Los grupos estéricos pueden ser cíclicos, parte cíclicos o acíclicos. Cuando son cíclicos o parte cíclicos, el grupo puede estar sustituido o insustituido o saturado o insaturado. Los grupos cíclicos o parte cíclicos pueden preferentemente contener, incluyendo el(los) átomo(s) de carbono terciario, desde átomos de carbono  $C_4$ - $C_{34}$ , más preferentemente  $C_8$ - $C_{24}$ , más preferentemente  $C_{10}$ - $C_{20}$  en la estructura cíclica. La estructura cíclica puede estar sustituida por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro,  $OR^{19}$ ,  $OC(O)R^{20}$ ,  $C(O)R^{21}$ ,  $C(O)OR^{22}$ ,  $NR^{23}R^{24}$ ,  $C(O)NR^{25}R^{26}$ ,  $SR^{29}$ ,  $C(O)SR^{30}$ ,  $C(S)NR^{27}R^{28}$ , aryl o Het, en donde cada  $R^{19}$  a  $R^{30}$  independientemente representa hidrógeno, arilo o alquilo, y/o está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsilicio.

35

En particular, cuando son cíclicos,  $X^3$  y/o  $X^4$  pueden representar congresilo, norborilo, l-norbordienilo o adamantilo.

45

$X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual están unidos pueden formar un grupo 2- $Q^1$ -triciclo[3.3.1.1{3,7}]decilo opcionalmente sustituido o su derivado, o  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual están unidos pueden formar un sistema anular de la fórmula 1b



De manera alternativa, uno o más de los grupos  $X^3$  y/o  $X^4$  pueden representar una fase sólida a la que se une el ligando.

5 Se prefiere particularmente cuando  $X^3$  y  $X^4$  son iguales y  $X^1$  y  $X^2$  son iguales.

En realizaciones preferidas,  $R^4$  a  $R^5$  cada uno representan independientemente hidrógeno, alquilo, arilo, o Het y  $R^7$  a  $R^{12}$  cada uno independientemente representan alquilo, arilo, o Het;

10  $R^{19}$  a  $R^{30}$  cada uno independientemente representan hidrógeno, alquilo, arilo o Het;

$R^{49}$  y  $R^{54}$ , cuando están presentes, cada uno representa independientemente hidrógeno, alquilo o arilo;

$R^{50}$  a  $R^{53}$ , cuando están presentes, cada uno representa independientemente alquilo, arilo o Het;

15  $YY^2$ , cuando está presente, representa independientemente oxígeno, azufre o  $N-R^{55}$ , en donde  $R^{55}$  representa hidrógeno, alquilo o arilo.

20 Preferentemente,  $R^4$  a  $R^5$  y  $R^7$  a  $R^{12}$  cuando no son hidrógeno cada uno representa independientemente alquilo o arilo. Más preferentemente,  $R^4$  a  $R^5$  y  $R^7$  a  $R^{12}$  cada uno representa independientemente alquilo  $C_1$  a  $C_6$ , alquil  $C_1-C_6$  fenilo (en donde el grupo fenilo está opcionalmente sustituido según se definió arilo en la presente) o fenilo (en donde el grupo fenilo está opcionalmente sustituido según se definió arilo en la presente). Incluso más preferentemente,  $R^4$  a  $R^5$  y  $R^7$  a  $R^{12}$  cada uno representan independientemente alquilo  $C_1$  a  $C_6$ , que está opcionalmente sustituido según se definió alquilo en la presente. Más preferentemente,  $R^4$  a  $R^5$  y  $R^7$  a  $R^{12}$  cada uno representa 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.

30 En una realización particularmente preferida de la presente invención,  $R^7$  y  $R^{10}$  representan cada uno el mismo resto alquilo, arilo o Het según se define en la presente,  $R^8$  y  $R^{11}$  representan cada uno el mismo resto alquilo, arilo o Het según se define en la presente, y  $R^9$  y  $R^{12}$  representan cada uno el mismo resto alquilo, arilo o Het según se define en la presente. Más preferiblemente,  $R^7$  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;  $R^8$  y  $R^{11}$  representan cada uno independientemente el mismo alquilo  $C_1-C_6$  según se definió anteriormente; y  $R^9$  y  $R^{12}$  representan cada uno independientemente el mismo alquilo  $C_1-C_6$  según se definió anteriormente. Por ejemplo:  $R^7$  y  $R^{10}$  representan cada uno metilo;  $R^8$  y  $R^{11}$  representan cada uno etilo; y  $R^9$  y  $R^{12}$  representan cada uno n-butilo o n-pentilo.

40 En una realización especialmente preferida de la presente invención, cada grupo  $R^7$  a  $R^{12}$  representa el mismo resto alquilo, arilo o Het según se define en la presente. Preferiblemente, cuando los grupos alquilo, cada uno de  $R^7$  a  $R^{12}$  representa al 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  $R^7$  a  $R^{12}$  representa metilo o terc-butilo, más preferiblemente, metilo.

45 El grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norbondienilo puede comprender adicionalmente, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo,  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ , halo, nitro,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ , ciano, arilo,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$ ,  $-CF_3$ ,  $-P(R^{56})R^{57}$ ,  $-PO(R^{58})(R^{59})$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-PO(OR^{60})(OR^{61})$ , o  $-SO_3R^{62}$ , donde  $R^{19}-R^{30}$ , alquilo, halo, ciano y arilo son según se define en la presente y  $R^{56}$  a  $R^{62}$  representan cada uno de manera independiente a hidrógeno, alquilo, arilo o Het.

50 De manera adecuada, cuando el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norbondienilo está sustituido con uno o más sustituyentes según se definió anteriormente, los sustituyentes altamente preferidos incluyen alquilo  $C_1$  a  $C_8$  insustituido,  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ , 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  $-PO(R^{58})(R^{59})$ ,  $-CF_3$ , donde  $R^{19}$  representa a hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$  insustituido o fenilo,  $R^{20}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$  representan, cada uno independientemente, a hidrógeno o alquilo  $C_1-C_8$  insustituido,  $R^{56}$  a  $R^{59}$  representan, cada uno independientemente a alquilo  $C_1-C_8$  o fenilo. En una realización particularmente preferida, los sustituyentes son alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , más preferiblemente, metilo, tal como el que se encuentra en 1,3 dimetil adamantilo.

De manera adecuada, el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norbondienilo puede comprender, además de átomos de hidrógeno, hasta 10 sustituyentes según se definió anteriormente, preferiblemente hasta 5 sustituyentes según se definió anteriormente, más preferiblemente hasta 3 sustituyentes según se definió anteriormente. De manera adecuada, cuando el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norbondienilo comprende, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes según se define en la presente, preferiblemente cada sustituyente es idéntico. Los sustituyentes preferidos son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> insustituido y trifluorometilo, particularmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> insustituido, tal como metilo. Un grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norbondienilo altamente preferido comprende átomos de hidrógeno solamente, es decir, el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norbondienilo no está sustituido.

Preferiblemente, cuando más de un grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norbondienilo está presente en un compuesto de fórmula I, cada uno de dichos grupos es idéntico.

El grupo 2-Q<sup>1</sup>-tríciclo[3.3.1.1.{3,7}]decilo (referido de ahora en adelante como un grupo 2-meta-adamantilo por conveniencia, donde 2-meta-adamantilo es una referencia a Q<sup>1</sup> que es un átomo de arsénico, antimonio o fósforo, es decir, 2-arsa-adamantilo y/o 2-stiba-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 a aquellos sustituyentes según se define en la presente con respecto al grupo adamantilo. Los sustituyentes altamente preferidos incluyen a alquilo, particularmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> insustituido, especialmente metilo, trifluorometilo, -OR<sup>19</sup> donde R<sup>19</sup> es según se definió en la presente, particularmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> insustituido o arilo, y 4-dodecilfenilo. Cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye más de un sustituyente, preferiblemente cada sustituyente es idéntico.

Preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en una o más de las posiciones 3, 5 ó 7, con un sustituyente según se define en la presente. Más preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en cada una de las posiciones 1, 3 y 5. De manera adecuada, dicha disposición implica que el átomo Q<sup>1</sup> del grupo 2-meta-adamantilo está unido a átomos de carbono en el esqueleto adamantilo que no tiene átomos de hidrógeno. Más preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en cada una de las posiciones 1, 3, 5 y 7. Cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye más de un sustituyente, preferiblemente cada sustituyente es idéntico. Los sustituyentes especialmente preferidos son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> insustituido y haloalquilos, particularmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> insustituido tal como metilo y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> fluorinado tal como trifluorometilo.

Preferiblemente, 2-meta-adamantilo representa a 2-meta-adamantilo insustituido o 2-meta-adamantilo sustituido con uno o más sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o una combinación de los mismos.

Preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo incluye heteroátomos adicionales, distintos del átomo 2-Q, en el esqueleto 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 la posición 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. Más preferiblemente, cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye dos o más heteroátomos adicionales en el esqueleto 2-meta-adamantilo, cada uno de los heteroátomos adicionales es idéntico. Preferiblemente, el 2-meta-adamantilo incluye uno o más átomos de oxígeno en el esqueleto 2-meta-adamantilo. Un grupo 2-meta-adamantilo especialmente preferido, que opcionalmente puede estar sustituido con uno o más sustituyentes según se define en la presente, incluye un átomo de oxígeno en cada una de las posiciones 6, 9 y 10 del esqueleto 2-meta-adamantilo.

Los grupos 2-meta-adamantilo altamente preferidos según se define en la presente incluyen un 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 un grupo 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo. Más preferiblemente, el 2-fosfa-adamantilo está seleccionado del grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo o un grupo 2-fosfa-1,3,5,-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo.

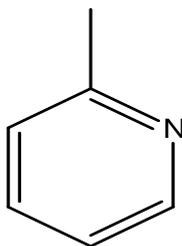
El grupo 2-meta-adamantilo se puede preparar mediante los métodos muy conocidos por los expertos en el arte. De manera adecuada, los compuestos 2-fosfa-adamantilo se obtienen de Cytec Canada Inc, Canadá. Del mismo modo, los compuestos 2-meta-adamantilo correspondientes de fórmula I etc, se pueden obtener del mismo proveedor o se pueden preparar por métodos análogos.

Sujetas a las restricciones de las reivindicaciones, las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen a aquellas en donde:

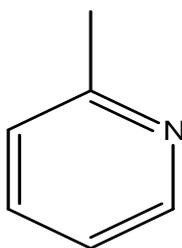
X<sup>3</sup> representa a CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), X<sup>4</sup> representa a CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>), X<sup>1</sup> representa a C(R<sup>101</sup>R<sup>102</sup>)NR<sup>101</sup>R<sup>102</sup> y X<sup>2</sup> representa a C(R<sup>101</sup>R<sup>102</sup>)NR<sup>101</sup>R<sup>102</sup>,

X<sup>3</sup> representa a CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), X<sup>4</sup> representa a CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>), y X<sup>1</sup> y

X<sup>2</sup> representan a;



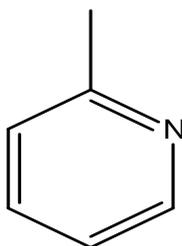
5 X<sup>3</sup> representa a CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), X<sup>4</sup> representa a adamantilo y X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> representan a;



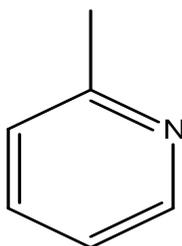
10 X<sup>3</sup> representa a CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), X<sup>4</sup> representa a adamantilo y X<sup>1</sup> representa a C(R<sup>101</sup>R<sup>102</sup>)NR<sup>101</sup>R<sup>102</sup> y X<sup>2</sup> representa a C(R<sup>101</sup>R<sup>102</sup>)NR<sup>101</sup>R<sup>102</sup>;

X<sup>3</sup> representa a CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), X<sup>4</sup> representa a congresilo y X<sup>1</sup> representa a C(R<sup>101</sup>R<sup>102</sup>)NR<sup>101</sup>R<sup>102</sup> y X<sup>2</sup> representa a C(R<sup>101</sup>R<sup>102</sup>)NR<sup>101</sup>R<sup>102</sup>;

15 X<sup>3</sup> representa a CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), X<sup>4</sup> representa a congresilo y X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> representan a;

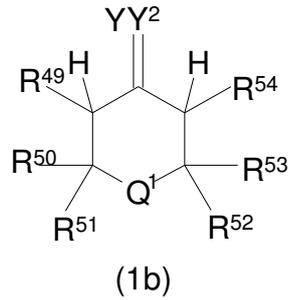


X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> representan independientemente a adamantilo, y X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> representan a;



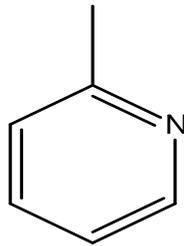
20 X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> representan independientemente a adamantilo, y X<sup>1</sup> representa a C(R<sup>101</sup>R<sup>102</sup>)NR<sup>101</sup>R<sup>102</sup> y X<sup>2</sup> representa a C(R<sup>101</sup>R<sup>102</sup>)NR<sup>101</sup>R<sup>102</sup>;

25 X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual están unidos, pueden formar un sistema de anillos de fórmula 1b

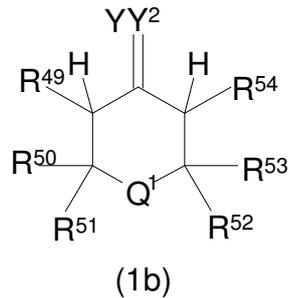


y  $X^1$  representa a  $C(R^{101}R^{102})NR^{101}R^{102}$  y  $X^2$  representa a  $C(R^{101}R^{102})NR^{101}R^{102}$ ;

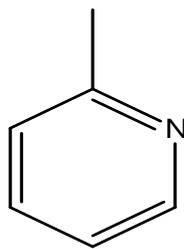
5  $X^3$  y  $X^4$  representan independientemente a congresilo, y  $X^1$  y  $X^2$  representan a;



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



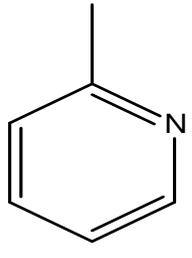
10 y  $X^1$  y  $X^2$  representan a;



15  $X^3$  y  $X^4$  representan independientemente a congresilo, y  $X^1$  representa a  $C(R^{101}R^{102})NR^{101}R^{102}$  y  $X^2$  representa a  $C(R^{101}R^{102})NR^{101}R^{102}$ ;

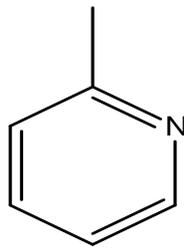
$X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo, y  $X^1$  representa a  $C(R^{101}R^{102})NR^{101}R^{102}$  y  $X^2$  representa a  $C(R^{101}R^{102})NR^{101}R^{102}$ ;

20  $X^3$  y  $X^4$  junto con el  $Q^1$  al cual están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo, y  $X^1$  y  $X^2$  representan a



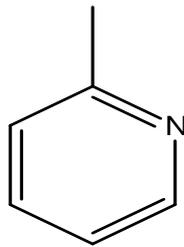
Las realizaciones altamente preferidas de la presente invención incluyen a aquellas donde:

- 5  $X^3$  representa a  $CR^7(R^8)(R^9)$ ,  $X^4$  representa a  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ ,  $X^1$  representa a  $C(R^{101}R^{102})NR^{101}R^{102}$  y  $X^2$  representa a  $C(R^{101}R^{102})NR^{101}R^{102}$ ; especialmente donde  $R^7-R^{12}$  son metilo y  $R^{101}$  y  $R^{102}$  son ya sea hidrógeno, metilo o etilo; y
- $X^3$  representa a  $CR^7(R^8)(R^9)$ ,  $X^4$  representa a  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ , y  $X^1$  y
- 10  $X^2$  representan a;



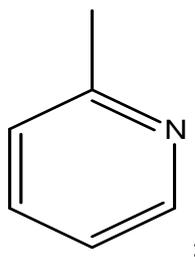
Preferiblemente en un compuesto de fórmula I,  $X^3$  es idéntico a  $X^4$  y/o  $X^1$  es idéntico a  $X^2$ .

- 15 Las combinaciones particularmente preferidas de la presente invención incluyen a aquellas donde:
- (1)  $X^3$  representa a  $CR^7(R^8)(R^9)$ ,  $X^4$  representa a  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ , y  $X^1$
- 20 y  $X^2$  representan a;



A y B son idénticos y representan a  $-CH_2-$ ;

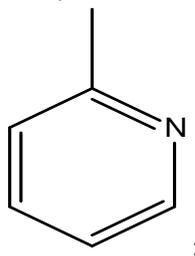
- 25  $Q^1$  y  $Q^2$  representan ambos a fósforo unido al grupo R en las posiciones del anillo 1 y 2.
- (2)  $X^3$  representa a  $CR^7(R^8)(R^9)$ ,  $X^4$  representa a  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ ,  $X^1$  representa a  $C(R^{101}R^{102})NR^{101}R^{102}$  y  $X^2$  representa a  $C(R^{101}R^{102})NR^{101}R^{102}$ ; A y B son idénticos y representan a  $-CH_2-$ ;
- 30  $Q^1$  y  $Q^2$  representan ambos a fósforo unido al grupo R en las posiciones del anillo 1 y 2.
- (3)  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo, y  $X^1$  y  $X^2$  representan a



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

5  $\text{Q}^1$  y  $\text{Q}^2$  representan ambos a fósforo unido al grupo R en las posiciones del anillo 1 y 2.

(4)  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^4$  representan a adamantilo, y  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^2$  representan a



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

10

$\text{Q}^1$  y  $\text{Q}^2$  representan ambos a fósforo unido al grupo R en las posiciones del anillo 1 y 2.

Preferiblemente, en las realizaciones anteriores,  $\text{R}^{101}$  y  $\text{R}^{102}$  son hidrógeno, metilo o etilo.

15 Preferiblemente, en el compuesto de fórmula I, A y B representan cada uno independientemente alquileo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$  que está opcionalmente sustituido según se define en la presente, por ejemplo con grupos alquilo. Preferiblemente, los grupos alquileo inferior que son representados por A y B no están sustituidos. Los alquilenos particularmente preferidos que A y B pueden representar independientemente son  $-\text{CH}_2-$  o  $-\text{C}_2\text{H}_4-$ . Más preferiblemente, cada uno de A y B representan al mismo alquileo según se define en la presente, particularmente  $-\text{CH}_2-$ . De manera alternativa, uno de A o B se omite, es decir,  $\text{Q}^2$  o  $\text{Q}^1$  está conectado directamente con el grupo R y el otro grupo Q no está conectado directamente con el grupo R y es un alquileo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , preferiblemente  $-\text{CH}_2-$  o  $-\text{C}_2\text{H}_4-$ , más preferiblemente,  $-\text{CH}_2-$ .

20

Los compuestos aún más preferidos de fórmula I incluyen a aquellos donde:

25

$\text{R}^7$  a  $\text{R}^{12}$  son alquilo y son idénticos y preferiblemente cada uno representa a alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , particularmente metilo.

Se prefieren especialmente los compuestos específicos de fórmula I que incluyen a aquellos donde:

30

cada uno de  $\text{R}^7$  a  $\text{R}^{12}$  es idéntico y representa a metilo;

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

R representa a benceno-1,2-diilo.

35

La invención no sólo se extiende a ligandos bidentados nuevos de fórmula (I) sino que también a complejos nuevos de dichos ligandos con el metal del grupo 8, 9 ó 10 o un compuesto del mismo.

#### Definiciones

40

El término "alquileo inferior", que es representado por A y B en un compuesto de fórmula I, cuando se utiliza en la presente, incluye grupos  $\text{C}_0$ – $\text{C}_{10}$  o  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , preferiblemente,  $\text{C}_0$ ,  $\text{C}_1$  o  $\text{C}_2$ , más preferiblemente,  $\text{C}_1$ , más preferiblemente, metileno, que, en el caso de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , se puede unir en dos lugares en el grupo para conectar allí al grupo  $\text{Q}^1$  o  $\text{Q}^2$  al grupo R, y, en el último caso, se define de otro modo de la misma manera que "alquilo" a continuación. Sin embargo, en el último caso, se prefiere metileno. En el caso anterior,  $\text{C}_0$  significa que el grupo  $\text{Q}^1$  o  $\text{Q}^2$  está conectado directamente con el grupo R y no hay un grupo alquileo inferior  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$  y en este caso sólo uno de A y B es un alquileo inferior  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$ . Cualquiera sea el caso, cuando uno de los grupos A o B es  $\text{C}_0$ , entonces el otro grupo no puede ser  $\text{C}_0$  y debe ser un grupo  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$  según se define en la presente y, por lo tanto, al menos uno de A y B es un grupo "alquileo inferior"  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$ .

45

El término “alquilo”, cuando se utiliza en la presente, significa alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, más preferiblemente, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> e incluye grupos metilo, etilo, etenilo, propilo, propenil butilo, butenilo, pentilo, pentenilo, hexilo, hexenilo y heptilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo pueden ser, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, lineales o ramificados (los grupos ramificados particularmente preferidos incluyen t-butilo e isopropilo), saturados o insaturados, cíclicos, acíclicos o en parte cíclicos/acíclicos, insustituídos, sustituidos o pueden estar terminados con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, arilo sustituido o insustituido, o Het sustituido o insustituido y/o pueden estar 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.

El término “fluoroalquilo” se define de la misma manera que un alquilo, excepto que uno cualquiera o más de los grupos hidrógeno puede ser reemplazado por un fluoruro.

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> a R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> – R<sup>18</sup> representan cada uno independientemente a alquilo, arilo, o Het a menos que X<sup>2</sup> esté unido al átomo Q<sup>2</sup> mediante un carbono no terciario, en cuyo caso también pueden representar cada uno a hidrógeno.

R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> en la presente representan cada uno independientemente a hidrógeno, halo, arilo sustituido o insustituido o alquilo sustituido o insustituido o, en el caso de R<sup>21</sup>, adicionalmente, halo, nitro, ciano, tio y amino. Preferiblemente, R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> representan a hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> insustituido o fenilo, más preferiblemente, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> insustituido.

R<sup>49</sup> y R<sup>54</sup> representan cada uno independientemente a hidrógeno, alquilo o arilo. R<sup>50</sup> y R<sup>53</sup> representan cada uno independientemente a hidrógeno, alquilo o arilo. YY<sup>1</sup> y YY<sup>2</sup> representan cada uno independientemente a oxígeno, azufre o N–R<sup>55</sup>, donde R<sup>55</sup> representa a hidrógeno, alquilo o arilo.

R<sup>101</sup> y R<sup>102</sup> representan a los sustituyentes opcionales hidrógeno, arilo, alquilo o fluoroalquilo.

El término “Ar” o “arilo”, cuando se utiliza en la presente, incluye grupos aromáticos o pseudo aromáticos carbocíclicos de cinco a diez miembros, preferiblemente de cinco a ocho miembros, tales como fenilo, aniones ciclopentadienilo e indenilo y naftilo, donde dichos grupos pueden estar insustituídos o en una opción sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de arilo sustituido o insustituido, alquilo (donde dicho grupo en sí mismo puede estar sustituido o insustituido o puede terminar según se define en la presente), Het (donde dicho grupo en sí mismo puede estar sustituido o insustituido o puede terminar según se define en la presente), halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup> o C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup> donde R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> son según se define en la presente.

El término “alquenilo”, cuando se utiliza en la presente, significa alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, preferiblemente alquenilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, más preferiblemente, alquenilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> e incluye grupos etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo y hexenilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquenilo pueden ser, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados, cíclicos, acíclicos o en parte cíclicos/acíclicos, insustituídos, sustituidos o pueden terminar con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, arilo sustituido o insustituido, o Het sustituido o insustituido, donde R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> son según se define en la presente y/o pueden estar 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.

El término “alquinilo”, cuando se usa en la presente, significa alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, preferiblemente, alquinilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, más preferiblemente alquinilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> e incluye grupos etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo y hexinilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquinilo pueden ser, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados, cíclicos, acíclicos o en parte cíclicos/acíclicos, insustituídos, sustituidos o pueden terminar con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, arilo sustituido o insustituido, o Het sustituido o insustituido, donde R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> son según se define en la presente y/o pueden estar 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.

Debe considerarse, en ausencia de información contraria, que los términos “aralquilo”, “alcarilo”, “arilentalquilo” o similares están de acuerdo con la definición anterior de “alquilo” en lo que se refiere a la porción alquilo o alqu del grupo.

Los grupos Ar o arilo mencionados anteriormente pueden estar unidos por uno o más enlaces covalentes, pero las referencias a “amileno” o “arilentalquilo” o similares en la presente deben comprenderse como dos uniones de enlace covalente pero de otro modo deben definirse como el Ar o arilo mencionado anteriormente en lo que se refiere a la porción arileno del grupo. Las referencias a “alcarilo”, “aralquilo” o similares deben tomarse como referencias a Ar o

arilo mencionados anteriormente en lo que se refiere a la porción Ar o arilo del grupo.

Los grupos halo con los cuales los grupos mencionados anteriormente se pueden sustituir o terminar incluyen: fluoro, cloro, bromo y yodo.

5 El término "Het", cuando se usa en la presente, incluye sistemas de anillos de cuatro a doce miembros, preferiblemente de cuatro a diez miembros, donde dichos anillos contienen uno o más heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y donde dichos anillos contienen uno o más enlaces dobles o no contienen ninguno, o pueden ser no aromáticos, parcialmente aromáticos o completamente aromáticos en su naturaleza. Los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o fusionados. Cada grupo "Het" identificado en la presente puede estar sustituido o insustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquilo (donde dicho grupo alquilo puede en sí mismo estar sustituido o insustituido o puede terminar según se define en la presente)  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ ,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$  o  $-C(S)N(R^{27})R^{28}$  donde  $R^{19}$  a  $R^{30}$  son según se define en la presente. El término "Het", de este modo, 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 el átomo de carbono del anillo Het o, cuando corresponda, en uno o más de los heteroátomos.

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

El término "hetero" según se menciona en la presente, hace referencia a nitrógeno, oxígeno, azufre o mezclas de los mismos.

25 Los compuestos catalizadores de la presente invención pueden actuar como un catalizador "heterogéneo" o un catalizador "homogéneo", preferiblemente, un catalizador homogéneo.

30 El término catalizador "homogéneo" hace referencia a un catalizador, es decir, un compuesto de la invención, que no está soportado pero simplemente está mezclado o formado in-situ con los reactivos de la reacción de carbonilación, preferiblemente en un solvente adecuado según se describe en la presente.

El término catalizador "heterogéneo" hace referencia a un catalizador, es decir, el compuesto de la invención, que se transporta en un soporte.

35 Cuando un compuesto de una fórmula de la presente (p.ej., la fórmula I) contiene un grupo alqueno o un resto cicloalquilo según se define, también se puede producir isomerismo cis (E) y trans (Z). La presente invención incluye los estereoisómeros individuales de los compuestos de cualquiera de las fórmulas definidas en la presente y, donde corresponda, las formas tautoméricas individuales de los mismos, junto con las mezclas de los mismos. La separación de diastereoisómeros de isómeros cis y trans se puede lograr mediante técnicas convencionales, por ejemplo, por cristalización fraccionaria, cromatografía o H.P.L.C (Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento) de una mezcla estereoisomérica de un compuesto de una de las fórmulas o una sal o derivado adecuados del mismo. Un enantiómero individual de un compuesto de una de las fórmulas también se puede preparar a partir de un intermediario correspondiente ópticamente puro o por resolución, tal como H.P.L.C del racemato correspondiente utilizando un soporte quiral adecuado o por cristalización fraccionaria de las sales diastereoisoméricas formadas por la reacción del racemato correspondiente con un ácido o base adecuados activos ópticamente, según corresponda.

#### Soporte y dispersante

50 De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención provee un proceso para la carbonilación de un compuesto etilénicamente insaturado según se define en la presente, donde el proceso se lleva a cabo con un catalizador que comprende un soporte, preferiblemente un soporte insoluble.

55 Preferiblemente, el soporte comprende un polímero tal como un copolímero de poliolefina, poliestireno o poliestireno, tal como un copolímero de divinilbenceno u otros polímeros o copolímeros adecuados conocidos por los expertos en el arte; un derivado de silicio tal como silicio funcionalizado, una silicona o goma de silicona; u otros materiales particulados porosos tales como, por ejemplo, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos.

60 Preferiblemente, el material de soporte es silicio poroso que tiene un área de superficie dentro del rango de 10 a 700 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros total dentro del rango de 0,1 a 4,0 cc/g y un tamaño de partícula promedio dentro del rango de 10 a 500 μm. Más preferiblemente, el área de superficie está dentro del rango de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros está dentro del rango de 0,5 a 2,5 cc/g y el tamaño de partícula promedio está dentro del rango de 20 a 200 μm. Más preferiblemente, el área de superficie está dentro del rango de 100 a 400 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros está dentro del rango de 0,8 a 3,0 cc/g y el tamaño de partícula promedio está dentro del rango de 30 a 100 μm. El tamaño de poro promedio de los materiales de soporte porosos típicos está dentro del rango de 10 a 1000 Å. 65 Preferiblemente, se utiliza un material de soporte con un diámetro de poro promedio de 50 a 500 Å, y más deseablemente, de 75 a 350 Å. Puede ser particularmente deseable deshidratar el silicio a una temperatura de

100°C a 800°C en cualquier período de tiempo de 3 a 24 horas.

De manera adecuada, el soporte puede ser un soporte flexible o rígido; el soporte insoluble está recubierto y/o impregnado con los compuestos del proceso de la invención mediante técnicas muy conocidas por los expertos en el arte.

De manera alternativa, los compuestos del proceso de la invención están fijados a la superficie de un soporte insoluble, opcionalmente mediante un enlace covalente, y la disposición opcionalmente incluye una molécula espaciadora bifuncional para separar al compuesto del soporte insoluble.

Los compuestos de la invención se pueden fijar a la superficie del soporte insoluble promoviendo la reacción de un grupo funcional presente en el compuesto de la fórmula I con un grupo reactivo complementario presente en o previamente insertado en el soporte. La combinación del grupo reactivo del soporte con un sustituyente complementario del compuesto de la invención provee un catalizador heterogéneo donde el compuesto de la invención y el soporte están unidos mediante un enlace tal como un grupo éter, éster, amida, amina, urea, queto.

La elección de las condiciones de la reacción para enlazar un compuesto del proceso de la presente invención con el soporte depende de los grupos del soporte. Por ejemplo, se pueden utilizar los reactivos tales como las carbodiimidias, 1,1'-carbonildiimidazol y procesos tales como el uso de anhídridos mezclados o aminación reductora.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención provee el uso del proceso o catalizador de cualquier aspecto de la invención donde el catalizador esté unido a un soporte.

Además, el ligando bidentado puede estar unido a un sustrato polimérico adecuado mediante al menos uno de los sustituyentes puente (incluyendo los átomos cíclicos), el grupo puente X, el grupo enlazador A o el grupo enlazador B, p.ej., 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil) benceno puede estar unido, preferiblemente, mediante los carbonos cíclicos 3, 4, 5 ó 6 del grupo benceno a poliestireno para proporcionar un catalizador heterogéneo inmóvil.

El uso de compuestos estabilizadores con el sistema de catalizadores también puede ser beneficioso para mejorar la recuperación de metal que se perdió del sistema de catalizadores. Cuando el sistema de catalizadores se utiliza en un medio de reacción líquido, dichos compuestos estabilizadores pueden asistir en la recuperación del metal del grupo 8, 9 ó 10.

Preferiblemente, por lo tanto, el sistema de catalizadores incluye en un medio de reacción líquido un dispersante polimérico disuelto en un portador líquido, donde dicho dispersante polimérico es capaz de estabilizar una suspensión coloidal de partículas del metal del grupo 8, 9 ó 10 o un compuesto de metal del sistema de catalizadores dentro del portador líquido.

El medio de reacción líquido puede ser un solvente para la reacción o puede comprender uno o más de los reactivos o productos de la reacción en sí mismos. Los reactivos y productos de reacción en forma líquida pueden ser miscibles con o disolverse en un solvente o diluyente líquido.

El dispersante polimérico es soluble en el medio de reacción líquido, pero no debe aumentar significativamente la viscosidad del medio de reacción de manera tal que sea perjudicial para la cinética o la transferencia de calor de la reacción. La solubilidad del dispersante en el medio líquido bajo las condiciones de temperatura y presión de la reacción no debería ser tan grande como para impedir significativamente la adsorción de las moléculas de dispersante en las partículas de metal.

El dispersante polimérico es capaz de estabilizar una suspensión coloidal de partículas de dicho metal del grupo 8, 9 ó 10 o 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 a partir del reactor junto con el líquido para recuperación y opcionalmente para la reutilización en la preparación de cantidades adicionales de catalizador. Las partículas de metal son normalmente de dimensiones coloidales, p.ej., en el rango de tamaño de partículas promedio de 5 – 100 nm, si bien en algunos casos se pueden formar partículas más grandes. Las porciones del dispersante polimérico se adsorben en la superficie de las partículas de metal mientras que el restante de las moléculas de dispersante permanecen al menos parcialmente solvatadas por el medio de reacción líquido y de esta manera las partículas del metal del grupo dispersado 8, 9 ó 10 se estabilizan contra la sedimentación en las paredes del reactor o en los espacios muertos del reactor y contra la formación de aglomerados de partículas de metal que se pueden generar por la colisión de partículas y eventualmente coagularse. Se puede producir cierta aglomeración de las partículas incluso ante la presencia de un dispersante adecuado, pero cuando el tipo y la concentración de dispersante se optimizan, dicha aglomeración debe estar a un nivel relativamente bajo y los aglomerados se pueden formar solo de manera floja para que se puedan degradar y las partículas de redisperse por agitación.

El dispersante polimérico puede incluir homopolímeros o copolímeros que incluyan a los polímeros tales como

copolímeros de injertos y polímeros estrella.

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

5 Estabilizar sustancialmente significa que la precipitación del metal del grupo 8, 9 ó 10 de la fase de disolución se evita sustancialmente.

10 Los dispersantes particularmente preferidos para este propósito incluyen los polímeros acídicos o básicos que incluyen ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, aminas y amidas tales como poliacrilatos o heterociclo, particularmente heterociclo de nitrógeno, polímeros de polivinilo sustituido tales como polivinil pirrolidona o copolímeros de los mencionados anteriormente.

15 Los ejemplos de dichos dispersantes poliméricos se pueden seleccionar de polivinilpirrolidona, poli(acrilamida, poli(acrilonitrilo, polietilenimina, poliglicina, ácido poli(acrílico, ácido poli(metacrílico, ácido poli(3-hidroxi(butírico), poli(L-leucina, poli(L-metionina, poli(L-prolina, poli(L-serina, poli(L-tirosina, ácido poli(vinil(bencenosulfónico) y ácido poli(vinil(sulfónico), polietilenimina acilada. Se describen las polietileniminas aciladas adecuadas en la publicación de patente de BASF EP1330309 A1 y en el documento US 6.723.882.

20 Preferiblemente, el dispersante polimérico incorpora restos acídicos o básicos ya sea colgantes o dentro de la estructura principal del polímero. Preferiblemente, los restos acídicos tienen una constante de disociación ( $pK_a$ ) de menos de 6,0, más preferiblemente de menos de 5,0, más preferiblemente aún de menos de 4,5. Preferiblemente, los restos básicos tienen una constante de disociación base ( $pK_b$ ) de menos de 6,0, más preferiblemente de menos de 5,0 e incluso más preferiblemente de menos de 4,5, donde  $pK_a$  y  $pK_b$  se miden en una disolución diluida acuosa a 25 18°C.

Los dispersantes poliméricos adecuados, además de ser solubles en el medio de reacción a las condiciones de la reacción, contienen al menos un resto acídico o básico, ya sea dentro de la estructura principal del polímero o como grupo colgante. Hemos encontrado que los polímeros que incorporan restos de ácido y amida tales como polivinilpirrolidona (PVP) y poli(acrilatos tales como ácido poli(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 reacción y la solubilidad del polímero de la misma. Hemos encontrado que normalmente el peso molecular promedio es de menos de 100.000. Preferiblemente, el peso molecular promedio está dentro del rango de 1.000 – 200.000, más preferiblemente, 5.000 – 100.000, más preferiblemente aún, 10.000 – 40.000. Por ejemplo el  $P_m$  está preferiblemente dentro del rango de 10.000 – 80.000, más preferiblemente 20.000 – 60.000 cuando se utiliza PVP y del orden de 1.000 – 10.000 en el caso de PAA.

La concentración efectiva del dispersante dentro del medio de reacción se debe determinar para cada reacción/sistema de catalizadores que se va a utilizar.

40 El metal del grupo dispersado 8, 9 ó 10 se puede recuperar a partir de la corriente líquida removida del reactor, p.ej., por filtración, y luego se puede desechar o procesar para volver a utilizarse como catalizador u otras aplicaciones. En un proceso continuo, la corriente líquida puede circular a través de un intercambiador de calor externo y en dichos casos puede ser conveniente localizar filtros para las partículas de paladio en estos aparatos de circulación.

45 Preferiblemente, la relación en masa polímero:metal en g/g está dentro de 1:1 y 1000:1, más preferiblemente entre 1:1 y 400:1, más preferiblemente aún entre 1:1 y 200:1. Preferiblemente, la relación en masa polímero:metal en g/g es de hasta 1000, más preferiblemente, hasta 400, más preferiblemente aún, hasta 200.

50 Preferiblemente, la reacción de carbonilación es una reacción anaeróbica. En otras palabras, típicamente la reacción tiene lugar generalmente en ausencia de oxígeno.

Convenientemente, el proceso de la invención puede utilizar compuestos altamente estables bajo condiciones típicas de carbonilación de manera tal que requieran poco o nada de reabastecimiento. De manera conveniente, el proceso de la invención puede tener una alta tasa de la reacción de carbonilación. De manera conveniente, el proceso de la invención puede promover altas tasas de conversión, proporcionando de esa manera el producto deseado en un alto rendimiento con pocas o ninguna impureza. Por consiguiente, la viabilidad comercial de la reacción de carbonilación puede aumentar con el uso del proceso de la invención. Es especialmente ventajoso el hecho de que el proceso de la invención provee una reacción de carbonilación con un TON elevado.

60 Se apreciará que cualquiera de las características establecidas en el primer aspecto de la invención se puede considerar como característica preferida de los aspectos adicionales de la presente invención y viceversa.

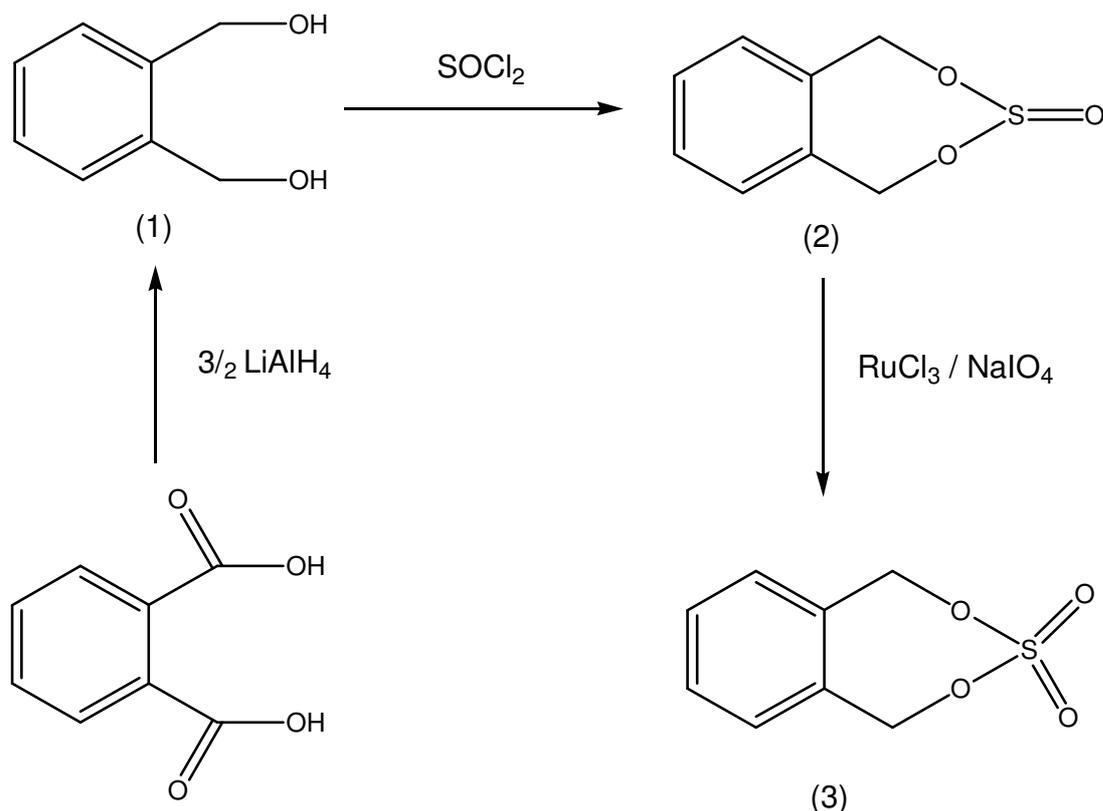
A continuación se describirá la invención y se ilustrará con los siguientes ejemplos no limitantes y comparativos.

65

### Ejemplos preparativos

## Preparación de sulfato cíclico de 1,2-bencenodimetanol(3)

El método utilizado para la síntesis de ligandos de fosfina de los derivados de los ejemplos comienza con la síntesis del sulfato cíclico(3). El compuesto de sulfato cíclico se forma en una síntesis de dos pasos. El dialcohol 1,2-bencenodimetanol (1) comercialmente disponible (que también se puede preparar mediante la reducción de hidruro de aluminio del litio de ácido ftálico) se hizo reaccionar con cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) en diclorometano para proporcionar el complejo de sulfito cíclico (2). El complejo de sulfito cíclico luego se oxidizó con periodato de sodio y tricloruro de rutenio para proporcionar el complejo de sulfato cíclico (3).

**Experimento**

## 15 General

A menos que se establezca lo contrario, todas las manipulaciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando las técnicas estándar de línea de Schlenk, cánula y de cabina de manipulación con guantes. Todos los experimentos de NMR (Resonancia Magnética Nuclear, según sus siglas en inglés) se llevaron a cabo utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente.

## Preparación de sulfato cíclico (3)

El dialcohol (1) (21,2 g, 153 mmol) se disolvió parcialmente en diclorometano (250 ml). Se le agregó cloruro de tionilo (13,8 ml, 189 mmol) lentamente. Esto proporcionó un gran volumen de evolución de gas. La disolución resultante luego se calentó a reflujo ( $50^\circ\text{C}$ ) por 90 minutos. La disolución resultante luego se enfrió hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche. En este momento, el complejo de sulfito cíclico (2) se había formado. El solvente luego se removió bajo vacío para proporcionar un aceite marrón pálido. El sulfito cíclico luego se diluyó con diclorometano (100 ml), acetonitrilo (100 ml) y agua (150 ml). A la disolución bifásica resultante se le agregó periodato de sodio (65,3 g, 306 mmol) e hidrato de tricloruro de rutenio (300 mg). La suspensión resultante luego se agitó a temperatura ambiente por una hora; durante ese tiempo se formó un gran volumen de precipitado blanco. La suspensión final se diluyó con agua (100 ml) y se agregó éter (100 ml). La capa orgánica se recolectó mediante separación y los residuos acuosos se lavaron con éter ( $2 \times 100$  ml). Los extractos orgánicos combinados luego se lavaron con agua ( $2 \times 200$  ml) antes de secarse sobre sulfato de sodio. Los extractos orgánicos luego se filtraron a través de papel de filtro que contenía celite. Esto proporcionó una disolución descolorida. El solvente luego se removió bajo vacío para proporcionar un sólido blancuzco. El sólido se almacenó en el congelador a  $-20^\circ\text{C}$ . Rendimiento = 24,6g, 80%.  $^1\text{H NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ), 7,46 (m, 2H, Ph), 7,38 (m, 2H, Ph), 5,44 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

## Síntesis de 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-((di-piridin-2-il)fosfinometil)benceno

## Preparación de Tris(piridin-2-il)fosfina

5 Se agregó 2-Bromopiridina (100g, 633 mmol) por goteo durante 30 min a una disolución agitada de Bu<sup>n</sup>Li (2,5 M en hexano, 253 ml, 633 mmol) en Et<sub>2</sub>O (300 ml) a -78 °C en un matraz de 1 L. Esta mezcla se agitó a -78 °C durante 1h, luego se agregó PCl<sub>3</sub> (18,4 ml, 211 mmol) por goteo durante 30 min con agitación. La mezcla resultante luego se agitó por 30 minutos a -78 °C antes de dejarse entibiar hasta temperatura ambiente y luego se agitó a temperatura ambiente durante una hora. La mezcla resultante color tostado luego se secó bajo vacío y se agregó agua (300 ml desgasada con gas nitrógeno por 30 minutos). Luego se agregó cloroformo (400 ml). La mezcla bifásica luego se agitó por 30 minutos y posteriormente la fase inferior (fase orgánica) se transfirió mediante una cánula a un matraz Schlenk limpio. El solvente luego se removió bajo vacío para proporcionar un sólido marrón/rojo pegajoso. A esto se agregó pentano (50 ml) y el pentano se agitó dentro de la mezcla, lo cual proporcionó un sólido marrón/naranja. El material soluble del pentano se removió mediante una cánula y se repitió el lavado del pentano. Nuevamente, el material soluble del pentano se removió mediante una cánula. El residuo luego se secó bajo vacío antes de suspenderse en etanol (20 ml). La suspensión de etanol luego se calentó hasta 80°C, lo cual proporcionó una disolución color rojo oscuro. Esto se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se empezaron a formar cristales color naranja/amarillo. La disolución luego se colocó en el congelador a -20°C durante la noche. Esto proporcionó una gran cantidad de sólido color rojo/naranja. El material soluble del etanol luego se removió mediante una cánula y el sólido se secó bajo vacío. Esto proporcionó un sólido color naranja pegajoso. Rendimiento=22,4 g, 40%. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -0,42 (s, PPy<sub>2</sub>).

Preparación de Bis(piridin-2-il)fosfina (Py<sub>2</sub>PH)

25 La tris(piridin-2-il)fosfina (22,4 g, 85 mmol) se suspendió en THF (400 ml). A esto se agregaron gránulos de litio (5,0 g, 720 mmol). La mezcla luego se agitó a temperatura ambiente por cuatro horas. Esto proporcionó una disolución color rojo intenso. La disolución luego se filtró en un matraz Schlenk limpio para remover todo metal de litio no reactivo. El solvente luego se removió bajo vacío y se agregó agua (100 ml, desgasada con gas nitrógeno por 20 minutos). Posteriormente se agregó éter (400 ml) y la disolución bifásica se agitó por 20 minutos. La fase superior (orgánica) se transfirió luego a través de una cánula a un matraz Schlenk limpio y se secó bajo vacío. Esto proporcionó un aceite naranja oscuro/rojo. Rendimiento =15,1 g, 94% <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -33,8 (s, PPy<sub>2</sub>).

## Preparación de di-terc-butilfosfina borano

40 Se agregó cloruro de di-terc-butilfosfina (34 g, 188,41 mmol) a un matraz Schlenk seguido por dietiléter (200 ml). La disolución de éter se enfrió en un baño de agua fría y se agregó LiAlH<sub>4</sub> (1 M en dietiléter, 100 ml, 100 mmol) lentamente. Esto proporcionó una suspensión amarilla que se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La suspensión se neutralizó mediante la adición de agua (50 ml, desgasada con nitrógeno por 20 minutos). Esto proporcionó una disolución bifásica. La capa superior (capa orgánica) se transfirió mediante una cánula a un matraz Schlenk limpio y los residuos acuosos se lavaron con 100 ml adicionales de éter. Los extractos de éter se combinaron y se secaron con sulfato de sodio. Los extractos de éter luego se transfirieron mediante una cánula a un matraz Schlenk limpio y el éter se removió por destilación. Esto proporcionó un aceite incoloro. El aceite incoloro luego se diluyó con THF (200 ml) y se enfrió hasta 0°C; a esto se agregó BH<sub>3</sub> en THF (solución de 1 M, 250 ml, 250 mmol). La disolución resultante luego se agitó a temperatura ambiente durante la noche. El solvente luego se removió bajo vacío para proporcionar un sólido blanco cristalino que luego se aisló en la cabina de manipulación con guantes. Rendimiento = 22,1 g, 73%. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): δ 49,23 ppm (multiplet).

## Síntesis de 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-il-fosfinometil)benceno

55 Se añadió una disolución 2,5 M de Bu<sup>n</sup>Li (83 ml, 207,5 mmol) en hexanos a una disolución de <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PH.BH<sub>3</sub> (33,2 g, 207,5 mmol) en THF (250 ml) a 0°. Se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente y luego se agitó por 30 min. Después de enfriarse hasta -78°C, se agregó por goteo durante 10 min a una disolución previamente enfriada (-78°C) del sulfato cíclico (1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>) (41,5 g, 207,5 mmol) en THF (300 ml). La mezcla se agitó por 30 minutos a -78°C y luego se agitó por 30 minutos a temperatura ambiente. Después de enfriar la mezcla hasta -78°C, se trató con una disolución de Py<sub>2</sub>PLi {preparada a partir de Py<sub>2</sub>PH (39 g, 207,5 mmol) en THF (250 ml) y Bu<sup>n</sup>Li (83ml de una disolución 2,5M en hexano, 207,5 mmol) a -78°C}. La mezcla se dejó entibiar hasta temperatura ambiente y luego se agitó durante la noche. El solvente se removió bajo presión reducida y el residuo se volvió a disolver en Et<sub>2</sub>O (500 ml). La disolución luego se neutralizó con agua (200 ml). La mezcla bifásica luego se agitó por 30 minutos a temperatura ambiente antes de que la fase orgánica (superior) se transfiriera mediante una cánula a un matraz Schlenk limpio. El solvente luego se removió bajo vacío para proporcionar un sólido marrón pegajoso. El sólido se disolvió en TBME (600 ml) y luego se agregó complejo de dietiléter de ácido tetraflurobórico (1245 mmol, 171 ml). Esto proporcionó la inmediata formación de un precipitado color naranja. La mezcla luego se calentó hasta reflujo por 16 horas. El solvente luego se removió bajo vacío y el residuo se trató con una disolución de hidróxido de potasio (80g, 1426 mmol) en agua (300 ml, desgasada con gas nitrógeno por 30 minutos). Posteriormente se agregó

pentano (500 ml), y la mezcla bifásica se agitó rápidamente por treinta minutos. La fase superior (orgánica) se transfirió luego a través de una cánula a un matraz Schlenk limpio y el solvente se removió bajo vacío. Esto proporcionó un aceite viscoso pegajoso color rojo/naranja, rendimiento= 29,4 g, 32%  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -6,5 (s, PPy); 28,5 (s, PBu<sup>1</sup>).

5

#### Síntesis de piridilfenilfosfina

Una disolución de  $\text{Cl}_2\text{PPh}$  (30 ml, 220 mmol) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (800 ml) en un matraz Schlenk de 1 l se enfrió hasta  $-78^\circ\text{C}$  y se agregó una disolución de  $\text{HNET}_2$  (46 ml, 440 mmol) a través de un embudo de goteo durante 30 min con agitación. La disolución se dejó elevar hasta temperatura ambiente y se dejó descansar durante la noche. La disolución amarilla resultante se transfirió a través de una cánula a un matraz Schlenk limpio y el solvente se removió bajo vacío. Al residuo sólido se agregó éter (500 ml) y la mezcla se agitó rápidamente durante 1 hora y luego se dejó descansar durante la noche. Los extractos de éter luego se combinaron y se secaron bajo vacío. Esto proporcionó un aceite pálido. El aceite amarillo luego se disolvió en éter (500 ml) y se agregó una disolución de LiPy {preparada mediante la adición de BrPy (21 ml, 220 mmol) a una disolución de BuLi (88 ml de una disolución de 2,5 M en hexano) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 ml) por goteo durante 30 min a  $-78^\circ\text{C}$ ; la disolución luego se agitó durante 1 h} mediante una cánula durante 30 min. La disolución se dejó alcanzar la temperatura ambiente y luego se agitó durante la noche. Esto proporcionó una suspensión marrón pálido. Se agregó HCl (110 ml de una disolución de 2 M en  $\text{Et}_2\text{O}$ ) durante 20 min con agitación vigorosa, generando una gran cantidad de precipitado marrón pálido. Se agregó más HCl (110 ml de una disolución de 2 M en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). La suspensión luego se dejó descansar y la disolución amarilla se transfirió mediante una cánula a un matraz Schlenk limpio. El precipitado marrón se lavó nuevamente con THF (500 ml) y los lavados se combinaron antes de remover el THF bajo vacío, proporcionando un sólido rojo/naranja. El sólido luego se disolvió en THF (300 ml) y se añadió a una disolución enfriada con hielo de polvo de magnesio (9 g) en THF (100 ml) durante 30 min con agitación. La disolución se mantuvo bajo enfriamiento con hielo por otros 30 min y luego se dejó elevar hasta la temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La disolución se filtró para remover el exceso de magnesio y se neutralizó con agua (100 ml, desgasada con gas nitrógeno por 20 minutos). La capa orgánica luego se transfirió mediante una cánula a un matraz Schlenk limpio y luego se secó bajo vacío para proporcionar un aceite naranja viscoso, rendimiento = 15,1 g, 36%.  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -37,79 (d,  $J_{\text{PH}} = 222$  Hz).

#### 30 Síntesis de 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-piridin-2-ilfenilfosfinometil)benceno

Se añadió una disolución 2,5 M de  $\text{Bu}^n\text{Li}$  (32,1 ml, 80,2 mmol) en hexanos a una disolución de  $^t\text{Bu}_2\text{PH.BH}_3$  (12,8 g, 80,2 mmol) en THF (150 mL) a  $0^\circ$ . Se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente y luego se agitó por 30 min. Después de enfriarse hasta  $-78^\circ\text{C}$ , se agregó por goteo durante 10 min a una disolución previamente enfriada ( $-78^\circ\text{C}$ ) del sulfato cíclico (1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}_2$ ) (16,0 g, 80,2 mmol) en THF (200 ml). La mezcla se agitó por 30 minutos a  $-78^\circ\text{C}$  y luego se agitó por 30 minutos a temperatura ambiente. Después de enfriar la mezcla hasta  $-78^\circ\text{C}$ , se trató con una disolución de PyPhPLi {preparada a partir de PyPhPLi (15,1g, 80,2 mmol) en THF (100 ml) y  $\text{Bu}^n\text{Li}$  (32,1 ml de una disolución de 2,5M en hexano, 207,5 mmol) a  $-78^\circ\text{C}$ }. La mezcla se dejó entibiar hasta temperatura ambiente y luego se agitó durante la noche. El solvente se removió bajo presión reducida y el residuo se volvió a disolver en  $\text{Et}_2\text{O}$  (500 ml). La disolución luego se neutralizó con agua (200 ml). La mezcla bifásica luego se agitó por 30 minutos a temperatura ambiente antes de que la fase orgánica (superior) se transfiriera mediante una cánula a un matraz Schlenk limpio. El solvente luego se removió bajo vacío para proporcionar un sólido marrón/naranja pegajoso. El sólido se disolvió en TBME (600 ml) y luego se agregó complejo de dietiléter de ácido tetrafluorobórico (481 mmol, 66 ml). Esto proporcionó la inmediata formación de un precipitado color naranja. La mezcla luego se calentó hasta reflujo por 16 horas. El solvente luego se removió bajo vacío y el residuo se trató con una disolución de hidróxido de potasio (40 g, 713 mmol) en agua (300 ml, desgasada con gas nitrógeno por 30 minutos). Posteriormente se agregó pentano (500 ml), y la mezcla bifásica se agitó rápidamente por treinta minutos. La fase superior (orgánica) se transfirió luego a través de una cánula a un matraz Schlenk limpio y el solvente se removió bajo vacío. Esto proporcionó un aceite viscoso color naranja, rendimiento= 7,9 g, 23%  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -10,0 (s, PPyPh); 28,2 (s, PBu<sup>1</sup>).

50

#### Ejemplos de carbonilación

##### General

55

La carbonilación se lleva a cabo de la siguiente manera y los resultados con los ligandos de los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran en tablas.

##### Experimento

60

1.0 Reacciones con el uso de 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno (TPhos) y (di-t-butilfosfinometil)benceno (Alpha) con ácido trifluoroacético (TFA).

65

Utilizando las técnicas estándar de la línea de Schlenk, se prepararon soluciones de reacción mediante la disolución de 7,7 mg de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  ( $1,46 \times 10^{-5}$  moles de Pd) y 28,9 mg de (di-t-butilfosfinometil)benceno (Alpha) ( $7,29 \times 10^{-5}$  moles) o 31,8 mg de 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno (TPhos) ( $7,29 \times 10^{-5}$  moles)

disueltos en una composición de solvente de 70:30% p/p de metil propionato y metanol, en un volumen total de disolución de 300 ml. El paladio y el ligando se dejaron acomplejar antes de que la adición de ácido trifluoroacético (TFA) completara la preparación de la disolución catalizadora.

- 5 La disolución catalítica se agregó a la autoclave previamente evacuada y los reactivos se calentaron hasta 100°C con agitación a 1000 rpm. Luego, el recipiente de la reacción se presurizó con 8 bar de eteno por encima de la presión del vapor del solvente (2,3 bar a 100°C), y la disolución catalizadora se agitó durante 20 min. Después del tratamiento previo con eteno, la reacción se inició mediante la presurización del reactor hasta 12,3 bar con una mezcla molar de 1:1 de CO y eteno, para proporcionar una relación molar inicial de fase gaseosa de 9:1 de etileno:CO. La presión de reacción total (12,3 bar) se mantuvo a lo largo del estudio por lotes con el uso de una válvula reguladora Tescom unida a un reservorio de 1:1 molar de CO/eteno de 10 l. Tanto el TON como la velocidad de la reacción se pueden obtener mediante la medición de la caída en la presión del reservorio y asumiendo un comportamiento ideal del gas y 100% de selectividad para el metil propionato. Después del período de reacción, la autoclave se enfrió y ventiló.

15

Tabla 1 Resumen de las condiciones de 1.0

Conc <sup>n</sup> del catalizador (mol.dm <sup>-3</sup> )	4,90x10 <sup>-5</sup>
Ligando (L <sub>2</sub> )/Pd totales	5:1
H <sup>+</sup> /Pd totales	x:1 ver la tabla 5
Presión (bar)	12,3
Temperatura (°C)	100
Espacio de cabeza C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /CO	9:1
L <sub>2</sub> ligando	
H <sup>+</sup> ácido propiónico	

2.0 Reacciones con el uso de 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno (TPhos) y ácido metanosulfónico (MSA).

20

Utilizando las técnicas estándar de la línea de Schlenk, las soluciones de reacción se prepararon mediante la disolución de 7,7 mg de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (1,46x10<sup>-5</sup> moles de Pd) y 31,8 mg de 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno (TPhos) (7,29x10<sup>-5</sup> moles) disueltos en una composición solvente de metil propionato y metanol que se varió entre 90:10 % p/p y 50:50 %p/p. El volumen de disolución total se mantuvo constante (300 ml).

25

El paladio y el ligando se dejaron acomplejar antes de que la adición de 430μl (6,56x10<sup>-3</sup> moles) de ácido metanosulfónico (MSA) completara la preparación de la disolución catalizadora. La disolución catalítica se agregó a la autoclave previamente evacuada y los reactivos se calentaron hasta 100°C con agitación a 1000 rpm. Luego, el recipiente de la reacción se presurizó con 8 bar de eteno por encima de la presión del vapor del solvente (2,3 bar a 100°C), y la disolución catalizadora se agitó durante 20 min. Después del tratamiento previo con eteno, la reacción se inició mediante la presurización del reactor hasta 12,3 bar con una mezcla molar de 1:1 de CO y eteno, para proporcionar una relación molar inicial de fase gaseosa de 9:1 de etileno:CO. La presión de reacción total (12,3 bar) se mantuvo a lo largo del estudio por lotes con el uso de una válvula reguladora Tescom unida a un reservorio de 1:1 molar de CO/eteno de 10 l. Tanto el TON como la velocidad de la reacción se pueden obtener mediante la medición de la caída en la presión del reservorio y asumiendo un comportamiento ideal del gas y 100% de selectividad para el metil propionato. Después del período de reacción, la autoclave se enfrió y ventiló.

30

35

Tabla 2 Resumen de las condiciones de 2.0

Conc <sup>n</sup> del catalizador (mol.dm <sup>-3</sup> )	4,90x10 <sup>-5</sup>
L <sub>2</sub> /Pd totales	5:1
H <sup>+</sup> /Pd totales	450:1
Presión (bar)	12,3
Temperatura (°C)	100
Espacio de cabeza C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /CO	9:1
L <sub>2</sub> ligando	
H <sup>+</sup> ácido propiónico	

3.0 Reacciones iniciales con el uso de 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno (TPhos) y (di-t-butilfosfinometil)benceno (Alpha) con ácido propiónico (PA)

40

Utilizando las técnicas estándar de la línea de Schlenk, se prepararon soluciones de reacción mediante la disolución de 77 mg de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (1,46x10<sup>-4</sup> moles de Pd) y 289 mg de (di-t-butilfosfinometil)benceno (7,29x10<sup>-4</sup> moles) o 318 mg de TPhos (7,29x10<sup>-4</sup> moles) disueltos en una composición de solvente de 70:30 p/p de metil propionato y metanol, en un volumen total de disolución de 300 ml. El paladio y el ligando se dejaron acomplejar antes de la adición de 70 ml (9,33x10<sup>-1</sup> moles) de ácido propiónico (PA). La disolución catalítica se agregó a la autoclave previamente evacuada y los reactivos se calentaron hasta 100°C con agitación a 1000 rpm. Luego, el recipiente de la reacción se presurizó con 8 bar de eteno por encima de la presión del vapor del solvente (2,3 bar a 100°C), y la disolución catalizadora se agitó durante 20 min. Después del tratamiento previo con eteno, la reacción se inició

45

- mediante la presurización del reactor hasta 12,3 bar con una mezcla molar de 1:1 de CO y eteno, para proporcionar una relación molar inicial de fase gaseosa de 9:1 de etileno:CO. La presión de reacción total (12,3 bar) se mantuvo a lo largo del estudio por lotes con el uso de una válvula reguladora Tescom unida a un reservorio de 1:1 molar de CO/eteno de 10 l. Tanto el TON como la velocidad de la reacción se pueden obtener mediante la medición de la caída en la presión del reservorio y asumiendo un comportamiento ideal del gas y 100% de selectividad para el metil propionato. Después del período de reacción, la autoclave se enfrió y ventiló.

Tabla 3 Resumen de las condiciones de 3.0

Conc <sup>n</sup> del catalizador (mol.dm <sup>-3</sup> )	4,90x10 <sup>-4</sup>
L <sub>2</sub> /Pd totales	5:1
H <sup>+</sup> /Pd totales	~6400:1
Presión (bar)	12,3
Temperatura (°C)	100
Espacio de cabeza C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /CO	9:1
L <sub>2</sub> ligando	
H <sup>+</sup> ácido propiónico	

- 10 4.0 Reacciones específicas adicionales con el uso de 1-(di-*t*-butilfosfinometil)-2-(di-*piridin*-2-*ilfosfinometil*)benceno (TPhos) y (di-*t*-butilfosfinometil)benceno (Alpha) con ácido propiónico (PA)

- Utilizando las técnicas estándar de la línea de Schlenk, se prepararon soluciones de reacción mediante la disolución de 77mg de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (1,46x10<sup>-4</sup> moles de Pd) y 289 mg de (di-*t*-butilfosfinometil)benceno (7,29x10<sup>-4</sup> moles) o 318 mg de TPhos (7,29x10<sup>-4</sup> moles) disueltos en una composición de solvente de 70:30 p/p de metil propionato y metanol, en un volumen total de disolución de 300 ml. El paladio y el ligando se dejaron acomplejar antes de la adición de ácido propiónico (PA). La disolución catalítica se agregó a la autoclave previamente evacuada y los reactivos se calentaron hasta 100°C con agitación a 1000 rpm. Luego, el recipiente de la reacción se presurizó con 8 bar de eteno por encima de la presión del vapor del solvente (2,3 bar a 100°C), y la disolución catalizadora se agitó durante 20 min. Después del tratamiento previo con eteno, la reacción se inició mediante la presurización del reactor a 12,3 bar con una mezcla 1:1 (relación molar de gas) de CO y eteno, para proporcionar una relación molar inicial de gas de 9:1 de etileno:CO en la fase gaseosa del reactor. La presión total de la reacción (12,3 bar) se mantuvo a lo largo del estudio por lotes con el uso de una válvula reguladora Tescom unida a un reservorio de 1:1 de relación molar de gas de CO/eteno de 10 l. Tanto el TON como la velocidad de la reacción se pueden obtener mediante la medición de la caída en la presión del reservorio y asumiendo un comportamiento ideal del gas y 100% de selectividad para el metil propionato. Después del período de reacción, la autoclave se enfrió y ventiló.

Tabla 4 Resumen de las condiciones de 4.0

Conc <sup>n</sup> del catalizador (mol.dm <sup>-3</sup> )	4,90x10 <sup>-4</sup>
L <sub>2</sub> /Pd totales	5:1
H <sup>+</sup> /Pd totales	x:1 ver la tabla 8
Presión (bar)	12,3
Temperatura (°C)	100
Espacio de cabeza C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /CO (relación molar)	9:1
L <sub>2</sub> ligando	
H <sup>+</sup> ácido propiónico	

### 30 Resultados

- 1.0 Resultados de las reacciones con el uso de 1-(di-*t*-butilfosfinometil)-2-(di-*piridin*-2-*ilfosfinometil*)benceno (TPhos) y (di-*t*-butilfosfinometil)benceno (Alpha) con ácido trifluoroacético (TFA).
- 35 Los resultados se presentan en la Tabla 5 y la Tabla 6. El TPhos demostró que supera el resultado del ejemplo comparativo de (di-*t*-butilfosfinometil)benceno en un margen de 3 a 4 veces en el ácido TFA relativamente débil.

Tabla 5

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	TPhos 1000 eq de TFA (1,083 cm <sup>3</sup> )	TPhos 2000 eq de TFA (2,166 cm <sup>3</sup> )	TPhos 4500 eq de TFA (4,870 cm <sup>3</sup> )
Velocidad (mol MeP/mol Pd/hr)	46602	47611	41386
TON (moles MeP/mol Pd)	15570	15378	21038

Tabla 6

	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
	Alpha 1000 eq de TFA (1,083 cm <sup>3</sup> )	Alpha 4500 eq de TFA (4,870 cm <sup>3</sup> )
Velocidad (mol MeP/mol Pd/hr)	1911	10696
TON moles MeP/mol Pd	3407	11038

2.0 Resultados de las reacciones con el uso de 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno (TPhos) y ácido metanosulfónico (MSA).

5

Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

MeP/MeOH % p/p	Velocidad inicial (mol MeP/mol Pd/hr)	TON moles MeP/mol Pd
50/50	68557	59137
70/30	39771	33456
80/20	23524	23397
90/10	11496	10151

10 Los datos de la tabla 7 muestran que el ligando 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno (TPhos) tiene una buena actividad cuando se utiliza con ácido metanosulfónico.

### 3.0 Reacciones iniciales del ácido propiónico

15 Los resultados del estudio inicial que se llevó a cabo utilizando  $1,46 \times 10^{-4}$  moles de Pd y una concentración de paladio de  $3,90 \times 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup> indicaron que se demostró que el TPhos presenta mayores velocidades y un TON dramáticamente mejorado con (di-t-butilfosfinometil)benceno en ácido propiónico (PA).

20 4.0 Resultados de reacciones adicionales con el uso de 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno (TPhos) y (di-t-butilfosfinometil)benceno (Alpha) con ácido propiónico (PA).

Tabla 8

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	TPhos 3213 moles eq de PA (35 cm <sup>3</sup> ) a Pd	TPhos 6427 moles eq de PA (70 cm <sup>3</sup> ) a Pd	TPhos 12854 mole eq de PA (140 cm <sup>3</sup> ) a Pd
Velocidad (mol MeP/mol Pd/hr)	474	3286	3300
TON (moles MeP/mol Pd)	880	2340	2376

Tabla 9

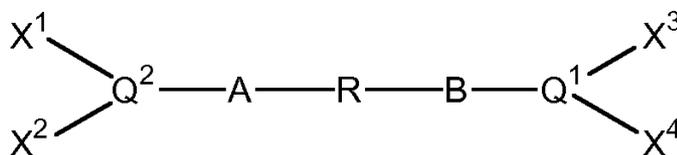
	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
	Alpha 6427 moles eq de PA (70 cm <sup>3</sup> ) a Pd	Alpha 12854 moles eq de PA (140 cm <sup>3</sup> ) a Pd
Velocidad (mol MeP/mol Pd/hr)	557	1128
TON moles MeP/mol Pd	560	1230

25

## REIVINDICACIONES

1. Ligando bidentado novedoso de la fórmula general (I)

(I)



donde:

A y B representan cada uno independientemente a un grupo enlazador alquileo  $C_0-C_1$ ; donde cuando uno de los grupos A o B es  $C_0$ , entonces el otro grupo no puede ser  $C_0$  y debe ser un grupo  $C_1$ ;

R representa a una estructura aromática de hidrocarbilo que tiene al menos un anillo aromático al cual están unidos  $Q^1$  y  $Q^2$  mediante el respectivo grupo enlazador, si está presente, en átomos adyacentes disponibles del al menos un anillo aromático;

los grupos  $X^3$  y  $X^4$  independientemente representan radicales univalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un átomo de carbono terciario o  $X^3$  y  $X^4$  juntos forman un radical bivalente de hasta 40 átomos que tiene al menos dos átomos de carbono terciario donde cada uno de dicho radical univalente o bivalente se une mediante dicho al menos uno o dos átomos de carbono terciario respectivamente al átomo  $Q^1$  respectivo;

el grupo  $X^1$  se puede definir como un radical hidrocarbilo univalente de hasta 30 átomos que contiene al menos un átomo de nitrógeno que tiene una  $pK_b$  en disolución acuosa diluida a  $18^\circ C$  entre 4 y 14 donde dicho al menos un átomo de nitrógeno está separado del átomo  $Q^2$  por entre 1 y 3 átomos de carbono;

el grupo  $X^2$  se define como  $X^1$ ,  $X^3$  o  $X^4$  o representa un radical univalente de hasta 30 átomos que tiene al menos un átomo de carbono primario, secundario o de anillo aromático donde cada radical univalente se une mediante dicho al menos un átomo de carbono primario, secundario o de anillo aromático respectivamente al átomo  $Q^2$  respectivo; y

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

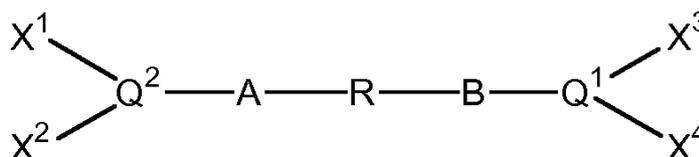
donde el grupo  $X^1$  es aromático.

2. Procedimiento para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados que comprende la reacción de dicho compuesto con monóxido de carbono en presencia de una fuente de grupos hidroxilo, opcionalmente, una fuente de aniones y de un sistema catalizador, donde el sistema catalizador de obtiene mediante la combinación de:

(a) un metal del grupo 8, 9 ó 10 o un compuesto del mismo; y

(b) un ligando bidentado de la fórmula general (I)

(I)



donde:

A y B representan cada uno independientemente a un grupo enlazador alquileo inferior;  $C_0-C_1$ ; donde cuando uno de los grupos A o B es  $C_0$ , entonces el otro grupo no puede ser  $C_0$  y debe ser un grupo  $C_1$ ;

R representa a una estructura aromática de hidrocarbilo que tiene al menos un anillo aromático al cual están unidos  $Q^1$  y  $Q^2$  mediante el respectivo grupo enlazador, si está presente, en átomos adyacentes disponibles del al menos un anillo aromático;

los grupos  $X^3$  y  $X^4$  independientemente representan radicales univalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un átomo de carbono terciario o  $X^3$  y  $X^4$  juntos forman un radical bivalente de hasta 40 átomos que tiene al menos dos átomos de carbono terciario donde cada uno de dicho radical univalente o bivalente se une mediante dicho al menos uno o dos átomos de carbono terciario respectivamente al átomo  $Q^1$  respectivo;

el grupo  $X^1$  se puede definir como un radical hidrocarbilo univalente de hasta 30 átomos que contiene al menos un átomo de nitrógeno que tiene una pKb en disolución acuosa diluida a 18°C entre 4 y 14 donde dicho al menos un átomo de nitrógeno está separado del átomo  $Q^2$  por entre 1 y 3 átomos de carbono;

el grupo  $X^2$  se define como  $X^1$ ,  $X^3$  o  $X^4$  o representa un radical univalente de hasta 30 átomos que tiene al menos un átomo de carbono primario, secundario o de anillo aromático donde cada radical univalente se une mediante dicho al menos un átomo de carbono primario, secundario o de anillo aromático respectivamente al átomo  $Q^2$  respectivo; y

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

donde el grupo  $X^1$  es aromático.

3. Ligando bidentado según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el grupo  $X^1$  está seleccionado de un heterociclo de nitrógeno aromático que tiene 3-14 átomos de anillo.
4. Ligando bidentado según la reivindicación 1, donde el grupo  $X^1$  está seleccionado de un radical pirrol, piridina, azepina, azocina, imidazol, benzimidazol, pirazol, indazol, pirazina, pirimidina, piridazina, indol, isoindol, quinolina, isoquinolina, quinazolina, benzopirazina, acridina o benzoquinolina.
5. Ligando bidentado según la reivindicación 1, donde el grupo  $X^1$  está seleccionado de un radical arilamina o sus equivalentes fluoroalquilo.
6. Ligando bidentado según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2-5, donde  $X^2$  es el mismo grupo que  $X^1$ .
7. Ligando bidentado según la reivindicación 1 seleccionado del grupo que está formado por 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno, 1-(di-terc-pentilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)naftaleno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno, 1-(di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno, 1-(di-5-terc-butiladamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno, 1-(1-adamantil terc-butil-fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno, 1-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-one)-2-(di-piridin-2-ilfosfino)-o-xileno, 1-(2-(fosfa-adamantil))-2-(di-piridin-2-ilfosfino)-o-xileno, 1-(dicongresilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)ferroceno, 1-(di-terc-pentilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)ferroceno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)ferroceno, 1-(di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)ferroceno, 1-(di-5-terc-butiladamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)ferroceno, 1-(1-adamantil terc-butil-fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)ferroceno, 1-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-one)-2-(di-piridin-2-ilfosfino)-1,2-dimetilferroceno, 1-(2-(fosfa-adamantil))-2-(di-piridin-2-ilfosfino)-1,2-dimetilferroceno, 1-(dicongresilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)ferroceno, 1-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-2,3-bis-(diterbutilfosfinometil)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-t-butilbenceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno;

- 5 ilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5 difenilmetilbenceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-fenil metilbenceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5 bis-(trimetilsilil)metilbenceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)metilbenceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)metilbenceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)metilbenceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)metilbenceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-t-butilmetilbenceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)benceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')fenilferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil) ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-t-butil ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-difenilferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')fenilferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-adamantil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5 difenilferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')fenil ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5 bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil) ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il) ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil) ferroceno; 1-(di-adamantilfosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')t-butil ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-difenilferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')fenilferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')t-butilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5 difenil-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')fenil-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5 bis-(trimetilsilil)-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil)-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)-metilferroceno; 1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-piridin-2-ilfosfinometil)-4-(o 1')t-butil-metilferroceno; o el grupo formado por los análogos de piridin-3-ilo, piperidin-2-ilo, piperidin-3-ilo, pirrol-2-ilo, pirrol-3-ilo, pirrolidin-2-ilo, pirrolidin-3-ilo, quinolin-2-ilo, pirazin-2-ilo, piperazin-2-ilo, pirimidin-2-ilo, hexahidro-pirimidin-2-ilo, metanamina, N-metilmetanamina, N,N-dimetilmetanamina, N-etilmetanamina, N,N-dietilmetanamina, etanamina, N-metiletanamina y N,N-dimetiletanamina de los ligandos de piridin-2-ilo anteriormente mencionados.
- 60 8. Complejo nuevo que comprende un ligando bidentado nuevo de fórmula I según se define en la presente coordinado a un metal del grupo 8, 9 ó 10 o un compuesto del mismo.
- 65 9. Ligando bidentado o proceso según cualquier reivindicación anterior donde A y B son metileno.
10. Proceso para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados según la reivindicación 2, donde

el sistema de catalizadores tiene una pKa en disolución acuosa a 18°C de entre -2 y 6, más preferiblemente, entre 0 y 5.

- 5 11. Sistema de catalizadores capaz de catalizar la carbonilación de un compuesto etilénicamente insaturado, donde dicho sistema se obtiene mediante la combinación de:
- a) un metal del grupo 8, 9 ó 10 o un compuesto del mismo,
  - 10 b) un ligando de fosfina, arsina o estibina bidentados de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-7 ó 9, y
  - c) opcionalmente, un ácido.
- 15 12. Sistema de catalizadores según la reivindicación 11, donde dicho ácido tiene una pKa medida en disolución acuosa diluida a 18°C de entre -2 y 6, más preferiblemente, entre 0 y 5.
13. Ligando bidentado según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3-7 ó 9, donde el grupo X<sup>1</sup> es un heterociclo que contiene nitrógeno con un nitrógeno en el anillo.