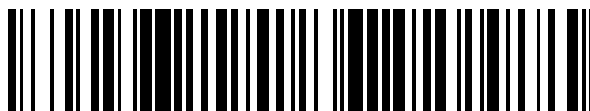


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 615**

51 Int. Cl.:

C07F 9/50 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 17/02 (2006.01)

C07C 67/31 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2007 PCT/GB2007/050717**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2008 WO08065448**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2007 E 07824927 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2097429**

54 Título: **Nuevos ligandos de carbonilación y su uso en la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados**

30 Prioridad:

02.12.2006 GB 0624114

21.12.2006 GB 0625689

24.08.2007 GB 0716530

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2019

73 Titular/es:

LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)
Cassel Works, New Road
Billingham TS23 1LE, GB

72 Inventor/es:

EASTHAM, GRAHAM RONALD y
BUTLER, IAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 729 615 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

Nuevos ligandos de carbonilación y su uso en la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados.

La presente invención se refiere a nuevos ligandos bidentados, nuevos sistemas catalizadores que incorporan tales ligandos y a su uso en la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados.

- 5 La carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados que utilizan monóxido de carbono en presencia de un alcohol o agua y un sistema catalizador que comprende un metal de los grupos 6, 8, 9 o 10, por ejemplo, paladio, y se ha descrito un ligando de fosfina, por ejemplo una alquilsfosfina, cicloalquilsfosfina, arilsfosfina, piridilsfosfina o fosfina bidentada, en numerosas patentes y solicitudes de patentes europeas, por ejemplo 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, EP-A-0227160, EP-A-0495547 y EP-A-0495548 divulgan que los ligandos de fosfina bidentada proporcionan sistemas de catalizador que permiten que se alcancen altas velocidades de reacción. Los puentes de alquilo C_3 entre los átomos de fósforo se explican en EP0495548 junto con los sustituyentes de butilo terciario en el fósforo.

- 15 WO96/19434 divulgó posteriormente que un grupo particular de compuestos de fosfina bidentada que tenían un puente de arilo podría proporcionar catalizadores muy estables que requieren poca o ninguna reposición; que el uso de estos catalizadores bidentados conduce a velocidades de reacción que son significativamente más altas que las previamente divulgadas; y que poca o ninguna de las impurezas se producen a altas transformaciones.

WO 01/68583 divulga las velocidades para el mismo procedimiento que WO 96/19434 cuando se utiliza para alquenos superiores y en presencia de un disolvente aprótico añadido externamente.

- 20 WO 98/42717 divulga una modificación de las fosfinas bidentadas utilizadas en EP0495548 en donde uno o ambos átomos de fósforo se incorporan en un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decilo opcionalmente sustituido o en un derivado del mismo en el que uno o más de los átomos de carbono son reemplazados por heteroátomos (grupo "2-PA"). Los ejemplos incluyen una serie de alcóxicarbonilaciones de eteno, propeno y algunas olefinas superiores terminales e internas.

- 25 WO 03/070370 amplía la enseñanza del WO 98/42717 a fosfinas bidentadas que tienen puentes de arilo 1,2 sustituidos del tipo divulgado en WO96/19434. Los sustratos olefinas adecuados divulgados incluyen varios tipos que tienen varios sustituyentes.

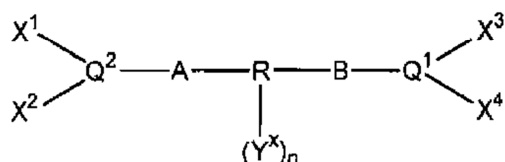
- 30 WO 04/103948 describe tanto los tipos anteriores de puentes de ligandos como útiles para la carbonilación de butadieno y WO 05/082830 describe una selección de WO 04/103948 donde los sustituyentes del carbono terciario son diferentes en los respectivos átomos de fósforo.

Williams et al., (Chem. Commun., 1999, 1877-1878) divulgan catalizadores de tipo WO96/19434 y encuentran que la sustitución con los grupos clásicos de retirada de electrones o de liberación de electrones ya que los grupos nitro y metoxi no tienen ningún efecto significativo en el rendimiento del catalizador.

- 35 Actualmente, se ha encontrado que sustituyendo además la estructura aromática del puente de arilo del tipo descrito en WO 96/19434, WO 01/68583 y WO 03/070370 se pueden lograr catalizadores más estables y, por lo tanto, TON superiores.

Según el primer aspecto de la presente invención, se proporciona un nuevo ligando bidentado de fórmula general (I)

(I)



en donde:

- 40 A y B, cada uno indistintamente, representan un grupo enlazante C_0 - C_{10} , en donde cuando uno de los grupos A o B es C_0 , entonces, el otro grupo es un grupo C_1 - C_{10} ;

- 45 R representa una estructura aromática de hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos cíclicos y tiene al menos un anillo aromático al que cada Q^1 y Q^2 están enlazados, a través del respectivo grupo enlazante, en los átomos cíclicos adyacentes disponibles de al menos un anillo aromático y que está sustituido con uno o más sustituyentes Y^x en uno o más átomos cíclicos aromáticos adicionales de la estructura aromática;

en donde los sustituyentes Y^x en la estructura aromática tiene un $\sum_{x=1}^n \sum tY^x$ total de átomos distintos del hidrógeno tal que $\sum_{x=1}^n \sum tY^x \geq 4$, donde n es el número total de sustituyentes Y^x , y tY^x representa el número total de átomos distintos del hidrógeno en un determinado sustituyente Y^x ; y en donde cada Y^x y/o combinación de dos o más grupos de Y^x tiene al menos un impedimento estérico como el del t-butilo;

- 5 los grupos X^1 , X^2 , X^3 y X^4 representan, indistintamente, radicales univalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un átomo de carbono terciario o X^1 y X^2 y/o X^3 y X^4 juntos forman un radical bivalente de hasta 40 átomos que tiene al menos dos átomos de carbono terciario en donde cada uno de dichos radicales univalentes o bivalentes están unidos a través de dichos al menos uno o dos átomos de carbono terciario respectivamente con el átomo Q^1 o Q^2 respectivo; y

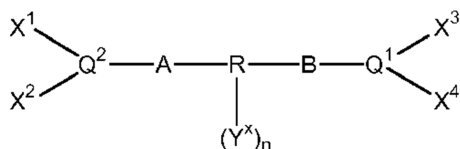
- 10 Q^1 y Q^2 , cada uno indistintamente, representan fósforo.

Se ha encontrado que los anteriores ligandos bidentados nuevos tienen una estabilidad sorprendentemente mejorada en las reacciones de carbonilación. Normalmente, el número de renovaciones (TON) (moles de metal/moles de producto) de la reacción de carbonilación, especialmente, hidroxi- o alcoxi-carbonilación es cercano a, o mayor que, el de 1,3-bis(di-t-butilfosfino)propano hecho reaccionar en las mismas condiciones, más preferiblemente, mayor que 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)benceno hecho reaccionar en las mismas condiciones. Preferiblemente, tales condiciones son en reacciones en continuo, pero también se beneficiarán las reacciones por lotes.

- 20 Por lo tanto, según un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados que comprenden hacer reaccionar dicho compuesto con monóxido de carbono en presencia de una fuente de grupos hidroxilo y de un sistema catalizador, sistema catalizador que puede obtenerse combinando:

- a) paladio o un compuesto del mismo, y
b) un ligando bidentado de fórmula general (I)

(I)



- 25 en donde:

A y B, cada uno indistintamente, representan los grupos enlazante C_0 - C_{10} , en donde cuando uno de los grupos A o B es C_0 , entonces el otro grupo es un grupo C_1 - C_{10} ;

- 30 R representa una estructura aromática de hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos cíclicos y tiene al menos un anillo aromático al que cada Q^1 y Q^2 están enlazados, a través del grupo enlazante respectivo, en los átomos cíclicos adyacentes disponibles de al menos un anillo aromático y que está sustituido con uno o más sustituyentes Y^x en uno o más átomos cíclicos aromáticos adicionales de la estructura aromática; y en donde cada Y^x y/o una combinación de dos o más grupos Y^x tiene al menos tanto impedimento estérico como t-butilo;

- 35 en donde los sustituyentes Y^x en la estructura aromática tiene un $\sum_{x=1}^n \sum tY^x$ total de átomos distintos del hidrógeno tal que $\sum_{x=1}^n \sum tY^x \geq 4$, donde n es el número total de sustituyentes Y^x y tY^x representa el número total de átomos distintos del hidrógeno en un determinado sustituyente Y^x ;

- 40 los grupos X^1 , X^2 , X^3 y X^4 , indistintamente, representan los radicales univalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un átomo de carbono terciario o X^1 y X^2 y/o X^3 y X^4 juntos forman un radical bivalente de hasta 40 átomos que tiene al menos dos átomos de carbono terciario en donde cada uno de dichos radicales univalentes o bivalentes están unidos a través de dicho al menos uno o dos átomos de carbono terciario, respectivamente, con el átomo Q^1 o Q^2 respectivo; y

Q^1 y Q^2 , cada uno indistintamente, representan fósforo; y, opcionalmente, una fuente de aniones.

- 45 Normalmente, cuando hay más de un sustituyente Y^x , en adelante también referido simplemente como Y, cualesquiera dos pueden estar situados en iguales o diferentes átomos cíclicos aromáticos de la estructura aromática. Preferiblemente, hay ≤ 10 grupos Y, es decir, n es 1 a 10, más preferiblemente hay 1-6 grupos Y, lo más preferiblemente 1-4 grupos Y, en la estructura aromática y, especialmente, con grupos Y con 1, 2 o 3 sustituyentes

en la estructura aromática. Los átomos aromáticos cíclicos sustituidos pueden ser carbono o hetero, pero preferiblemente son carbono.

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

- 5 Cuando hay un sustituyente Y, Y representa un grupo que tiene, al menos, tanto impedimento estérico como el t-butilo y, preferiblemente, cuando hay dos o más sustituyentes Y, cada uno de ellos tienen tanto impedimento estérico como fenilo y/o se combinan para formar un grupo que tiene mayor impedimento estérico que el t-butilo.

Por impedimento estérico, en el presente documento, ya sea en el contexto de los grupos R^1 - R^{12} descritos en lo sucesivo o de los sustituyentes Y, se pretende indicar una expresión fácilmente entendida por los expertos en la técnica, pero para evitar cualquier duda la expresión mayor impedimento estérico que fenilo representa que tiene un menor grado de sustitución (DS) que PH_2Ph cuando PH_2Y (que representa el grupo Y) se hace reaccionar con $Ni(0)(CO)_4$ con ocho veces en exceso según las condiciones siguientes. Del mismo modo, las referencias a un mayor impedimento estérico que el t-butilo pueden tomarse como referencias para los valores DS comparados con PH_2t-Bu , etc. Si se están comparando dos grupos Y, y PHY^1 no tiene mayor impedimento estérico que la referencia, entonces, PHY^1Y^2 debería compararse con la referencia. Del mismo modo, si se están comparando tres grupos Y, y PHY^1 o PHY^1Y^2 no se ha determinado que tengan mayor impedimento estérico que el estándar, entonces debería compararse $PY^1Y^2Y^3$. Si hay más de tres grupos Y, debería interpretarse que tienen un impedimento estérico mayor que t-butilo.

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

Tolman ("Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects", Journal of American Chemical Society, 92, 1970, 2956-2965) ha llegado a la conclusión de que la propiedad de los ligandos que determina principalmente la estabilidad de los complejos de $Ni(0)$ es su tamaño en lugar de su carácter electrónico.

Para determinar el impedimento estérico relativo de un grupo Y puede emplearse el procedimiento de Tolman para determinar el DS en el análogo del fósforo del grupo a determinar indicado anteriormente.

Las soluciones en tolueno de $Ni(CO)_4$ se trataron con un exceso ocho veces superior de ligando de fósforo; la sustitución de CO por ligando se siguió por medio de las vibraciones del estiramiento del carbonilo en el espectro infrarrojo. Las soluciones fueron equilibradas por calentamiento en tubos sellados durante 64 h a 100°. Un calentamiento adicional a 100° durante 74 h adicionales no cambió de manera significativa los espectros. A continuación, se determinaron las frecuencias e intensidades de las bandas de estiramiento del carbonilo en los espectros de las soluciones equilibradas. El grado de sustitución puede estimarse semicuantitativamente a partir de las intensidades relativas y la suposición de que los coeficientes de extinción de las bandas son del mismo orden de magnitud. Por ejemplo, en el caso de $P(C_6H_{11})_3$, la banda A_1 de $Ni(CO)_3L$ y la banda B_1 de $Ni(CO)_2L_2$ son de aproximadamente la misma intensidad, de manera que el grado de sustitución se estima en 1,5. Si este experimento no distingue los ligandos respectivos, se debe comparar el difenilfósforo PPh_2H o el di-t-butilfósforo con el PY_2H equivalente, según sea el caso. Aún más, si éste tampoco puede distinguir los ligandos, entonces el ligando PPh_3 o el $P(tBu)_3$ debe compararse con PY_3 , según sea el caso. Tal experimentación adicional puede ser necesaria con pequeños ligandos que sustituyen por completo el complejo $Ni(CO)_4$.

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

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

Los sustituyentes Y son seleccionados para ser del tamaño adecuado para proporcionar impedimento estérico con respecto al sitio activo entre los átomos Q^1 y Q^2 . Sin embargo, no se sabe si el sustituyente está impidiendo la salida del metal, dirigiendo su ruta de entrada, proporcionando generalmente una confirmación catalítica más estable, o actuando de otra manera.

Un ligando particularmente preferido se encuentra cuando Y representa $-SR^{40}R^{41}R^{42}$ en donde S representa Si, C, N, S, O o arilo y $R^{40}R^{41}R^{42}$ son como se define en adelante. Preferiblemente, cada Y y/o combinación de dos o más grupos Y tienen al menos tanto impedimento estérico como el t-butilo.

Más preferiblemente, cuando hay dos o más sustituyentes Y, cada uno de ellos tiene, al menos, tanto impedimento estérico como el fenilo y, al menos, tanto impedimento estérico como el t-butilo si se consideran como un solo grupo.

Preferiblemente, cuando S es arilo, R^{40} , R^{41} y R^{42} son, indistintamente, hidrógeno, alquilo, $-BQ^3-X^3(X^4)$ (en donde B, X^3 y X^4 son como se definen en el presente documento y Q^3 se define como los Q^1 o Q^2 anteriores), fósforo, arilo, arileno, alcarilo, arilenoalquilo, alquenoilo, 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.

R^{19} - R^{30} al que se hace referencia en el presente documento puede, en general, seleccionarse indistintamente de hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo no sustituido o sustituido, además R^{21} puede ser nitro, halo, amino o tio.

10 Preferiblemente, cuando S es Si, C, N, S u O, R^{40} , R^{41} y R^{42} son, indistintamente, hidrógeno, alquilo, fósforo, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilenoalquilo, alquenoilo, 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 en donde R^{19} - R^{30} son como se ha definido en el presente documento; y R^{71} - R^{73} se definen como R^{40} - R^{42} pero son, preferiblemente, alquilo C_1 - C_4 o fenilo.

15 Preferiblemente, S es Si, C o arilo. Sin embargo, N, S u O también pueden ser preferidos como uno o más de los grupos Y en combinación o en el caso de múltiples grupos Y. Para evitar dudas, como el oxígeno o el azufre pueden ser bivalentes, R^{40} - R^{42} también puede ser pares solitarios.

Preferiblemente, además del grupo Y, la estructura aromática puede ser no sustituida o, cuando sea posible, estar sustituido además con grupos seleccionados de Y (en los átomos cíclicos no aromáticos), alquilo, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilenoalquilo, alquenoilo, 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 como se definen en el presente documento y en el caso de Y o de un grupo que cumple la definición de Y del primer aspecto, la fijación es a un átomo no aromático cíclico de la estructura aromática; y R^{71} - R^{73} se definen como R^{40} - R^{42} pero son, preferiblemente, alquilo C_1 - C_4 o fenilo. Además, al menos un anillo aromático puede formar parte de un complejo de metaloceno, por ejemplo cuando R es un anión ciclopentadienilo o indenilo puede formar parte de un complejo de metales como ferrocenilo, rutenocilo, molibdenocilo o equivalentes de indenilo.

Estos complejos deben considerarse como estructuras aromáticas en el contexto de la presente invención, de modo que, cuando incluyan más de un anillo aromático, los sustituyentes Y^x pueden estar en el mismo anillo aromático al que los átomos Q^1 y Q^2 están enlazados o a un anillo aromático adicional de la estructura. Por ejemplo, en el caso de un metaloceno, el sustituyente Y^x puede estar en uno o más anillos de la estructura del metaloceno y este puede ser el mismo o un anillo diferente al que se enlazan Q^1 y Q^2 .

Los ligandos de tipo metaloceno adecuados que pueden ser sustituidos por un grupo Y, tal como se ha definido en el presente documento, serán conocidos por la persona experta y se definen ampliamente en WO 04/024322. Un sustituyente Y particularmente preferido de estos aniones aromáticos es cuando S es Si.

En general, sin embargo, cuando S es arilo, el arilo puede estar además no sustituido o sustituido con, además de R^{40} , R^{41} , R^{42} , cualquiera de los sustituyentes adicionales definidos por la anterior estructura aromática.

Sustituyentes Y más preferidos en la presente invención pueden ser seleccionados de t-alquilo o t-alquilo, arilo tales como t-butilo o 2-fenilprop-2-ilo, $-SiMe_3$, -fenilo, alquilfenil-, fenilalquil- o fosfinoalquil- tal como fosfinometilo.

Preferiblemente, 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} debe ser suficientemente voluminoso para dar el impedimento estérico requerido y tales grupos son preferiblemente fósforo, fosfinoalquil-, un grupo que porta un carbono terciario tal como t-butilo, -arilo, -alcarilo, -aralquilo o sililo terciario.

Preferiblemente, la estructura aromática de hidrocarbilo tiene, incluidos los sustituyentes, de 5 a 70 átomos cíclicos, más preferiblemente de 5 a 40 átomos cíclicos, lo más preferiblemente de 5-22 átomos cíclicos, especialmente 5 o 6 átomos cíclicos, si no un complejo metaloceno.

Preferiblemente, la estructura aromática de hidrocarbilo puede ser monocíclica o policíclica. Los átomos aromáticos cíclicos pueden ser carbono o hetero, en donde las referencias a hetero en el presente documento son referencias a azufre, oxígeno y/o nitrógeno. Sin embargo, se prefiere que los átomos Q^1 y Q^2 estén enlazados a átomos de carbono cíclicos adyacentes disponibles de al menos un anillo aromático. Normalmente, cuando la estructura hidrocarbilo cíclica es policíclica, es preferiblemente bicíclica o tricíclica. Los otros ciclos en la estructura aromática pueden, por sí mismos, ser o no aromáticos y la estructura aromática debería entenderse en consecuencia. Un anillo o anillos cíclicos no aromáticos como se definen en el presente documento, puede incluir enlaces insaturados. Por átomo cíclico se entiende un átomo que forma parte de un esqueleto cíclico.

Preferiblemente, el grupo puente $-R(Y^x)_n$, ya sea sustituido adicionalmente o, de otro modo, preferiblemente, comprende menos de 200 átomos, más preferiblemente, menos de 150 átomos, más preferiblemente, menos de 100 átomos.

5 Por la expresión otro átomo cíclico aromático de la estructura aromática se indica cualquier otro átomo cíclico aromático en la estructura aromática que no es un átomo cíclico adyacente disponible de al menos un anillo aromático al que están enlazados los átomos Q¹ o Q², a través del grupo enlazante.

Preferiblemente, los átomos cíclicos inmediatamente adyacentes a cada lado de dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles están preferiblemente no sustituidos. A manera de ejemplo, un anillo de fenilo aromático unido a un átomo Q¹ a través de la posición 1 en el anillo y unido a un átomo Q² a través de la posición 2 en el anillo tiene 10 preferiblemente uno o más de dichos otros átomos cíclicos aromáticos 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, esto es sólo una disposición sustituyente preferida y es posible, por ejemplo, la sustitución en las posiciones 3 y 6 del anillo.

La expresión anillo aromático significa que al menos el anillo al que el átomo Q¹ y el Q² están enlazados a través de B y A, respectivamente, es aromático, y aromático debe interpretarse que, preferiblemente, en sentido amplio, incluye no sólo un fenilo, anión ciclopentadienilo, pirrolilo, piridinilo, estructuras tipo, sino otros anillos con aromaticidad como la que se encuentra en cualquier anillo con electrones Pi deslocalizados capaces de moverse libremente en dicho anillo.

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

La estructura aromática de hidrocarbilo puede seleccionarse de 4 y/o 5 t-alkilbencen-1,2-diilo, 4,5-difenil-bencen-1,2-diilo, 4 y/o 5-fenil-bencen-1,2-diilo, 4,5-di-t-butil-bencen-1,2-diilo, 4 o 5-t-butilbencen-1,2-diilo, 2,3,4 y/o 5 t-alkil-naftalen-8,9-diilo, 1H-indeno-5,6-diilo, 1,2 y/o 3-metil-1H-indeno-5,6-diilo, 4,7-metano-1H-indeno-1,2-diilo, 1,2 y/o 3-dimetil-1H-indeno-5,6-diilo, 1,3-bis(trimetilsilil)-isobenzofurano-5,6-diilo, 4-(trimetilsilil)bencen-1,2-diilo, 4-
25 fosfinometilbencen-1,2-diilo, 4-(2'-fenilprop-2'-il)bencen-1,2-diilo, 4-dimetilsililbencen-1,2-diilo, 4-di-t-butilo, metilsililbencen-1,2-diilo, 4-(t-butildimetilsilil)-bencen-1,2-diilo, 4-t-butilsililbencen-1,2-diilo, 4-(tri-t-butilsilil)-bencen-1,2-diilo, 4-(2'-ter-butilprop-2'-il)bencen-1,2-diilo, 4-(2',2',3',4',4'-pentametil-pent-3'-il)-bencen-1,2-diilo, 4-(2',2',4',4'-tetrametil, 3'-t-butil-pent-3'-il)-bencen-1,2-diilo, 4-(o 1')-t-alkilferroceno-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-
30 diilo, 4-(o 1')fosfinometilferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')dimetilsililferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')-di-t-butilo, metilsilil-ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(t-butildimetilsilil)-ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')-t-butilsilil-ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(tri-t-butilsilil)-ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(2'-ter-butilprop-2'-il)ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(2',2',3',4',4'-pentametil-pent-3'-il)-ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(2',2',4',4'-tetrametil, 3'-t-butil-pent-3'-il)-ferroceno-1,2-diilo.

35 En las estructuras en el presente documento, donde hay más de una forma estereómera posible, todos estos estereómeros están previstos.

Como se mencionó anteriormente, en algunas realizaciones, puede haber dos o más de dichos sustituyentes Y y/o no Y en otros átomos cíclicos aromáticos de la estructura aromática. Opcionalmente, dichos dos o más sustituyentes pueden, especialmente cuando se encuentran en átomos aromáticos cíclicos vecinos, combinarse para formar una estructura de anillo adicional, como una estructura de anillo cicloalifático.

45 Tales estructuras de anillos cicloalifáticos pueden estar saturadas o insaturadas, con puentes o sin puentes, sustituidas con alquilo, grupos Y como se ha definido en el presente documento, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilenoalquilo, alqueniilo, alquinilo, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰, -C(S)N(R²⁷)R²⁸, -CF₃, -SiR⁷¹R⁷²R⁷³ o fosfinoalquilo en donde, cuando está presente, al menos uno de R⁴⁰-R⁴² no es hidrógeno y en donde R¹⁹-R³⁰ son como se ha definido en el presente documento; y R⁷¹-R⁷³ se definen como R⁴⁰-R⁴² pero son, preferiblemente, alquilo C₁-C₄ o fenilo y/o se interrumpirán con uno o más (preferiblemente menos de un total de 4) oxígeno, nitrógeno, azufre, átomos de silicio o grupos silano o dialquilsilicio o mezclas de los mismos.

50 Ejemplos de tales estructuras incluyen piperidina, piridina, morfolina, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano, furano, dioxano, DIOP alquil-sustituido, 1,3-dioxano 2-alquil-sustituido, ciclopentanona, ciclohexanona, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohexadieno, 1,4-ditiano, piperizina, pirrolidina, tiomorfolino, ciclohexenona, biciclo[4.2.0]octano, biciclo[4.3.0]nonano, adamantano, tetrahidropirano, dihidropirano, tetrahidrotiopirano, tetrahidrofuran-2-ona, delta-valerolactona, gamma-butirolactona, anhídrido glutárico, dihidroimidazol, triazaciclononano, triazaciclohexano, triazaciclodecano, tiazolidina, hexahidro-1H-indeno-(5,6-diilo), octahidro-4,7-metano-indeno-(1,2
55 diilo) y tetrahidro-1H-indeno-(5,6-diilo) pudiendo todos ellos estar no sustituidos o sustituidos como se ha definido para el arilo en el presente documento.

Sin embargo, ya sea formando grupos combinados o de otro modo, se prefiere que los átomos cíclicos aromáticos adyacentes inmediatos, a cada lado de los átomos cíclicos adyacentes disponibles a los que se enlazan Q¹ y Q², a

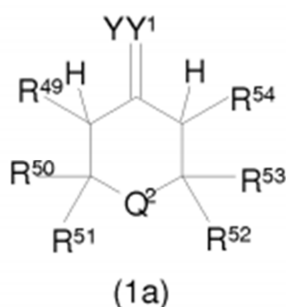
través de dicho grupo enlazante, no estén sustituidos y la substitución preferible esté en otro sitio en al menos uno de los anillos aromáticos o en otro sitio en la estructura aromática cuando la estructura aromática comprende más de un anillo aromático y la posición preferida de los sustituyentes Y combinados debería entenderse en consecuencia.

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

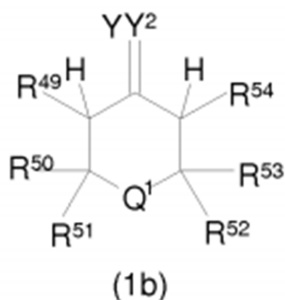
Particularmente preferido es cuando los grupos orgánicos R^1 - R^3 , R^4 - R^6 , R^7 - R^9 y/o R^{10} - R^{12} o, alternativamente, R^1 - R^6 y/o R^7 - R^{12} cuando se asocian con su respectivo átomo o átomos de carbono terciario forman grupos compuestos que tienen al menos tanto impedimento estérico como t-butilo.

10 Los grupos estéricos pueden ser cíclicos, parcialmente cíclicos o acíclicos. Cuando son cíclicos o parcialmente cíclicos, el grupo puede estar sustituido o no sustituido o saturado o insaturado. Los grupos cíclicos o parcialmente cíclicos pueden contener, preferiblemente, incluidos el átomo o átomos de carbono terciario, desde C_4 - C_{34} , más preferiblemente C_8 - C_{24} , lo más preferiblemente C_{10} - C_{20} átomos de carbono en la estructura cíclica. La estructura cíclica puede estar sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arilo o Het, en donde R^{19} a R^{30} , cada uno
15 indistintamente, representan hidrógeno, arilo o alquilo, y/o se interrumpirán con uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsilicio.

En particular, si son cíclicos, X^1 , X^2 , X^3 y/o X^4 pueden representar congesilo, norbornilo, 1-norbornadienilo o adamantilo, o X^1 y X^2 junto con el Q^2 al que están unidos forman un grupo 2- Q^2 -tríciclo[3.3.1.1. $\{3,7\}$]decilo
20 opcionalmente sustituido o un derivado del mismo, o X^1 y X^2 junto con el Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillo de fórmula 1a



De forma similar, X^3 y X^4 junto con el Q^1 al que están unidos pueden formar un grupo de 2- Q^1 -tríciclo[3.3.1.1. $\{3,7\}$]decilo, opcionalmente sustituido o derivado del mismo, o X^3 y X^4 junto con el Q^1 al que
están unidos pueden formar un sistema de anillo de fórmula 1b



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

Particularmente preferido es cuando X^1 , X^2 , X^3 y X^4 o X^1 y X^2 junto con su respectivo átomo Q^2 , y X^3 y X^4 junto con su respectivo átomo Q^1 , son iguales, o cuando X^1 y X^3 son iguales, mientras X^2 y X^4 son diferentes, pero iguales entre sí.
30

En realizaciones preferidas, R^1 a R^{12} , cada uno indistintamente, representan alquilo, arilo, o Het;

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

R^{49} y R^{54} , cuando están presentes, cada uno indistintamente, representan hidrógeno, alquilo o arilo;

R⁵⁰ a R⁵³, cuando están presentes, cada uno indistintamente, representan alquilo, arilo o Het;

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

Preferiblemente, R¹ a R¹² indistintamente representan alquilo o arilo. Más preferiblemente, R¹ a R¹², cada uno indistintamente, representan alquilo C₁ a C₆, alquilo(C₁-C₆)-fenilo (en donde el grupo fenilo está opcionalmente sustituido como arilo definido en el presente) o fenilo (en donde el grupo fenilo está opcionalmente sustituido como arilo, como se ha definido en el presente documento). Incluso más preferiblemente, R¹ a R¹², cada uno indistintamente, representan alquilo C₁ a C₆, que está opcionalmente sustituido como alquilo, como se ha definido en el presente documento. Lo más preferiblemente, R¹ a R¹² representan cada uno alquilo C₁ a C₆ no sustituido como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, ter-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo, especialmente metilo.

En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, R¹, R⁴, R⁷ y R¹⁰ representan cada uno el mismo alquilo, arilo o resto Het como se ha definido en el presente documento, R², R⁵, R⁸ y R¹¹ representan cada uno el mismo alquilo, arilo o resto Het como se ha definido en el presente documento, y R³, R⁶, R⁹ y R¹² representan cada uno el mismo alquilo, arilo o resto Het como se ha definido en el presente documento. Más preferiblemente R¹, R⁴, R⁷ y R¹⁰ representan cada uno el mismo alquilo C₁-C₆, particularmente alquilo C₁-C₆ no sustituido, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, ter-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo; R², R⁵, R⁸ y R¹¹ cada uno indistintamente, representan el mismo alquilo C₁-C₆ como se ha definido anteriormente; y R³, R⁶, R⁹ y R¹², cada uno indistintamente, representan el mismo alquilo C₁-C₆ como se ha definido anteriormente. Por ejemplo: R¹, R⁴, R⁷ y R¹⁰ cada uno representan metilo; R², R⁵, R⁸ y R¹¹ representan cada uno etilo; y R³, R⁶, R⁹ y R¹² cada uno representan n-butilo o n-pentilo.

En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención cada grupo R¹ a R¹² representa el mismo alquilo, arilo, o resto Het como se ha definido en el presente documento. Preferiblemente, cuando son grupos alquilo, cada R¹ a R¹² representa el mismo grupo alquilo C₁ a C₆, particularmente alquilo C₁-C₆ no sustituido, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, ter-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo. Más preferiblemente, cada R¹ a R¹² representa metilo o ter-butilo, lo más preferiblemente, metilo.

La expresión "alquileo inferior" cuyos A y B representan en un compuesto de la fórmula I, cuando se utiliza en el presente documento, incluye los grupos C₀-C₁₀ o C₁ a C₁₀ que, en el último caso, se pueden unir en dos sitios del grupo para conectar de ese modo el grupo Q¹ o Q² al grupo R, y, en el último caso, se define de la misma manera como "alquilo" más adelante. Sin embargo, en el último caso, el metileno es el más preferido. En el caso anterior, por C₀ se entiende que el grupo Q¹ o Q² está conectado directamente al grupo R y no hay ningún grupo alquileo inferior C₁-C₁₀ y, en este caso, sólo uno de entre A y B es un alquileo inferior C₁-C₁₀. En cualquier caso, cuando uno de los grupos A o B es C₀, entonces el otro grupo no puede ser C₀ y debe ser un grupo C₁-C₁₀ como se ha definido en el presente documento y, por lo tanto, al menos uno de entre A y B es un grupo "alquileo inferior" C₁-C₁₀.

El término "alquilo" cuando se utiliza en el presente documento, significa alquilo de C₁ a C₁₀ e incluye grupos metilo, etilo, etenilo, propilo, propenilo, butilo, butenilo, pentilo, pentenilo, hexilo, hexenilo y heptilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, pueden ser lineales o ramificados (los grupos ramificados particularmente preferidos incluyen t-butilo e isopropilo), estar saturados o insaturados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, estar no sustituidos, sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en donde R¹⁹ a R³⁰, cada uno indistintamente, representan hidrógeno, halo, arilo no sustituido o sustituido o alquilo no sustituido o sustituido, o, en el caso de R²¹, halo, nitro, ciano y amino y/o se interrumpirán con 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 "Ar" o "arilo", cuando se usa en el presente documento, incluye cinco a diez miembros, preferiblemente de cinco a ocho miembros, grupos aromáticos o pseudoaromáticos carbocíclicos, tales como fenilo, aniones ciclopentadienilo e indenilo y naftilo, cuyos grupos pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de arilo no sustituido o sustituido, alquilo (cuyo grupo puede, por sí mismo, estar no sustituido o sustituido o terminado, como se define en el presente documento), Het (cuyo grupo puede estar de por sí no sustituido o sustituido o terminado, como se define en el presente documento), halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰ o C(S)NR²⁷R²⁸ en donde R¹⁹ a R³⁰ representando cada uno, indistintamente, hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo (cuyo grupo alquilo puede estar no sustituido o sustituido o terminado, como se define en el presente documento), o, en el caso de R²¹, halo, nitro, ciano o amino.

El término "alquenilo" cuando se utiliza en el presente documento, significa alquenilo C₂ a C₁₀ e incluye los grupos etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, y hexenilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquenilo, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, pueden ser lineales o ramificados, estar saturados o insaturados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, estar no sustituidos, sustituidos o terminados con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴,

$C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en donde R^{19} a R^{30} se definen como el alquilo de antes y/o se interrumpirán con uno o más (preferiblemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o con grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.

- 5 El término "alquinilo" cuando se utiliza en el presente documento, significa alquinilo C_2 a C_{10} e incluye los grupos etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo y hexinilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquinilo, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, pueden ser lineales o ramificados, estar saturados o insaturados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, estar no sustituidos, sustituidos o terminados con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en donde R^{19} a R^{30} se definen como para el alquilo de antes y/o se interrumpirán con uno o más (preferiblemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre y silicio, o con grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.

Los términos "alquilo", "aralquilo", "alcarilo", "arilenoalquilo" o similares, en ausencia de información en contra, deben considerarse de conformidad con la definición anterior de "alquilo" en cuanto al alquilo o a la parte alquilo del grupo a que se refiera.

- 15 Los grupos Ar o arilo anteriores pueden estar unidos por uno o más enlaces covalentes, pero las referencias a "arileno" o "arilenoalquilo" o similares en el presente documento deben entenderse como dos uniones de enlace covalente ya que de lo contrario se definen como el Ar o arilo de antes en lo que respecta a la parte arileno del grupo a que se refiere. Las referencias a "alcarilo", "aralquilo" o similares deben tomarse como referencias al Ar o arilo de antes en lo que respecta a la parte Ar o arilo del grupo a que se refiere.
- 20 Los grupos halo, cuyos grupos antes mencionados pueden estar sustituidos o terminados, incluyen fluoro, cloro, bromo y yodo.

- El término "Het", cuando se utiliza en el presente documento, incluye sistemas de anillos de cuatro a doce miembros, preferiblemente de cuatro a diez miembros, cuyos anillos contienen uno o más heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y cuyos anillos contienen ninguno, uno o más enlaces dobles o pueden ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o totalmente aromático. Los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o condensados. Cada grupo "Het" identificado en el presente documento puede estar no sustituido o sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquilo (cuyo grupo alquilo puede de por sí estar no sustituido o sustituido o terminado, como se define en el presente documento), $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$ o $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ en donde R^{19} a R^{30} , cada uno indistintamente, representan hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo (cuyo propio grupo alquilo puede estar no sustituido o sustituido o terminado, como se define en el presente documento) o, en el caso de R^{21} , halo, nitro, amino o ciano. Así, el término "Het" incluye grupos tales como azetidino, pirrolidino, imidazolo, indolilo, furanilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridazinilo, morfolinilo, pirimidinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piperidinilo, pirazolilo y piperacino, opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede estar en un átomo de carbono del anillo Het o, en su caso, en uno o más de los heteroátomos.

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

El término hetero como se menciona en el presente documento significa nitrógeno, oxígeno, azufre o mezclas de los mismos.

- 40 El grupo adamantilo, congresilo, norbornilo, o 1-norborndienilo puede comprender, opcionalmente, además de los 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 $-SO_3R^{62}$, en donde R^{19} - R^{30} , alquilo, halo, ciano y arilo son definidos en el presente documento y R^{56} a R^{62} , cada uno indistintamente, representan hidrógeno, alquilo, arilo o Het.
- 45 De forma apropiada, cuando el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo, o 1-norborndienilo está sustituido con uno o más sustituyentes, como se ha definido anteriormente, los sustituyentes muy preferidos incluyen alquilo C_1 a C_8 no sustituido, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, fenilo, $-C(O)OR^{22}$, fluoro, $-SO_3H$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-P(R^{56})R^{57}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ y $-PO(R^{58})(R^{59})$, $-CF_3$, donde R^{19} representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_8 no sustituido o fenilo, R^{20} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , cada uno indistintamente, representan hidrógeno o alquilo C_1 - C_8 no sustituido, R^{56} a R^{59} , cada uno indistintamente, representan alquilo C_1 - C_8 no sustituido o fenilo. En una forma de realización particularmente preferida, los sustituyentes son de alquilo C_1 a C_8 , más preferiblemente, metilo tal como se encuentra en 1,3-dimetil-adamantilo.

- De forma apropiada, el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo, o 1-norborndienilo, puede comprender, además de los átomos de hidrógeno, hasta 10 sustituyentes como se ha definido anteriormente, preferiblemente hasta 5 sustituyentes como se ha definido anteriormente, más preferiblemente hasta 3 sustituyentes como se ha definido anteriormente. De forma apropiada, cuando el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo, o 1-norborndienilo comprende, además de los átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes como se ha definido en el presente documento, cada sustituyente es, preferiblemente, idéntico. Los sustituyentes preferidos son alquilo C_1 - C_8 no sustituido y trifluorometilo, en particular alquilo C_1 - C_8 no sustituido, como metilo. Un grupo muy preferido adamantilo,

congresilo, norbornilo o 1-norborndienilo comprende átomos de hidrógeno solo, es decir, el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norborndienilo no está sustituido.

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

- 5 El grupo 2-Q²(o Q¹)-tríciclo[3.3.1.1.{3,7}]decilo (referido en adelante como grupo 2-meta-adamantilo por comodidad en donde 2-meta-adamantilo es una referencia a que Q¹ o Q² es átomo de fósforo, es decir, 2-fosfa-adamantilo, preferiblemente, 2-fosfa-adamantilo puede comprender opcionalmente, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes. Entre los sustituyentes adecuados figuran los sustituyentes definidos en el presente documento con respecto al grupo adamantilo. Sustituyentes muy preferidos incluyen alquilo, particularmente alquilo C₁-C₈ no sustituido, especialmente metilo, trifluorometilo, -OR¹⁹ en donde R¹⁹ es, como se ha definido en el presente documento, alquilo o arilo C₁-C₈ particularmente no sustituido, y 4-dodecilfenilo. Cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye más de un sustituyente, cada sustituyente es, preferiblemente, idéntico.

- 15 Preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en una o más de las posiciones 1, 3, 5 o 7 con un sustituyente como se ha definido en el presente documento. Más preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en cada una de las posiciones 1, 3 y 5. De forma apropiada, tal disposición significa que el átomo Q del grupo 2-meta-adamantilo está unido a átomos de carbono en el esqueleto de adamantilo que no tiene átomos de hidrógeno. Lo más preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo es sustituido en cada una de las posiciones 1, 3, 5 y 7. Cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye más de 1 sustituyente cada sustituyente es, preferiblemente, idéntico. Sustituyentes especialmente preferidos son alquilo y haloalquilos C₁-C₈ no sustituidos, particularmente alquilo C₁-C₈ no sustituido como metilo y alquilo C₁-C₈ fluorado como trifluorometilo.

Preferiblemente, 2-meta-adamantilo representa 2-meta-adamantilo no sustituido o 2-meta-adamantilo substituido por uno o más sustituyentes alquilo C₁-C₈ no sustituidos, o una combinación de iguales.

- 25 Preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo incluye heteroátomos adicionales, distintos del átomo 2-Q, en la cadena principal 2-meta-adamantilo. Los heteroátomos adicionales adecuados incluyen átomos de oxígeno y azufre, especialmente átomos de oxígeno. Más preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo incluye uno o más heteroátomos adicionales en las posiciones 6, 9 y 10. Incluso más preferiblemente, el grupo 2-meta-adamantilo incluye un heteroátomo adicional en cada una de las posiciones 6, 9 y 10. Lo más preferiblemente, cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye dos o más heteroátomos adicionales en el esqueleto de 2-meta-adamantilo, cada uno de los heteroátomos adicionales son idénticos. Preferiblemente, el 2-meta-adamantilo incluye uno o más átomos de oxígeno en el esqueleto de 2-meta-adamantilo. Un grupo 2-meta-adamantilo especialmente preferido, que puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, como se ha definido en el presente documento, incluye un átomo de oxígeno en cada una de las posiciones 6, 9 y 10 de la cadena principal de 2-meta-adamantilo.

- 30 Los grupos 2-meta-adamantilo muy preferidos definidos en el presente documento incluyen los grupos 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantilo, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxa-adamantilo, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxa-adamantilo, y el grupo 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxa-adamantilo. Lo más preferiblemente, el 2-fosfa-adamantilo se selecciona del grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantilo o del grupo 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxa-adamantilo.

- 40 Preferiblemente, cuando en un compuesto de fórmula I está presente más de un grupo 2-meta-adamantilo, cada grupo 2-meta-adamantilo es idéntico. Sin embargo, también puede ser ventajoso si se preparan ligandos asimétricos y si tales ligandos incluyen un grupo 2-meta-adamantilo que incorpora el átomo Q¹, entonces otros grupos se pueden encontrar en el átomo Q² o viceversa.

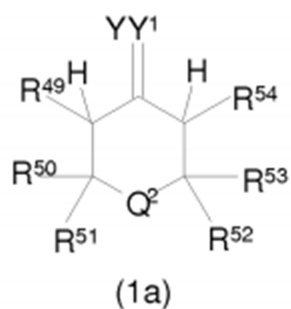
- 45 El grupo 2-meta-adamantilo puede ser preparado por procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica. De forma apropiada, ciertos compuestos 2-fosfa-adamantilo pueden adquirirse de CyTec Canada Inc, Canadá. Del mismo modo, los compuestos 2-meta-adamantilo correspondientes de la fórmula I, etc., pueden obtenerse del mismo proveedor o prepararse por procedimientos análogos.

Las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen aquellas en donde:

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

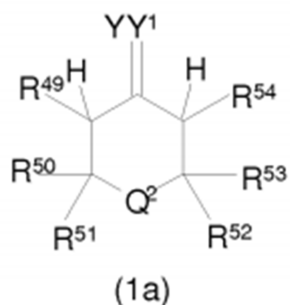
X³ representa CR⁷(R⁸)(R⁹), X⁴ representa CR¹⁰(R¹¹)(R¹²), y X¹ y X² junto con el Q² al que están unidos formando un grupo 2-fosfa-adamantilo;

- 50 X³ representa CR⁷(R⁸)(R⁹), X⁴ representa CR¹⁰(R¹¹)(R¹²); y X¹ y X² junto con el Q² al que están unidos forman un sistema de anillo de fórmula 1a;



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

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



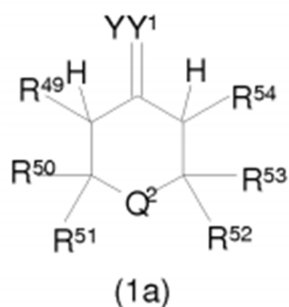
X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$, X^4 representa adamantilo, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ y X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;

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

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

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

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

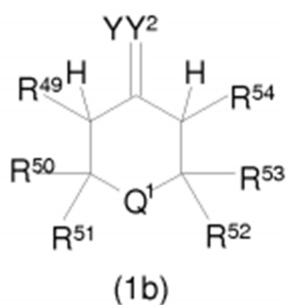


15

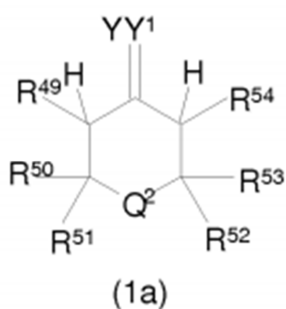
X^3 y X^4 , indistintamente, representan adamantilo, X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$ y X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$;

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

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

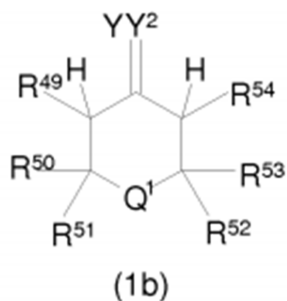


y X^1 y X^2 junto con el Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillo de fórmula 1a;



5 X^3 y X^4 , indistintamente, representan congresilo, y X^1 y X^2 junto con el Q^2 al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

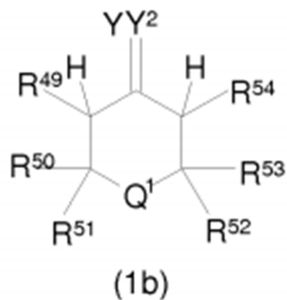
X^3 y X^4 junto con el Q^1 al que están unidos pueden formar un sistema de anillo de fórmula 1b



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

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

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



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

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

Las formas de realización muy preferidas de la presente invención incluyen aquellas en donde:

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

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

5 Particularmente, las combinaciones preferidas en la presente invención incluyen aquellas en donde:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Preferiblemente, en el compuesto de fórmula I, A y B, cada uno indistintamente, representan alquileo C_1 a C_6 , que está opcionalmente sustituido como se ha definido en el presente documento, por ejemplo, con grupos alquilo.

Preferiblemente, los grupos alquileo inferiores, que A y B representan, no están sustituidos. Los alquileo particularmente preferidos que A y B pueden representar indistintamente son $-CH_2-$ o $-C_2H_4-$. Lo más preferiblemente, cada uno de A y B representan el mismo alquileo como se ha definido en el presente documento, particularmente $-CH_2-$. Alternativamente, uno de A o B es C_0 , es decir, Q^2 o Q^1 está conectado directamente al grupo R y el otro grupo Q no está conectado directamente al grupo R y es un alquileo C_1 a C_6 , preferiblemente $-CH_2-$ o $-C_2H_4-$, lo más preferiblemente, $-CH_2-$.

Compuestos todavía más preferidos de la fórmula I incluyen aquellos en donde:

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

Compuestos específicos de la fórmula I especialmente preferidos incluyen aquellos en donde:

cada R^1 a R^{12} son el mismo y representan metilo;

A y B son el mismo y representan $-CH_2-$;

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

Ejemplos de ligandos bidentados adecuados son 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-

[illegible]

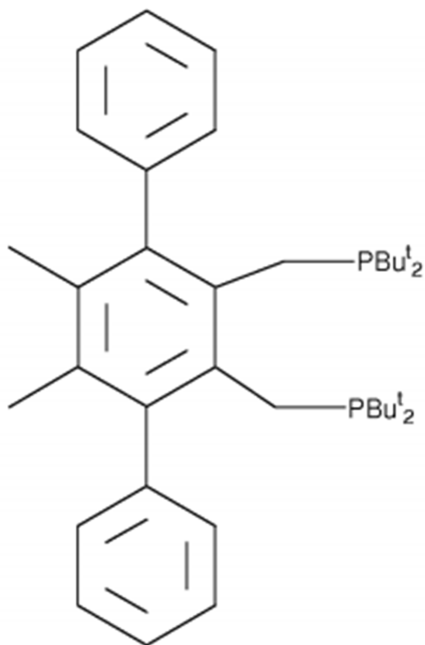
1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil-4-t-butilbenceno y 1-(8-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-2, 4, 6-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-(trimetilsilil)benceno.

[illegible]

butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')-t-butilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 5 {3.3.1.1.[3.7]}decil)-4-(o 1')-t-butilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1.[3.7]}decil)-2-
 (di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-
 {3.3.1.1.[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3.3.1.1.[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 trioxatriciclo-{3.3.1.1.[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')-t-butilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-
 10 trioxatriciclo-{3.3.1.1.[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-
 trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1.[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1-(2-
 fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1.[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno;
 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1.[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')-t-
 butilferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}-decil)-4,5-di-(2'-
 15 fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4-(o
 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}-
 decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}
 trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4-(o 1')-t-butilferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-
 trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-
 20 6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-
 metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-
 metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4-(o 1')-t-butilferroceno.

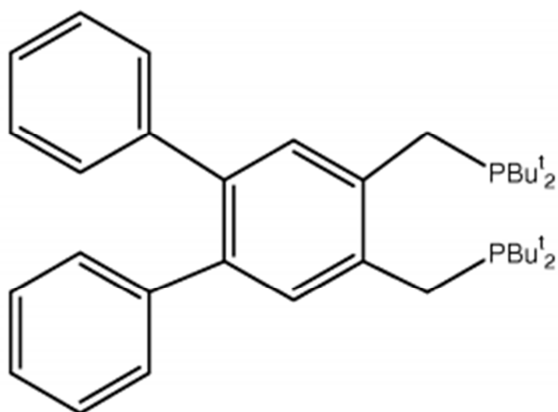
La invención también abarca una modificación de todos los ejemplos anteriores de adecuados ligandos bidentados y
 adecuados ligandos bidentados de tipo ferroceno en donde uno de los grupos enlazantes metileno unidos al anillo
 25 aromático es retirado de manera que el átomo de fósforo respectivo se une directamente al anillo que representa R.
 En estos ejemplos modificados, cuando se ha quitado un metileno, el otro grupo metileno que enlaza con el otro
 átomo de fósforo todavía está presente de modo que un puente C₃ conecta los dos átomos de fósforo que
 representan Q¹ y Q² en cada ejemplo anterior.

Las estructuras seleccionadas de ligandos de la invención incluyen:

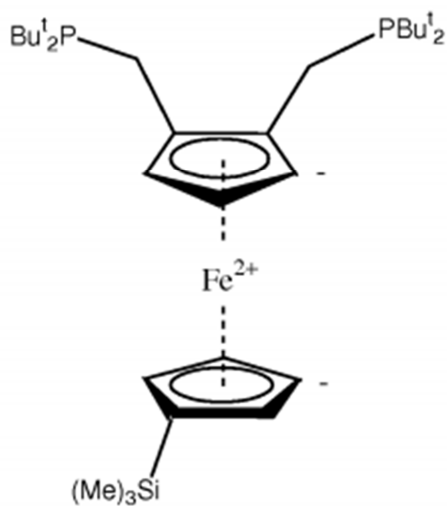


30

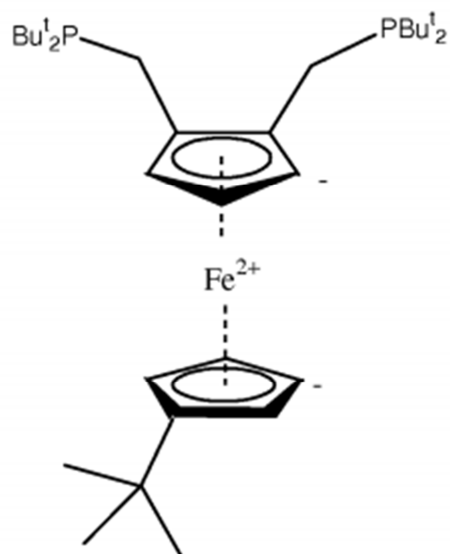
1,2-bis(di-ter-butylfosfinometil)-3,6-difenil-4,5-dimetilbenceno



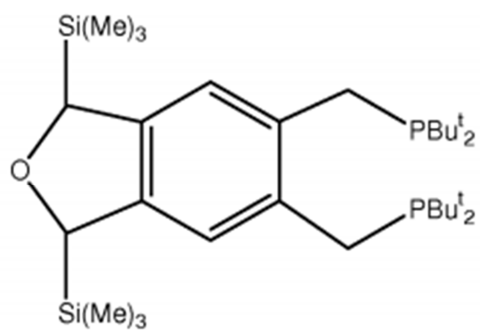
1,2bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4,5-difenilbenceno



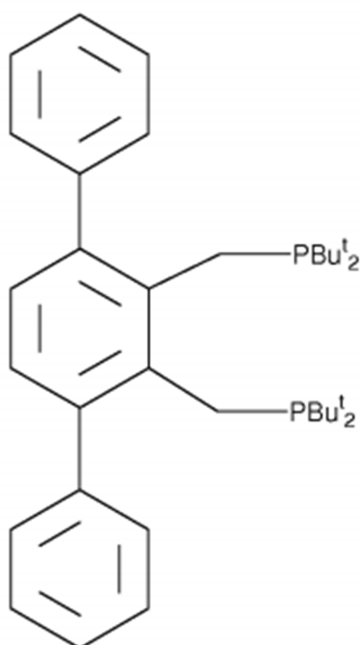
1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-1'-trimetilsililferroceno



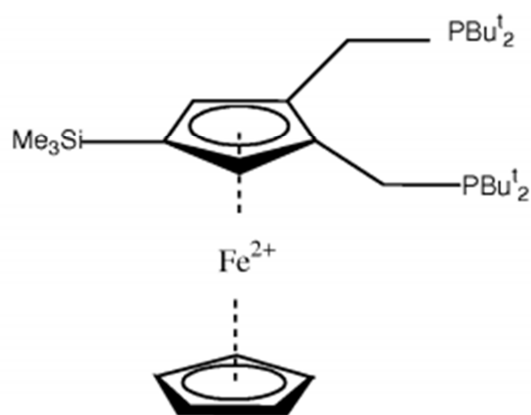
1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-1'-ter-butilferroceno



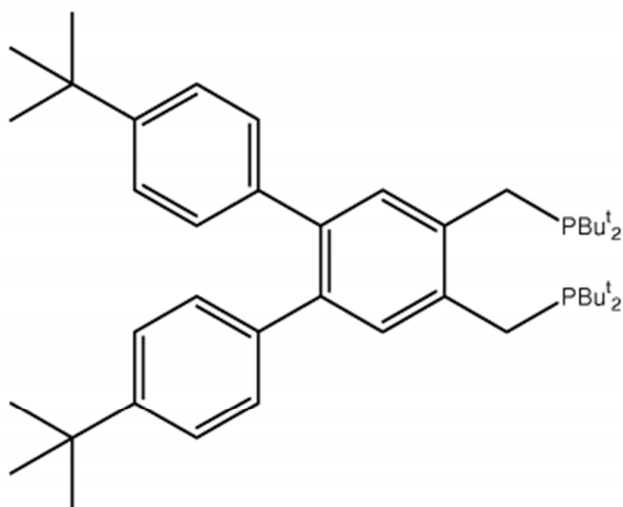
5,6-bis(di-ter-butylfosfinometil)-1,3-bis-trimetilsilil-1,3-dihidroisobenzofurano.



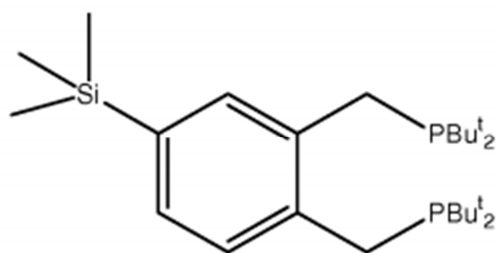
1,2-bis(di-ter-butylfosfinometil)-3,6-difenilbenceno



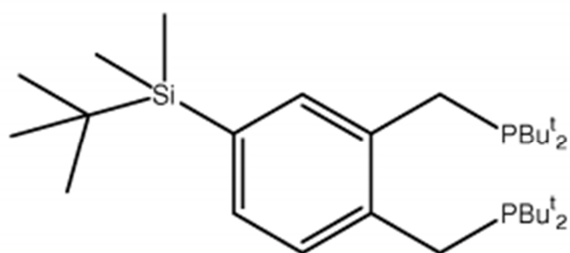
1,2-bis(di-ter-butylfosfinometil)-4-trimetilsililferroceno



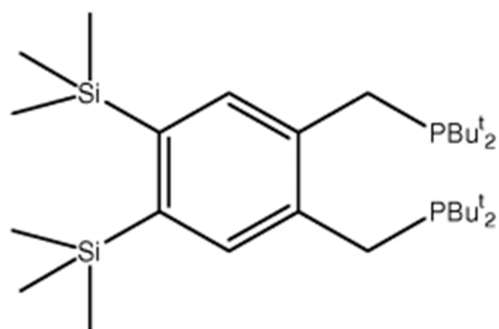
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4,5-di(4'-ter-butilfenil)benceno



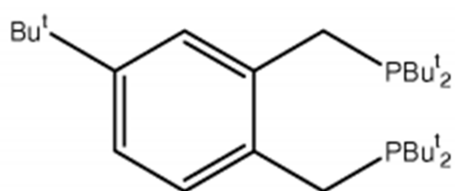
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-trimetilsililbenceno



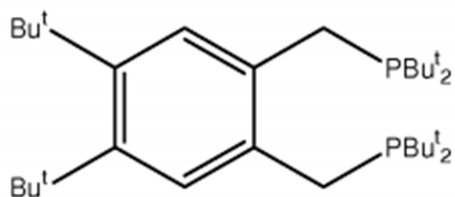
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-(ter-butildimetilsilil)benceno



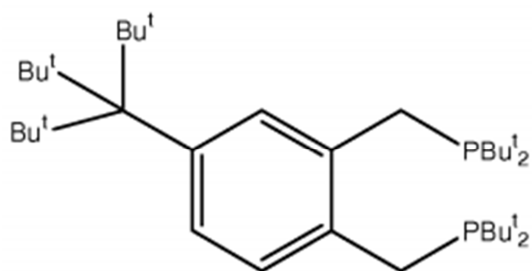
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4,5-bis(trimetilsilil)benceno



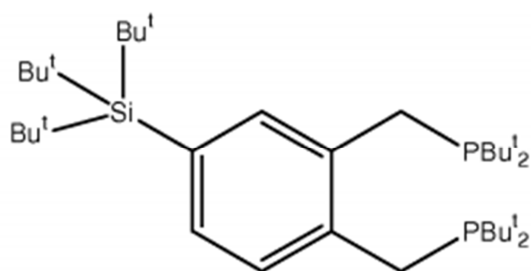
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-ter-butylbenceno



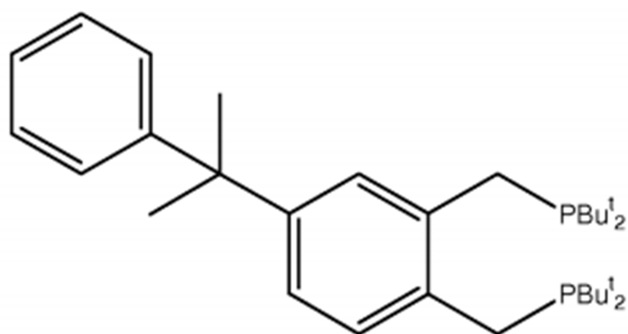
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4,5-di-ter-butylbenceno



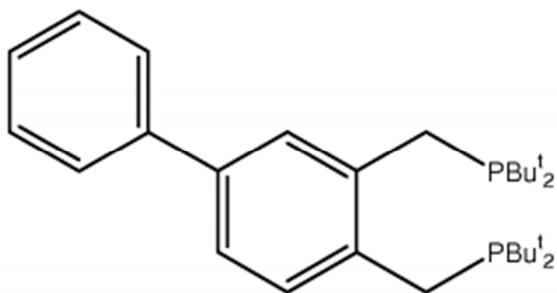
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-(tri-ter-butylmetil)benceno



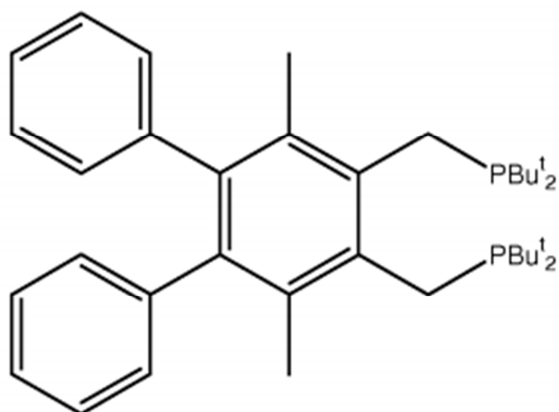
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-(tri-ter-butilsilil)benceno



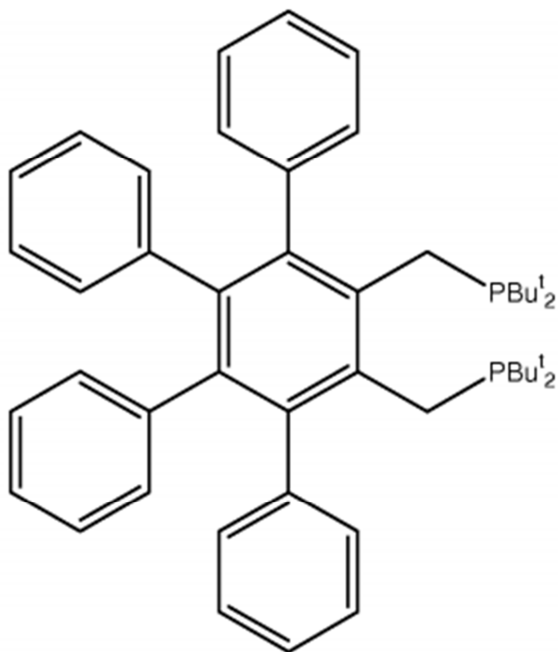
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno



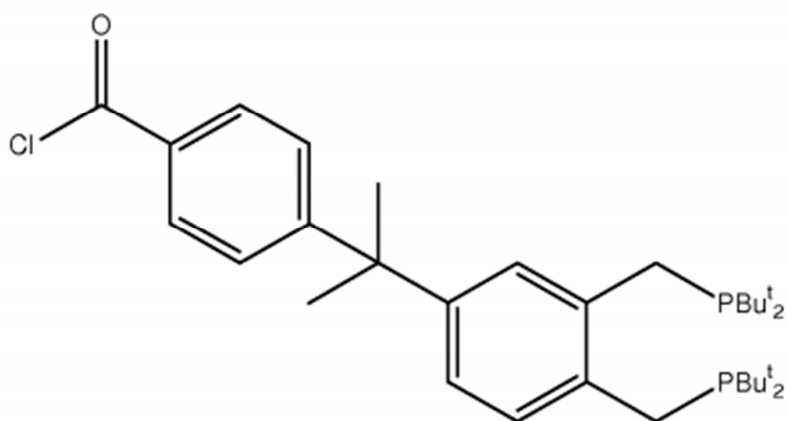
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4-fenilbenceno



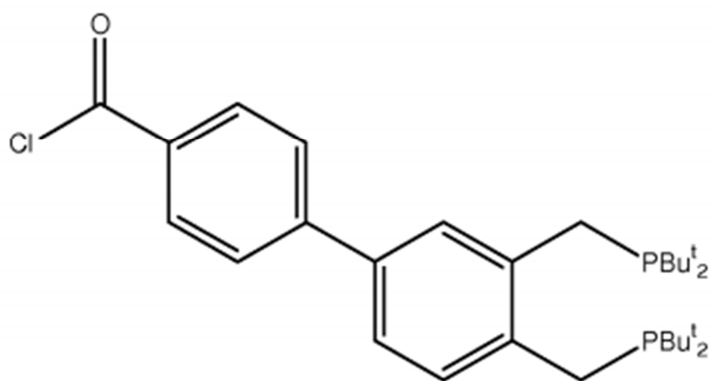
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-3,6-dimetil-4,5-difenilbenceno



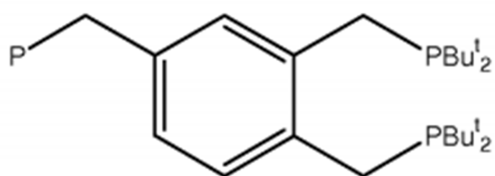
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-3,4,5,6-tetrafenilbenceno



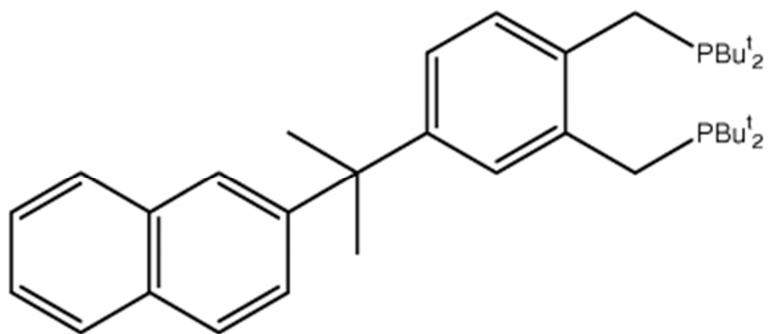
Cloruro de 4-(1-(3,4-bis-[(di-ter-butil-fosfanil)-metil]-fenil)-1-metil-etil)-benzoílo



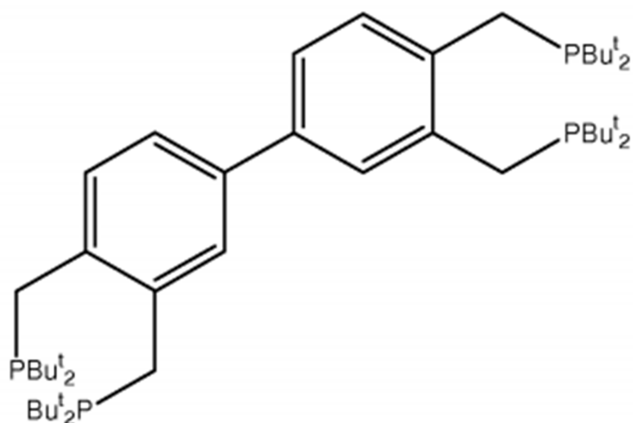
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4-(4'-clorocarbonil-fenil)benceno



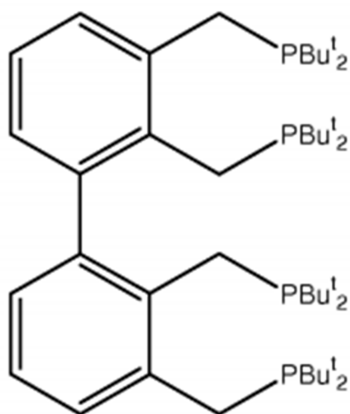
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4-(fosfinometil)benceno



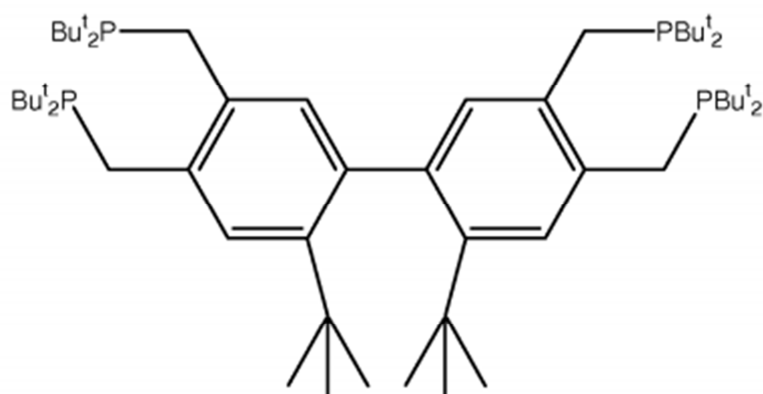
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4-(2'-naftilprop-2'-il)benceno



1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-(3',4'-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))fenil)benceno



1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-3-(2',3'-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))fenil)benceno



5

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

En el ejemplo anterior, las estructuras de ligandos de la fórmula general (I), uno o más de los grupos portadores de carbono terciario X^1 - X^4 , t-butilo, unido al fósforo del grupo Q^1 y/o Q^2 , pueden ser reemplazados por una alternativa adecuada. Alternativas preferidas son adamantilo, 1,3-dimetil-adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norbondienilo, o X^1 y X^2 juntos y/o X^3 y X^4 juntos forman junto con el fósforo un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1.^{3,7}]decilo como 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantilo o 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxa-adamantilo. En la mayor parte de las

10

formas de realización, se prefiere que los grupos X^1-X^4 o los grupos combinados X^1/X^2 y X^3/X^4 son iguales, pero también puede ser ventajoso utilizar diferentes grupos para producir asimetría alrededor del sitio activo en estos ligandos seleccionados y generalmente en esta invención.

5 Del mismo modo, en todas las estructuras de ligandos del ejemplo anterior de fórmula general (I) incluyendo las alternativas de t-butilo, uno de los grupos enlazantes metileno que representa A o B en la fórmula (I), puede, como alternativa, ser retirado de manera que el átomo de fósforo respectivo, que representa Q^1 y Q^2 se une directamente al anillo aromático que representa R. En estas estructuras de ejemplo modificadas, el otro grupo metileno que enlaza con el otro átomo de fósforo todavía está presente de manera que un puente C_3 conecta los dos átomos de fósforo respectivos que representan Q^1 y Q^2 en cada estructura de ejemplo.

10 Preferiblemente, Q^2 es fósforo y, preferiblemente, Q^1 es, indistintamente, fósforo.

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

15 Para evitar dudas, en el presente documento debe considerarse que las referencias a los metales de los Grupos 8, 9 o 10 incluyen los Grupos 8, 9 o 10 en la nomenclatura de la tabla periódica moderna. Por la expresión "Grupo 8, 9 o 10" los autores de la invención seleccionan metales como Pd. Compuestos adecuados de tales metales de los Grupos 8, 9 o 10 incluyen sales de tales metales con, o compuestos que comprenden aniones débilmente coordinados derivados de ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácidos alcanóicos (hasta C_{12}) inferiores, como ácido acético y ácido propiónico; ácidos sulfónicos como ácido metanosulfónico, ácido clorosulfónico, ácido fluorosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido bencensulfónico, ácido naftalensulfónico, ácido toluensulfónico, p. ej., ácido p-toluensulfónico, ácido t-butilsulfónico y ácido 2-hidroxipropansulfónico; resinas de intercambio iónico sulfonadas (incluyendo resinas sulfónicas de bajo nivel ácido), ácido perhálco como el ácido perclórico; ácidos carboxílicos halogenados como ácido tricloroacético y ácido trifluoroacético; ácido ortofosfórico; ácidos fosfónicos como el ácido bencenfosfónico; y ácidos derivados de las interacciones entre los ácidos de Lewis y los ácidos de Brønsted. Otras fuentes que pueden proporcionar aniones adecuados incluyen los derivados opcionalmente halogenados de tetrafenilborato, p. ej., perfluorotetrafenilborato. Adicionalmente, se pueden utilizar los complejos de paladio de valencia cero, en particular aquellos con ligandos lábiles, p. ej., trifenilfosfina o alquenos, como dibencilidenacetona o estireno o tri(dibencilidenacetona)dipaladio. Los aniones anteriores se pueden introducir directamente como un compuesto del metal, pero deben introducirse preferiblemente en el sistema catalizador indistintamente del metal o compuesto metálico.

30 El anión se puede derivar o introducir como uno o más de un ácido con una pK_a medida en solución acuosa diluida a 18 °C menor de 6, más preferiblemente menor de 5, lo más preferiblemente menor de 4, una sal con un catión que no interfiere con la reacción, p. ej., sales metálicas o sales mayormente orgánicas como alquilamonio, y un precursor, como un éster, que puede descomponerse en condiciones de reacción para generar el anión in situ. Los ácidos y sales adecuados incluyen los ácidos y sales enumerados supra.

35 Particularmente, los promotores ácidos preferidos para una alcoxicarbonilación son los ácidos sulfónicos, incluyendo las resinas de intercambio iónico sulfonadas, y los ácidos carboxílicos enumerados supra. Las resinas de intercambio de iones de bajo nivel ácido que se pueden utilizar preferiblemente proporcionan un nivel de relación SO_3H/Pd en la reacción menor de 35 mol/mol, más preferiblemente menor de 25 mol/mol, lo más preferiblemente menor de 15 mol/mol. Típicos intervalos de la concentración de SO_3H proporcionados por la resina están en el intervalo de 1-40 mol/mol de Pd, más típicamente, 2-30 mol/mol de Pd, lo más típicamente 3-20 mol/mol de Pd.

40 Generalmente, puede seleccionarse el anión o aniones que sea apropiado para la reacción. Algunos compuestos etilénicamente insaturados pueden ser más sensibles a la pK_a del ácido del anión que otros y las condiciones y el disolvente pueden variarse según se precise dentro de la experiencia de la persona en la técnica. Por ejemplo, en la carbonilación de butadieno la pK_a del ácido del anión debe ser mayor que 2 en solución acuosa diluida a 18 °C, más preferiblemente, con un pK_a entre 2 y 5.

45 En una reacción de carbonilación, la cantidad de anión presente no es fundamental para el comportamiento catalítico del sistema catalizador. La relación molar de anión frente al metal o compuesto del Grupo 8, 9 o 10 puede ser 1:1 a 10.000:1, preferiblemente de 10:1 a 2.000:1 y particularmente de 100:1 a 1.000:1. Cuando el anión es proporcionado por un ácido y sal, la proporción relativa del ácido y de la sal no es fundamental. Sin embargo, cuando un anión es proporcionado por ácido o es proporcionado parcialmente por ácido la relación del ácido frente al metal del Grupo 8, 9 o 10 está preferiblemente, en las mismas proporciones que el anión frente al metal o compuesto anterior. Por H^+ se entiende la cantidad de sitios ácidos activos de manera que un mol de ácido monobásico tendría 1 mol de H^+ mientras que un mol de ácido dibásico tendría 2 moles de H^+ y los ácidos tribásicos, etc., deberían interpretarse en consecuencia. Del mismo modo, por C^{2+} se entienden moles de metal que tienen una carga catiónica 2⁺ de manera que para iones M^+ la relación del catión metálico debería ajustarse en consecuencia. Por ejemplo, debería tomarse un catión M^+ como de tener 0,5 moles de C^{2+} por mol de M^+ .

En una reacción de alcoxicarbonilación, la relación entre el ligando bidentado y el ácido es de al menos 1:2 mol/mol (H^+) y, preferiblemente, la relación entre el ligando bidentado y el metal del Grupo 8, 9 o 10 es al menos 1:1 mol/mol

(C²⁺). Preferiblemente, el ligando está en exceso de mol de metal/mol de C²⁺ y, preferiblemente, en exceso de una relación de 1:2 mol/mol (H⁺) con el ácido. El exceso de ligando es ventajoso ya que el propio ligando puede actuar como una base para amortiguar los niveles de ácido en la reacción y prevenir la degradación del sustrato. Por otro lado, la presencia de ácido activa la mezcla de reacción y mejora la velocidad general de reacción.

- 5 En una reacción de hidroxycarbonilación, preferiblemente, la relación entre el ligando bidentado y el ácido es de al menos 1:2 mol/mol (H⁺) y preferiblemente, la relación entre el ligando bidentado y el metal del Grupo 8, 9 o 10 es al menos 1:1 mol/mol (C²⁺). Preferiblemente, el propio ligando está en exceso de mol de metal/mol (C²⁺). El exceso de ligando puede ser ventajoso ya que el ligando puede actuar como una base para amortiguar los niveles de ácido en la reacción y evitar la degradación del sustrato. Por otro lado, la presencia de ácido activa la mezcla de reacción y mejora la velocidad de la reacción global.

Como se ha mencionado, el sistema catalizador de la presente invención puede utilizarse de forma homogénea o heterogénea. Preferiblemente, el sistema catalizador se utiliza de forma homogénea.

- 15 De forma apropiada, el procedimiento de la invención se puede utilizar para catalizar la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados en presencia de monóxido de carbono y un grupo hidroxilo que contiene compuesto y, opcionalmente, una fuente de aniones. Los ligandos de la invención producen un sorprendentemente alto TON en las reacciones de carbonilación como en la carbonilación de etileno, propileno, 1,3-butadieno, pentenonitrilo y octeno. En consecuencia, la viabilidad comercial de un procedimiento de carbonilación se incrementará empleando el procedimiento de la invención.

- 20 De forma ventajosa, el uso del sistema catalizador de la presente invención en la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados, etc., también da buenas velocidades especialmente para alcoxi- e hidroxi-carbonilación.

Debe interpretarse que las referencias a compuestos etilénicamente insaturados en el presente documento incluyen uno cualquiera o más enlaces C-C insaturados en un compuesto como los que se encuentran en alquenos, alquinos, dienos conjugados y no conjugados, alquenos funcionales, etc.

- 25 Compuestos etilénicamente insaturados adecuados para la invención son compuestos etilénicamente insaturados que tienen de 2 a 50 átomos de carbono por molécula, o mezclas de los mismos. Los compuestos etilénicamente insaturados adecuados pueden tener uno o más enlaces insaturados aislados o conjugados por molécula. Se prefieren los compuestos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos, pero más preferidos son los compuestos que tienen como máximo 18 átomos de carbono, todavía más como máximo 16 átomos de carbono, de nuevo se prefieren los compuestos que tienen como máximo 10 átomos de carbono. El compuesto etilénicamente insaturado puede comprender también grupos funcionales o heteroátomos, como nitrógeno, azufre u óxido. Los ejemplos incluyen ácidos carboxílicos, ésteres o nitrilos como grupos funcionales. En un grupo preferido de procedimientos, el compuesto etilénicamente insaturado es una olefina o una mezcla de olefinas. Compuestos etilénicamente insaturados adecuados incluyen acetileno, metilacetileno, propilacetileno, 1,3-butadieno, etileno, propileno, butileno, isobutileno, pentenos, pentenonitrilos, pentenoatos de alquilo como 3-pentenoatos de metilo, ácidos de penteno (como el ácido 2- y 3-pentenoico), heptenos, ésteres de vinilo como el acetato de vinilo, octenos y dodecenos.

Compuestos etilénicamente insaturados particularmente preferidos son etileno, acetato de vinilo, 1,3-butadieno, pentenoatos de alquilo, pentenonitrilos, ácidos de penteno (como ácido 3-pentenoico), acetileno, heptenos, butileno, octenos, dodecenos y propileno.

- 40 Compuestos etilénicamente insaturados especialmente preferidos son etileno, propileno, heptenos, octenos, dodecenos, acetato de vinilo, 1,3-butadieno y pentenonitrilos.

- 45 Todavía más, es posible someter a carbonilación las mezclas de alquenos que contienen dobles enlaces internos y/o alquenos ramificados con hidrocarburos saturados. Algunos ejemplos son refinato 1, refinato 2 y otras corrientes mixtas derivadas de un equipo de craqueo, o corrientes mixtas derivadas de la dimerización de alqueno (la dimerización de buteno es un ejemplo específico) y las reacciones de Fischer-Tropsch.

Las referencias a ésteres de vinilo en el presente documento incluyen referencias a éster de vinilo sustituido o no sustituido de la fórmula (IV):



- 50 en donde R⁶² se puede seleccionar de hidrógeno, alquilo, arilo, Het, halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, C(S)R²⁷R²⁸, SR²⁹, C(O)SR³⁰ en donde R¹⁹-R³⁰ son como se ha definido en el presente documento.

Preferiblemente, el R⁶² se selecciona de hidrógeno, alquilo, fenilo o alquilfenilo, más preferiblemente, hidrógeno, fenilo, alquil(C₁-C₆)-fenilo o alquilo C₁-C₆, como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo, incluso más preferiblemente, alquilo C₁-C₆, especialmente metilo.

Preferiblemente, $R^{63}-R^{65}$, cada uno indistintamente, representan hidrógeno, alquilo, arilo o Het tal como se ha definido en el presente documento. Lo más preferiblemente, $R^{63}-R^{65}$, cada uno indistintamente, representan hidrógeno.

5 Opcionalmente, sin embargo, la referencia a compuestos etilénicamente insaturados en el presente documento puede excluir ésteres de vinilo que incluyen acetato de vinilo.

10 Cuando un compuesto de una fórmula en el presente documento (p. ej., las fórmulas I o IV) contiene un grupo alqueno o un resto cicloalquilo como se ha definido, también puede aparecer isomerismo cis (E) y trans (Z). La presente invención incluye estereómeros individuales de los compuestos de cualquiera de las fórmulas definidas en el presente documento y, en su caso, las formas tautómeras individuales de los mismos, junto con mezclas de los mismos. La separación de diastereómeros o isómeros cis y trans puede lograrse mediante técnicas convencionales, p. ej., por cristalización fraccionada, cromatografía o HPLC de una mezcla de estereómeros de un compuesto de una de las fórmulas o una sal adecuada o derivado del mismo. Un enantiómero individual de un compuesto de una de las fórmulas también puede prepararse a partir del correspondiente intermedio ópticamente puro o por resolución, como mediante HPLC del racemato correspondiente utilizando un soporte quiral adecuado o por cristalización fraccionada de las sales diastereómeras formadas por reacción del racemato correspondiente con un ácido o base ópticamente activos, según proceda.

Todos los estereómeros están dentro del alcance del procedimiento de la invención.

20 Los expertos en la técnica comprenderán que los compuestos de fórmula (I) pueden funcionar como ligandos que se coordinan con el metal del Grupo 8, 9 o 10 o compuesto del mismo para formar los compuestos de uso en la invención. Normalmente, el metal del Grupo 8, 9 o 10 o compuesto del mismo se coordina con uno o más átomos de fósforo del compuesto de fórmula (I).

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

30 De forma apropiada, la fuente de grupos hidroxilo incluye una molécula orgánica que tiene un grupo funcional hidroxilo. Preferiblemente, la molécula orgánica que tiene un grupo funcional hidroxilo puede ser ramificada o lineal, y comprende un alcohol, en particular un alcohol C_1-C_{30} , incluidos los alcoholes de arilo, que pueden estar sustituidos opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados de 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} o $C(O)SR^{30}$ como se ha definido en el presente documento. Los alcoholes muy preferidos son los alcoholes C_1-C_8 como metanol, etanol, propanol, isopropanol, isobutanol, alcohol t-butilico, n-butanol, fenol y alcohol clorocaprílico. Aunque los monoalcoholes son los más preferidos, también pueden utilizarse los polialcoholes, preferiblemente, seleccionados de di-octa-oles tales como dioles, trioles, tetraoles y azúcares. Normalmente, tales polialcoholes se seleccionan de 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, 1,2,4-butanotriol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 1,2,6-trihidroxihexano, pentaeritritol, 1,1,1-tri(hidroximetil)etano, nannosa, sorbasa, galactosa y otros azúcares. Los azúcares preferidos incluyen sacarosa, fructosa y glucosa. Los alcoholes especialmente preferidos son metanol y etanol. El alcohol más preferido es metanol.

40 La cantidad de alcohol no es fundamental. Generalmente, las cantidades se utilizan en exceso sobre la cantidad de sustrato a someter a carbonilación. Así, el alcohol puede servir también como disolvente de reacción, aunque, si se desea, también se pueden utilizar disolventes separados.

45 Se comprenderá que el producto final de la reacción se determina al menos en parte por la fuente del alcohol utilizada. Por ejemplo, el uso de metanol produce el éster metílico correspondiente. Por el contrario, el uso de agua produce los ácidos correspondientes. En consecuencia, la invención proporciona una manera conveniente de añadir el grupo $-C(O)O$ al alquilo o arilo C_1-C_{30} , o el $-C(O)OH$ a través del enlace etilénicamente insaturado.

En el procedimiento según el segundo aspecto de la presente invención, puede utilizarse monóxido de carbono en forma pura o diluida con un gas inerte como nitrógeno, dióxido de carbono o un gas noble como argón. También pueden estar presentes pequeñas cantidades de hidrógeno, por lo general menores de 5 % en volumen.

50 La relación (volumen/volumen) de compuestos etilénicamente insaturados y la fuente del grupo hidroxilo en un medio de reacción en fase líquida puede variar entre amplios límites y se encuentra de forma apropiada en el intervalo de 1:0,1 a 1:10, preferiblemente entre 2:1 y 1:2 y hasta un gran exceso de alcohol o agua cuando la última es también el disolvente de reacción, tal como hasta un 100:1 de exceso de alcohol o agua. Sin embargo, si el compuesto etilénicamente insaturado es un gas a la temperatura de reacción puede estar presente en niveles más bajos en el medio de reacción en fase líquida, como en una relación frente a la fuente del grupo hidroxilo de 1:20.000 a 1:10, más preferiblemente 1:10.000 a 1:50, lo más preferiblemente 1:5.000 a 1:500.

La cantidad del catalizador de la invención utilizado en el procedimiento de carbonilación no es fundamental. Se pueden obtener buenos resultados cuando, preferiblemente, la cantidad de metal del Grupo 8, 9 o 10 está en el

intervalo de 10^{-7} a 10^{-1} , más preferiblemente de 10^{-6} a 10^{-2} , lo más preferiblemente de 10^{-5} a 10^{-2} moles por mol de compuesto etilénicamente insaturado en el medio de la reacción de carbonilación en fase líquida.

De forma apropiada, aunque no esencial para la invención, la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados tal como se ha definido en el presente documento se puede realizar en uno o más disolventes apróticos. Disolventes adecuados incluyen cetonas, como por ejemplo metilbutilcetona; éteres, como por ejemplo anisol (metilfeniléter), 2,5,8-trioxanonano (diglyme), dietiléter, dimetiléter, tetrahidrofurano, difeniléter, diisopropiléter y dimetiléter de dietilenglicol; ésteres, como por ejemplo acetato de metilo, adipato de dimetilo, benzoato de metilo, ftalato de dimetilo y butirolactona; amidas, como por ejemplo dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y dimetilformamida; sulfóxidos y sulfonas, como por ejemplo dimetilsulfóxido, di-isopropilsulfona, (tetrahidrotiofeno-2,2-dióxido)sulfolano, 2-metilsulfolano, dietilsulfona, 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno y 2-metil-4-etilsulfolano; compuestos aromáticos, incluidas variantes halo de tales compuestos, p. ej., benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, m-diclorobenceno; alcanos, incluidas variantes halo de tales compuestos, p. ej., hexano, heptano, 2,2,3-trimetilpentano, cloruro de metileno y tetracloruro de carbono; nitrilos, p. ej., benzonitrilo y acetonitrilo.

Muy adecuados son los disolventes apróticos que tienen una constante dieléctrica que es inferior a un valor de 50, más preferiblemente en el intervalo de 3 a 8, a 298,15 K y $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$. En el presente contexto, la constante dieléctrica para un disolvente determinado se utiliza en su sentido corriente de representar la relación de la capacidad de un condensador con esa sustancia como dieléctrico frente a la capacidad del mismo condensador con un vacío por dieléctrico. Los valores de las constantes dieléctricas de los líquidos orgánicos normales se pueden encontrar en libros de referencia generales, tales como el Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, editado por David R. Lide et al., y publicado por CRC Press en 1995, y se citan generalmente para una temperatura de aproximadamente 20 °C o 25 °C, es decir, aproximadamente 293,15 K o 298,15 K, y la presión atmosférica, es decir, aproximadamente $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, o se puede transformar fácilmente a esa temperatura y presión utilizando los factores de conversión citados. Si no se dispone de datos bibliográficos para un compuesto en particular, la constante dieléctrica puede medirse fácilmente utilizando procedimientos fisicoquímicos establecidos.

Por ejemplo, la constante dieléctrica de anisol es 4,3 (a 294,2 K), de dietiléter es 4,3 (a 293,2 K), de sulfolano es 43,4 (a 303,2 K), de pentanoato de metilo es 5,0 (a 293,2 K), de difeniléter es 3,7 (a 283,2 K), de adipato de dimetilo es 6,8 (a 293,2 K), de tetrahidrofurano es 7,5 (a 295,2 K), de nonanoato de metilo es 3,9 (a 293,2 K). Un disolvente aprótico preferido es el anisol.

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

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

A pesar de lo anterior, se prefiere que la reacción se lleve a cabo en ausencia de cualquier disolvente aprótico añadido externo, es decir, en ausencia de un disolvente aprótico no generado por la propia reacción.

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

Para mejorar la velocidad de reacción se puede añadir hidrógeno a la reacción de carbonilación. Cuando se utilizan, los niveles adecuados de hidrógeno pueden estar en la relación de entre 0,1 y 20 % vol/vol de monóxido de carbono, más preferiblemente 1-20 % vol/vol de monóxido de carbono, más preferiblemente, 2-15 % vol/vol de monóxido de carbono y lo más preferiblemente 3-10 % vol/vol de monóxido de carbono.

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

Por el término catalizador "homogéneo" se entiende un catalizador, es decir, un compuesto de la invención, que no está soportado, sino que simplemente se mezcla o se forma in-situ con los reactivos de la reacción de carbonilación (p. ej., el compuesto etilénicamente insaturado, el compuesto que contiene hidroxilo y monóxido de carbono), preferiblemente en un disolvente adecuado como se describe en el presente documento.

Por el término catalizador "heterogéneo" se entiende un catalizador, es decir, el compuesto de la invención, que es transportado en un soporte.

Así, según otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados tal como se ha definido en el presente documento en donde el procedimiento se lleva a cabo con el catalizador que comprende un soporte, preferiblemente un soporte insoluble.

Preferiblemente, el soporte comprende un polímero como una poliolefina, poliestireno o un copolímero de poliestireno como un copolímero de divinilbenceno u otros polímeros o copolímeros adecuados conocidos por los

expertos en la técnica; un derivado de silicio como una sílice funcionalizada, una silicona o un caucho de silicona; u otro material poroso en partículas, como por ejemplo óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos.

Preferiblemente, el material de soporte es de sílice porosa que tiene una superficie específica en el intervalo de 10 a 700 m²/g, un volumen total de poros en el intervalo de 0,1 a 4,0 cm³/g y un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 500 µm. Más preferiblemente, la superficie específica está en el intervalo de 50 a 500 m²/g, el volumen de poros está en el intervalo de 0,5 a 2,5 cm³/g y el tamaño medio de partícula está en el intervalo de 20 a 200 µm. Lo más deseable es que la superficie específica esté en el intervalo de 100 a 400 m²/g, el volumen de poro esté en el intervalo de 0,8 a 3,0 cm³/g y el tamaño medio de partícula esté en el intervalo de 30 a 100 µm. El tamaño medio de poro de los típicos materiales de soporte porosos está en el intervalo de 10 a 1.000 Å. Preferiblemente, se utiliza un material de soporte que tiene un diámetro medio de poro de 50 a 500 Å, y lo más deseable de 75 a 350 Å. Puede ser particularmente deseable deshidratar la sílice a una temperatura de 100 °C a 800 °C de 3 a 24 horas.

De forma apropiada, el soporte puede ser flexible o un soporte rígido, el soporte insoluble está recubierto y/o impregnado con los compuestos del procedimiento de la invención por técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica.

Alternativamente, los compuestos del procedimiento de la invención se fijan a la superficie de un soporte insoluble, opcionalmente a través de un enlace covalente, y la disposición incluye opcionalmente una molécula separadora bifuncional para separar el compuesto del soporte insoluble.

Los compuestos de la invención pueden fijarse a la superficie del soporte insoluble promoviendo la reacción de un grupo funcional presente en el compuesto de fórmula I, por ejemplo un sustituyente de la estructura aromática, con un grupo reactivo complementario presente o previamente insertado en el soporte. La combinación del grupo reactivo del soporte con un sustituyente complementario del compuesto de la invención proporciona un catalizador heterogéneo donde el compuesto de la invención y el soporte están enlazados a través de un enlace como un grupo éter, éster, amida, amina, urea y ceto.

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

Según otro aspecto, la presente invención proporciona el uso del procedimiento o de la composición del catalizador ligando de cualquier aspecto de la invención en donde el catalizador esté unido a un soporte.

Además, la fosfina bidentada puede unirse a un sustrato polimérico adecuado a través de al menos uno de los sustituyentes puente, el grupo puente R, el grupo enlazante A o el grupo enlazante B, p. ej., 1,2-bis(di-*t*-butilfosfinometil)-4-*t*-butil-benceno puede estar unido, preferiblemente, a través de los carbonos cíclicos 3, 5 o 6 del grupo benceno al poliestireno para dar un catalizador heterogéneo inmóvil.

La cantidad de ligando bidentado utilizado puede variar dentro de amplios límites. Preferiblemente, el ligando bidentado está presente en una cantidad tal que la relación entre el número de moles del ligando bidentado presente y el número de moles del metal del Grupo 8, 9 o 10 presente es de 1 a 50, p. ej., 1 a 15 y particularmente de 1 a 10 mol por mol de metal. Más preferiblemente, el intervalo mol:mol de compuestos de la fórmula I frente al metal del Grupo 8, 9 o 10 está en el intervalo de 1:1 a 20:1, lo más preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 10:1 o incluso 1:1 a 1,5:1. Convenientemente, la posibilidad de aplicar estas pequeñas relaciones molares es ventajosa, ya que evita el uso de un exceso del compuesto de la fórmula I y, por consiguiente, minimiza el consumo de estos compuestos normalmente caros. De forma apropiada, los catalizadores de la invención se preparan en una etapa separada que precede a su uso in situ en la reacción de carbonilación.

Convenientemente, el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo disolviendo el metal del Grupo 8, 9 o 10 o compuesto del mismo como se ha definido en el presente documento en un disolvente adecuado como uno de los alcanos o disolventes apróticos descritos anteriormente (un disolvente particularmente preferido sería el producto éster o ácido de la reacción específica de carbonilación, p. ej., propionato de 2-acetoximetilo o propionato de 3-acetoximetilo para la carbonilación de acetato de vinilo o propionato de metilo para la carbonilación de etileno) y posteriormente se mezcla con un compuesto de fórmula I como se ha definido en el presente documento.

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

El producto de la reacción puede separarse de los demás componentes por cualquier medio adecuado. Sin embargo, una ventaja del procedimiento actual es que se forman significativamente menos subproductos, reduciendo de ese modo la necesidad de una purificación adicional después de la separación inicial del producto como puede demostrarse por una selectividad, en general, significativamente mayor. Otra ventaja es que los demás componentes que contienen el sistema catalizador pueden ser reciclados y/o reutilizados en otras reacciones con un mínimo suplemento de catalizador de nueva aportación.

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

- 5 Preferiblemente, al efectuar una carbonilación a baja temperatura, la carbonilación se lleva a cabo entre -30 °C y 49 °C, más preferiblemente -10 °C a 45 °C, aún más preferiblemente 0 °C a 45 °C, lo más preferiblemente 10 °C a 45 °C. Especialmente preferido es un intervalo de 10 a 35 °C.

- 10 Preferiblemente, la carbonilación se lleva a cabo a una presión parcial de CO entre $0,80 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ - $90 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, más preferiblemente $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ - $65 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, lo más preferiblemente $1\text{-}50 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$. Especialmente preferida es una presión parcial CO de 5 a $45 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$.

Preferiblemente, también se contempla una carbonilación a baja presión. Preferiblemente, al efectuar una carbonilación a baja presión, la carbonilación se lleva a cabo a una presión parcial de CO de $0,1$ a $5 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, más preferiblemente de $0,2$ a $2 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, lo más preferiblemente de $0,5$ a $1,5 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$.

- 15 No hay ninguna restricción particular sobre la duración de la carbonilación, excepto que la carbonilación en una escala de tiempo que sea comercialmente aceptable es obviamente preferible. La carbonilación en una reacción por lotes puede tener lugar en hasta 48 horas, más normalmente en hasta 24 horas y lo más normalmente en hasta 12 horas. Normalmente, la carbonilación es durante al menos 5 minutos, más normalmente al menos 30 minutos, lo más normalmente al menos 1 hora. En una reacción continua, tales escalas de tiempo son obviamente irrelevantes y una reacción continua puede continuar mientras el TON sea comercialmente aceptable antes de que el catalizador requiera una reposición.
- 20

El sistema catalizador de la presente invención está preferiblemente constituido en la fase líquida que puede estar formada por uno o más de los reactivos o por el uso de un disolvente adecuado.

- 25 El uso de compuestos estabilizantes con el sistema catalizador también puede ser beneficioso en mejorar la recuperación del metal que se ha perdido del sistema catalizador. Cuando el sistema catalizador se utiliza en un medio de reacción líquido tales compuestos estabilizantes pueden ayudar a la recuperación del metal del Grupo 8, 9 o 10.

- 30 Preferiblemente, por lo tanto, el sistema catalizador incluye en un medio de reacción líquido un dispersante polimérico disuelto en un portador líquido, siendo dicho dispersante polimérico capaz de estabilizar una suspensión coloidal de partículas del metal o compuesto del metal del Grupo 8, 9 o 10 del sistema catalizador dentro del portador líquido.

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

- 35 El dispersante polimérico es soluble en el medio de reacción líquido, pero no debe aumentar significativamente la viscosidad del medio de reacción de una manera que pudiera ser perjudicial para la cinética de la reacción o la transferencia de calor. La solubilidad del dispersante en el medio líquido en las condiciones de reacción de temperatura y presión no debería ser tan grande como para frenar significativamente la adsorción de las moléculas de dispersante sobre las partículas metálicas.

- 40 El dispersante polimérico es capaz de estabilizar una suspensión coloidal de partículas de dicho metal del Grupo 8, 9 o 10 o de compuesto del metal dentro del medio de reacción líquido de tal manera que las partículas de metal formadas como resultado de la degradación del catalizador se mantienen en suspensión en el medio de reacción líquido y son descargadas del reactor junto con el líquido para la recuperación y, opcionalmente, para su reutilización en la fabricación de nuevas cantidades de catalizador. Las partículas de metal son, normalmente, de dimensiones coloidales, p. ej., en el intervalo de tamaño medio de partícula de 5-100 nm, aunque, en algunos casos, se pueden formar partículas más grandes. Las porciones del dispersante polimérico se adsorben sobre la superficie de las partículas de metal, mientras que el resto de las moléculas de dispersante permanecen al menos parcialmente solvatadas por el medio de reacción líquido y, de esta manera, las partículas dispersadas del metal del Grupo 8, 9 o 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 pueden crecer por colisión de las partículas y finalmente coagularse. Algunas aglomeraciones de partículas pueden aparecer incluso en presencia de un dispersante adecuado, pero cuando el tipo y concentración del dispersante se optimiza, entonces, dicha aglomeración debería ser a un nivel relativamente bajo y los aglomerados podrían formarse sólo libremente para que puedan dividirse y las partículas redispersarse por agitación.
- 50

- 55 El dispersante polimérico puede incluir homopolímeros o copolímeros, incluidos polímeros como copolímeros de injerto y polímeros en estrella.

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

Por estabilizar sustancialmente se entiende que se evita, sustancialmente, la precipitación del metal del Grupo 8, 9 o 10 en la fase en solución.

- 5 Los dispersantes particularmente preferidos para este fin incluyen polímeros ácidos o básicos que incluyen ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, aminas y amidas tales como poliacrilatos o heterociclo, particularmente heterociclo de nitrógeno, polímeros de polivinilo sustituido como polivinilpirrolidona o copolímeros de los mencionados.

10 Ejemplos de tales dispersantes poliméricos pueden ser seleccionados de polivinilpirrolidona, poliacrilamida, poliacrilonitrilo, polietilenimina, poliglicina, ácido poliacrílico, poli(ácido metacrílico), poli(ácido 3-hidroxibutírico), poli-L-leucina, poli-L-metionina, poli-L-prolina, poli-L-serina, poli-L-tirosina, poli(ácido vinilbencensulfónico) y poli(ácido vinilsulfónico) y polietilenimina acilada. Polietileniminas aciladas adecuadas se describen en la publicación de patente de BASF EP1330309 A1 y en el documento US 6.723.882.

15 Preferiblemente, el dispersante polimérico incorpora restos ácidos o básicos, ya sea lateral o dentro de la cadena principal del polímero. Preferiblemente, los restos ácidos tienen una constante de disociación (pK_a) de menos de 6,0, más preferiblemente menos de 5,0, lo más preferiblemente menos de 4,5. Preferiblemente, los restos básicos tienen una constante de disociación básica (pK_b) que es menor de 6,0, más preferiblemente menor de 5,0 y lo más preferiblemente menor de 4,5, siendo pK_a y pK_b medidas en solución acuosa diluida a 25 °C.

20 Los dispersantes poliméricos adecuados, además de ser solubles en el medio de reacción en las condiciones de reacción, contienen al menos un resto ácido o básico, ya sea dentro de la cadena principal del polímero o como un grupo lateral. Los autores de la invención han descubierto que son particularmente adecuados los polímeros que incorporan restos de ácido y amida como polivinilpirrolidona (PVP) y poliacrilatos como el poli(ácido acrílico) (PAA). El peso molecular del polímero que es adecuado para su uso en la invención depende de la naturaleza del medio de reacción y de la solubilidad del polímero en el mismo. Los autores de la invención han constatado que, normalmente, el peso molecular medio es inferior a 100.000. Preferiblemente, el peso molecular medio está en el intervalo 1.000-200.000, más preferiblemente 5.000-100.000, lo más preferiblemente 10.000-40.000, p. ej., el Mw está preferiblemente en el intervalo 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 debe determinarse para cada sistema reacción/catalizador que se va a utilizar.

30 El metal del Grupo 8, 9 o 10, dispersado, puede recuperarse de la corriente de líquido extraída del reactor, p. ej., mediante filtración y, después, descartarse o procesarse para su reutilización como catalizador u otras aplicaciones. En un procedimiento continuo, la corriente de líquido puede hacerse circular a través de un intercambiador externo de calor y, en tales casos, puede ser conveniente colocar filtros para las partículas de paladio en estos aparatos de circulación.

35 Preferiblemente, la relación de masas polímero:metal en g/g está entre 1:1 y 1.000:1, más preferiblemente, entre 1:1 y 400:1, lo más preferiblemente entre 1:1 y 200:1. Preferiblemente, la relación de masas polímero:metal en g/g es de hasta 1.000, más preferiblemente hasta 400, lo más preferiblemente hasta 200.

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

La invención no sólo abarca a nuevos ligandos bidentados de fórmula (I) sino también a complejos novedosos de tales ligandos con el metal del Grupo 8, 9 o 10 o un compuesto del mismo.

La invención será descrita e ilustrará ahora a través de los siguientes ejemplos no limitantes y ejemplos comparativos.

45 Ejemplos de síntesis

La preparación de los ligandos ejemplos de la invención es la siguiente:

Compuesto 1
Síntesis de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-4-trimetilsililbenceno

50 Parte (I)
Síntesis de 4-trimetilsilil-o-xileno

Se añadió una cinta de magnesio (2,91 g, 115,41 mmol) a un matraz Schlenk. A esto se añadieron unos pocos (3-4) cristales de yodo. Después, se añadió THF (150 ml) para dar una solución de color naranja/amarillo. El 4-bromo-o-xileno (19,41 g, 104,91 mmol) se diluyó con THF (80 ml) y luego se añadió lentamente durante una hora a la

suspensión de magnesio, estando el matraz de reacción colocado en un baño de agua caliente (50 °C) durante el transcurso de la reacción. Esto dio una solución oscura naranja/marrón con algo de magnesio insoluble. Esta solución se calentó después a 85 °C durante una hora. La solución se dejó enfriar después hasta temperatura ambiente antes de ser transferida con cánula a un Schlenk limpio, separada del magnesio sin reaccionar. La solución de THF se enfrió después hasta -78 °C antes de que el cloruro de trimetilsililo (13,41 ml, 104,91 mmol) se añadiera mediante jeringa. La solución resultante se dejó, después, en agitación a -78 °C durante treinta minutos antes de que se entibie a temperatura ambiente. La solución resultante se agitó, después, a temperatura ambiente durante la noche. La solución se enfrió bruscamente con la adición de agua (100 ml). Luego se añadió éter (100 ml) y la mezcla bifásica se separó. La capa acuosa se lavó con éter (100 ml) y los extractos orgánicos se combinaron. Los extractos orgánicos se secaron después sobre sulfato de sodio antes de ser filtrados. A continuación, el filtrado se secó en vacío para dar un aceite incoloro. Rendimiento = 14,47 g, 77 %.

Parte (II)

El 4-trimetilsilil-o-xileno (5,00 g, 28,1 mmol) (preparado en la Parte I) se diluyó con heptano (100 ml) y a esto se le añadió NaOBu^t (8,1 g, 84,3 mmol), TMEDA (12,6 ml, 84,3 mmol) y BuⁿLi (2,5 M en hexanos, 33,7 ml, 84,3 mmol). El butil-litio se añadió gota a gota y dio un inmediato cambio de color de incoloro a amarillo, a naranja, y a rojo oscuro. La solución se calentó, entonces, a 65 °C durante tres horas. Esto dio una suspensión de color marrón/naranja. La suspensión se enfrió a temperatura ambiente y el líquido sobrenadante se separó mediante una cánula. El residuo de precipitado marrón se lavó, entonces, con pentano (100 ml). Los lavados de pentano fueron, después, separados mediante una cánula. El residuo sólido se suspendió, entonces, en pentano (100 ml) y luego se enfrió en un baño de agua fría. A continuación, a la suspensión se añadió, gota a gota, Bu^t₂PCl (7,5 ml, 39,3 mmol). La suspensión resultante se agitó después durante tres horas y se dejó reposar durante la noche. El agua (100 ml) se desgasificó con gas nitrógeno durante 30 minutos y luego se añadió a la suspensión. Esto dio una solución bifásica. La parte superior (fase orgánica) se diluyó con pentano (100 ml) y la fase orgánica se separó mediante una cánula a un matraz Schlenk limpio. El extracto de pentano se secó, entonces, sobre sulfato de sodio y se transfirió a un matraz Schlenk limpio mediante una cánula. A continuación, el disolvente se separó en vacío para dar un aceite de color naranja. A esto se añadió metanol (100 ml) que dio una solución bifásica. Esta se calentó, después, a reflujo (70 °C) que dio una solución de color amarillo pálido y algo de material incoloro insoluble. La solución se enfrió, después, a temperatura ambiente y se filtró en un matraz Schlenk limpio. La solución se colocó, entonces, en congelador a -20 °C durante la noche. Esto dio la precipitación de un sólido blancuzco. La solución de metanol restante se separó, después, mediante una cánula y el sólido se secó en vacío. El sólido fue aislado en cámara de guantes. Rendimiento = 4,70 g, 36 %. 92 % puro. RMN de ³¹P {¹H} (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 27,3 (s), 26,1 (s) ppm.

Compuesto 2

Síntesis de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-4-ter-butil-benceno

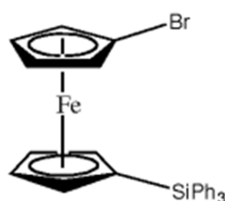
El 4-ter-butil-o-xileno (4,55 g, 28,1 mmol) (Aldrich) se diluyó con heptano (100 ml) y a esto se añadió NaOBu^t (8,1 g, 84,3 mmol), TMEDA (12,6 ml, 84,3 mmol) y BuⁿLi (2,5 M en hexanos, 33,7 ml, 84,3 mmol). El butil-litio se añadió gota a gota y dio un inmediato cambio de color de incoloro a amarillo, a naranja, y a rojo oscuro. La solución se calentó, entonces, a 65 °C durante tres horas. Esto dio una suspensión de color marrón/naranja. La suspensión se enfrió a temperatura ambiente y el líquido sobrenadante se separó mediante cánula y el residuo de precipitado marrón se lavó, después, con pentano (100 ml). Los lavados de pentano fueron retirados mediante cánula. El residuo sólido se suspendió, entonces, en pentano (100 ml) y luego se enfrió en un baño de agua fría. A continuación, a la suspensión se añadió gota a gota Bu^t₂PCl (7,5 ml, 39,3 mmol). La suspensión resultante se agitó, entonces, durante tres horas y se dejó reposar durante la noche. El agua (100 ml) se desgasificó con gas nitrógeno durante 30 minutos y luego se añadió a la suspensión. Esto dio una solución bifásica. La parte superior (fase orgánica) se diluyó con pentano (100 ml) y la fase orgánica se separó mediante cánula a un matraz Schlenk limpio. El extracto de pentano se secó, entonces, sobre sulfato de sodio y se transfirió a un matraz Schlenk limpio mediante cánula. A continuación, el disolvente se separó en vacío para dar un aceite de color naranja. A éste se añadió metanol (100 ml) que da una solución bifásica. Esto se calentó, después, a reflujo (70 °C) que dio una solución de color amarillo pálido y algo de material incoloro insoluble. La solución se enfrió, entonces, a temperatura ambiente y se filtró a un matraz Schlenk limpio. La solución se colocó, entonces, en congelador a -20 °C durante la noche. Esto dio la precipitación de un sólido blancuzco. La solución restante de metanol se separó, después, mediante cánula y el sólido se secó en vacío. El sólido fue aislado en cámara de guantes. Rendimiento = 4,20 g, 33 %. 95 % puro. RMN de ³¹P {¹H} (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 27,1 (s), 26,3 (s) ppm.

Compuesto 3

Síntesis de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-1'-(trifenilsilil)ferroceno

Parte (I)

Preparación de 1-bromo-1'-trifenilsililferroceno

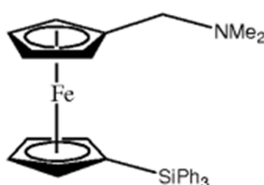


A 1,1'-dibromoferroceno (10,14 g, 29,49 mmol) en THF seco (200 ml) enfriado a -78°C (baño de hielo seco/acetona) se añadió n-butil-litio (12,56 ml, 28,02 mmol, 0,95 eq.) y la reacción se agitó bajo N_2 durante 30 min. Clorotrifenyldisilano (8,26 g, 28,02 mmol, 0,95 eq.) disuelto en la mínima cantidad de THF seco se añadió, entonces, gota a gota, y luego la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y posteriormente se agitó durante doce horas dando como resultado una solución de color rojo.

La reacción se enfrió bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto fue purificado por cromatografía de columna. El material de partida se separó con gasolina y el producto se obtuvo entonces con gasolina/10 % Et_2O como una banda de color naranja. El aceite resultante se secó finalmente en vacío dejando el producto puro como cristales de color naranja (11,09 g, rendimiento del 72 %).

Parte (II)

Preparación de 1-dimetilaminometil-1'-trifenildimethylsilylferroceno

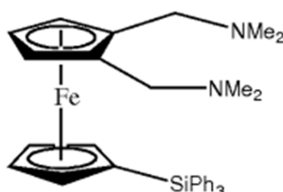


A 1-bromo-1'-trifenildimethylsilylferroceno (8 g, 15,29 mmol) en dietiléter seco (100 ml) se añadió n-butil-litio (6,73 ml, 16,82 mmol, 1,1 eq.) y la reacción se agitó bajo N_2 durante 1 hora a temperatura ambiente. Luego se añadió THF seco (100 ml) y la solución se enfrió entonces hasta -78°C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con sal de Eschenmoser (3,11 g, 16,82 mmol, 1,1 eq.). A continuación, se dejó que la solución se entibiara a temperatura ambiente y se agitó durante doce horas, dando como resultado una solución amarilla.

La reacción se enfrió bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto fue purificado por cromatografía de columna. El material de partida se separó con gasolina (10 % Et_2O) y el producto se obtuvo, entonces, con 1:1 gasolina/ Et_2O (5 % de trietilamina). El aceite rojo resultante se secó finalmente en vacío dejando el producto puro como cristales de color rojo/naranja (3 g, rendimiento del 39 %).

Parte (III)

Preparación de 1,2-bis-dimetilaminometil-1'-trifenildimethylsilylferroceno



A 1-dimetilaminometil-1'-trifenildimethylsilylferroceno (2,66 g, 5,30 mmol) en dietiléter seco (100 ml) se añadió n-butil-litio (2,55 ml, 6,36 mmol, 1,2 eq.) y la reacción se agitó bajo N_2 durante 1 hora a temperatura ambiente. Luego se añadió THF seco (100 ml) y después la solución se enfrió hasta -78°C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con sal de Eschenmoser (1,08 g, 5,83 mmol, 1,1 eq.). A continuación, la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó adicionalmente durante doce horas, dando como resultado una solución de color naranja.

La reacción se enfrió bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto fue purificado por cromatografía de columna. El material de partida se separó con gasolina (10 % Et₂O) y el producto se obtuvo después con 1:1 gasolina/Et₂O (5 % de trietilamina). El aceite rojo resultante se secó, por último, en vacío (2,94 g, 99 % de rendimiento).

Parte (IV)

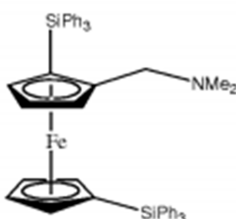
1,2-bis(dimetilaminometil)-1'-(trifenilsililo)ferroceno (5,15 g, 9,23 mmol) y di-ter-butilfosfina (4,00 g, 27,40 mmol) se añadieron a un matraz Schlenk. A esto se le añadió ácido acético:anhídrido acético (100 ml:10 ml) que había sido desgasificado con nitrógeno durante 30 minutos. La suspensión resultante se calentó entonces a 130 °C durante cinco horas. La solución se enfrió después a temperatura ambiente y el disolvente se separó en vacío. El residuo se suspendió en metanol (50 ml) y se agitó durante 20 minutos. El metanol se separó entonces en vacío. El residuo fue suspendido después en etanol (50 ml) y la suspensión de etanol se calentó a reflujo. Esto dio una solución de color rojo que luego se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de ser colocada en congelador durante la noche a -20 °C. Esto dio la precipitación de un sólido de color rojo-naranja. El líquido madre se transfirió mediante cánula a un Schlenk limpio y el residuo se secó en vacío. Este sólido fue entonces aislado en cámara de guantes. Rendimiento = 2,8 g, 40 %. 95 % puro. RMN de ³¹P {¹H} (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 23,5 ppm.

Compuesto 4

Síntesis de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-1'-3-bis(trifenilsilil)ferroceno

Parte (I)

Preparación de 1-dimetilaminometil-2,1'-bis-trifenilsililferroceno



A dimetilaminometilferroceno (20 g, 82,26 mmol) en dietiléter seco (300 ml) se añadió n-butil-litio (82,26 ml, 205,65 mmol, 2,5 eq.) y TMEDA (13,66 ml, 90,49 mmol, 1,1 eq.) y la reacción se agitó bajo N₂ durante 12 horas a temperatura ambiente. La solución se enfrió hasta -78 °C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con clorotrifenoilsilano (50,94 g, 172,75 mmol, 2,1 eq.) disuelto en THF seco (200 ml). A continuación, la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó durante doce horas, dando como resultado una solución de color rojo.

La reacción se enfrió, entonces, bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo, adicionalmente, varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto se purificó estratificando el aceite con gasolina y Et₂O y dejando cristalizar durante la noche. El residuo líquido se decantó y los cristales de color naranja/rojo se secaron en vacío. Se obtuvo un segundo cultivo de cristales de color naranja/rojo con la estratificación del líquido decantado y repitiendo el proceso (42,75 g, rendimiento del 68 %).

Parte (II)

Preparación de 1,2-bis-dimetilaminometil-3,1'-bis-trifenilsililferroceno



A 1-dimetilaminometil-2,1'-bis-trifenilsililferroceno (40 g, 52,63 mmol) en dietiléter seco (400 ml) se añadió n-butil-litio (25,26 ml, 63,16 mmol, 1,2 eq.) y la reacción se agitó bajo N₂ durante 20 horas a temperatura ambiente. Luego se añadió THF seco (250 ml) y la solución se enfrió entonces hasta -78 °C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con sal de Eschenmoser (12,65 g, 68,42 mmol, 1,3 eq.). A continuación, la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó durante doce horas dando como resultado una solución anaranjada.

La reacción se enfrió, después, bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite.

- 5 El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto se purificó estratificando el aceite con mínima cantidad de Et₂O y una capa de gasolina y dejando cristalizar durante la noche. El residuo líquido se decantó y los cristales de color rojo se secaron en vacío. Se obtuvo un segundo cultivo de cristales de color rojo con la estratificación del líquido decantado y repitiendo el proceso (21,50 g, rendimiento del 50 %).

Parte (III)

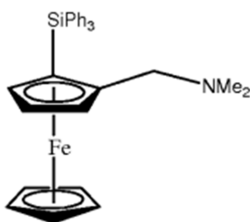
- 10 El 1,2-bis(dimetilaminometil)-1'-3-bis(trifenilsilil)ferroceno (15,37 g, 18,84 mmol) y di-ter-butilfosfina (8,00 g, 54,79 mmol) se añadieron en un matraz Schlenk. A éste se añadió ácido acético:anhídrido acético (100 ml:10 ml) que habían sido desgasificados con nitrógeno durante 30 minutos. La suspensión resultante se calentó a 130 °C durante cuatro horas. La solución se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se separó en vacío. El residuo se suspendió en metanol (100 ml) y se agitó durante 20 minutos. El metanol fue entonces separado en vacío. El residuo se suspendió después en etanol (50 ml) y la suspensión de etanol se calentó hasta 80 °C. La suspensión resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente y el material soluble en etanol se filtró a un Schlenk limpio. El residuo se secó en vacío para dar un sólido de color naranja pálido. Rendimiento = 8,0 g, 42 %. 95 % puro. RMN de ³¹P {¹H} (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 23,9 (s), 20,4 (s) ppm

Compuesto 5

- 20 Síntesis de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-3-(trifenilsilil)ferroceno

Parte (I)

Preparación de 1-dimetilaminometil-2-trifenilsililferroceno



- 25 A dimetilaminometilferroceno (20 g, 82,26 mmol) en dietiléter seco (300 ml) se añadió n-butil-litio (41,13 ml, 102,82 mmol, 1,25 eq.) y TMEDA (13,66 ml, 90,49 mmol, 1,1 eq.) y la reacción se agitó bajo N₂ durante 12 horas a temperatura ambiente. La solución se enfrió después hasta -78 °C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con clorotrifensilano (25,48 g, 86,38 mmol, 1,05 eq.) disuelto en THF seco (200 ml). A continuación, la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó durante doce horas, dando como resultado una solución de color rojo.
- 30 La reacción se enfrió bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto se purificó estratificando el aceite con gasolina y Et₂O y dejando cristalizar durante la noche. El residuo líquido se decantó y los cristales de color naranja/rojo se secaron en vacío. Se obtuvo un segundo cultivo de cristales de color naranja/rojo con la estratificación del líquido decantado y repitiendo el proceso (25,63 g, 62 % de rendimiento).

Parte (II)

Preparación de 1,2-bis-dimetilaminometil-3,1'-bis-trifenilsililferroceno

- 40 A 1-dimetilaminometil-2-trifenilsililferroceno (20 g, 39,87 mmol) en dietiléter seco (400 ml) se añadió n-butil-litio (19,13 ml, 47,84 mmol, 1,2 eq.) y la reacción se agitó bajo N₂ durante 20 horas a temperatura ambiente. Luego se añadió THF seco (250 ml) y luego se enfrió la solución hasta -78 °C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con sal de Eschenmoser (9,59 g, 51,83 mmol, 1,3 eq.). A continuación, la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó durante doce horas, dando como resultado una solución anaranjada.

- 45 La reacción se enfrió bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto se purificó estratificando el aceite con la mínima cantidad de Et₂O y una capa de gasolina y dejando cristalizar durante la noche. El residuo líquido se decantó y los cristales de color rojo se secaron en vacío. Se obtuvo un segundo cultivo de

cristales de color rojo con la estratificación del líquido decantado y repitiendo el proceso (14,7 g, rendimiento del 66 %).

Parte (III)

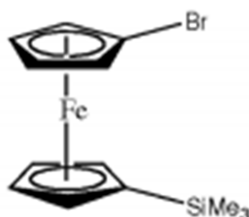
- 5 La diamina de la Parte (II) (5,00 g, 8,96 mmol) y la di-ter-butilfosfina (3,50 g, 23,97 mmol) se añadieron juntos a un matraz Schlenk. A éste se añadió ácido acético:anhídrido acético (100 ml: 10 ml) que habían sido desgasificados con nitrógeno durante 30 minutos. La suspensión resultante se calentó a 130 °C durante tres horas. La solución se enfrió después a temperatura ambiente y el disolvente se separó en vacío. El residuo se suspendió en metanol (50 ml) y se agitó durante 20 minutos. El metanol fue entonces separado en vacío. Luego se añadió pentano (50 ml) y el material soluble en pentano se transfirió por cánula a un Schlenk limpio. El disolvente fue separado en vacío para dar un sólido aceitoso de color naranja/rojo. Rendimiento = 2,0 g, 30 %. 90 % puro. RMN de ^{31}P { ^1H } (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 26,0 (s), 20,3 (s) ppm.

Compuesto 6

Preparación de 1,2-bis(di-1-(3, 5-dimetiladamantil)fosfinometil)-1'-trimetilsilil-ferroceno

Parte (I)

- 15 Preparación de 1-bromo-1'-trimetilsilil-ferroceno

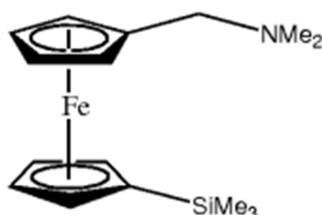


- 20 A 1,1'-dibromoferroceno (10 g, 29,08 mmol) en THF seco (200 ml) enfriado hasta -78 °C (baño de hielo seco/acetona) se añadió n-butil-litio (11,05 ml, 27,63 mmol, 0,95 eq.) y la reacción se agitó bajo N_2 durante 30 min. Después se añadió gota a gota clorotrimetilsilano (3,7 ml, 29,08 mmol, 1eq.) y luego la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó durante doce horas dando como resultado una solución de color rojo.

- 25 La reacción se enfrió bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto fue purificado como la banda roja inicial (gasolina) por cromatografía de columna. El aceite rojo resultante se secó, por último, en vacío: (7,11 g, rendimiento del 73 %).

Parte (II)

Preparación de 1-dimetilaminometil-1'-trimetilsililferroceno

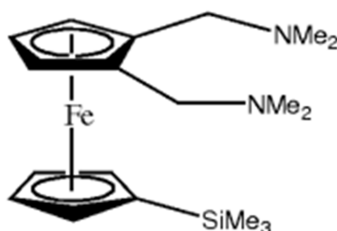


- 30 A 1-bromo-1'-trimetilsililferroceno (5,52 g, 16,37 mmol) en dietiléter seco (100 ml) se añadió n-butil-litio (7,2 ml, 18,01 mmol, 1,1 eq.) y la reacción se agitó bajo N_2 durante 1 hora a temperatura ambiente. Luego se añadió THF seco (100 ml) y la solución se enfrió luego hasta -78 °C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con sal de Eschenmoser (3,33 g, 18 mmol, 1 eq.). A continuación, la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó después durante doce horas, dando como resultado una solución amarilla.

- 35 La reacción se enfrió bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto fue purificado por cromatografía de columna. El material de partida se separó con gasolina (10 % Et_2O) y el producto se obtuvo con 1:1 gasolina/ Et_2O (5 % trietilamina). El aceite rojo resultante se secó, por último, en vacío (4,09 g, rendimiento del 79 %).

Parte III)

Preparación de 1,2-bis-dimetilaminometil-1'-trimetilsililferroceno



5 A 1-dimetilaminometil-1'-trimetilsililferroceno (3,86 g, 12,24 mmol) en dietiléter seco (100 ml) se añadió n-butil-litio (5,88 ml, 14,69 mmol, 1,2 eq.) y la reacción se agitó bajo N₂ durante 1 hora a temperatura ambiente. Luego se añadió THF seco (100 ml) y la solución se enfrió entonces hasta -78 °C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con sal de Eschenmoser (2,50 g, 13,47 mmol, 1,1 eq.). A continuación, la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó durante doce horas dando como resultado una solución anaranjada.

10 La reacción se enfrió bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite.

El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto fue purificado por cromatografía de columna. El material de partida se separó con gasolina (10 % Et₂O) y el producto se obtuvo después con 1:1 gasolina/Et₂O (5 % de trietilamina). El aceite rojo resultante se secó, por último, en vacío (4,33 g, 95 % de rendimiento).

Parte (IV)

Síntesis de 1,2-bis(di-1-(3, 5-dimetiladamantil)fosfinometil)-1'-(trimetilsilil)ferroceno

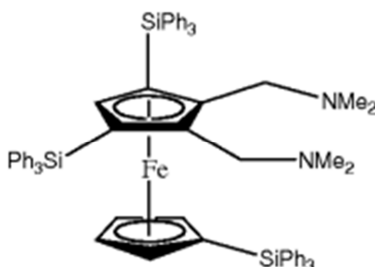
20 La diamina de la Parte (III) (1,00 g, 2,68 mmol) se disolvió en ácido acético:anhídrido acético (18 ml:2 ml) que habían sido desgasificados con nitrógeno durante 10 minutos. La solución de diamina se transfirió después mediante cánula a un matraz Schlenk de 500 ml que contenía la dimetiladamantilfosfina (1,98 g, 5,36 mmol). La suspensión resultante se calentó después a 130 °C durante cinco horas. La solución se enfrió después a temperatura ambiente y el disolvente se separó en vacío. El residuo se suspendió en metanol (50 ml) y se agitó durante 20 minutos. El metanol fue entonces separado en vacío. El residuo se lavó después con etanol (50 ml) y los lavados de etanol se separaron mediante cánula. El sólido restante se secó en vacío y se aisló en cámara de guantes como un sólido de color amarillo/naranja. Rendimiento = 1,10 g, 41 %. 86 % puro. RMN de ³¹P {¹H} (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 18,7 ppm.

Compuesto 7

Preparación de 1,2-bis-(di-ter-butil(fosfinometil)-3,5,1'-tris-trifenilsililferroceno

Parte (I)

Preparación de 1,2-bis-dimetilaminometil-3,5,1'-tris-trifenilsililferroceno



30 A 1,2-bis-dimetilaminometil-3,1'-bis-trifenilsililferroceno (10,2 g, 12,48 mmol) (preparado como en el compuesto 4 anterior) en dietiléter seco (200 ml) se añadió n-butil-litio (5,99 ml, 14,98 mmol, 1,2 eq.) y la reacción se agitó bajo N₂ durante 4 horas a temperatura ambiente. La solución se enfrió después hasta -78 °C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con clorotrifenisilano (4,78 g, 16,23 mmol, 1,3 eq.), gota a gota, disuelto en la mínima cantidad de dietiléter seco. A continuación, la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó durante doce horas dando como resultado una solución de color rojo.

La reacción se enfrió bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue

separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto se purificó estratificando el aceite con la mínima cantidad de Et₂O y una capa de gasolina y dejando cristalizar durante la noche. El residuo líquido se decantó y los cristales de color rojo obtenidos se secaron en vacío (10,41 g, rendimiento del 78 %).

- 5 El 1,2-bis-dimetilaminometil-3,5,1'-tris-trifenilsililferroceno (18,24 mmol) producido se hizo en di-ter-butilfosfina de la siguiente manera.

Parte (II)

Síntesis de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-1',3,5-tris(trifenilsilil)ferroceno

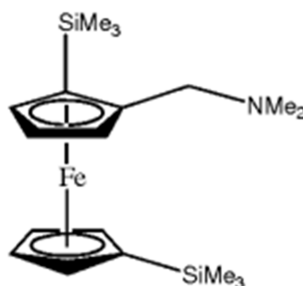
- 10 La diamina de la Parte (I) (10,41 g, 9,69 mmol) y la di-ter-butilfosfina (5,00 g, 34,2 mmol) se añadieron juntas en un matraz Schlenk. A éste se añadió ácido acético:anhídrido acético (100 ml:10 ml) que habían sido desgasificados con nitrógeno durante 30 minutos. La suspensión resultante se calentó a 130 °C durante cuatro horas. La solución se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se separó en vacío. El residuo se suspendió en metanol (100 ml) y se agitó durante 20 minutos. El metanol fue entonces separado en vacío. Luego se añadió pentano (50 ml) y el material soluble en pentano se transfirió mediante cánula a un Schlenk limpio. El disolvente fue separado en vacío para dar un sólido naranja pálido/marrón. Rendimiento = 1,7 g, 14 %. 95 % puro. RMN de ³¹P {¹H} (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 23,9 (s), 20,4 (s) ppm.

Compuesto 8

Preparación de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-3,1'-bis-trimetilsililferroceno

Parte (I)

- 20 Preparación de 1-dimetilaminometil-2,1'-bis-trimetilsililferroceno

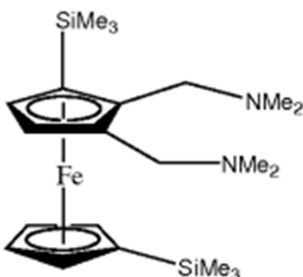


- 25 A dimetilaminometilferroceno (30 g, 123,39 mmol) (Aldrich) en dietiléter seco (200 ml) se añadió n-butil-litio (123,39 ml, 308,48 mmol, 2,5 eq.) y TMEDA (20,48 ml, 135,73 mmol, 1,1 eq.) y la reacción se agitó bajo N₂ durante 12 horas a temperatura ambiente. La solución se enfrió hasta -78 °C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con clorotrimetilsilano (34,45 ml, 271,46 mmol, 2,2 eq.). A continuación, la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó durante doce horas dando como resultado una solución anaranjada.

- 30 La reacción se enfrió bruscamente con agua, y se agitó durante otros quince minutos. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto fue purificado por cromatografía de columna (columna a gran escala). Pequeñas cantidades de material de partida se separaron con gasolina (5 % de trietilamina) y el producto se obtuvo entonces con 1:1 gasolina/Et₂O (5 % de trietilamina). El aceite rojo resultante se secó, por último, en vacío (40 g, rendimiento del 84 %).

Parte (II)

- 35 Preparación de 1,2-bis-dimetilaminometil-3,1'-bis-trimetilsililferroceno



A 1-dimetilaminometil-2,1'-bis-trimetilsililferroceno (30 g, 77,42 mmol) en dietiléter seco (200 ml) se añadió n-butil-litio (37,2 ml, 92,91 mmol, 1,2 eq.) y la reacción se agitó bajo N₂ durante 20 horas a temperatura ambiente. Luego se añadió THF seco (250 ml) y la solución se enfrió entonces hasta -78 °C (baño de hielo seco/acetona) y se enfrió bruscamente con sal de Eschenmoser (17,18 g, 92,91 mmol, 1,2 eq.). A continuación, la solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y se agitó después durante doce horas dando como resultado una solución de color rojo.

La reacción se enfrió bruscamente con agua y se agitó durante quince minutos más. La capa etérea, que contiene el producto, se separó y la capa acuosa se extrajo después varias veces con dietiléter. Las fracciones de éter combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio y se filtraron a través de Celite. El disolvente de éter fue separado mediante evaporador rotatorio (dando como resultado un aceite de color rojo). El producto fue purificado por cromatografía de columna (columna a gran escala). Pequeñas cantidades de material de partida se separaron con gasolina (5 % de trietilamina) y el producto se obtuvo entonces con 1:1 gasolina/Et₂O (5 % de trietilamina). El aceite rojo resultante se secó, por último, en vacío (32,11 g, rendimiento del 93 % de rendimiento).

Parte (III)

El compuesto 8 fue preparado como compuesto 3 anterior usando 1,2-bis-dimetilaminometil-3,1'-bis-trimetilsililferroceno (9,23 mmol) en lugar de 1,2-bis(dimetilaminometil)-1'-(trifenilsilil)ferroceno.

Compuesto A

Síntesis de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-4-CMe₂Ph-benceno

Parte (I)

Síntesis de 4-CMe₂Ph-o-xileno

La 3,4-dimetilbenzofenona (15,0 g, 71,43 mmol) se añadió a un matraz Schlenk de 500 ml y a éste se añadió ácido benzoico (150 mg). El sólido se disolvió entonces en tolueno (100 ml). A esto se añadió entonces trimetilaluminio (2,0 M en tolueno, 100 ml, 200 mmol). La solución resultante se calentó a 125 °C durante 60 horas. La solución se dejó entibiar a temperatura ambiente y luego se enfrió bruscamente por adición muy lenta de agua (100 ml). Esto dio una suspensión blanca, luego se añadió dietiléter (150 ml) y la suspensión se filtró. El filtrado se secó después sobre sulfato de sodio y se filtró. El filtrado se secó después en vacío, esto dio un aceite incoloro, rendimiento = 13,4 g, 84 %.

El 4-CMe₂Ph-o-xileno ((13,0 g, 58,0 mmol) de la Parte I anterior y NaOBu^t (16,7 g, 174,1 mmol) se añadieron juntos en un matraz Schlenk. A éste se añadió después heptano (150 ml) y se añadió lentamente TMEDA (26,1 ml, 174,1 mmol) y BuⁿLi (2,5 M en hexanos, 69,6 ml, 174,1 mmol). La adición de butil-litio dio un cambio inmediato de color de incoloro a amarillo, a naranja y a rojo oscuro. La solución resultante se calentó luego hasta 70 °C durante tres horas. Esto dio una suspensión de color rojo oscuro. La suspensión se enfrió a temperatura ambiente y el líquido sobrenadante separado mediante cánula, el residuo de precipitado marrón se lavó después con pentano (200 ml). Los lavados con pentano fueron separados entonces mediante cánula. El residuo sólido se suspendió después en pentano (250 ml) y luego se enfrió a 0 °C. Después, a la suspensión se añadió gota a gota Bu^t₂PCl (19,8 ml, 104,5 mmol). La suspensión resultante se agitó, después, durante la noche. El agua (100 ml) se desgasificó con gas nitrógeno durante 30 minutos y luego se añadió a la suspensión. Esto dio una solución bifásica. La parte superior (fase orgánica) se diluyó con pentano (100 ml) y la fase orgánica se separó mediante cánula en un matraz Schlenk limpio. La capa acuosa se lavó después con otros 100 ml de pentano y los extractos de pentano se combinaron. Los extractos de pentano se secaron después sobre sulfato de sodio y se transfirieron a un matraz Schlenk limpio mediante cánula. A continuación, el disolvente se separó en vacío para dar un aceite de color rojo/marrón. Luego se añadió metanol (100 ml) y la suspensión resultante se calentó a reflujo, después se dejó que la suspensión formada se enfriara a temperatura ambiente y el material soluble en metanol se separó mediante cánula. El residuo se secó en vacío para dar un aceite de color naranja/marrón. Rendimiento = 10,9 g, 45 %. RMN de ³¹P {¹H} se correspondía con la estructura, el compuesto se limpió por transformación a la sal bis-metanosulfonato - véase más abajo.

Síntesis de la sal del ácido bis-metanosulfónico de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-4-CMe₂Ph-benceno

La fosfina (compuesto A) (10,9 g, 21,3 mmol) se suspendió en metanol (100 ml). A esto se añadió ácido metanosulfónico (2,76 ml, 42,6 mmol). La solución resultante se agitó después durante una hora. El metanol se separó después en vacío para dar un aceite viscoso de color marrón. Luego se añadió dietiléter (50 ml), y el material soluble en éter fue separado mediante cánula. El material restante se secó después en vacío, esto dio un sólido pegajoso amarillo. Luego se añadió dietiléter (60 ml) y el sólido se agitó en el éter con una espátula. El material soluble en éter se separó después y el residuo se secó en vacío, esto dio un sólido de color amarillo pálido que fluye libremente. Rendimiento = 11,0 g, 85 %. 95 % puro. RMN de ³¹P {¹H} (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 42,6 (br), 39,0 (br) ppm.

Compuesto B

Síntesis de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)-4-ter-butildimetilsililbenceno

Parte (I)

Síntesis de 4-ter-butildimetilsilil-o-xileno

Se añadió cinta de magnesio (2,91 g, 115,41 mmol) a un matraz Schlenk. A esto se añadieron unos pocos (3-4) cristales de yodo. Luego, se añadió THF (150 ml) para dar una solución de color naranja/amarillo. 4-bromo-o-xileno (19,41 g, 104,91 mmol) se diluyó con THF (80 ml) y luego se añadió lentamente durante una hora a la suspensión de magnesio, estando el matraz de reacción colocado en un baño de agua caliente (50 °C) durante el transcurso de la reacción. Esto dio una solución oscura de color naranja/marrón con algo de magnesio insoluble. Esta solución se calentó después a 85 °C durante una hora. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de ser transferida con cánula a un Schlenk limpio separado del magnesio sin reaccionar. La solución THF se enfrió luego hasta -78 °C antes de que se añadiera una solución de cloruro de ter-butildimetilsililo (15,81 g, 104,91 mmol) en THF (50 ml). La solución resultante se dejó en agitación a -78 °C durante treinta minutos antes de dejar entibiar a temperatura ambiente. La solución resultante se agitó luego a temperatura ambiente durante la noche. La solución se enfrió bruscamente mediante adición de agua (100 ml). Luego se añadió éter (100 ml) y la mezcla bifásica se separó. La capa acuosa se lavó con éter (100 ml) y los extractos orgánicos se combinaron. Los extractos orgánicos se secaron luego sobre sulfato de sodio antes de ser filtrados. A continuación, el filtrado se secó en vacío para dar un sólido blanco. Rendimiento = 15,64 g, 68 %.

Parte (II)

El 4-ter-butildimetilsilil-o-xileno (7,5 g, 34,1 mmol) de la Parte (I) anterior y NaOBu^t (13,1 g, 136,4 mmol) se añadieron juntos en un matraz Schlenk. Luego se añadió heptano (100 ml) seguido de TMEDA (20,5 ml, 136,4 mmol), luego se añadió lentamente BuⁿLi (2,5 M en hexanos, 54,5 ml, 136,4 mmol). La adición de butil-litio dio un inmediato cambio de color de incoloro a amarillo, a naranja, y a rojo oscuro. La solución se calentó después a 75 °C durante tres horas. Esto dio una solución marrón con una pequeña cantidad de precipitado. A continuación, se enfrió la solución hasta 0 °C y, a continuación, a la solución se añadió, gota a gota, Bu₂^tPCl (11 ml, 62,5 mmol). La suspensión resultante se agitó durante la noche. El agua (100 ml) se desgasificó con gas nitrógeno durante 30 minutos y luego se añadió a la suspensión. Esto dio una solución bifásica. La parte superior (fase orgánica) se diluyó con pentano (150 ml) y la fase orgánica se separó mediante cánula a un matraz Schlenk limpio. Se añadió pentano (150 ml) a los residuos acuosos y los extractos de pentano se combinaron. Los extractos de pentano se secaron después sobre sulfato de sodio y se transfirieron a un matraz Schlenk limpio mediante cánula. A continuación, el disolvente se separó en vacío para dar un aceite de color marrón. A esto se añadió metanol (50 ml) que da una solución bifásica. Esto se calentó después a reflujo (70 °C) antes de que se dejara enfriar a temperatura ambiente. El material soluble en metanol se transfirió después con cánula a un matraz Schlenk limpio y luego se colocó en congelador a -20 °C durante la noche. Esto dio la formación de un aceite de color marrón. El líquido madre de metanol fue luego transferido a un matraz Schlenk limpio y se colocó en congelador. Después de estar en congelador durante tres días se había formado un sólido de color marrón pálido. El líquido madre de metanol fue separado y el residuo se secó en vacío. Esto dio un sólido de color marrón pálido. Rendimiento = 0,80 g, 5 %. 95 % puro. RMN de ³¹P {¹H} (CDCl₃, 161,9 MHz, δ); 28,3 (s), 26,0 (s) ppm.

Los ejemplos comparativos se obtuvieron de la siguiente manera:

Comparativo 1

El 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)benceno está disponible de Aldrich.

Comparativo 2

Síntesis de 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)ferroceno

Parte (I)

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

Se añade n-butil-litio (Aldrich, 2,5 molar en hexano, 24 ml, 54 mmol) a una solución de (dimetilaminometil)ferroceno (Aldrich, 13,13 g, 10,69 ml, 48,97 mmol) en dietiléter (80 ml) bajo nitrógeno a una temperatura de 25 °C y la mezcla de reacción se agitó durante 4 horas. La solución de color rojo resultante se enfría después a aproximadamente -70 °C en un baño de hielo seco/acetona y se añade sal de Eschenmoser (ICH₂NMe₂) (Aldrich, 10 g, 54 mmol). Se deja que la reacción se entibie a temperatura ambiente y se agita durante la noche.

La solución resultante se enfría bruscamente con exceso de hidróxido de sodio acuoso y el producto resultante se extrae con dietiléter (3 x 80 ml) se seca sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtra sobre Celite, y los volátiles se separan en vacío para producir el compuesto, en bruto, del título como un sólido cristalino de color naranja claro. El producto en bruto se recrystaliza en el seno de gasolina ligera con enfriamiento hasta -17 °C y el producto recrystalizado se lava con gasolina en frío para producir el compuesto de título como un sólido de color naranja claro (13,2 g, 74 %). El compuesto puede ser purificado adicionalmente por sublimación para dar 8,5 g (52 %) del compuesto del título de la Parte (I) (T_f 74 °C).

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

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

Análisis elemental:	Encontrado:	C 63,7 %;	H 8,9 %;	N 9,5 %
	Calculado:	C 64,0 %;	H 8,1 %;	N 9,4 %

Parte (II)

5 A un matraz Schlenk de 500 ml se añadieron di-ter-butilfosfina (13,3 g, 90,8 mmol) y 1,2-bis(dimetilaminometil)ferroceno (13,6 g, 45,4 mmol). Esto se suspendió después en una mezcla de ácido acético:anhídrido acético (100 ml:30 ml) que se había desgasificado con nitrógeno durante 30 minutos. La suspensión se calentó después a 130 °C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas. La solución resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se separó en vacío. El sólido pegajoso resultante se suspendió en metanol (50 ml) y se agitó durante 30 minutos. El metanol se separó después en vacío y el residuo se suspendió en etanol (50 ml). La suspensión de etanol se calentó después hasta 70 °C. La solución resultante agitada se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de ser colocada en congelador a -20 °C durante la noche. Esto dio una gran cantidad de un producto cristalino naranja. El líquido madre de etanol se separó mediante cánula y el sólido se secó en vacío. Esto dio cristales de color naranja que fluyen libremente. Rendimiento 15,1 g, 57 %. RMN de ^{31}P { ^1H } (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 23,6 ppm, 99 % puro.

15 Comparativo 3

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

Parte (I)

Preparación de 1-hidroximetil-2-dimetilaminometilferroceno

20 Se añade n-butil-litio (Aldrich, 1,6 molar en dietiléter, 5,14 ml, 8,24 mmol) a una solución de 1-dimetilaminometilferroceno (Aldrich, 1,0 g, 4,12 mmol) en dietiléter (20 ml) bajo argón. La reacción se agita durante 3 horas y desarrolla un color rojizo. A continuación, la solución se enfría en un baño de hielo seco/acetona, se añade para-formaldehído calcinado (0,247 g, 2 veces en exceso) y la mezcla resultante se agita durante la noche a temperatura ambiente. La reacción se enfría bruscamente después con agua, se extrae con dietiléter, se seca sobre MgSO_4 y se filtra sobre Celite. El disolvente se separa en vacío para producir el compuesto del título en bruto. El producto en bruto se aplica a una columna de alúmina neutra, que se eluye con gasolina/dietiléter (relación 9:1) para separar el material de partida, 1-dimetilaminometilferroceno. La columna se eluye después con acetato de etilo sustancialmente puro para eluir el compuesto del título. El acetato de etilo se separa en vacío para producir el compuesto del título como un aceite naranja/masa cristalina.

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

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

COSY 2D RMN de ^1H

35 Doblete parcialmente oculto a 4,071 ppm y su acoplamiento al doblete a 4,73 ppm confirmado.

Espectros infrarrojos (CHCl_3) (c.a. 0,06 g/0,8 ml)

2.953,8 cm^{-1} , 2.860,6 cm^{-1} , 2.826,0 cm^{-1} , 2.783,4 cm^{-1} , 1.104,9 cm^{-1}

Parte (II)

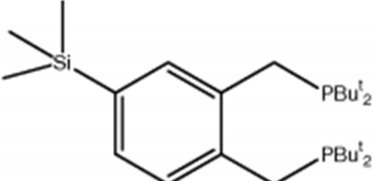
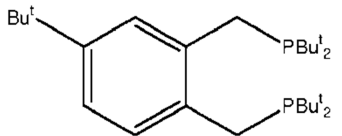
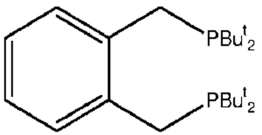
40 A un matraz Schlenk de 500 ml se añadieron dimetiladamantilfosfina (29,5 g, 82,3 mmol) e 1-hidroximetil-2-dimetilaminometilferroceno (11,2 g, 41,2 mmol) en cámara de guantes. Esto se suspendió después en una mezcla de ácido acético:anhídrido acético (150 ml:30 ml) que habían sido desgasificados con nitrógeno durante 30 minutos. La suspensión se calentó después a 130 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. La solución resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se separó en vacío. El sólido pegajoso resultante se suspendió en metanol (50 ml) y se agitó durante 30 minutos. El metanol se separó luego en vacío y el residuo se suspendió en etanol (100 ml). La suspensión de etanol se agitó luego hasta que se formó un polvo de color amarillo/naranja y una solución de color rojo oscuro/marrón. A continuación, se separaron los lavados de material soluble en etanol mediante filtración y el residuo se secó en vacío. Esto dio un sólido de color amarillo/naranja que fluye libremente que se aisló en cámara de guantes. Rendimiento 26,7 g, 70,1 %. RMN de ^{31}P { ^1H } (CDCl_3 , 161,9 MHz, δ); 18,9 ppm, 95 % puro.

50 Resultados del ensayo

La Tabla 1 muestra la actividad de seis ligandos de fosfina en catálisis después de que han sido calentados primero a 80 °C durante la noche en presencia de CO/eteno. En cada caso, el número de moles de paladio, ligando y ácido son los mismos que para una operación por lotes estándar en donde los ligandos no han sido pretratados (Tabla 2). Por lo tanto, la captación de gas y la ganancia de peso de un ligando tratado (prematuramente envejecido) puede compararse con un estándar para el ligando sin tratar. El tratamiento térmico se utiliza para investigar las diferencias en la estabilidad del catalizador que no serían evidentes en un ensayo por lotes estándar de 3 horas. En otras palabras, se emplean condiciones que provocarían un envejecimiento prematuro del catalizador.

Se puede observar que la fosfina que contiene un grupo trimetilsililo en la posición 4 del anillo de benceno retiene la mayor parte de su actividad bajo estas condiciones de envejecimiento, mientras que el ligando no sustituido 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)benceno ha perdido el 85 % de su actividad comparado con un estándar sin tratar. En todos los casos en donde está presente un sustituyente del anillo se observa una mejora sobre el 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)benceno.

Tabla 1 Resultados de ligandos novedosos y 1,2-bis(di-ter-butilfosfinometil)benceno para comparación

Ligando	Captación de gas desde el depósito de 2,25 l (bar)	TON máx. promedio de MeP de reciclaje (mol de Pd/mol de MeP)	% medio de actividad del patrón (basado en el TON de la captación de gas)
 <p>Compuesto 1</p>	20,6	88.182	100,34
 <p>Compuesto 2</p>	12,5	52.480	56,00
 <p>Comparativo 1</p>	4,4	12.095	13,01

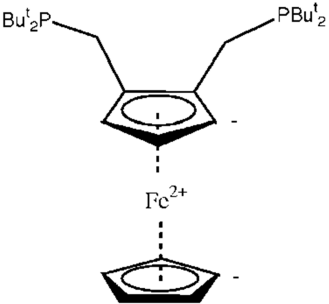
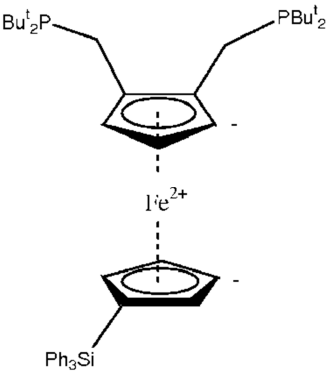
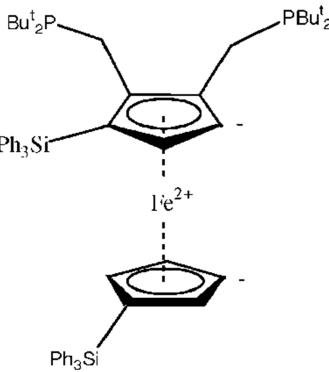
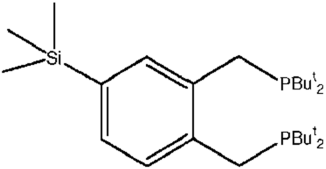
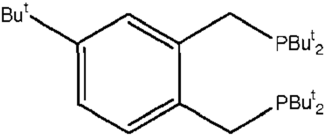
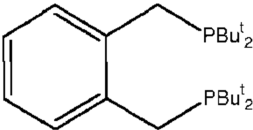
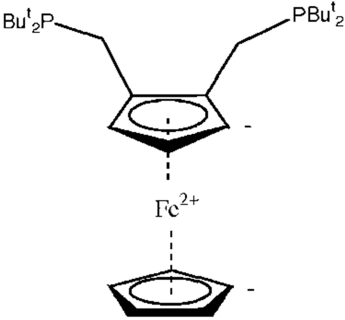
Ligando	Captación de gas desde el depósito de 2,25 l (bar)	TON máx. promedio de MeP de reciclaje (mol de Pd/mol de MeP)	% medio de actividad del patrón (basado en el TON de la captación de gas)
 <p>Comparativo 2</p>	20,3	82.359	78,3
 <p>Compuesto 3</p>	21,5	86.493	98,86
 <p>Compuesto 4</p>	21,3	86.239	98,3

Tabla 2 Estándares utilizados para todos los ligandos envejecidos

Ligando	Captación de gas desde el depósito de 2,25 l (bar)	TON máx. promedio de MeP de reciclaje (mol de Pd/mol de MeP)
 <p>Compuesto 1</p>	23,2	87.886
 <p>Compuesto 2</p>	22,4	93.792
 <p>Comparativo 1</p>	22,9	92.730
 <p>Comparativo 2</p>	26,0	105.206

Ligando	Captación de gas desde el depósito de 2,25 l (bar)	TON máx. promedio de MeP de reciclaje (mol de Pd/mol de MeP)
<p>Compuesto 3</p>	22,0	87.487
<p>Compuesto 4</p>	21,7	87.735

Procedimiento experimental del ensayo

Parte 1 Envejecimiento

5

Las soluciones de catalizador se prepararon utilizando técnicas de línea de Schlenk estándares. En un matraz de fondo redondo de 500 ml, se pesaron $1,45 \times 10^{-5}$ moles $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ y 6 equivalentes del ligando fosfina utilizando una cámara de guantes con purga de nitrógeno. A continuación, el matraz se transfirió a una línea de Schlenk. A este matraz se añadieron 172 ml (63,2 % en peso) de MeP desgasificado y 116 ml (36,8 % en peso) de MeOH desgasificado. A esto se añadieron 450 equivalentes (420 μl) de ácido metanosulfónico.

10

El autoclave pre-evacuado se cargó después con la solución de reacción. A temperatura ambiente, se añadieron 5 bar de eteno seguido de 10 bar de una mezcla de eteno/CO 50:50 dando un total de 15 bar de presión de gas. El agitador se hizo funcionar después (1.000 rpm) y el autoclave se calentó a 80 °C. Una vez a esta temperatura se anotó el tiempo y el autoclave se dejó en agitación en estas condiciones por la noche durante 17 horas.

15

La composición inicial de disolvente de 63,2 % en peso de MeP y 36,8 % de MeOH se utilizó de manera que el consumo de 10 bar de eteno/CO daría como resultado la producción de MeP para dar una nueva y óptima composición de 70 % en peso de MeP, 30,0 % en peso de MeOH listos para la segunda parte del experimento.

Parte 2 Ensayo

20

Después de que hubiera transcurrido este tiempo, la presión total del autoclave había caído a aproximadamente 5 bar, ya que los 10 bar de 1:1 eteno/CO habían reaccionado completamente. El autoclave se calentó después de 80 °C a 100 °C. A esta temperatura, se añadió inmediatamente eteno para llevar la presión hasta 10,2 bar (aprox. 8 bar de etileno por encima de la presión de vapor del disolvente a 100 °C). Se suponía que todo el CO inicialmente presente había reaccionado en esta etapa, lo que suponía que en el autoclave sólo quedaba eteno. La reacción se inició inmediatamente al abrir el autoclave hasta un depósito de suministro de 40 bar 50:50 eteno/CO en un cilindro

de 2,25 l a través de una válvula reguladora de presión (Tescom 1500 modelo n.º 26-1025-24-007) suministrada por Tescom Corporation establecida para permitir una presión de 12,2 bar en el autoclave, lo que permite lograr una relación de eteno/CO de 9:1 en la fase gaseosa. Esta reacción se dejó que continuara durante 3 horas, después de lo cual el autoclave fue enfriado y ventilado.

5 Parte 3 Determinación del TON estándar

Para calcular el % medio de actividad en comparación con el estándar, las soluciones estándar de la reacción se prepararon de la misma manera, utilizando técnicas de línea de Schlenk estándar. En una cámara de guantes con purga de nitrógeno, se pesaron 7,8 mg de Pd_2dba_3 ($1,45 \times 10^{-5}$ moles) y 6 equivalentes de ligando fosfina ($8,7 \times 10^{-5}$ mol) en un matraz de fondo redondo de 500 ml. A continuación, el matraz se transfirió a una línea de Schlenk. El ligando y el paladio se disolvieron en 125 ml de propionato de metilo desgasificado. Con el fin de ayudar a la complejación, el paladio y el ligando se disolvieron inicialmente en el propionato de metilo y se agitaron durante un período de 45 minutos, antes de la adición de otros disolventes a la solución. Esto permite la formación in situ de un complejo neutro, plano, trigonal de $\text{Pd}(0)$, $[\text{Pd}(\text{ligando})(\text{dba})]$.

Después de la complejación, se desgasificaron 175 ml de mezcla de metilpropionato/metanol (50 % en peso de metanol, 50 % en peso de propionato de metilo) y se añadieron al matraz. La adición de ácido metanosulfónico (MSA), 420 μl , completa la preparación de la solución de catalizador. La composición final de la solución es de aproximadamente 70 % en peso de propionato de metilo, 30 % en peso de metanol.

La solución catalítica se añadió al autoclave pre-evacuado y se calentó a 100 °C. El autoclave se presurizó luego con 8 bar de eteno por encima de la presión de vapor dando una presión total de 10,2 bar a 100 °C. A continuación, el autoclave se presurizó a 12,2 bar con la adición de CO:eteno (gas 1:1) cargado desde el depósito de 10 litros. Una válvula reguladora garantiza que la presión del autoclave se mantiene a lo largo de la reacción en 12,2 bares por la inyección constante de gas desde el depósito de 10 litros. La presión del depósito así como la temperatura del reactor se registraron a lo largo del período de reacción de 1 hora.

Los moles producidos en cualquier momento de cualquier reacción se calculan a partir de la caída de la presión del depósito suponiendo comportamiento de gas ideal y selectividad del 100 % para propionato de metilo, lo que permitió obtener el TON y la velocidad de la reacción. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplos de reciclaje

Parte experimental

Utilizando técnicas de línea de Schlenk estándar, se prepararon soluciones de reacción disolviendo $1,45 \times 10^{-5}$ moles de Pd y $8,7 \times 10^{-5}$ moles de ligando en 300 ml de disolvente que consiste en 70 % en peso de propionato de metilo y 30 % en peso de metanol. El paladio y el ligando se dejaron complejar en propionato de metilo, antes de que el metanol se añadiera a la mezcla. La adición de 420 μl de ácido metanosulfónico (450 equivalentes) completó la preparación de la solución de catalizador.

La solución catalítica se añadió al autoclave pre-evacuado y se calentó a 100 °C. El autoclave se presurizó después con 8 bar de eteno por encima de la presión de vapor dando una presión total de 10,2 bar a 100 °C. A continuación, el autoclave se presurizó a 12,2 bar con adición de CO:eteno (gas 1:1) cargados desde un depósito de 10 litros a mayor presión. Una válvula reguladora garantiza que la presión del autoclave se mantiene a lo largo de la reacción en 12,2 bar por la inyección constante de gas desde el depósito de 10 litros. La presión del depósito así como la temperatura del reactor se registraron a lo largo del período de reacción de 3 horas. Los moles producidos en cualquier momento en la reacción pueden calcularse a partir de la caída de presión del depósito suponiendo comportamiento de gas ideal y selectividad del 100 % para el propionato de metilo, permitiendo obtener el TON de la reacción con el ligando particular.

Después del período de reacción, el autoclave se enfrió y se ventiló. La solución de reacción se recogió desde la base del recipiente e inmediatamente se colocó en una atmósfera inerte. La solución se redujo después bajo presión, a aproximadamente 50 ml. Al concentrar la solución se separa el metanol (el componente más volátil de la mezcla) y cualquier traza de CO, que pueden reducir el Pd(II) a Pd(0) haciendo que el paladio precipite en la solución como paladio metálico. Esta solución concentrada, se dejó reposar durante la noche bajo una atmósfera inerte y luego se utilizó para formar la base de la siguiente solución de reacción con la adición de 200 ml de propionato de metilo, 100 ml de metanol y 140 μl de ácido metanosulfónico (150 equivalentes). Se añadió exceso de ácido para compensar una posible pérdida de ácido al concentrar la solución. Este material reciclado se añadió después al autoclave y se hizo reaccionar bajo el mismo conjunto de condiciones que antes. El catalizador se recicló de esta manera hasta que se observó una caída significativa en el TON de la reacción. Se suspendió el reciclaje del catalizador cuando el TON cayó por debajo de 20.000 moles de MeP/mol de Pd en una sola operación.

Datos experimentales de reciclaje

El número de renovaciones (TON) expresado en moles de MeP producido por mol de paladio para cada experimento de reciclaje se detalla en la Tabla 3. Se puede observar que los ligandos basados en ferroceno sustituidos muestran una estabilidad mejorada sobre el equivalente no sustituido.

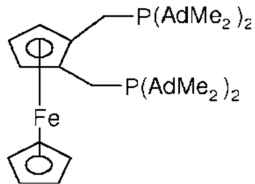
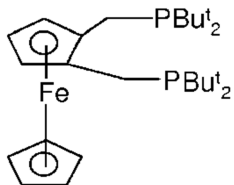
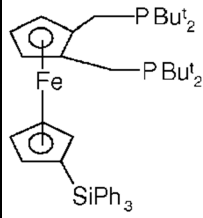
Tabla 3		
	TON (moles MeP/Mol Pd)	TON acumulado
 <p>Comparativo 3</p>		
Número de Reciclaje		
Operación Inicial	90.834	90.834
Reciclaje 1	79.113	169.947
Reciclaje 2	84.796	254.743
Reciclaje 3	80.001	334.744
Reciclaje 4	71.211	405.955
Reciclaje 5	17.936	423.891
 <p>Comparativo 2</p>		
Operación Inicial	84.772	84.772
Reciclaje 1	71.637	156.409
Reciclaje 2	69.118	225.527
Reciclaje 3	42.847	268.374
Reciclaje 4	14.227	282.601

Tabla 3		
 <p>Compuesto 3</p>		
Operación Inicial	90.000	90.000
Reciclaje 1	91.968	181.968
Reciclaje 2	80.355	262.323
Reciclaje 3	72.307	334.630
Reciclaje 4	57.821	392.451
Reciclaje 5	86.050	478.501
Reciclaje 6	32.934	511.436
Reciclaje 7	9.534	520.969

Experimentos estándares por lotes en 70 % en peso de MeP, 30 % en peso de MeOH de ligandos muy sustituidos

Parte experimental

- 5 Se prepararon soluciones de reacción, utilizando técnicas de línea de Schlenk estándar. En una cámara de guantes con purga de nitrógeno, se pesaron 7,8 mg de Pd_2dba_3 ($1,45 \times 10^{-5}$ moles) y 6 equivalentes de ligando de fosfina ($8,7 \times 10^{-5}$ moles), en un matraz de fondo redondo de 500 ml. A continuación, el matraz se transfirió a una línea de Schlenk. El ligando y el paladio se disolvieron luego en 125 ml de propionato de metilo desgasificado. Con el fin de
 - 10 ayudar a la complejación, el paladio y ligando se disolvieron inicialmente en propionato de metilo y se agitaron durante un período de 45 minutos, antes de añadir otros disolventes a la solución. Esto permite la formación in situ de un complejo neutro, plano, trigonal de $\text{Pd}(0)$, $[\text{Pd}(\text{ligando})(\text{dba})]$.
- Después de la complejación, se desgasificaron 175 ml de la mezcla de etilpropionato/metanol (50 % en peso de metanol, 50 % en peso de propionato de metilo) y se añadieron al matraz. La adición de ácido metanosulfónico (MSA), 420 μl , completa la preparación de la solución de catalizador.
- 15 La solución catalítica se añadió al autoclave pre-evacuado y se calentó a 100 °C. El autoclave se presurizó después con 8 bar de eteno por encima de la presión de vapor dando una presión total de 10,2 bar a 100 °C. A continuación, el autoclave se presurizó a 12,2 bar con la adición de CO:eteno (gas 1:1) cargado desde el depósito de 10 litros. Una válvula reguladora garantiza que la presión del autoclave se mantiene a lo largo de la reacción en 12,2 bar por la inyección constante de gas desde el depósito de 10 litros. Se registraron la presión del depósito, así como la
 - 20 temperatura del reactor a lo largo del período de reacción de 1 hora. Los moles producidos en cualquier momento en la reacción pueden calcularse a partir de la caída de presión del depósito suponiendo comportamiento da gas ideal y selectividad del 100 % para el propionato de metilo, permitiendo obtener el TON de la reacción.


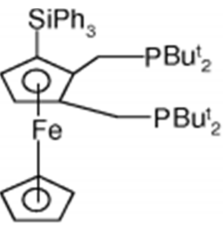

Tabla 4		
 <p>Comparativo 3</p>		
Máxima velocidad inicial	Velocidad después de 1 hora	TON después de 1 hora
39.787	39.543	35.068
 <p>Compuesto 5</p>		
Máxima velocidad inicial	Velocidad después de 1 hora	TON después de 1 hora
67.117	57.599	59.995
 <p>Compuesto 6</p>		
Máxima velocidad inicial	Velocidad después de 1 hora	TON después de 1 hora
54.449	53.081	48.798

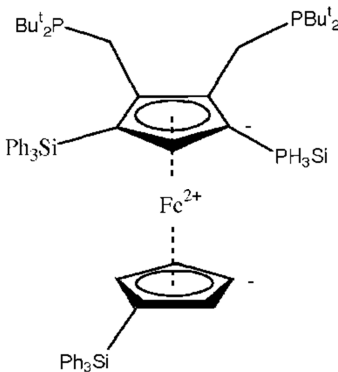
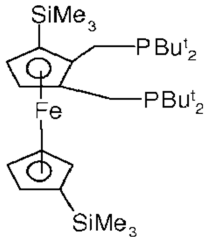
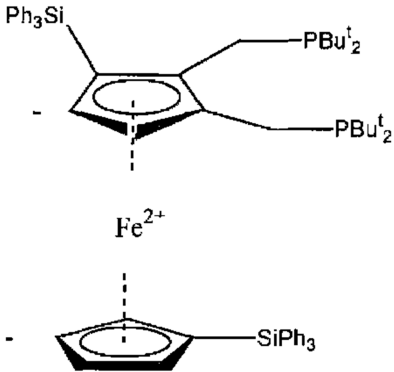
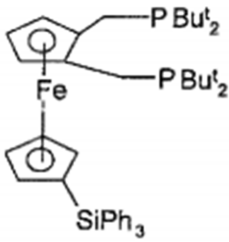
Tabla 4		
 <p>Compuesto 7</p>		
Máxima velocidad inicial	Velocidad después de 1 hora	TON después de 1 hora
61.472	56.391	57.137
 <p>Compuesto 8</p>		
Máxima velocidad inicial	Velocidad después de 1 hora	TON después de 1 hora
43.823	36.346	38.317
 <p>Compuesto 4</p>		
Máxima velocidad inicial	Velocidad después de 1 hora	TON después de 1 hora
51.875	45.793	51.052

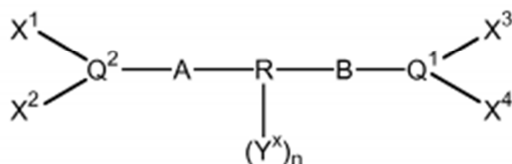
Tabla 4		
 <p>Compuesto 3</p>		
Máxima velocidad inicial	Velocidad después de 1 hora	TON después de 1 hora
55.565	44.176	47.783

De los datos anteriores puede verse que la sustitución del anillo de ciclopentadienilo, en las posiciones en los anillos superior e inferior proporciona catalizadores más activos y estables. Además, los ligandos más voluminosos y las especies con múltiples sustituciones proporcionan mejoras adicionales en la estabilidad.

REIVINDICACIONES

1. Un ligando bidentado nuevo de fórmula general (I)

(I)



en donde:

5 A y B, cada uno indistintamente, representan un grupo enlazante C_0-C_{10} , en donde cuando uno de los grupos A o B es C_0 , entonces, el otro grupo es un grupo C_1-C_{10} ;

10 R representa una estructura aromática de hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos cíclicos y tiene al menos un anillo aromático al que cada Q^1 y Q^2 están enlazados, a través del respectivo grupo enlazante, en los átomos cíclicos adyacentes disponibles de al menos un anillo aromático y que está sustituido con uno o más sustituyentes Y^x en uno o más átomos cíclicos aromáticos de la estructura aromática;

en donde los sustituyentes Y^x en la estructura aromática tiene un $\sum Y^x = 1-n$ total de átomos distintos del hidrógeno tal que $\sum Y^x \geq 4$, donde n es el número total de sustituyentes Y^x , y tY^x representa el número total de átomos distintos del hidrógeno en un determinado sustituyente Y^x , y en donde cada Y^x y/o combinación de dos o más grupos de Y^x tiene al menos un impedimento estérico como el del t-butilo;

15 los grupos X^1 , X^2 , X^3 y X^4 representan, indistintamente, radicales univalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un átomo de carbono terciario o X^1 y X^2 y/o X^3 y X^4 juntos forman un radical bivalente de hasta 40 átomos que tiene al menos dos átomos de carbono terciario en donde cada uno de dichos radicales univalentes o bivalentes están unidos a través de dichos al menos uno o dos átomos de carbono terciario respectivamente al átomo Q^1 o Q^2 respectivo; y

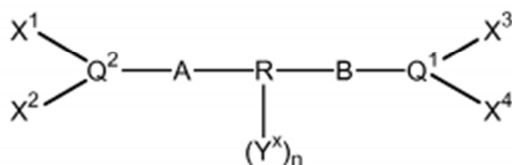
20 Q^1 y Q^2 , cada uno indistintamente, representan fósforo.

2. Un procedimiento para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados que comprende hacer reaccionar dicho compuesto con monóxido de carbono en presencia de una fuente de grupos hidroxilo y de un sistema catalizador, sistema catalizador que se puede obtener mediante la combinación de:

(a) paladio o un compuesto del mismo: y

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

(I)



en donde:

A y B, cada uno indistintamente, representan grupos enlazantes C_0-C_{10} , en donde cuando uno de los grupos A o B es C_0 , entonces el otro grupo es un grupo C_1-C_{10} ;

30 R representa una estructura aromática de hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos cíclicos y tiene al menos un anillo aromático al que cada Q^1 y Q^2 están enlazados, a través del respectivo grupo enlazante, cuando el último está presente, en los átomos cíclicos adyacentes disponibles de al menos un anillo aromático y que está sustituido con uno o más sustituyentes Y^x en uno o más átomos cíclicos aromáticos adicionales de la estructura aromática;

35 en donde los sustituyentes Y^x en la estructura aromática tiene un $\sum Y^x = 1-n$ total de átomos distintos del hidrógeno tal que $\sum Y^x \geq 4$, donde n es el número total de sustituyentes Y^x , y tY^x representa el

número total de átomos distintos del hidrógeno en un determinado sustituyente Y^x ; y en donde cada Y^x y/o combinación de dos o más grupos Y^x tiene al menos el mismo impedimento estérico que el t-butilo;

los grupos X^1 , X^2 , X^3 y X^4 , indistintamente, representan los radicales univalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un átomo de carbono terciario o X^1 y X^2 y/o X^3 y X^4 juntos forman un radical bivalente de hasta 40 átomos que tiene al menos dos átomos de carbono terciario en donde cada uno de dichos radicales univalentes o bivalentes están unidos a través de dicho al menos uno o dos átomos de carbono terciario, respectivamente, al átomo Q^1 o Q^2 respectivo; y

Q^1 y Q^2 , cada uno indistintamente, representan fósforo; y, opcionalmente, una fuente de aniones.

3. Un ligando bidentado o un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en donde cada Y^x , indistintamente, representan $-SR^{40}R^{41}R^{42}$,

en donde S se selecciona de uno cualquiera o más de Si, C, N, S, O o arilo;

en donde cuando S es arilo, R^{40} , R^{41} y R^{42} se seleccionan indistintamente de uno cualquiera o más de hidrógeno, alquilo, $-BQ^3-X^3(X^4)$ (donde B, X^3 y X^4 son como se definen en la reivindicación 1 anterior y Q^3 se define como Q^1 o Q^2 en la reivindicación 1 anterior), fósforo, arilo, arileno, alcarilo, arilenoalquilo, alquenilo, 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 cuando S es Si, C, N, S u O, R^{40} , R^{41} y R^{42} son seleccionados indistintamente de uno cualquiera o más de hidrógeno, alquilo, fósforo, arilo, arileno, alcarilo, arilenoalquilo, alquenilo, 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;

en donde el R^{19} - R^{30} mencionado en el presente documento puede ser, en general, seleccionado indistintamente de hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo no sustituido o sustituido, y además R^{21} puede ser nitro, halo, amino o tio;

y R^{71} - R^{73} se definen como R^{40} - R^{42} pero son preferiblemente alquilo C_1 - C_4 o fenilo.

4. El ligando o procedimiento según la reivindicación 3, en donde los sustituyentes se seleccionan de alquilo, preferiblemente t-alquilo, como-t-butilo; t-alquil-arilo como 2-fenilprop-2-ilo; alquilsililo como $-SiMe_3$; -fenilo; alquilfenilo-; fenilalquilo- como 2-fenilprop-2-ilo; fosfinoalquil- como fosfinometilo; o fósforo; cuyos grupos pueden estar no sustituidos o sustituidos.

5. El ligando o procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde hay dos o más de dichos sustituyentes Y^x

6. El ligando o procedimiento según la reivindicación 5, en donde dos o más de dichos sustituyentes se combinan para formar una estructura de anillo adicional.

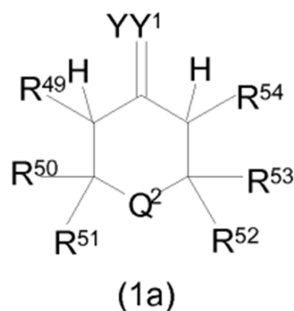
7. El ligando o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la estructura aromática de hidrocarbilo $R(Y^x)_n$ se selecciona de entre 4 y/o 5-t-alquilbencen-1,2-diilo, 4,5-difenil-bencen-1,2-diilo, 4 y/o 5-fenil-bencen-1,2-diilo, 4,5-di-t-butilbencen-1,2-diilo, 4 o 5-t-butilbencen-1,2-diilo, 2, 3, 4 y/o 5-t-alquilnaftalen-8,9-diilo, 1H-indeno-5,6-diilo, 1, 2 y/o 3-metil-1H-indeno-5,6-diilo, 4,7-metano-1H-indeno-1,2-diilo, 1, 2 y/o 3-dimetil-1H-indeno-5,6-diilos, 1,3-bis(trimetilsilil)-isobenzofuran-5,6-diilo, 4-(trimetilsilil)bencen-1,2-diilo, 4-fosfinometilbencen-1,2-diilo, 4-(2'-fenilprop-2'-il)bencen-1,2-diilo, 4-dimetilsililbencen-1,2-diilo, 4-di-t-butil,metilsililbencen-1,2-diilo, 4-(t-butildimetilsilil)-bencen-1,2-diilo, 4-t-butilsilil-bencen-1,2-diilo, 4-(tri-t-butilsilil)-bencen-1,2-diilo, 4-(2'-ter-butylprop-2'-il)bencen-1,2-diilo, 4-(2', 2', 3', 4',4'-pentametil-pent-3'-il)-bencen-1,2-diilo, 4-(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butyl-pent-3'-il)-bencen-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-butyl-ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')-t-butylferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(trimetilsilil)ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')fosfinometilferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')dimetilsililferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')di-t-butyl,metilsililferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(t-butildimetilsilil)-ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')t-butilsilil-ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(tri-t-butilsilil)-ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(2'-ter-butylprop-2'-il)ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(2', 2', 3', 4',4'-pentametil-pent-3'-il)-ferroceno-1,2-diilo, 4-(o 1')(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butyl-pent-3'-il)-ferroceno-1,2-diilo, 1',2',3'-trifenil ferroceno-1,2-diilo, 1',2',3',4'-tetrametilferroceno-1,2-diilo, 1',2',3',4'-tetrafenil,ferroceno-1,2-diilo, 1',2',3',4',5'-pentametilferroceno-1,2-diilo, o 1',2',3',4',5'-pentafenilferroceno-1,2-diilo.

8. El ligando o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el grupo X^1 representa $CR^1(R^2)(R^3)$, X^2 representa $CR^4(R^5)(R^6)$, X^3 representa $CR^7(R^8)(R^9)$ y X^4 representa $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$, en donde R^1 a R^{12} representan alquilo, arilo o het.

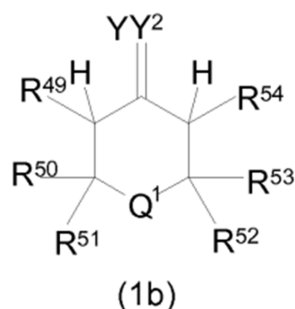
9. El ligando o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde los grupos orgánicos R^1 - R^3 , R^4 - R^6 , R^7 - R^9 y/o R^{10} - R^{12} o, alternativamente, R^1 - R^6 y/o R^7 - R^{12} cuando se asocian con sus respectivos átomos de carbono terciario forman grupos compuestos que son al menos impedidos estéricamente como los t-butilo.

10. El ligando o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde cuando es cíclico, X^1 , X^2 , X^3 y/o X^4 representan congresilo, norbornilo, 1-norborndienilo o adamantilo.

11. El ligando o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde X^1 y X^2 junto con el Q^2 al que están unidos forman un grupo 2- Q^2 -tríciclo[3.3.1.1. $\{3,7\}$]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo, o X^1 y X^2 junto con el Q^2 al que están unidos forman un sistema de anillo de fórmula 1a



12. El ligando o procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde X^3 y X^4 junto con el Q^1 al que están unidos pueden formar un grupo 2- Q^1 -tríciclo[3.3.1.1. $\{3,7\}$]decilo opcionalmente sustituido o derivado del mismo, o X^3 y X^4 junto con el Q^1 al que están unidos forman un sistema de anillo de fórmula 1b



13. El ligando o procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde los ligandos bidentados adecuados son 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(P,P adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-fenilbenceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1. $\{3,7\}$ }decil)-4,5-difenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1. $\{3,7\}$ }decil)-4-fenilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1. $\{3,7\}$ }decil)-4,5-bis-(trimetilsilil)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1. $\{3,7\}$ }decil)-4-(trimetilsilil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1. $\{3,7\}$ }decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-

[illegible]

[illegible]

1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo {3.3.1.1.[3.7]}-decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4-(o 1')-t-butilferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)-ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil)ferroceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1.[3.7]}decil)-4-(o 1')t-butilferroceno o cualquiera de los ligandos anteriores en donde se quita uno de los grupos metileno que representa al grupo A o grupo B de los respectivos átomos de fósforo se unen directamente al anillo de ferroceno o benceno que representa al grupo R formando así un puente C₃ que conecta los dos átomos de fósforo que representan Q¹ y Q².

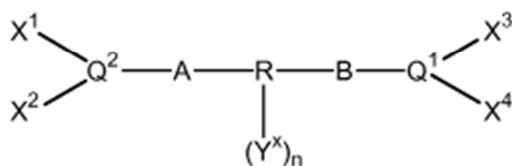
14. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde los compuestos etilénicamente insaturados son compuestos etilénicamente insaturados que tienen de 2 a 50 átomos de carbono por molécula, o mezclas de los mismos.

15. El ligando o procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde los compuestos etilénicamente insaturados se seleccionan de acetileno, metil-acetileno, propil-acetileno, 1,3-butadieno, etileno, propileno, butileno, isobutileno, pentenos, pentenonitrilos, alquil-pentenoatos como metil-3-pentenoatos, ácidos de penteno (como el ácido 2- y 3-pentenoico), heptenos, ésteres de vinilo como acetato de vinilo, octenos y dodecenos.

16. Un sistema catalizador que puede obtenerse combinando

- (a) paladio o un compuesto del mismo: y
- (b) un ligando bidentado de fórmula general (I)

(I)



en donde:

A y B, cada uno indistintamente, representan grupos enlazantes C₀-C₁₀, en donde, cuando uno de los grupos A o B es C₀, entonces el otro grupo es un grupo C₁-C₁₀;

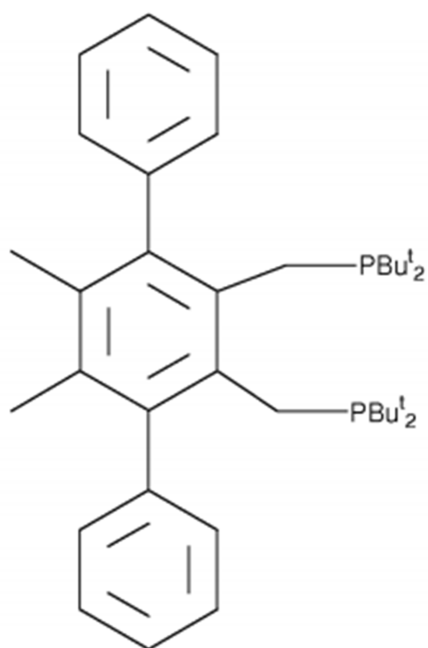
R representa una estructura aromática de hidrocarbilo que tiene de 6 a 30 átomos cíclicos y tiene al menos un anillo aromático, al que cada Q¹ y Q² están enlazados, a través del respectivo grupo enlazante, en los átomos cíclicos adyacentes disponibles de al menos un anillo aromático y que está sustituido con uno o más sustituyentes Y^x en uno o más átomos cíclicos aromáticos adicionales de la estructura aromática;

en donde los sustituyentes Y^x en la estructura aromática tienen un $\sum Y^x = 1-n$ total de átomos distintos del hidrógeno tal que $\sum Y^x \geq 4$, donde n es el número total de sustituyentes Y^x, y tY^x representa el número total de átomos distintos del hidrógeno en un determinado sustituyente Y^x, y en donde cada Y^x y/o combinación de dos o más grupos Y^x tiene al menos un impedimento estérico como el de t-butilo;

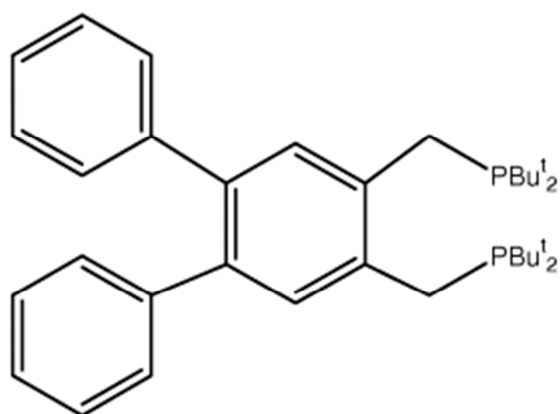
los grupos X¹, X², X³ y X⁴ representan, indistintamente, radicales univalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un átomo de carbono terciario o X¹ y X² y/o X³ y X⁴ juntos forman un radical bivalente de hasta 40 átomos que tiene al menos dos átomos de carbono terciarios en donde cada uno de dichos radicales univalentes o bivalentes están unidos a través de dichos al menos uno o dos átomos de carbono terciarios, respectivamente, con el átomo Q¹ o Q² respectivo; y

Q¹ y Q², cada uno indistintamente, representan fósforo.
y, opcionalmente, una fuente de aniones.

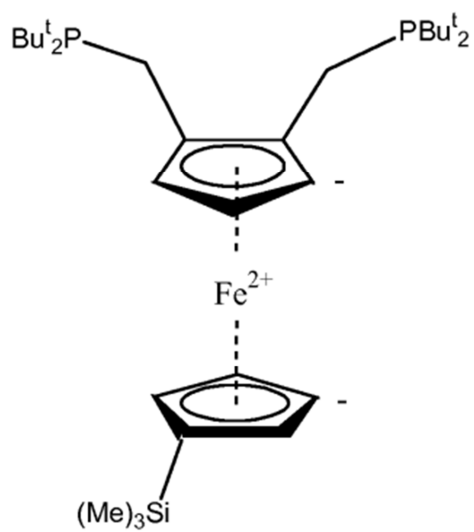
17. Un ligando bidentado, procedimiento o sistema catalizador según cualquier reivindicación precedente, en donde los ligandos de la fórmula I se seleccionan de:



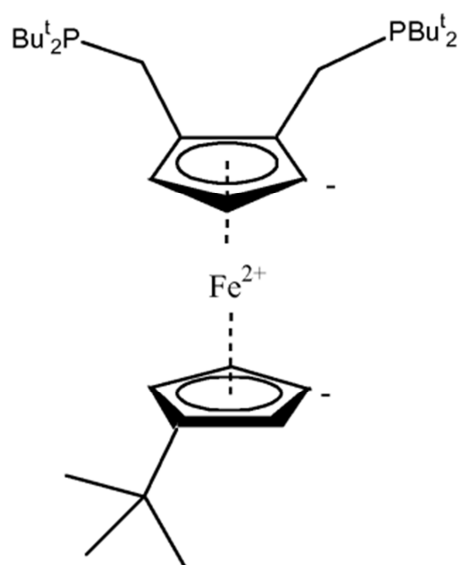
1,2-bis(di-ter-butylfosfinometil)-3,6-difenil-4,5-dimetilbenceno



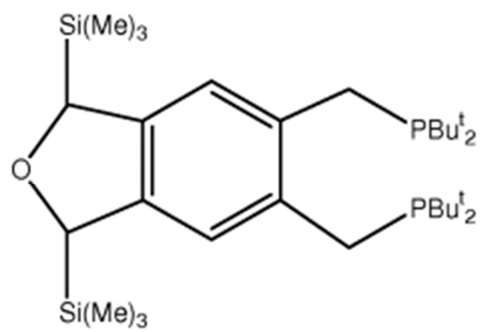
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4,5-difenilbenceno



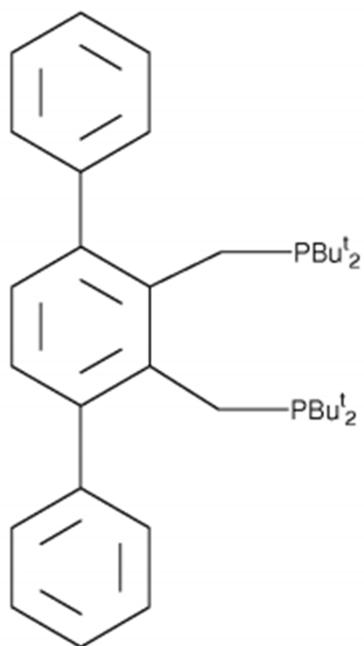
1,2-bis(di-ter-butylfosfinometil)-1'-trimetilsililferroceno



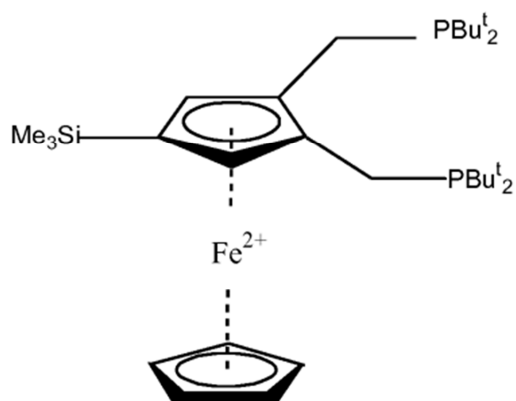
1,2-bis(di-ter-butylfosfinometil)-1'-ter-butilferroceno



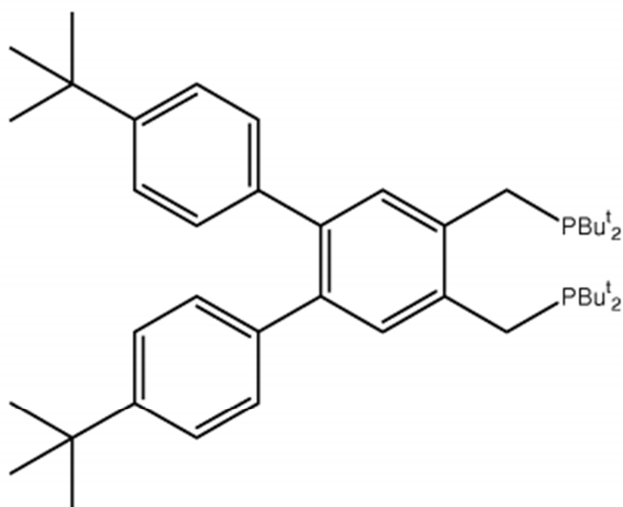
5,6-bis(di-ter-butylfosfinometil)-1,3-bis-trimetilsilil-1,3-dihidroisobenzofurano.



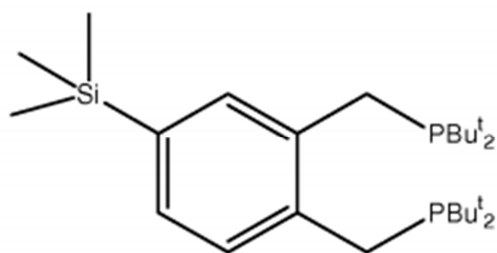
1,2-bis(di-ter-butylfosfinometil)-3,6-difenilbenceno



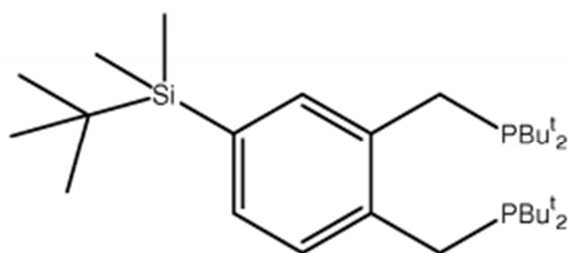
1,2-bis(di-ter-butylfosfinometil)-4-trimetilsililferroceno



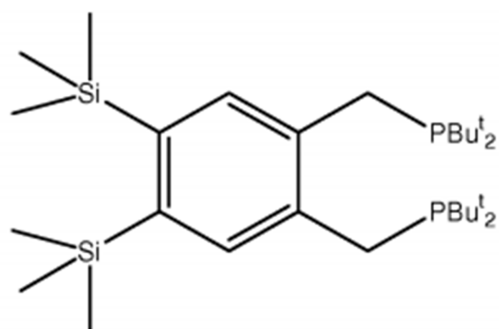
1,2 bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4,5-di(4'-ter-butilfenil)benceno



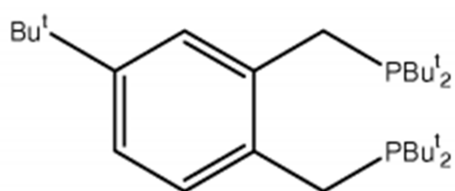
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4-trimetilsililbenceno



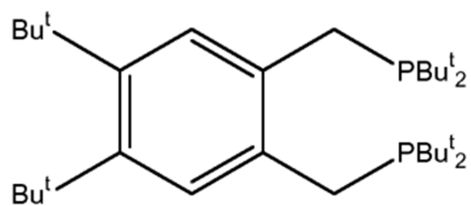
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4-(ter-butildimetilsilil)benceno



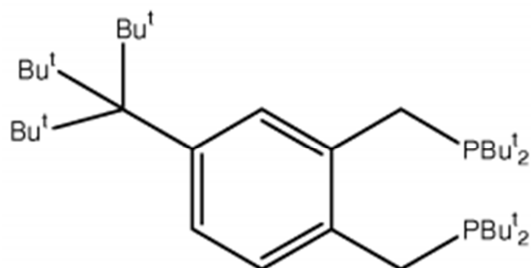
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4,5-bis(trimetilsilil)benceno



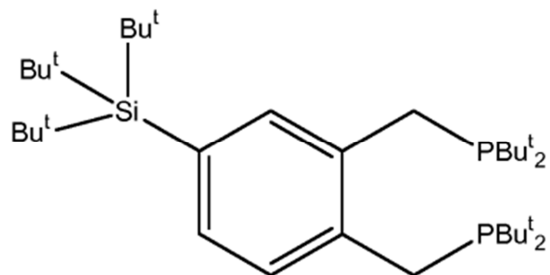
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-ter-butylbenceno



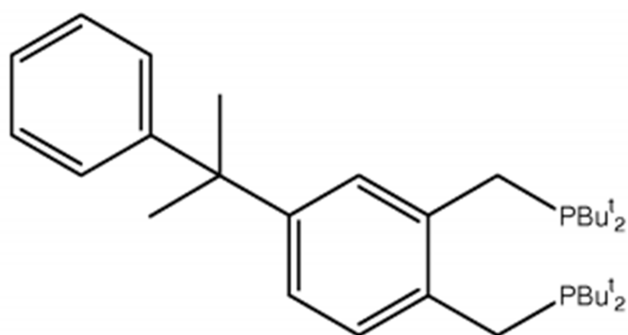
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4,5-di-ter-butylbenceno



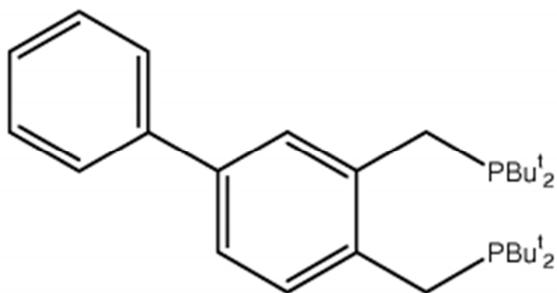
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-(tri-ter-butylmetil)benceno



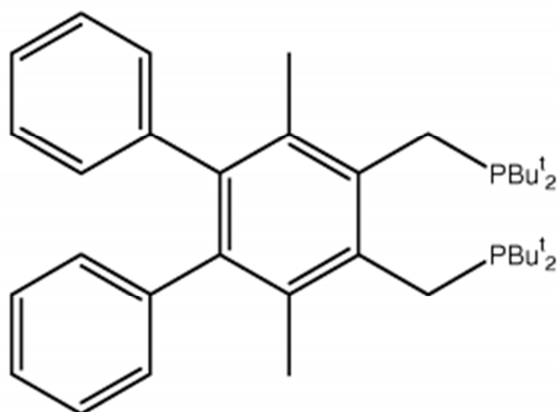
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-(tri-ter-butilsilil)benceno



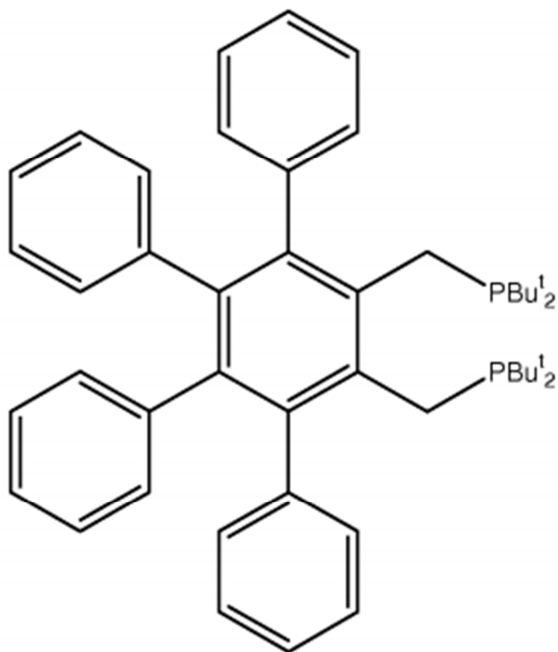
1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno



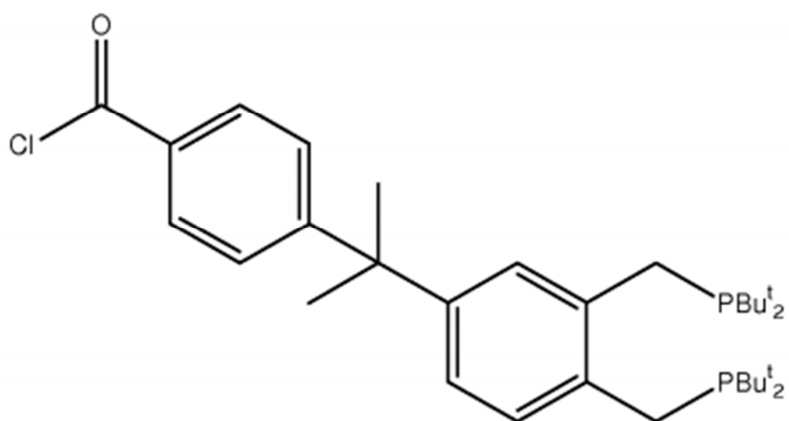
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4-fenilbenceno



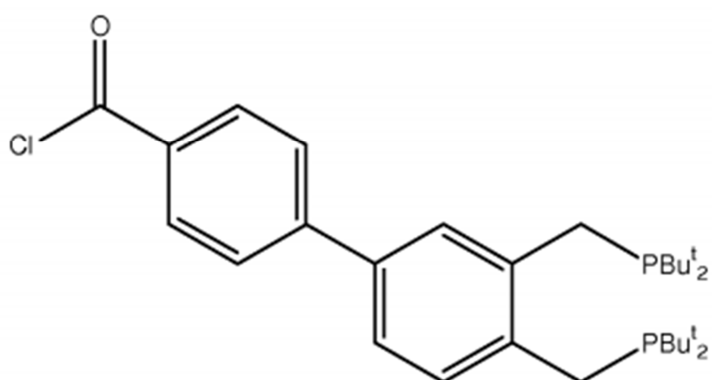
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-3,6-dimetil-4,5-difenilbenceno



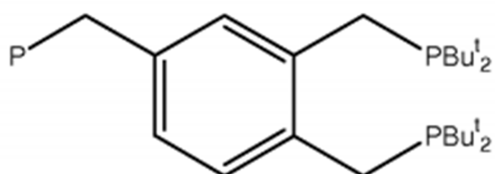
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-3,4,5,6-tetrafenilbenceno



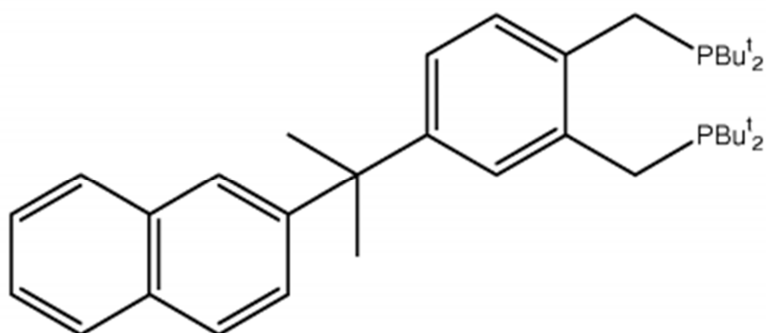
Cloruro de 4-(1-{3,4-bis-[(di-ter-butil-fosfanil)-metil]-fenil}-1-metil-etil)-benzoílo



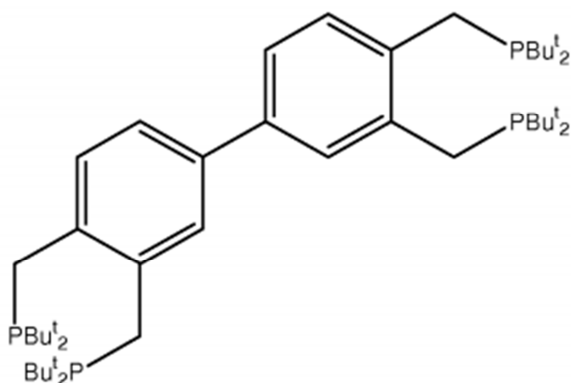
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4-(4'-clorocarbonil-fenil)benceno



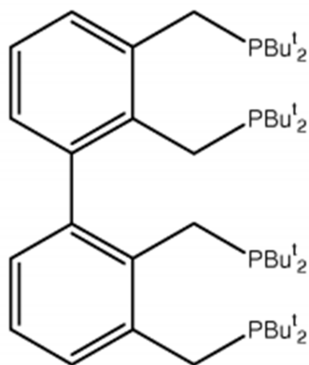
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4-(fosfinometil)benceno



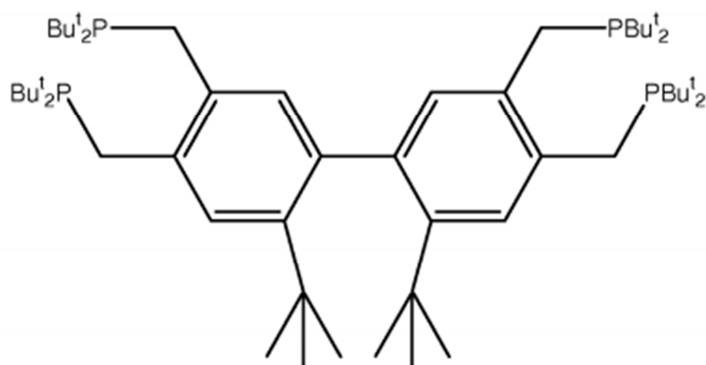
1,2-bis(di-ter-butil(fosfinometil))-4-(2'-naftilprop-2'-il)benceno



1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-(3',4'-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))fenil)benceno



1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-3-(2',3'-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))fenil)benceno



5

1,2-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))-4-ter-butyl-5-(2'-ter-butyl-4',5'-bis(di-ter-butyl(fosfinometil))fenil)benceno

o seleccionados de una cualquiera de las estructuras anteriores en donde uno o más de los grupos X^1 - X^4 que llevan carbono terciario, t-butilo, unido al fósforo del grupo Q^1 y/o Q^2 es sustituido por una alternativa adecuada seleccionada de adamantilo, 1,3-dimetil-adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norborndienilo, o X^1 y X^2 juntos y/o X^3 y X^4 juntos forman, junto con el fósforo, un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1.^{3,7}]decilo como 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantilo o 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxa-adamantilo; o seleccionados de una cualquiera de las estructuras anteriores o estructuras alternativas en donde uno de los grupos enlazantes de metileno que representan A o B en la fórmula I se retira para que el átomo de fósforo respectivo se una directamente al anillo aromático que representa R y de manera que un puente C_3 conecte dos átomos de fósforo que representan Q^1 y Q^2 en las estructuras de ejemplo.

10

15