

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 329**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/54** (2006.01)

**C07C 67/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2012 PCT/GB2012/053204**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13093472**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12809846 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2794548**

54 Título: **Un procedimiento continuo de carbonilación de etileno**

30 Prioridad:

**21.12.2011 GB 201122054**

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

**13.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 742 329 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

Un procedimiento continuo de carbonilación de etileno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo mejorado para la carbonilación de etileno.

La carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados que utilizan monóxido de carbono en presencia de un alcohol o agua y un sistema de catalizador que comprende un metal del grupo 6, 8, 9 o 10, por ejemplo, paladio y un ligando de fosfina, por ejemplo una alquil-fosfina, cicloalquil-fosfina, aril-fosfina, piridil-fosfina o fosfina bidentada, ha sido descrita 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, los documentos EP-A-0227160, EP-A-0495547 y EP-A-0495548 desvelan que los ligandos de fosfinas bidentadas proporcionan sistemas de catalizadores que hacen posible que se consigan velocidades de reacción más elevadas. Los puentes de alquilo C3 entre los átomos de fósforo se ejemplifican en el documento EP0495548 junto con sustituyentes de butilo terciarios en el fósforo. Los documentos WO96/19434, WO01/68583, WO98/42717, WO03/070370, WO04/103948 y WO05/082830 se refieren a desarrollos en estos ligandos bidentados y sus aplicaciones.

En particular, WO96/19434 se refiere a una carbonilación mejorada de etileno en presencia de un reactivo de metanol para producir propionato de metilo en presencia de un ligando de fosfina bidentado y un catalizador de paladio. La reacción se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un ácido tal como un ácido sulfónico. Es ventajoso incluir ácido en la alimentación del catalizador porque esto permite que se use un compuesto metálico (0) más estable para que el catión metálico catalíticamente activo pueda generarse in situ por la presencia de ácido antes del reactor. Desafortunadamente, el diseño de un proceso continuo se ve obstaculizado por la presencia de este ácido porque mientras que los reactivos son consumidos por la reacción y el paladio y el catalizador del ligando eventualmente se descomponen en el reactor, el ácido tenderá a acumularse en el reactor y potencialmente conducirá a un aumento constante y no deseado del pH. El sistema catalítico puede eliminarse en la corriente del producto, separarse posteriormente y neutralizarse antes del reciclaje, pero esto conduce a una posible contaminación del sistema catalítico con sales básicas. La neutralización de la corriente del producto con la base seguida de la eliminación del metal y el ligando es una serie aún más compleja de etapas de separación. Por consiguiente, es necesario abordar el problema de la acumulación de ácido en el reactor sin contaminar el sistema catalítico o el producto.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que el ácido puede eliminarse sorprendentemente y también que una etapa de tratamiento con ácido puede llevarse a cabo en una etapa inesperada del proceso continuo.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso continuo para la producción de un producto de éster alquílico que comprende las etapas de: - carbonilar etileno con monóxido de carbono en presencia de co-reactivo de alcohol C<sub>1-6</sub> para formar dicho producto de éster alquílico, en el que la carbonilación tiene lugar en presencia de un sistema catalítico que comprende (a) un ligando bidentado, (b) un metal catalítico seleccionado de un metal del grupo 8, 9 o 10 o un compuesto del mismo, y (c) un ácido sulfónico capaz de formar un éster de alquilo ácido con el alcohol C<sub>1-6</sub>, el proceso que incluye la etapa de separar el producto de éster de alquilo formado de una corriente de producto bruto carbonilado mediante un tratamiento adecuado efectivo para vaporizar el producto de éster de alquilo en una columna de destilación instantánea de una sola etapa y proporcionar una corriente de producto de éster de alquilo purificado separado de dicho bidentado ligando y metal catalítico, en el que dicha columna de destilación incluye medios de separación adicionales eficaces para proporcionar una separación adicional del producto en el que los medios de separación adicionales se empaquetan o se asocian con la parte superior de la columna de destilación instantánea y/o se proporcionan mediante bandejas.

50 Preferentemente, el relleno es un relleno estructurado, aunque también se puede utilizar un relleno aleatorio.

Preferentemente, el relleno proporciona placas teóricas adicionales tales como entre 0,01 y 5 placas teóricas adicionales, más preferentemente, entre 0,1 y 2 placas adicionales, lo más preferentemente, entre 0,2 y 3 placas teóricas adicionales para separación. Generalmente, el relleno ocupa entre el 5 y el 40 % de la columna y está ubicado en el extremo superior de la misma, más preferentemente, entre el 10 y el 25 % de la columna en el extremo superior de la misma.

Ventajosamente, el relleno no solo evita el arrastre del catalizador, sino que separa preferentemente el componente ácido del catalizador del metal y el componente del ligando permitiendo una pequeña cantidad de arrastre ácido. Este pequeño arrastre es suficiente para evitar la acumulación de ácido en el reactor durante un proceso continuo de alimentación de catalizador.

Por el término "más" en "más placas teóricas" y "más medios de separación" se entiende además de la separación proporcionada por la columna de destilación instantánea de una sola etapa per se.

65 Un relleno estructurado adecuado es la gama Sulzer, como los productos Mellapak, un ejemplo es el producto

Mellapak Plus 202.Y. Sin embargo, otros tipos de relleno estructurado están disponibles para la persona experta.

Además, es preferible introducir una pequeña cantidad de reflujo en la columna de destilación instantánea. Típicamente, se proporciona del 0,1 al 5 % p/p de reflujo. Un componente de reflujo adecuado es una corriente separada del producto de éster alquílico de la reacción o una mezcla de los mismos, por ejemplo, con el alcohol C<sub>1-6</sub> de la reacción.

Preferentemente, la corriente de producto de éster de alquilo purificado se somete posteriormente a una etapa de tratamiento con ácido sulfónico eficaz para separar dicho ácido de o neutralizar dicho ácido en dicha corriente de producto de éster de alquilo purificado.

Preferentemente, la etapa de tratamiento con ácido sulfónico se lleva a cabo con una base para neutralizar al menos parcialmente, más preferentemente, el ácido en dicha corriente de producto purificado o se lleva a cabo mediante un tratamiento con calor y/o presión adecuado eficaz para vaporizar preferentemente el éster alquílico producto de la corriente purificada, tal como por destilación, dejando así el ácido y su éster como una fracción pesada. El tratamiento con ácido sulfónico se puede llevar a cabo mediante separación a aproximadamente la presión atmosférica y con un recalentador que funcione en o justo por encima del punto de ebullición del producto de éster alquílico, por ejemplo, a 0-5 °C, más preferentemente, 0-3 °C por encima del punto de ebullición. En el caso del propionato de metilo, la re-caldera puede estar a 79-82 °C. El rango de presión puede ser de 0.9-1.1 barg. Sin embargo, los expertos en la materia apreciarán que las mismas separaciones se pueden llevar a cabo a diferentes presiones siempre que la temperatura se ajuste en consecuencia o viceversa.

El producto de éster de alquilo formado puede incluir una proporción del co-reactivo de alcohol C<sub>1-6</sub>. Esto se puede separar a temperaturas y presiones adecuadas del producto de éster de alquilo formado como una fracción ligera o pesada o, si se forma, como un azeótropo. La separación del co-reactivo de alcohol se realiza preferentemente antes de cualquier etapa de tratamiento con ácido.

Ventajosamente, la invención también se refiere al descubrimiento sorprendente de niveles pequeños de ppm, tales como menos de 10 ppm, más típicamente, menos de 5 ppm, más típicamente menos de 3 o 2 ppm de ácido sulfónico en la corriente del producto de éster de alquilo purificado. Tales niveles de ácido normalmente no se notarían y también son sorprendentes porque las temperaturas de ebullición de los ácidos sulfónicos son considerablemente más altas que las temperaturas de vaporización de los productos de éster alquílico. Sin estar obligado por la teoría, una posible explicación puede ser que, en un proceso continuo, en presencia de un alcohol, el ácido sulfónico puede formar un éster alquílico del ácido en ebullición inferior en equilibrio con el ácido sulfónico y aunque el éster alquílico ácido todavía hierve a temperaturas considerablemente más altas que el producto de éster alquílico de la invención, el aumento de la presión de vapor correspondiente puede ser suficiente para causar que una pequeña cantidad de ppm como se menciona anteriormente se vaporice con el producto de éster alquílico durante la etapa de tratamiento de la corriente del producto bruto. El sorprendente descubrimiento solo es posible generalmente al concentrar, por ejemplo, 10, 20 o 50 veces, la corriente del producto para elevar el nivel de ácido a niveles medibles. La sorprendente presencia de pequeñas cantidades del ácido y su éster alquílico en la corriente del producto de éster alquílico purificado permite el tratamiento posterior al reactor de la cantidad relativamente pequeña de ácido sin contaminación del medio de reacción, catalizador, corrientes de reciclaje o procesos posteriores que usan el éster alquílico. El producto proporciona así un medio sorprendentemente conveniente para evitar la neutralización del sistema catalítico y evitar la acumulación de ácido en el medio de reacción en el proceso continuo. La acumulación de ácido proporcionaría una fuente de corrosión inaceptable en el reactor. En particular, este tratamiento evita la necesidad de llevar a cabo purgas ácidas periódicas del reactor que de otro modo serían necesarias para evitar la acumulación de ácido en el medio de reacción o para eliminar el catalizador contaminado y/o las sales básicas. A este respecto, también debe apreciarse que el disolvente efectivo en un proceso continuo es el producto de la reacción, de modo que cualquier reciclado del producto que contiene el ácido traza también actuará como fuente de ácido.

La persona experta apreciará que en un proceso continuo la acumulación de ácido es causada por los reactivos y el sistema catalítico que se alimentan de forma continua o periódica al reactor para mantener la reacción a la velocidad predeterminada. Los componentes del catalizador generalmente se pueden alimentar a la velocidad de descomposición del mismo para mantener la eficacia del catalizador, pero el componente ácido del sistema catalítico, a diferencia del ligando y los componentes metálicos, generalmente no se descomponen, lo que proporciona un problema potencial de acumulación de ácido en el medio de reacción. Alternativamente, la neutralización periódica o continua del sistema catalítico provocará la acumulación de sales de bases indeseables.

Una posibilidad es neutralizar el bajo nivel de ácido en un proceso posterior que utiliza el producto de éster de alquilo purificado. Uno de estos procesos es la conversión catalítica de propionato de metilo (MEP) a MMA usando formaldehído. Ventajosamente, en este proceso, la fuente de formaldehído es generalmente formalina formaldehído: metanol: agua en la proporción 35 a 55 %: 0,05 a 18 %: 42 a 53 % en peso. La presencia de metanol y agua significa que la base se puede disolver fácilmente en ella antes de poner en contacto la formalina con el éster alquílico. Además, esto evita cualquier reacción del ácido con la formalina. La sal y cualquier exceso de base se pueden eliminar por evaporación de los componentes orgánicos más ligeros.

La cantidad de base añadida al producto de éster de alquilo que contiene ácido sulfónico puede variar dependiendo de la cantidad de ácido en el producto de éster de alquilo purificado y la cantidad de neutralización requerida. Sin embargo, puede ser típicamente entre 1 y 3 veces el nivel molar del ácido sulfónico, típicamente, entre 1 y 2 veces el nivel molar del ácido sulfónico.

### ÁCIDO

Preferentemente, se selecciona un ácido sulfónico que tiene un pKa de menos de 6 medido en una solución acuosa diluida a 25 °C. El pKa es preferentemente inferior a aproximadamente 4 medido en una solución acuosa diluida a 18 °C. Los ácidos particularmente preferidos tienen un pKa inferior a 2 medido en una solución acuosa diluida a 25 °C pero, en el caso de algunos sustratos tales como dienos, se prefiere un pKa de entre 2-6 medido en una solución acuosa diluida a 18 °C. Los ácidos sulfónicos adecuados pueden seleccionarse a partir de los ácidos enumerados más adelante.

Los ácidos adecuados comprenden aquellos que tienen aniones que se coordinarán débilmente con el metal catalítico. Los ácidos adecuados pueden seleccionarse de ácido metanosulfónico, ácido clorosulfónico, ácido fluorosulfónico, ácido trifluorometano sulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido toluenosulfónico (por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico), ácido t-butil sulfónico, ácido 2-hidroxiopropanosulfónico, ácido alcanosulfónico C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, ácido alcanfor sulfónico y ácido 1 y 2-adamantanosulfónico. En la presente invención, los ácidos más preferidos son ácido metanosulfónico, ácido alcanosulfónico C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, ácido bencenosulfónico, ácido t-butil sulfónico y ácido toluenosulfónico, siendo el ácido más preferido el ácido metanosulfónico.

Preferentemente, el ácido sulfónico se añade al sistema catalítico antes de que el catalizador se ponga en contacto con los reactivos.

La adición de los ácidos al sistema catalítico proporciona condiciones de reacción ácidas que son favorables para la TON. También proporciona una fuente de aniones sulfonato que se coordinan con el metal del grupo 8, 9 o 10.

Para los fines de la invención en la presente memoria, el pKa se puede determinar mediante técnicas adecuadas conocidas por los expertos en la materia.

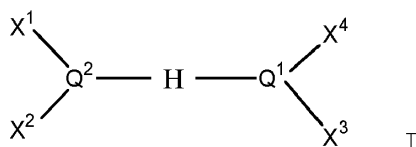
En la reacción de carbonilación, la cantidad de ácido presente puede expresarse como la relación molar del Grupo 8, 9 o 10 metal/compuesto a ácido y puede ser de 1: 1 a 1: 4000, más preferentemente, 1: 2 a 1: 1000, lo más preferentemente, 1: 5 a 1: 200, especialmente, 1:10 a 1: 200.

Típicamente, el producto de éster alquílico se vaporiza desde el interior de la corriente de producto bruto mediante tratamiento térmico efectivo en la columna de destilación instantánea a una temperatura y presión adecuadas efectivas para vaporizar el producto y/o su azeótropo con otros componentes presentes. Por ejemplo, en el caso del producto de propionato de metilo, el tratamiento térmico puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 60-120 °C, más típicamente, 65-95 °C. Típicamente, el tratamiento se lleva a cabo a menos de 130 °C, más típicamente, menos de 110 °C, más típicamente, a menos de 100 °C. Generalmente, la presión durante la etapa de tratamiento será efectiva entre 80-220KPa, más típicamente, 100-200KPa, más típicamente, 130-180KPa en los rangos de temperatura anteriores.

Es particularmente sorprendente que cualquier tratamiento se elimine mediante dicho tratamiento de la corriente de producto bruto de éster alquílico porque los ácidos sulfónicos tienen un punto de ebullición en el intervalo de 300-400 °C y a menudo se descomponen antes de que puedan hervir. Además, la mayor parte del catalizador que incluye el ácido sulfónico se recupera generalmente como una fracción pesada después de dicho paso de tratamiento de columna instantánea de una sola etapa de producto bruto. La pérdida de ácido en esta etapa sería demasiado baja para ser monitoreada directamente. El sistema catalítico en la fracción pesada se recicla nuevamente al medio de reacción en el reactor.

Típicamente, el producto de éster alquílico se vaporiza desde la corriente del producto bruto junto con menos de 5 ppm de ácido sulfónico y/o éster alquílico del mismo, más típicamente, menos de 5 ppm del mismo, lo más típicamente, menos de 2 ppm del mismo.

Típicamente, el ligando bidentado es un ligando bidentado de fórmula general (I)



en donde H es un grupo puente orgánico bivalente con 1-6 átomos en el puente;

los grupos  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  y  $X^4$  representan independientemente radicales univalentes de hasta 30 átomos, que opcionalmente tienen al menos un átomo de carbono terciario a través del cual el grupo se une a la  $Q^1$  o  $Q^2$  átomo o  $X^1$  y  $X^2$  y/o  $X^3$  y  $X^4$  juntos forman un radical bivalente de hasta 40 átomos, que opcionalmente tiene al menos dos átomos de carbono terciarios a través de los cuales el radical se une a la  $Q^1$  y/o  $Q^2$  átomo; y  $Q^1$  y  $Q^2$  cada uno representa fósforo, arsénico o antimonio.

Opcionalmente, el sistema catalítico incluye una fuente de aniones adicionales.

Por procedimiento continuo se entiende en la presente memoria que el procedimiento de reacción continúa más allá de una simple reacción discontinua, en el que un lote de reactivos y el catalizador se dejaron reaccionar tras la compleción sin más entrada de reactivo o catalizador, ya sea con o sin la retirada del producto durante la reacción. En una reacción continua en el presente documento, los reactivos se suministran continuamente, de modo que la reacción puede continuar el catalizador se repone a medida que se degrada y el producto se extrae del reactor como corriente del producto a medida que avanza la reacción.

Como se ha mencionado anteriormente, en una reacción continua el catalizador se repone según avanza la reacción, más preferentemente, la concentración de catalizador se mantiene generalmente durante toda la reacción continua, de modo que la velocidad de adición coincide con la velocidad de descomposición del catalizador. Además, se prefiere que el producto se retire continuamente del reactor. Además, se prefiere que los gases reactivos sin reaccionar se reciclan de nuevo de forma continua en el reactor. Aún así, se prefiere que los reactivos líquidos que no han reaccionado se reciclen de nuevo continuamente en el reactor.

Preferentemente, las corrientes de suministro de entrada de etileno y monóxido de carbono se combinan en una corriente de suministro de entrada única antes del contacto con la fase líquida. La relación molar de etileno:CO en la corriente de suministro de entrada combinada única es preferentemente superior a 2:1. Sin embargo, si las corrientes de suministro de entrada se introducen en la fase líquida por separado entonces preferentemente lo hacen simultáneamente para conseguir continuamente la relación de entrada necesaria.

#### Relaciones del reactivo en fase gaseosa

El reactor incluye una provisión para una fase gaseosa. Normalmente, se proporciona un espacio de cabeza por encima de la fase líquida que contiene el catalizador y reactivos para permitir el establecimiento de una fase gaseosa de espacio de cabeza en el reactor.

Preferentemente, la relación molar gas etileno:CO en la fase gaseosa del reactor está comprendida entre 40:1 y 200:1, más preferentemente entre 55:1 y 150:1, opcionalmente, entre 25:1 y 49:1.

Preferentemente, en un procedimiento continuo según la presente invención, la fase gaseosa de etileno y CO se recicla de nuevo en la fase líquida del reactor a través de la corriente de suministro de entrada, normalmente, más del 40 % en volumen de etileno y CO se reciclan de nuevo en la fase líquida del reactor.

#### Relaciones del reactivo de corriente de suministro

Preferentemente, la relación molar de etileno:CO en la(s) corriente(s) de suministro de entrada gaseosa(s) del reactor (incluyendo cualquier etileno y CO reciclado) está comprendida entre 2:1 y 20:1, más preferentemente, entre 2:1 y 10:1, lo más preferentemente, entre 3:1 y 6:1, especialmente, 4:1. Normalmente, la corriente de suministro de gas se introduce directamente en la fase líquida.

#### Relaciones del reactivo en fase líquida

En un procedimiento continuo no es fácil determinar la relación de etileno:CO en la fase líquida, ya que cualquier análisis en tiempo real se ve comprometido por el procedimiento de reacción durante el curso del análisis.

No obstante, por el uso de la constante de Henry y la presión parcial en la fase gaseosa, es posible calcular la concentración de la fase líquida de CO. Sobre esta base, preferentemente, la relación molar etileno:CO en la fase líquida está comprendida entre 10:1 y 1.000:1.

Preferentemente, la corriente de suministro gaseosa se dirige a la fase líquida para la reacción y después de pasar a través de la misma, los gases que no han reaccionado entran en la fase gaseosa que eventualmente se estabiliza para tener un equilibrio con la fase líquida.

Preferentemente, la relación molar de etileno:CO en la fase líquida es superior a 10:1, más preferentemente, superior a 20:1 y lo más preferentemente superior a 30:1 con, en cualquier caso, un límite superior opcional de 1.000:1. Una relación molar preferida de etileno:CO en la fase líquida es de 30:1 a 600:1, más preferentemente, una relación molar de 50:1 a 300:1, lo más preferentemente, una relación molar de 75:1 a 300:1.

Preferentemente, la relación molar de etileno:CO que entra en la fase líquida de las corrientes de suministro de entrada es superior a 2:1. Preferentemente, la relación molar de gas etileno:CO en la fase gaseosa está comprendida entre 20:1 y 1.000:1.

5 Las composiciones de fase líquida de CO y de etileno se han determinado utilizando un cálculo de equilibrio instantáneo. Este cálculo representa la no idealidad en la fase líquida por el modelo de coeficiente de actividad UNIQUAC, y la no idealidad en la fase de vapor por las ecuaciones de estado Redlich Kwong. Se han medido experimentalmente parámetros de estos modelos (incluyendo las constantes de Henry para CO y etileno) para los componentes de interés.

10 Otros gases

15 El monóxido de carbono o etileno se pueden utilizar en presencia de otros gases que son generalmente inertes en la en la reacción. Los gases adecuados incluyen hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono, etano y metano o cualquiera de los gases nobles, tales como argón.

El nivel de cualquiera de tales gases inertes en la fase gaseosa está comprendido entre 0-75 % en volumen, más normalmente, 5-70 % en volumen, lo más normalmente, 15-35 % en volumen.

20 Normalmente, el etileno, CO y gases inertes u otros opcionales se introducen inicialmente en la fase líquida por la corriente de suministro de gas.

Mezcla de gas

25 Preferentemente, la fase líquida se mezcla bien durante la reacción. Un tipo preferido de mezcla se consigue utilizando un mezclador impulsor dual que mezcla en dos direcciones opuestas en el reactor de manera que el flujo de avance y flujo de retorno se logran simultáneamente.

30 Preferentemente, por lo tanto, la presente invención incluye un aparato de mezcla que permite la mezcla controlable de fluidos o sólidos, mientras que simultáneamente proporciona un entorno de mezcla eficaz.

35 Preferentemente, el aparato de mezcla para la mezcla de los fluidos de la presente invención en el reactor comprende un árbol giratorio alrededor de su eje longitudinal, un primer y un segundo impulsor que se extiende radialmente montado sobre el árbol en la fase líquida y, respectivamente, axialmente separados, el primer impulsor comprende una pluralidad de álabes curvados operables para mover dichos fluidos en una dirección axial hacia el segundo impulsor, y el segundo impulsor comprende una pluralidad de álabes curvados operables para mover dichos fluidos en una dirección axial hacia el primer impulsor.

40 Preferentemente, los álabes en cada impulsor están bombeando hacia el interior en el espacio entre los impulsores. En el caso de un árbol esencialmente vertical típico, el impulsor inferior está, por lo tanto, bombeando hacia arriba y el impulsor superior está bombeando hacia abajo. Preferentemente, los álabes de cada impulsor son álabes hidrodinámicos. Un álabe hidrodinámico adecuado es el Chemineer Maxflo™ W. Alternativamente, se pueden utilizar Lightnin A315™, A320™ o A340™.

45 Obviamente, los fluidos de la presente invención a ser mezclados en la fase líquida comprenden líquido y gas.

50 Preferentemente, el primer impulsor y el segundo impulsor comprenden cada uno dos o más álabes curvados, más preferentemente, tres o más álabes curvados, lo más preferentemente, son impulsores con cuatro álabes curvados. La provisión de un impulsor con un gran número de álabes curvados aumenta las fuerzas de cizalla que actúan para romper las burbujas grandes. Las pequeñas burbujas producidas tienen un diámetro de burbuja promedio más pequeño que las producidas con un primer impulsor y/o un segundo impulsor con un menor número de álabes curvados y por lo tanto, se incrementa la superficial disponible para que ocurra una reacción.

55 Preferentemente, cuando se opera a un volumen de baja potencia, se consigue una distribución de fase uniforme dispersa completa. Esto es altamente deseable y es debido a la eficiencia energética de los álabes, normalmente álabes hidrodinámicos.

60 Preferentemente, la potencia específica utilizada cuando el primer impulsor y el segundo impulsor giran está eficaz a proporcionar una distribución del tamaño de burbuja estrecha.

Preferentemente, cuando se utilizan dos impulsores duales Maxflo opuestos, la media aritmética del tamaño ( $d_{10}$ ) está esencialmente entre 250  $\mu\text{m}$  y 550  $\mu\text{m}$  y el diámetro medio del volumen de superficie ( $d_{32}$ ) está esencialmente entre 400  $\mu\text{m}$  y 750  $\mu\text{m}$ .

65 Preferentemente, cuando se utilizan impulsores de tipo BT-6, el  $d_{10}$  está esencialmente entre 250  $\mu\text{m}$  y 1.500  $\mu\text{m}$ . En el reactor, el gas es rociado en un medio líquido agitado, preferentemente, la tasa de gas rociado está

esencialmente entre 0,05 a 1,0 m<sup>3</sup>/s, preferentemente esencialmente entre 0,1 a 0,5 m<sup>3</sup>/s, más preferentemente, esencialmente 0,13 m<sup>3</sup>/s en una velocidad del impulsor de preferentemente entre 50 rpm a 1.200 rpm, lo más preferentemente esencialmente de 50 rpm a 200 rpm.

- 5 La velocidad de dispersión crítica para lograr la dispersión en un sistema dual hidrodinámico de flujo opuesto en un recipiente que tiene un diámetro de, preferentemente, esencialmente entre 1 a 10 m, más preferentemente, esencialmente entre 2 a 5 m, está preferentemente esencialmente entre 1 y 100 rpm, preferentemente esencialmente entre 5 a 50 rpm, más preferentemente esencialmente entre 10 a 20 rpm, lo más preferentemente esencialmente 14 rpm.

10

#### Ligandos

Los expertos en la materia apreciarán que los compuestos de fórmulas (I) o (II) pueden funcionar como ligandos que se coordinan con el metal del grupo 8, 9 o 10 o compuesto de los mismos para formar los compuestos para su uso en la invención. Normalmente, el metal del grupo 8, 9 o 10 o compuesto de los mismos se coordina con uno o más de átomos de fósforo, arsénico y/o antimonio del compuesto de fórmulas (I) o (II).

15

#### CO-REACTIVO

- 20 La relación (v/v) de etileno y co-reactivo en la reacción pueden variar entre amplios límites y se encuentra adecuadamente en el intervalo de 10:1 a 1:500.

25

El co-reactivo de la presente invención puede ser ramificada o lineal, cíclica, acíclica, parcialmente cíclica o alifática y comprende un alcohol, particularmente un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, que puede estar opcionalmente sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo, halo, particularmente flúor. Los alcoholes sumamente preferidos son metanol, etanol, propanol, iso-propanol, iso-butanol, alcohol t-butílico, fenol y n-butanol. Los alcoholes especialmente preferidos son metanol y etanol. El alcohol más preferido es metanol.

30

La cantidad de alcohol no es crítica. Generalmente, se utilizan cantidades en exceso de la cantidad de sustrato a carbonilar. De este modo, el alcohol puede servir también como disolvente de reacción, aunque, si se desea, también pueden utilizarse disolventes distintos.

35

Se apreciará que el producto final de la reacción se determina al menos en parte por la fuente de alcohol utilizada. Por ejemplo, el uso de metanol produce el éster metílico correspondiente. Por consiguiente la invención proporciona una forma conveniente de adición del grupo -C(O)O alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o arilo a través del doble enlace de etileno.

#### DISOLVENTES

40

Preferentemente, la reacción de la presente invención se lleva a cabo en presencia de un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados se describirán de en la presente memoria en adelante. Preferentemente, el metal/compuesto de metal y ligando del grupo 8, 9 o 10 de se añaden al(los) disolvente(s) y preferentemente, disuelto en el mismo.

45

Los disolventes adecuados para su uso en la presente invención incluyen cetonas, tales como por ejemplo metilbutilcetona; éteres, tales como por ejemplo anisol (metil fenil éter), 2,5,8-trioxanonano (diglima), dietil éter, dimetil éter, metil-terc-butiléter (MTBE), tetrahidrofurano, difeniléter, diisopropiléter y dimetiléter de di-etilenglicol; oxanos, tales como por ejemplo dioxano; ésteres, tales como por ejemplo acetato de metilo, benzoato de metilo adipato de dimetilo, ftalato de dimetilo y butirrolactona; amidas, tales como por ejemplo dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y dimetilformamida; sulfóxidos y sulfonas, tales como por ejemplo dimetilsulfóxido, diisopropilsulfona, sulfolano (2,2-dióxido de tetrahidrotiofeno), 2-metilsulfolano, dietilsulfona, 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno y 2-metil-4-etilsulfolano; compuestos aromáticos, incluyendo variantes de halo de tales compuestos, p. ej., benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, m-diclorobenceno; alcanos, incluyendo las variantes de 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.

55

Son muy adecuados los disolventes apróticos que tienen una constante dieléctrica que está por debajo de un valor de 50, más preferentemente 1-30, lo más preferentemente, 1-10, especialmente en el intervalo de 2 a 8, a 298 o 293 K y  $1 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$ . En el contexto de la presente memoria, la constante dieléctrica para un co-disolvente dado se utiliza en su significado normal de representar la relación de la capacidad de un condensador con esa sustancia como dieléctrico con respecto a la capacidad del mismo condensador con un vacío para el dieléctrico. Los valores para las constantes dieléctricas de líquidos orgánicos comunes se pueden encontrar en libros de referencia generales, tales como el *Handbook of Chemistry and Physics*, 76ª edición, editado por David R. Lide *et al*, y publicado por CRC press en 1995, y normalmente se citan para una temperatura de aproximadamente 20 °C o 25 °C, es decir aproximadamente 293,15 K o 298,15 K, y presión atmosférica, es decir aproximadamente  $1 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$ , o puede convertirse fácilmente a 298,15 K y presión atmosférica utilizando los factores de conversión citados. Si no está disponible ningún dato de la literatura para un compuesto en particular, la constante dieléctrica puede medirse utilizando métodos fisicoquímicos establecidos.

65

La medición de una constante dieléctrica de un líquido puede ser fácilmente realizada por varios sensores, tales como sondas de inmersión, sondas de flujo continuo, y sondas de tipo copa, fijadas a varios metros, tales como las disponibles de Brookhaven Instruments Corporation de Holtsville, N.Y. (p. ej., modelo BI-870) y the Scientifica Company of Princeton, N.J. (p. ej., modelos 850 y 870). Para mantener la coherencia de la comparación, preferentemente todas las mediciones para un sistema de filtro particular, se llevan a cabo esencialmente a la misma temperatura de la muestra, p. ej., mediante el uso de un baño de agua. Generalmente, la constante dieléctrica medida de una sustancia aumentará a temperaturas más bajas y disminuirá a temperaturas más altas. Las constantes dieléctricas que caen dentro de cualquier intervalo de la presente memoria, pueden determinarse según la norma ASTM D924.

Sin embargo, si hay alguna duda en cuanto a qué técnica utilizar para determinar la constante dieléctrica, debe ser utilizado un medidor de constante dieléctrica Scientifica Model 870 con un ajuste del intervalo  $\epsilon$  de 1-200.

Por ejemplo, la constante dieléctrica de éter metil-terc-butílico es de 4,34 (a 293 K), de dioxano es de 2,21 (a 298 K), de tolueno es de 2,38 (a 298 K), de tetrahidrofurano es de 7,5 (a 295,2 K) y de acetonitrilo es de 37,5 (a 298 K). Los valores dieléctricos se toman del manual de química y física y se da la temperatura de la medición.

Alternativamente, la reacción puede proceder en ausencia de un disolvente aprótico no generado por la propia reacción. En otras palabras, el único disolvente aprótico es el producto de reacción. Este disolvente aprótico puede ser únicamente generado por la reacción en sí o, más preferentemente, se añade como un disolvente inicialmente y luego es producido también por la propia reacción. Un disolvente aprótico particularmente preferido es propionato de metilo.

Alternativamente, un disolvente prótico que no sea agua puede ser utilizado. El disolvente prótico puede incluir un ácido carboxílico (como se ha definido anteriormente) o un alcohol. Los disolventes próticos adecuados incluyen los disolventes próticos convencionales conocidos por el experto en la materia, tales como alcoholes inferiores, tales como, por ejemplo, metanol, etanol e isopropanol, y aminas primarias y secundarias, en particular metanol. Las mezclas de los co-disolventes apróticos y próticos también se pueden emplear tanto inicialmente como cuando son generadas por la reacción en sí, en particular propionato de metilo y metanol.

Por disolvente prótico se entiende cualquier disolvente que lleva un ion hidrógeno donable, tales como los unidos a oxígeno como en un grupo hidroxilo o nitrógeno como en un grupo amina. Por disolvente aprótico se entiende un tipo de disolvente que ni dona ni acepta protones.

#### Metal

Para evitar dudas, debe interpretarse que las referencias a los metales del grupo 8, 9 o 10 en la presente memoria incluyen los grupos 8, 9 y 10 en la nomenclatura de la tabla periódica moderna. Por el término "grupo 8, 9 o 10" se seleccionan preferentemente metales tales como Ru, Rh, Os, Ir, Pt y Pd. Preferentemente, los metales se seleccionan entre Ru, Pt y Pd. Más preferentemente, el metal es Pd.

#### Agente de carbonilación y condiciones del procedimiento

En el procedimiento según la presente invención, el monóxido de carbono se puede utilizar en forma pura o diluido con un gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono, etano y metano o un gas noble tal como argón.

El hidrógeno se puede añadir opcionalmente a la reacción de carbonilación para mejorar la velocidad de reacción. Los niveles adecuados de hidrógeno cuando se utiliza pueden estar en la relación de entre 0,1 y 10 % vol/vol de monóxido de carbono, más preferentemente, 1-10 % vol/vol de monóxido de carbono, más preferentemente, 2-5 % vol/vol del monóxido de carbono, lo más preferentemente 3-5 % vol/vol de monóxido de carbono.

La relación molar de la cantidad de etileno utilizado en la reacción con respecto a la cantidad de disolvente (cuando están presentes) puede variar entre amplios límites, p. ej., de 1:1 a 1:1.000 mol/mol. Preferentemente, la relación molar de la cantidad de etileno utilizado en la reacción con respecto a la cantidad de disolvente está entre 1:5 y 1:500, más preferentemente, 1:10 y 1:100. Para evitar cualquier tipo de dudas, tal disolvente incluye el producto de reacción y un co-reactivo.

La cantidad del catalizador de la invención utilizado en la reacción de carbonilación está preferentemente en el intervalo de  $10^{-7}$  a  $10^{-1}$  moles por mol de etileno, más preferentemente,  $1 \times 10^{-6}$  a  $10^{-1}$  moles, lo más preferentemente  $1 \times 10^{-6}$  a  $10^{-2}$  moles por mol de etileno.

Preferentemente, la cantidad de ligando de las fórmulas [I-II] en la presente memoria con respecto a etileno está en el intervalo  $1 \times 10^{-6}$  a  $10^{-1}$ , más preferentemente,  $1 \times 10^{-6}$  a  $10^{-1}$ , lo más preferentemente,  $1 \times 10^{-5}$  a  $10^{-2}$  moles por mol de etileno. Preferentemente, la cantidad de catalizador es suficiente para producir un producto a una velocidad aceptable comercialmente.



Preferentemente, la carbonilación se lleva a cabo a temperaturas de entre -30 a 170 °C, más preferentemente -10 °C a 160 °C, lo más preferentemente 20 °C a 150 °C. Una temperatura especialmente preferida es una elegida entre 40 °C a 150 °C.

5 Preferentemente, la carbonilación se lleva a cabo a una presión parcial de CO de entre  $0,01 \times 10^5 \text{N.m}^{-2}$  a  $2 \times 10^5 \text{N.m}^{-2}$  más preferentemente  $0,02 \times 10^5 \text{N.m}^{-2}$  a  $1 \times 10^5 \text{N.m}^{-2}$ , lo más preferentemente  $0,05$ - $0,5 \times 10^5 \text{N.m}^{-2}$ . Se prefiere especialmente una presión parcial de CO de  $0,1$  a  $0,3 \times 10^5 \text{N.m}^{-2}$ .

10 En la presente invención, la relación molar de ligando a metal en la fase líquida está normalmente comprendida entre 1:1 y 2:1. Sin embargo, la relación molar del ligando al metal del grupo 8, 9 o 10 para un ligando bidentado aún puede estar comprendida entre 1:1 y 100:1, más preferentemente, 1:1 a 50:1, lo más preferentemente, 1:1 a 20:1. Sin embargo, por razones comerciales, como se ha mencionado anteriormente, la relación de ligando bidentado a metal está preferentemente comprendida entre 1:1 y 2:1.

15 Preferentemente, la relación molar del ligando al ácido en el reactor para un ligando bidentado y un ácido monoprótico está comprendida entre 1:1 y 1:2.000, más preferentemente 1:2 a 1:500, lo más preferentemente, 1:5 a 1:100.

20 Preferentemente, la relación molar del metal del grupo 8, 9 o 10 a ácido para un ácido monoprótico es de 1:1 a 1:4.000, más preferentemente, 1:2 a 1:1.000, lo más preferentemente, 1:5 a 1:200, especialmente, 1:10 a 1:200.

Para evitar cualquier tipo de dudas, se dan las condiciones de relación anteriores para la reacción continua.

25 Como se ha mencionado, el sistema de catalizador de la presente invención puede utilizarse homogénea o heterogéneamente. Preferentemente, el sistema de catalizador se utiliza homogéneamente.

De manera adecuada, los catalizadores de la invención se preparan en una etapa distinta que precede a su uso *in situ* en la reacción de carbonilación.

30 Convenientemente, el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo disolviendo el metal del grupo 8, 9 o 10 o compuesto de los mismos, tal como se define en la presente memoria, en un disolvente adecuado tal como uno de los alcanos o disolventes apróticos descritos previamente o una mezcla de los mismos. Un disolvente particularmente preferido sería el producto de la reacción de carbonilación específica que puede mezclarse con otros disolventes o co-reactivos. Posteriormente, el metal y el disolvente mezclados pueden mezclarse con un compuesto de fórmulas I-II como se definen en la presente memoria. Alternativamente, el metal y el compuesto de fórmulas I-II pueden añadirse al disolvente al mismo tiempo o el compuesto puede ser disuelto y luego el metal puede ser disuelto posteriormente.

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

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

50 En particular, la fase gaseosa se puede reciclar en la corriente de suministro de gas que se puede ajustar entonces con nuevos suministros de monóxido de carbono y etileno como se requiere para proporcionar la corriente de suministro de gas de entrada deseada.

La reacción continua puede continuar siempre que el TON sea comercialmente aceptable.

55 Soporte y dispersante

60 La presente invención proporciona también un procedimiento de carbonilación de etileno como se define en la presente memoria, en el que el procedimiento se lleva a cabo con el catalizador que comprende un soporte, preferentemente un soporte insoluble.

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

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

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

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

Los compuestos pueden fijarse a la superficie del soporte insoluble a través de favorecer la reacción de un grupo funcional presente en el compuesto de fórmula I o II con un grupo reactivo complementario presente en el soporte o previamente insertado en el mismo. La combinación del grupo reactivo del soporte con un sustituyente complementario del compuesto de la invención proporciona un catalizador heterogéneo en el que el compuesto de la invención y el soporte se vinculan a través de un enlace tal como un grupo éter, éster, amida, amina, urea, ceto.

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

Adicionalmente, el ligando bidentado puede unirse a un sustrato polimérico adecuado a través de al menos uno de los sustituyentes puentes (incluyendo los átomos cíclicos), el grupo X puente, el grupo A de unión o el grupo B de unión, p. ej., cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)benceno puede unirse, preferentemente, a través de los 3, 4, 5 o 6 carbonos cíclicos del grupo benceno a poliestireno para dar un catalizador heterogéneo inmóvil.

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

Por tanto, preferentemente, el sistema de catalizador incluye en un medio de reacción líquido un dispersante polimérico disuelto en un portador líquido; pudiendo dicho dispersante polimérico estabilizar una suspensión coloidal de partículas del metal del grupo 8, 9 o 10 o del compuesto de metal del sistema de 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 los propios productos de la reacción. Los reactivos y productos de la reacción en forma líquida pueden ser miscibles con o disolverse en un disolvente o diluyente líquido.

El dispersante polimérico es soluble en el medio de reacción líquido, pero no debe aumentar significativamente la viscosidad del medio de la reacción de un modo que sería perjudicial para la cinética de la reacción o la transferencia de calor. La solubilidad del dispersante en el medio líquido en las condiciones de reacción de temperatura y presión no debe ser tan grande como para que impida significativamente la adsorción de las moléculas de dispersante sobre las partículas de metal.

El dispersante polimérico puede estabilizar una suspensión coloidal de partículas de dicho metal del grupo 8, 9 o 10 o del compuesto de metal dentro del medio de reacción líquido, de manera que las partículas de metal formadas como resultado de la degradación del catalizador se mantengan en suspensión en el medio de reacción líquido y se descarguen desde el reactor junto con el líquido para la recuperación y opcionalmente, para su reutilización en la preparación de cantidades adicionales de catalizador. Las partículas de metal normalmente son de dimensiones coloidales, p. ej., con un tamaño de partícula promedio de entre 5-100 nm, aunque, en algunos casos, pueden formarse partículas más grandes. Se adsorben partes del dispersante polimérico sobre la superficie de las partículas de metal mientras que el resto de las moléculas de dispersante permanecen al menos parcialmente solvatadas por el medio de reacción líquido y de esta manera, las partículas de metal del grupo 8, 9 o 10 dispersadas se estabilizan frente a la sedimentación en las paredes del reactor o en los espacios muertos del reactor y frente a la formación de aglomerados de partículas de metal que pueden crecer por la colisión de partículas y eventualmente, coagular.

Puede producirse cierta aglomeración de partículas incluso en presencia de un dispersante adecuado pero, cuando se optimizan el tipo y la concentración del dispersante, entonces tal aglomeración debe estar en un nivel relativamente bajo y los aglomerados solo pueden formarse de manera suelta de modo que pueden romperse y las partículas redispersarse mediante agitación.

5 El dispersante polimérico puede incluir homopolímeros o copolímeros, incluyendo polímeros tales como copolímeros de injerto y polímeros en estrella.

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

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

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

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

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

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

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

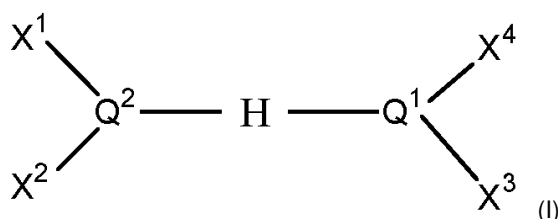
40 El metal del grupo 8, 9 o 10 disperso puede recuperarse de la corriente líquida retirada del reactor, p. ej., mediante filtración y luego o bien desecharse o bien procesarse para su reutilización como catalizador u otras aplicaciones. En un procedimiento continuo, la corriente líquida puede hacerse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

45 Preferentemente, la relación en masa de polímero:metal en g/g está comprendida entre 1:1 y 1.000:1; más preferentemente, entre 1:1 y 400:1; lo más preferentemente, entre 1:1 y 200:1. Preferentemente, la relación en masa de polímero:metal en g/g es de hasta 1.000; más preferentemente, hasta 400; lo más preferentemente, hasta 200.

50 Convenientemente, el procedimiento de la invención puede utilizar compuestos altamente estables en condiciones típicas de reacción de carbonilación, de manera que requieran poca o ninguna reposición. Convenientemente, el procedimiento de la invención puede tener una alta tasa para la reacción de carbonilación. Convenientemente, el procedimiento de la invención puede promover altas tasas de conversión, dando así el producto deseado con alto rendimiento con poca o ninguna impureza. En consecuencia, la viabilidad comercial de una reacción de carbonilación puede incrementarse empleando el procedimiento de la invención. Resulta especialmente ventajoso que el procedimiento de la invención proporcione una reacción de carbonilación con un número TON elevado.

#### Ligando de fórmula general I

65 Como se ha mencionado anteriormente, el ligando de fosfina, arsina o estibina bidentado tiene una fórmula I



en la que H es un grupo puente orgánico bivalente con 1-6 átomos en el puente;  
 los grupos X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> representan independientemente radicales univalentes de hasta 30 átomos, que tienen  
 opcionalmente al menos un átomo de carbono terciario a través del cual el grupo se une al átomo Q<sup>1</sup> o Q<sup>2</sup>, o X<sup>1</sup> y  
 X<sup>2</sup> y/o X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> forman entre sí un radical bivalente de hasta 40 átomos, que opcionalmente tiene al menos dos  
 átomos de carbono terciarios a través de los cuales el radical está unido al átomo Q<sup>1</sup> y/o Q<sup>2</sup>; y

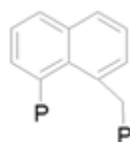
Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> representan cada uno independientemente fósforo, arsénico o antimonio.

Preferentemente, el grupo H tiene 3-5 átomos en el puente.

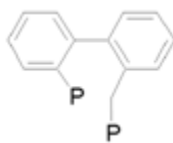
En cualquier caso, el grupo puente orgánico bivalente H puede ser un grupo bivalente no sustituido o sustituido,  
 ramificado o lineal, cíclico, acíclico o parcialmente cíclico, alifático, aromático o aralifático que tiene 1-50 átomos en  
 el grupo puente y 1-6, más preferentemente, 2-5, lo más preferentemente 3 o 4 átomos en el puente.

El grupo puente orgánico bivalente puede estar sustituido o interrumpido por uno o más heteroátomos tales como O,  
 N, S, P o Si. Tales heteroátomos se pueden encontrar en el puente, pero se prefiere que el puente consista en  
 átomos de carbono.

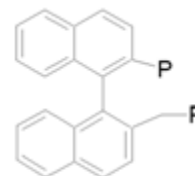
Los grupos puente alifáticos adecuados incluyen grupos alquileo, tales como 1,2-etileno, 1-3 propileno, 1,2-  
 propileno, 1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O- y -CH<sub>2</sub>-NR-CH<sub>2</sub>-  
 o puentes cicloalifáticos parciales incluyendo 1-metilen-ciclohex-2-il, 1,2-dimetilen-ciclohexano y 1,2-dimetilen-  
 ciclopentano. Puentes aromáticos o aralifáticos adecuados incluyen 1,2-dimetilenbenceno, 1,2-dimetilenferroceno, 1-  
 metilen-fen-2-ilo, 1-metilen-naft-8-ilo, 2-metilen-2 bifen-2-ilo y 2-metilen-binaf-2'-ilo. Los radicales puenteados  
 aromáticos de fosfina bidentada de los tres últimos se ilustran a continuación.



1,8, naftilo

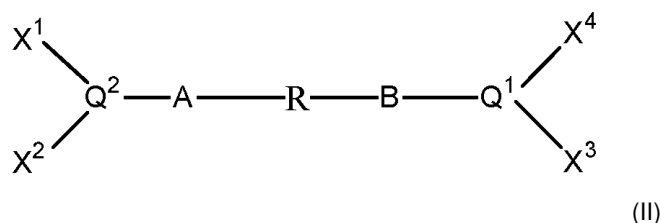


2,2', bifenilo



2,2' binaftilo

En un conjunto de realizaciones, H en la fórmula I es el grupo -A-R-B- de modo que la fórmula es un ligando  
 bidentado de fórmula general II



en la que:

A y/o B representan cada uno independientemente grupos de unión de alquileo inferior opcionales;

R representa una estructura de hidrocarbilo cíclico a la que están vinculados Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>, a través de dicho grupo de  
 unión, si está presente, en átomos cíclicos adyacentes disponibles de la estructura de hidrocarbilo cíclico; y

Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> representan cada uno independientemente fósforo, arsénico o antimonio.

Preferentemente, los grupos  $X^3$  y  $X^4$  representan independientemente radicales univalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un átomo de carbono terciario o  $X^3$  y  $X^4$  forman entre sí un radical bivalente de hasta 40 átomos que tienen al menos dos átomos de carbono terciarios en el que cada dicho radical univalente o bivalente está unido a través de dicho al menos uno o dos átomos de carbono terciarios, respectivamente, al átomo de  $Q^1$  respectivo.

Preferentemente, los grupos  $X^1$  y  $X^2$  representan independientemente radicales univalentes de hasta 30 átomos que tienen al menos un anillo primario, secundario aromático o átomo de carbono terciario o  $X^1$  y  $X^2$  juntos entre sí un radical bivalente de hasta 40 átomos que tiene al menos dos anillos primarios o secundarios aromáticos o átomos de carbono terciarios en el que cada uno de dichos radicales univalentes o bivalentes está unido a través de dicho al menos uno o dos anillos primarios, secundarios aromáticos o átomo(s) de carbono terciario(s), respectivamente, al átomo de  $Q^2$  respectivo.

Preferentemente, los grupos  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  y  $X^4$  representan independientemente 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  $X^4$  forman entre sí un radical bivalente de hasta 40 átomos que tienen al menos dos átomos de carbono terciarios en el que cada uno de dichos radicales univalentes o bivalentes está unido a través de dicho al menos uno o dos átomos de carbono terciarios respectivamente al átomo apropiado  $Q^1$  o  $Q^2$ .

Preferentemente, cuando  $X^1$  y  $X^2$  o  $X^1$  y  $X^2$  no están unidos entre sí a través de al menos uno o dos átomos de carbono terciarios, respectivamente, al respectivo átomo de  $Q^2$ , se prefiere particularmente que al menos uno de los grupos  $X^1$  o  $X^2$  que está de ese modo unido al átomo  $Q^2$  a través de un anillo primario, secundario o aromático de carbono del incluye un sustituyente. Preferentemente, el sustituyente es o bien en el carbono unido directamente al átomo  $Q^2$  o en el carbono adyacente al mismo. Sin embargo, el sustituyente puede estar más alejado del átomo  $Q^2$ . Por ejemplo, puede estar hasta 5 átomos de carbono alejados del átomo  $Q^2$ . Por consiguiente, se prefiere que el carbono unido al átomo  $Q^2$  es un átomo de carbono secundario alifático o el mismo carbono alfa es un átomo de carbono secundario o terciario alifático o el carbono unido al átomo  $Q^2$  es un carbono aromático que forma parte de un anillo aromático sustituido en una posición adecuada en el anillo. Preferentemente, en este caso, el sustituyente está en el átomo adyacente al átomo en el anillo unido al átomo  $Q^2$ .

Preferentemente, el sustituyente adicional en el párrafo anterior es un grupo alquilo  $C_1$ - $C_7$  o grupo alquilo O-  $C_1$ - $C_7$ , tal como un grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-butilo t-butilo, metoxi o etoxi o un grupo relativamente inerte, tal como -CN, -F, -Si(alquilo)<sub>3</sub>, -COOR<sup>63</sup>, -C(O)-, o -CF<sub>3</sub>, en el que R<sup>63</sup> es alquilo, arilo o Het. Los sustituyentes particularmente preferidos son grupos metilo, etilo y propilo, especialmente metilo, metoxi o etilo, más especialmente, metilo. Un intervalo preferido de grupos son los grupos alquilo  $C_1$ - $C_7$ , fenilo sustituido con alquilo O- $C_1$ - $C_7$ , especialmente, grupos metilo, metoxi o feniletilo. En tales realizaciones de fenilo, la sustitución puede estar en la posición orto, meta o para, preferentemente, en la posición orto o meta, lo más preferentemente, en la posición orto del anillo.

Un carbono no terciario adecuado unido a los grupos  $X^1$  o  $X^2$  es prop-2-ilo, fen-1-ilo, 2-metil-fen-1-ilo, 2-metoxi-fen-1-ilo, 2-fluoro-fen-1-ilo, 2-trifluorometil-fen-1-ilo, 2-trimetilsilil-fen-1-ilo, 4-metil-fen-1-il, 3-metil-fen-1-ilo, but-2-ilo, pent-2-ilo, pent-3-ilo, 2-etil-fen-1-ilo, 2-propil-fen-1-ilo y 2-prop-2-il-fen-1-ilo.

La estructura hidrocarbilo cíclica cuya R se representa en la fórmula II puede ser aromática, no aromática, mezclada aromática y no aromática, mono-, bi-, tri- o policíclica, puenteadada o no puenteadada, sustituida o no sustituida o interrumpida por uno o más heteroátomos, con la condición de que la mayoría de los átomos cíclicos (es decir, más de la mitad) en la estructura son carbono. Los átomos cíclicos adyacentes disponibles al que están unidos los átomos  $Q^1$  y  $Q^2$  forman parte de un o el anillo de la estructura de hidrocarbilo cíclica. Este anillo al que están vinculados los átomos  $Q^1$  y  $Q^2$  inmediatamente a través del grupo de unión, si está presente, puede ser él mismo un anillo aromático o no aromático. Cuando el anillo al que están unidos directamente los átomos  $Q^1$  y  $Q^2$  a través del grupo de unión, si está presente, es no aromático, cualquiera de los anillos adicionales en una estructura bicíclica, tricíclica o policíclica puede ser aromático o no aromático o una combinación de los mismos. Del mismo modo, cuando el anillo al que están unidos los átomos  $Q^1$  y  $Q^2$  inmediatamente a través del grupo de unión, si está presente es aromático, cualquiera de los anillos adicionales en la estructura de hidrocarbilo puede ser no aromático o aromático o una combinación de los mismos.

Por simplicidad, estos dos tipos de grupo de puente R se denominarán como una estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático o una estructura de hidrocarbilo con puente cíclico, no aromático, independientemente de la naturaleza de cualesquiera otros anillos unido al por lo menos un anillo al que están vinculados los átomos  $Q^1$  y  $Q^2$  a través de los grupos de unión directamente.

La estructura de hidrocarbilo cíclica con puente no aromático que está sustituida con A y B en posiciones adyacentes disponibles en el al menos un anillo no aromático tiene preferentemente una conformación cis con respecto a los sustituyentes A y B, es decir A y B se extienden lejos de la estructura en el mismo lado de la misma.

Preferentemente, la estructura de hidrocarbilo cíclica con puente no aromático tiene de 3 hasta 30 átomos cíclicos, más preferentemente de 4 hasta 18 átomos cíclicos, lo más preferentemente de 4 hasta 12 átomos cíclicos especialmente de 5 hasta 8 átomos cíclicos y puede ser monocíclica o policíclica. Los átomos cíclicos pueden ser de

- 5 carbono o hetero, en los que las referencias a hetero en la presente memoria son referencias a azufre, oxígeno y/o nitrógeno. Normalmente, la estructura de hidrocarbilo cíclica con puente no aromático tiene de 2 hasta 30 átomos de carbono cíclicos, más preferentemente de 3 hasta 18 átomos de carbono cíclicos, lo más preferentemente de 3 hasta 12 átomos de carbono cíclicos y especialmente de 3 hasta 8 átomos de carbono cíclicos puede ser monocíclica o policíclica y puede estar interrumpida o no por uno o más heteroátomos. Normalmente, cuando la estructura de hidrocarbilo cíclica con puente no aromático es policíclica, es preferentemente bicíclica o tricíclica. La estructura de hidrocarbilo cíclica con puente no aromático como se define en la presente memoria puede incluir enlaces insaturados. Por átomo cíclico se entiende un átomo que forma parte de un esqueleto cíclico.
- 10 La estructura de hidrocarbilo cíclica con puente no aromático, aparte de ello, puede ser interrumpida con heteroátomos, puede estar no sustituida o sustituida con uno o más sustituyentes adicionales seleccionados entre arilo, alquilo, hetero (preferentemente oxígeno), Het, halo, ciano, nitro,  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ ,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$ ,  $-C(S)N(R^{27})R^{28}$  o  $-CF_3$  en el que  $R^{19}$ - $R^{30}$  son como se definen en la presente memoria.
- 15 La estructura de hidrocarbilo cíclica con puente no aromático puede ser seleccionada entre ciclohexilo, ciclopentilo, ciclobutilo, ciclopropilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, triciclodecilo, piperidinilo, morfolinilo, norbornilo, isonorborno, norbornenilo, isonorborno, biciclo[2,2,2]octilo, tetrahidrofurilo, dioxanilo, O-2,3-isopropilideno-2,3-dihidroxi-etilo, ciclopentanono, ciclohexanono, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclohexadienilo, ciclobutenilo, ciclopentenono, ciclohexenono, adamantilo, furanos, piranos, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, oxoceno, 7-oxabicyclo[2.2.1]heptano, sulfuro de pentametileno, 1,3-ditiano, 1,4-ditiano, furanona, lactona, butirolactona, pirona, anhídrido succínico, anhídrido 2-ciclohexanodicarboxílico cis y trans, anhídrido glutárico, pirrolidina, piperacina, imidazol, 1,4,7-triazaciclono, 1,5,9-triazaciclodecano, tiomorfolina, tiazolidina, 4,5-difenil-ciclohexilo, 4 o 5-fenil-ciclohexilo, 4,5-dimetil-ciclohexilo, 4 o 5-metilciclohexilo, 1,2-decalinilo, 2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahidro-1H-inden-5,6-ilo, 20 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-inden-5,6-ilo, 1, 2 o 3 metil-3a,4,5,6,7,7a hexahidro-1H-inden-5,6-ilo, trimetilen-norbonano, 3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-inden-5,6-ilo, 1, 2 o 3-dimetil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-inden-5,6-ilos, 1,3-bis(trimetilsilil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3H-isobenzofurano y en el que el grupo de unión A o B está unido a átomos cíclicos adyacentes no sustituidos disponibles.
- 25 R puede representar una estructura de hidrocarbilo cíclica con puente no aromático que tiene al menos un anillo no aromático al que están vinculados los átomos  $Q^1$  y  $Q^2$ , a través de dicho grupo de unión, si está presente, en átomos cíclicos adyacentes disponibles del al menos un anillo. Aparte de eso, puede estar en la forma de una estructura policíclica, la estructura de hidrocarbilo cíclica con puente no aromático puede estar no sustituida o sustituida con al menos un sustituyente, preferentemente en al menos un átomo cíclico no adyacente adicional del al menos un anillo.
- 30 Por el término un átomo cíclico no adyacente adicional se entiende cualquier átomo cíclico adicional en el anillo que no es adyacente a uno cualquiera de dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles al que están vinculados los átomos  $Q^1$  y  $Q^2$ .
- 35 Sin embargo, los átomos cíclicos adyacentes a los dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles y átomos cíclicos en cualquier parte de la estructura de hidrocarbilo también pueden estar sustituidos y los sustituyentes adecuados para el(los) átomo(s) cíclico(s) se definen en la presente memoria.
- 40 Para que no quede ninguna duda, las referencias a los átomos cíclicos adyacentes a los dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles o similares no tienen por objeto referirse a uno de los dichos dos átomos cíclicos adyacentes disponibles en sí mismos. Como ejemplo, un anillo de ciclohexilo unido a un átomo de  $Q^1$  a través de la posición 1 en el anillo y unido a un átomo de  $Q^2$  a través de la posición 2 en el anillo tiene dos átomos cíclicos no adyacentes adicionales según se define en la posición 4 y 5 del anillo y dos átomos cíclicos adyacentes a los dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles en las posiciones 3 y 6.
- 45 El término una estructura de hidrocarbilo cíclica con puente no aromático significa que el al menos un anillo al que están vinculados el átomo  $Q^1$  y  $Q^2$  por medio de B y A respectivamente no es aromático, y aromático debe interpretarse ampliamente para incluir no solo una estructura de tipo fenilo, sino otros anillos con aromaticidad, tales como la que se encuentra en el anillo anión ciclopentadienilo de ferrocenilo, pero, en cualquier caso, no excluye los sustituyentes aromáticos en este anillo al menos no aromático.
- 50 Los sustituyentes en los dichos átomos cíclicos de la estructura de hidrocarbilo con puente no aromático pueden seleccionarse para fomentar una mayor estabilidad, pero no una rigidez de conformación en la estructura de hidrocarbilo cíclico. Los sustituyentes, por lo tanto, se seleccionan para ser del tamaño apropiado para rechazar o disminuir la tasa de cambios en la conformación del anillo no aromático. Tales grupos pueden seleccionarse independientemente entre alquilo inferior, arilo, het, hetero, halo, ciano, nitro,  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ ,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$ ,  $-C(S)N(R^{27})R^{28}$  o  $-CF_3$ , más preferentemente, alquilo inferior, o hetero lo más preferentemente, alquilo  $C_1$ - $C_6$ . Cuando hay dos o más dichos átomos cíclicos adicionales en la estructura de hidrocarbilo cada uno puede ser sustituido independientemente como se detalla en la presente memoria. Por consiguiente, cuando dos de tales átomos cíclicos están sustituidos, los sustituyentes pueden combinarse para formar una estructura de anillo adicional, tal como una estructura de anillo de 3-20 átomos. Tal
- 55
- 60
- 65

estructura de anillo adicional puede estar saturada o insaturada, no sustituida o sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados entre halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, arilo, alquilo, Het, en el que R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> son como se definen en la presente memoria, y/o estar interrumpidos por uno o más átomos (preferentemente menos de un total de 4) de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o por grupos silano o dialquilsilicio o mezclas de los mismos.

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

Preferentemente, la sustitución adicional de dicha estructura de hidrocarbilo cíclico no aromático no está en dichos átomos de carbono adyacentes disponibles a los están vinculados dichos átomos Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>. La estructura de hidrocarbilo cíclico no aromático puede estar sustituida en una o más de dichos átomos cíclicos adicionales de la estructura de hidrocarbilo pero está preferentemente sustituida en 1, 2, 3 o 4 átomos cíclicos, más preferentemente 1, 2 o 3, más preferentemente en 1 o 2 átomos cíclicos, preferentemente en el anillo al menos un anillo no aromático. Los átomos cíclicos sustituidos pueden ser carbono o hetero pero son preferentemente carbono.

Cuando hay dos o más sustituyentes en la dicha estructura de hidrocarbilo cíclico, éstos pueden combinarse para formar una estructura de anillo adicional a menos que estén excluidos en la presente memoria.

La estructura de hidrocarbilo cíclico con puente no aromático puede seleccionarse entre 4 y/o 5-alquil inferior-ciclohexan-1,2-diilo, 4-alquil inferior-ciclopentan-1,2-diilo, 4, 5 y/o 6-alquil inferior-cicloheptan-1,2-diilo, 4, 5, 6 y/o 7-alquil inferior-ciclooctan-1,2-diilo, 4, 5, 6, 7 y/o 8-alquil inferior-ciclononon-1,2-diilo, 5 y/o 6-alquil inferior-piperidinan-2,3-diilo, 5 y/o 6-alquil inferior-morfolinan-2,3-diilo, O-2,3-isopropiliden-2,3-dihidroxi-etano-2,3-diilo, ciclopentanon-3,4-diilo, ciclohexanon-3,4-diilo, 6-alquil inferior-ciclohexanon-3,4-diilo, 1-alquil inferior-ciclopenten-3,4-diilo, 1 y/o 6 alquil inferior-ciclohexen-3,4-diilo, 2 y/o 3-alquil inferior-ciclohexadien-5,6-diilo, 5-alquil inferior-ciclohexen-4-on-1,2-diilo, adamantil-1-2-diilo, 5 y/o 6-alquil inferior-tetrahidropiran-2,3-diilo, 6-alquil inferior-dihidropiran-2,3 diilo, 2-alquil inferior-1,3-dioxan-5,6-diilo, 5 y/o 6-alquil inferior-1,4-dioxan-2,3-diilo, sulfuro de 2-alquil inferior-pentametilén-4,5-diilo, 2-alquil inferior-1,3-ditian-5,6-diilo, 2 y/o 3-alquil inferior-1,4-ditian-5,6-diilo, tetrahydrofuran-2-on-4,5-diilo, delta-valerolacton-4,5-diilo, gamma-butirolacton-3,4-diilo, 2H-dihidropiron-5,6-diilo, anhídrido glutárico-3,4-diilo, 1-alquil inferior-pirrolidin-3,4-diilo, 2,3 di-alquil inferior-piperazin-5,6-diilo, 2-alquil inferior-dihidroimidazol-4,5-diilo, 2,3,5 y/o 6-alquil inferior-1,4,7-triazaciclonoan-8,9-diilo, 2,3,4 y/o 10-alquil inferior-1,5,9-triazaciclodecan-6,7-diilo, 2,3-di-alquil inferior-tiomorfolin-5,6-diilo, 2-alquil-tiazolidin-4,5-diilo, 4,5-difenil-ciclohexan-1,2-diilo, 4 y/o 5-fenil-ciclohexan-1,2-diilo, 4,5-dimetil-ciclohexan-1,2-diilo, 4 o 5-metilciclohexan-1,2-diilo, 2, 3, 4 y/o 5-alquil inferior-decahidronaftalen-8,9-diilo, biciclo[4.3.0]nonano-3,4-diilo, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-inden-5,6-diilo, 1, 2 y/o 3 metil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-inden-5,6-diilo, octahidro-4,7 metano-inden-1,2-diilo, 3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-inden-5,6-diilo, 1, 2 y/o 3-dimetil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-inden-5,6-diilos, 1,3-bis(trimetilsilil)-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3H-isobenzofuran-5,6-diilo.

Alternativamente, los sustituyentes en el dicho al menos un átomo cíclico no adyacente adicional de la estructura de hidrocarbilo con puente no aromático pueden ser un grupo Y en el que Y representa un grupo que es al menos estéricamente impedido como fenilo y cuando hay dos o más sustituyentes Y, cada uno está estéricamente impedido como fenilo y/o se combinan para formar un grupo que es más estéricamente impedido que fenilo.

Preferentemente, Y representa -SR<sup>40</sup>R<sup>41</sup>R<sup>42</sup> en el que S representa Si, C, N, S, O o arilo y R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>R<sup>42</sup> son como se definen en la presente memoria. Preferentemente, cada Y y/o combinación de dos o más grupos Y es al menos tan estéricamente impedido como t-butilo.

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

Preferentemente, cuando S es arilo, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> y R<sup>42</sup> son independientemente hidrógeno, alquilo, -BQ<sup>3</sup>-X<sup>3</sup>(X<sup>4</sup>) (en el que B, X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> son como se definen en la presente memoria y Q<sup>3</sup> se define como Q<sup>1</sup> o Q<sup>2</sup> anterior), fósforo, arilo, arileno, alcarilo, arilalquilo, alqueno, alquinilo, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -SR<sup>29</sup>, -C(O)SR<sup>30</sup>, -C(S)N(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, -CF<sub>3</sub>, -SiR<sup>71</sup>R<sup>72</sup>R<sup>73</sup> o alquilfósforo.

Preferentemente, cuando S es Si, C, N, S u O, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> y R<sup>42</sup> son independientemente hidrógeno, alquilo, fósforo, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilalquilo, alqueno, alquinilo, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -SR<sup>29</sup>, -C(O)SR<sup>30</sup>, -C(S)N(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, -CF<sub>3</sub>, -SiR<sup>71</sup>R<sup>72</sup>R<sup>73</sup> o

alquilfósforo en el que al menos uno de  $R^{40}$ - $R^{42}$  no es hidrógeno y en el que  $R^{19}$ - $R^{30}$  son como se definen en la presente memoria; y  $R^{71}$ - $R^{73}$  se definen como  $R^{40}$ - $R^{42}$  pero preferentemente son alquilo  $C_1$ - $C_4$  o fenilo.

5 Preferentemente, S es Si, C o arilo. Sin embargo, N, S u O también pueden preferirse como uno o más de los grupos Y en grupos combinados. Para evitar cualquier tipo de dudas, como el oxígeno o el azufre pueden ser bivalentes,  $R^{40}$ - $R^{42}$  también pueden ser pares solitarios.

10 Preferentemente, además del grupo Y, la estructura con puente no aromático puede estar no sustituida o adicionalmente sustituida con grupos seleccionados entre Y, alquilo, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilentalquilo, alqueno, 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 el que  $R^{19}$ - $R^{30}$  es como se define en la presente memoria; y  $R^{71}$ - $R^{73}$  se definen como  $R^{40}$ - $R^{42}$  pero preferentemente son alquilo  $C_1$ - $C_4$  o fenilo.

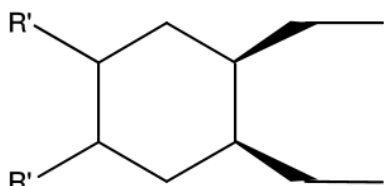
15 Además, cuando S es arilo, el arilo puede estar sustituido además de  $R^{40}$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$  con cualquiera de los sustituyentes adicionales definidos para la estructura con puente no aromático anterior.

Los sustituyentes Y más preferidos pueden seleccionarse entre t-alquilo o t-alquilo, arilo tal como -t-butilo,  $-SiMe_3$ , o 2-fenilprop-2-ilo, -fenilo, alquilfenilo-, fenilalquilo- o fosfinoalquilo, tal como fosfinometilo.

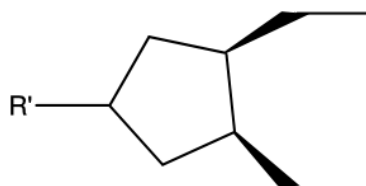
20 Preferentemente, cuando S es Si o C y uno o más de  $R^{40}$ - $R^{42}$  son hidrógeno, al menos uno de  $R^{40}$ - $R^{42}$  debería ser suficientemente voluminoso para proporcionar el impedimento estérico requerido y tales grupos son preferentemente fósforo, fosfinoalquilo, un grupo portador de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

25 En algunas realizaciones, puede haber dos o más de dichos sustituyentes Y en otros átomos cíclicos de la estructura con puente no aromático. Opcionalmente, los dichos dos o más sustituyentes pueden combinarse para formar una estructura de anillo adicional tal como una estructura de anillo cicloalifático.

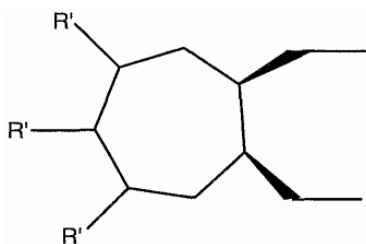
30 Algunas estructuras de hidrocarbilo típicas se muestran a continuación en las que  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$ ,  $R''''$  etc. se definen de la misma forma que los sustituyentes en los átomos cíclicos, pero también puede ser hidrógeno, o representar el heteroátomo que no está sustituido si se vincula directamente a un heteroátomo y puede ser igual o diferente. Los enlaces al fósforo (no mostrado) se muestran en cada caso.



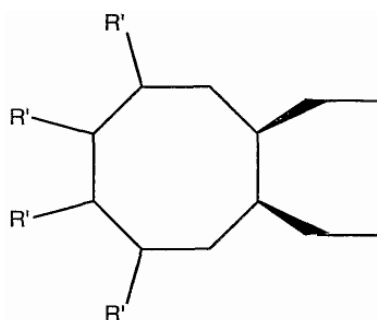
35 ciclohexilo 4 y/o 5-sustituido



ciclopentilo 4-sustituido

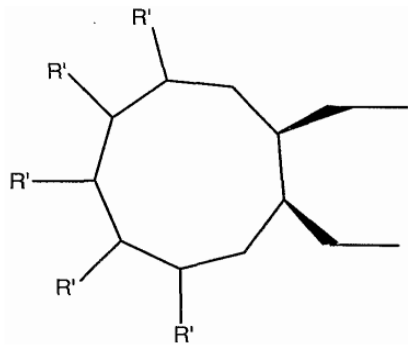


cicloheptilo 4, 5 y/o 6-sustituido

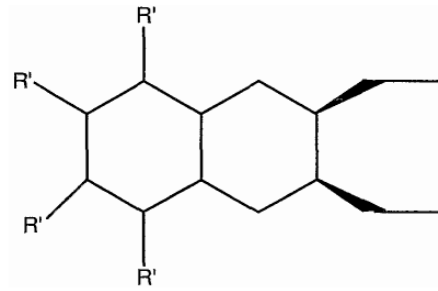


ciclooctilo 4, 5, 6 y/o 7-sustituido

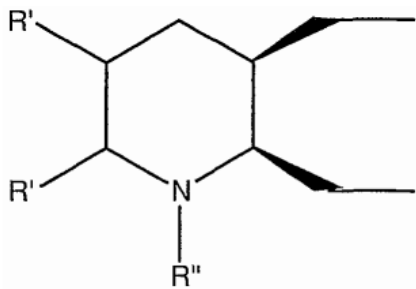




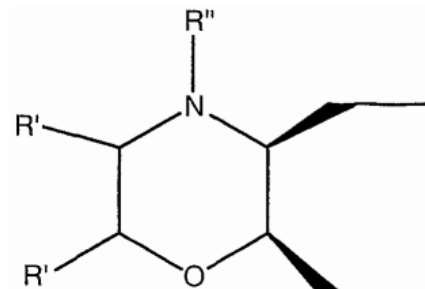
ciclononilo 4,5,6,7 y/o 8-sustituido



decahidronaftaleno 2,3,4 y/o 5-sustituido

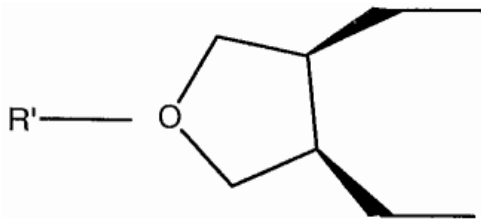


piperidinas 5 y/o 6-sustituidas

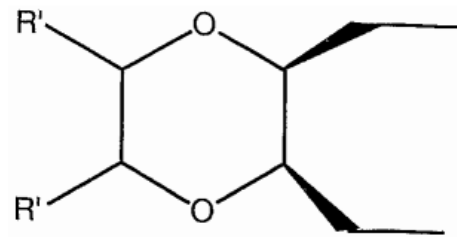


morfolinas 5 y/o 6-sustituidas

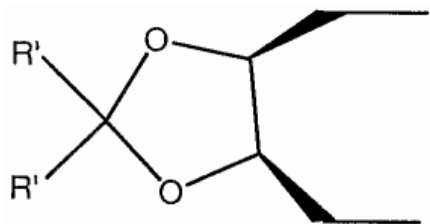
5



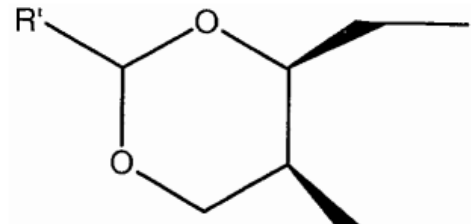
furanos 1-sustituidos



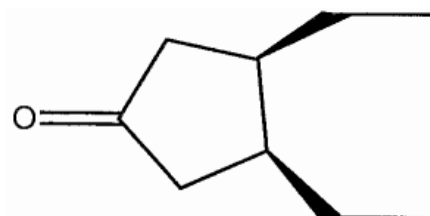
1,4-dioxano 5 y/o 6-sustituido



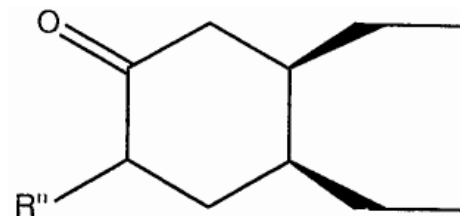
10 DIOP sustituido



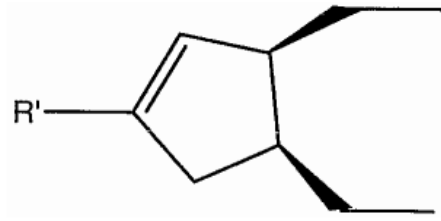
1,3-dioxano 2-sustituido



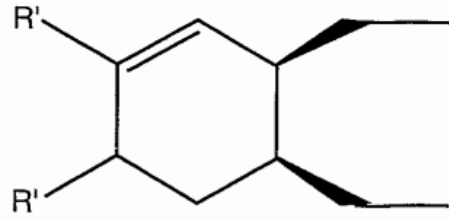
ciclopentanona



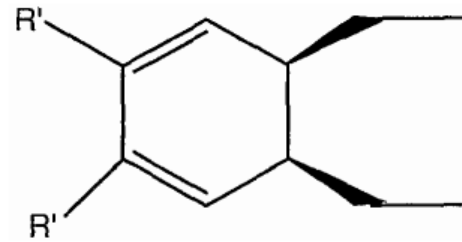
ciclohexanona 6-sustituida



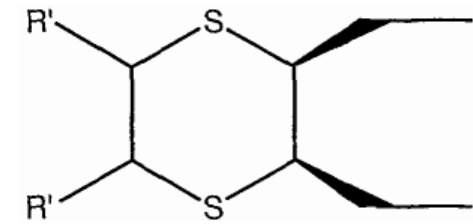
ciclopentenilo 1-sustituido



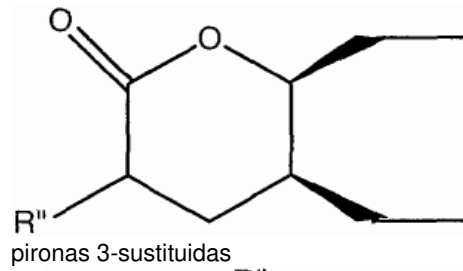
ciclohexenilo 1 y/o 6-sustituido



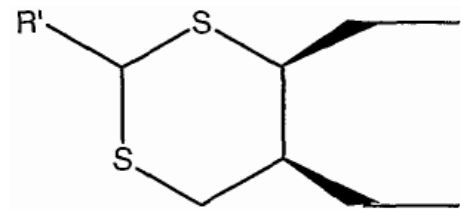
5 ciclohexadienilo 2 y/o 3-sustituido



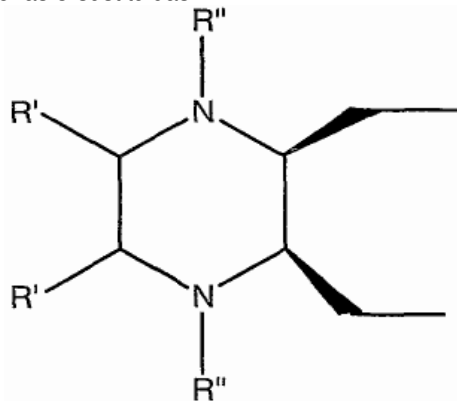
1,4-ditiano 2 y/o 3-sustituido



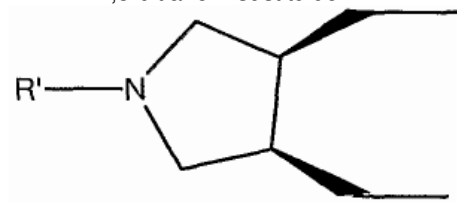
pironas 3-sustituidas



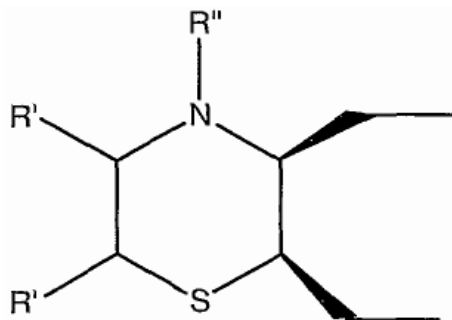
1,3-ditiano 2-sustituido



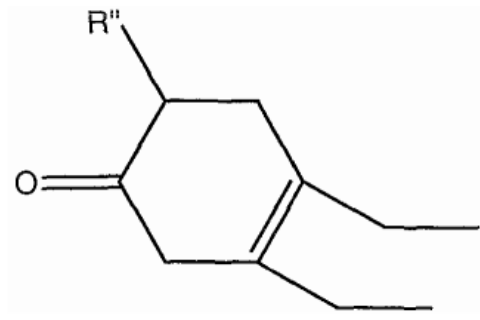
10 piperizina 1,2,3,4-sustituida



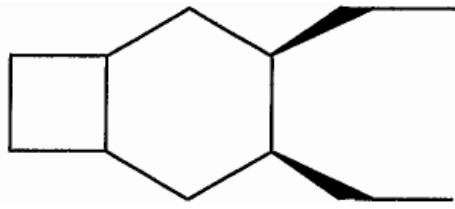
pirrolidina 1-sustituida



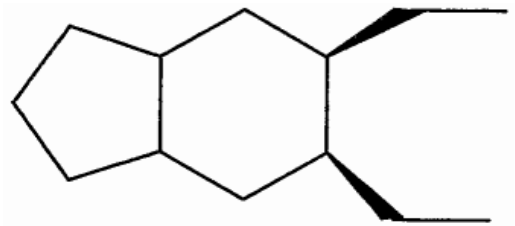
tiomorfilina 1,2,3-sustituida



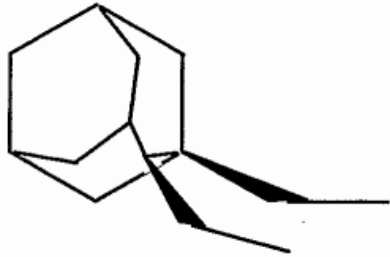
ciclohexen-4-ona 5-sustituida



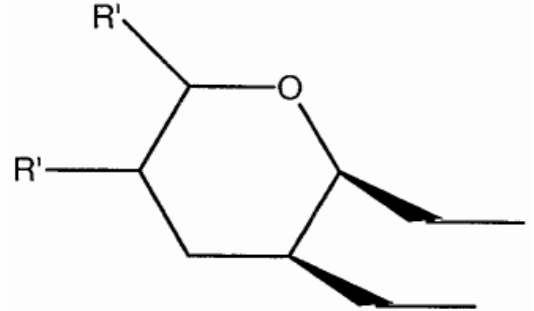
biciclo[4.2.0]octano



biciclo[4.3.0]nonano

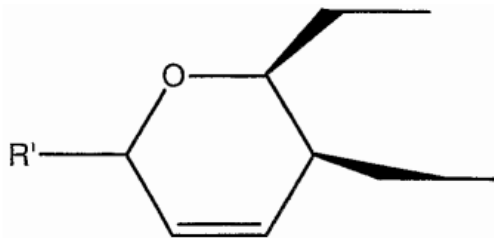


adamantilo-1,2-diilo

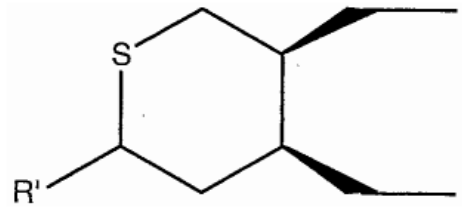


tetrahidropirano sustituido

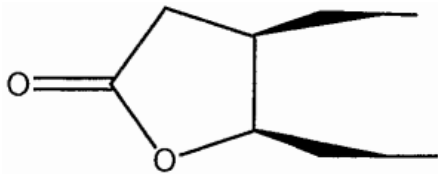
5



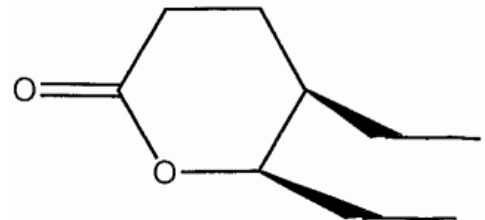
dihidropirano sustituido



sulfuro de pentametileno sustituido (tetrahidro-tiopirano sustituido)

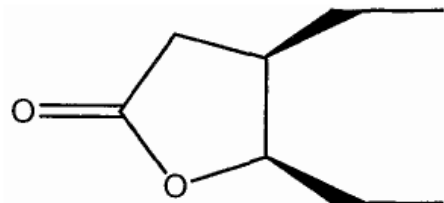


tetrahidro-furan-2-ona

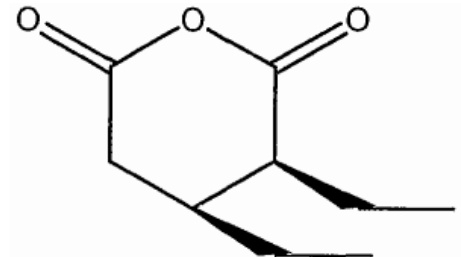


delta-valerolacton-4,5-diilo

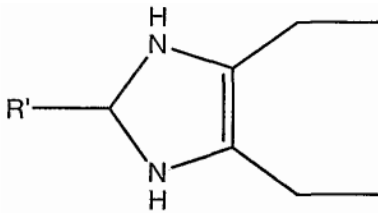
10



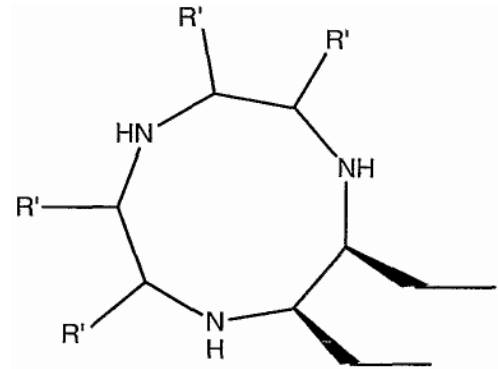
gamma-butirolactona



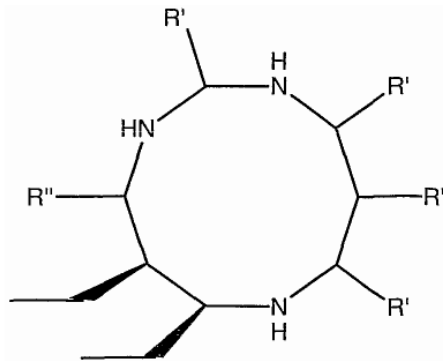
anhídrido glutárico



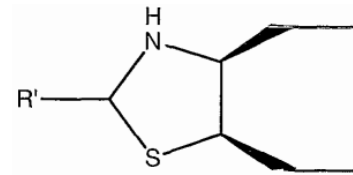
dihidroimidazol sustituido



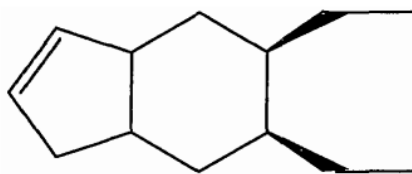
1,4,7-triazaciclonocono sustituido



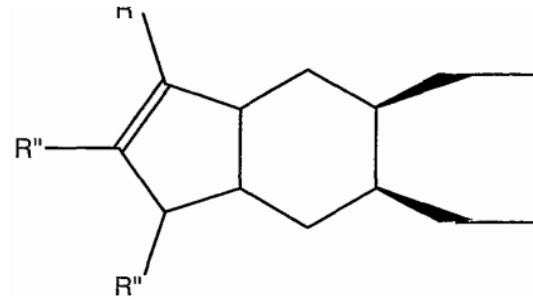
5 1,5,9-triazaciclodecano sustituido



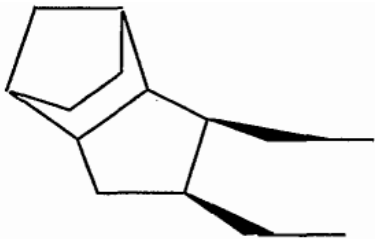
tiazolidina sustituida



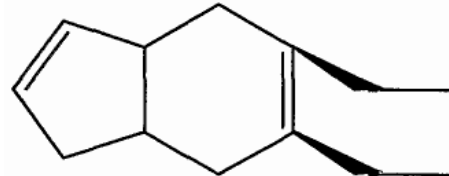
3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-1H-indeno



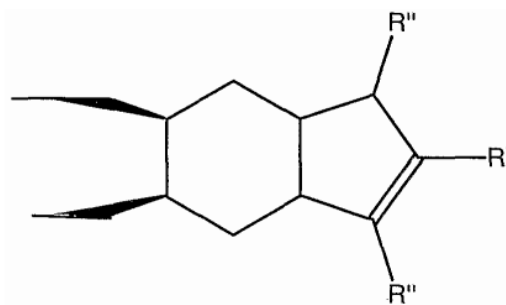
3a,4,5,6,7,7a hexahidro-1H-indeno sustituido



10 octahidro-4,7 metano-indeno



3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-indeno



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

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

Preferentemente, cada átomo cíclico adyacente al dicho átomo cíclico adyacente disponible no está sustituido de manera que forma una estructura de 3-8 átomos en el anillo adicional a través del otro átomo cíclico adyacente a los dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles en el al menos un anillo o a través de una átomo adyacente al dicho otro átomo adyacente pero fuera del al menos un anillo en la estructura con puente no aromático.

Un conjunto preferido adicional de realizaciones se encuentra cuando R representa una estructura de hidrocarbilo con puente aromático, es decir; que tiene al menos un anillo aromático al que se vinculan cada uno de Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>, a través del grupo de unión respectivo, en átomos cíclicos adyacentes disponibles del al menos un anillo aromático. La estructura aromática puede estar sustituida con uno o más sustituyentes.

La estructura de hidrocarbilo con puente aromático puede, cuando sea posible, estar sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo, arilo, Het, halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, C(S)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>27</sup>, C(O)SR<sup>27</sup>, o -J-Q<sup>3</sup> (CR<sup>13</sup>(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>)CR<sup>16</sup>(R<sup>17</sup>)(R<sup>18</sup>) en el que J representa alquilo inferior; o dos sustituyentes adyacentes junto con los átomos cíclicos del anillo al que están unidos forman un anillo adicional, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo, halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, C(S)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>27</sup> o C(O)SR<sup>27</sup>; en el que R<sup>19</sup> a R<sup>27</sup> se definen en la presente memoria.

Un tipo de sustituyente para la estructura de hidrocarbilo con puente aromático es el sustituyente Y<sup>x</sup> que puede estar presente en uno o más átomos cíclicos adicionales, preferentemente un átomo cíclico aromático de la estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático.

Preferentemente, cuando está presente, el(los) sustituyente(s) Y<sup>x</sup> en la estructura aromática tiene(n) un total de  $\sum_{i=1}^{X-1} Y^x$  de átomos distintos de hidrógeno tal que  $\sum_{i=1}^{X-1} Y^x \geq 4$ , en el que n es el número total de sustituyente Y<sup>x</sup> y tY<sup>x</sup> representan el número total de átomos distintos de hidrógeno en un determinado sustituyente Y<sup>x</sup>.

Normalmente, cuando hay más de un sustituyente Y<sup>x</sup> en adelante también denominado simplemente como Y, cualquiera de los dos puede estar situado en los mismos o diferentes átomos cíclicos de la estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático. Preferentemente, hay  $\leq 10$  grupos Y es decir, n es de 1 a 10, más preferentemente hay 1-6 grupos Y, lo más preferentemente 1-4 grupos Y en la estructura aromática y, especialmente, 1, 2 o 3 grupos sustituyente Y en la estructura aromática. Los átomos aromáticos cíclicos sustituidos pueden ser carbono o hetero pero son preferentemente carbono.

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

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

Por impedimento estérico en la presente memoria, ya sea en el contexto de los grupos R<sup>1</sup>-R<sup>12</sup> se describe más adelante o el sustituyente Y, o de otro modo, se refiere al término entendido fácilmente por los expertos en la materia, pero para que no quepa ninguna duda, el término más estéricamente impedimento que fenilo puede interpretarse con referencia a que tiene un menor grado de sustitución (GS) que PH<sub>2</sub>Ph cuando PH<sub>2</sub>Y (que representa el grupo Y) se hace reaccionar con Ni(0) (CO)<sub>4</sub> en exceso de ocho veces según las siguientes condiciones. Del mismo modo, las referencias a más estéricamente impedimento que t-butilo pueden interpretarse como referencias a los valores de GS en comparación con PH<sub>2</sub>t-Bu etc. Si, por ejemplo, dos grupos Y se están comparando y PHY<sup>1</sup> no es más estéricamente impedido que la referencia, entonces PHY<sup>1</sup>Y<sup>2</sup> debe compararse con la referencia. Del mismo modo, si tres grupos Y se están comparando y PHY<sup>1</sup> o PHY<sup>1</sup>Y<sup>2</sup> no están ya determinados a ser más estéricamente impedidos que el estándar, entonces PY<sup>1</sup>Y<sup>2</sup>Y<sup>3</sup> deben compararse. Si hay más de tres grupos Y, deben tomarse para ser más estéricamente impedidos que t-butilo.

El impedimento estérico en el contexto de la invención en la presente memoria se discute en las páginas 14 y siguientes de "Homogenous Transition Metal Catalysis - A Gentle Art" de C. Masters, publicado por Chapman y Hall en 1981.

Tolman ("Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects", 30 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 Ni(O) es su tamaño en lugar de su carácter electrónico.

5 Para determinar el impedimento estérico relativo de un grupo Y o de otro sustituyente, el método de Tolman para determinar GS puede ser utilizado en el análogo de fósforo del grupo que va a determinar tal como se ha establecido anteriormente.

10 Las soluciones de tolueno de Ni(CO)<sub>4</sub> fueron tratadas con un exceso de ocho veces de ligando de fósforo; la sustitución de CO con el ligando se siguió por medio de las vibraciones que dilatan el carbonilo en el espectro infrarrojo. Las soluciones se equilibraron por calentamiento en tubos sellados durante 64 horas a 100 °C. El calentamiento adicional a 100 °C durante 74 h adicionales no cambió significativamente los espectros. Las frecuencias e intensidades de las bandas que dilatan el carbonilo en los espectros de las soluciones equilibradas se determinan entonces. El grado de sustitución se puede estimar de forma semicuantitativa partir de las intensidades relativas y la suposición de que los coeficientes de extinción de las bandas son todos del mismo orden de magnitud.

15 Por ejemplo, en el caso de P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub> la banda A<sub>1</sub> de Ni(CO)<sub>3</sub>L y la banda B<sub>1</sub> de Ni(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> son de aproximadamente la misma intensidad, de modo que el grado de sustitución se estima en 1,5. Si este experimento no puede distinguir los respectivos ligandos entonces el difenil fósforo PPh<sub>2</sub>H o fósforo di-t-butilo debe ser comparado con el PY<sub>2</sub>H equivalente como puede ser el caso. Aún más, si esto falla también para distinguir los ligandos entonces el ligando PPh<sub>3</sub> o P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> debería compararse con PY<sub>3</sub>, como puede ser el caso. Tal experimentación adicional puede ser

20 necesaria con pequeños ligandos que sustituyen completamente el complejo Ni(CO)<sub>4</sub>.

El grupo Y también puede ser definido por referencia a su ángulo de cono que se puede definir en el contexto de la invención como el ángulo en el vértice 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 de anillo cíclico.

25 Preferentemente, el ángulo de cono del al menos un grupo Y o la suma de los ángulos de cono de dos o más grupos Y es al menos 10°, más preferentemente, al menos 20°, lo más preferentemente, al menos 30°. El ángulo del cono se debe medir según el método de Tolman [C. A. Tolman *Chem. Rev.* 77, (1977), 313-348], excepto que el ángulo de vértice del cono se centra ahora en el punto medio del anillo aromático. Este uso modificado de ángulos de cono de Tolman ha sido utilizado en otros sistemas para medir los efectos estéricos tales como aquellos en los catalizadores de polimerización de eteno ciclopentadienil circonio (*Journal of Molecular Catalysis: Chemical* 188, (2002), 105-113).

30 Los sustituyentes Y se seleccionan para ser del tamaño apropiado para proporcionar el impedimento estérico con respecto al sitio activo entre los átomos Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>. Sin embargo, no se sabe si el sustituyente está impidiendo que el metal salga, dirigiéndolo a la vía de entrada, generalmente proporcionando una confirmación catalítica más estable, o actuando de otra manera.

35 Un ligando particularmente preferido se encuentra cuando Y representa -SR<sup>40</sup>R<sup>41</sup>R<sup>42</sup> en el que S representa Si, C, N, S, O o arilo y R<sup>40</sup>R<sup>41</sup>R<sup>42</sup> son como se definen más adelante. Preferentemente, cada Y y/o combinación de dos o más grupos Y es al menos tan estéricamente impedido como t-butilo.

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

45 Preferentemente, cuando S es arilo, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> y R<sup>42</sup> son independientemente hidrógeno, alquilo, -BQ<sup>3</sup>-X<sup>3</sup>(X<sup>4</sup>) (en el que B, X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> son como se definen en la presente memoria y Q<sup>3</sup> se define como Q<sup>1</sup> o Q<sup>2</sup> anterior), fósforo, arilo, arileno, alcarilo, arilalquilo, alqueno, alquino, alquino, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -SR<sup>29</sup>, -C(O)SR<sup>30</sup>, -C(S)N(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, -CF<sub>3</sub>, -SiR<sup>71</sup>R<sup>72</sup>R<sup>73</sup> o alquilfósforo.

50 Preferentemente, cuando S es Si, C, N, S u O, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> y R<sup>42</sup> son independientemente hidrógeno, alquilo, fósforo, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilalquilo, alqueno, alquino, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -SR<sup>29</sup>, -C(O)SR<sup>30</sup>, -C(S)N(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, -CF<sub>3</sub>, -SiR<sup>71</sup>R<sup>72</sup>R<sup>73</sup> o alquilfósforo en el que al menos uno de R<sup>40</sup>-R<sup>42</sup> no es hidrógeno y en el que R<sup>19</sup>-R<sup>30</sup> son como se definen en la presente memoria; y R<sup>71</sup>-R<sup>73</sup> se definen como R<sup>40</sup>-R<sup>42</sup> pero preferentemente son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo.

55 Preferentemente, S es Si, C o arilo. Sin embargo, N, S u O también pueden preferirse como uno o más de los grupos Y en grupos combinados o en el caso de múltiples grupos Y. Para evitar cualquier tipo de dudas, como el oxígeno o el azufre pueden ser bivalentes, R<sup>40</sup>-R<sup>42</sup> también pueden ser pares solitarios.

60 Preferentemente, además del grupo Y, la estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático puede ser no sustituida o, cuando sea posible, ser sustituida adicionalmente con grupos seleccionados entre alquilo, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilalquilo, alqueno, alquino, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -SR<sup>29</sup>, -C(O)SR<sup>30</sup>, -C(S)N(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, -CF<sub>3</sub>, -SiR<sup>71</sup>R<sup>72</sup>R<sup>73</sup> o alquilfósforo en el que R<sup>19</sup>-R<sup>30</sup> son como se definen en la presente memoria; y R<sup>71</sup>-R<sup>73</sup> se definen como R<sup>40</sup>-R<sup>42</sup> pero son

preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo. Además, el al menos un anillo aromático puede ser parte de un complejo de metaloceno, por ejemplo, cuando R es un anión ciclopentadienilo o indenilo puede formar parte de un complejo metálico tal como equivalentes de ferrocenilo, rutenocilo, molibdenocenilo o indenilo.

5 Tales complejos deben ser considerados como estructuras de hidrocarbilo cíclico con puente aromático en el contexto de la presente invención y cuando incluyen más de un anillo aromático, el(los) sustituyente(s) Y<sup>x</sup> pueden estar en el mismo anillo aromático como aquel al que están vinculados los átomos Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> o un anillo aromático adicional de la estructura. Por ejemplo, en el caso de un metaloceno, los sustituyentes pueden estar en uno o más cualquiera de los anillos de la estructura de metaloceno y este puede ser el mismo o un anillo diferente de aquel al que están vinculados Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>.

Los ligandos tipo metaloceno adecuados que pueden estar sustituidos como se define en la presente memoria serán conocidos por el experto en la materia y están ampliamente definidos en el documento WO 04/024322. Un sustituyente Y particularmente preferido para tales aniones aromáticos es cuando S es Si.

15 En general, sin embargo, cuando S es arilo, el arilo puede estar no sustituido o sustituido adicionalmente con, además de R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, cualquiera de los sustituyentes adicionales definidos para la estructura aromática anterior.

Los sustituyentes Y más preferidos en la presente invención pueden seleccionarse entre t-alquilo o t-alquilo, arilo tal como -t-butilo o 2-fenilprop-2-ilo,, -SiMe<sup>3</sup>, -fenilo, alquilfenilo-, fenilalquilo- o fosfinoalquilo, tal como fosfinometilo.

Preferentemente, cuando S es Si o C y uno o más de R<sup>40</sup>-R<sup>42</sup> son hidrógeno, al menos uno de R<sup>40</sup>-R<sup>42</sup> debería ser suficientemente voluminoso para proporcionar el impedimento estérico requerido y tales grupos son preferentemente fósforo, fosfinoalquilo, un grupo portador de carbono terciario tal como -t-butilo, -arilo, -alcarilo, -aralquilo o sililo terciario.

Preferentemente, la estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático tiene, incluyendo los sustituyentes, de 5 hasta 70 átomos cíclicos, más preferentemente, de 5 a 40 átomos cíclicos, lo más preferentemente, 5-22 átomos cíclicos; especialmente 5 o 6 átomos cíclicos, si no es un complejo de metaloceno.

Preferentemente, la estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático puede ser monocíclica o policíclica. Los átomos aromáticos cíclicos pueden ser de carbono o hetero, en los que las referencias a hetero en la presente memoria son referencias a azufre, oxígeno y/o nitrógeno. Sin embargo, se prefiere que los átomos Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> estén vinculados a átomos de carbono cíclicos adyacentes disponibles del al menos un anillo aromático. Normalmente, cuando la estructura de hidrocarbilo cíclica es policíclica, es preferentemente bicíclica o tricíclica. Los ciclos adicionales en la estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático puede o no en sí ser aromática y la expresión estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático debe entenderse en consecuencia. Un anillo(s) cíclico(s) no aromático(s) como se define(n) en la presente memoria puede(n) incluir enlaces no saturados. Por átomo cíclico se entiende un átomo que forma parte del esqueleto cíclico.

Preferentemente, la estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático si es sustituida o de otro modo comprende preferentemente menos de 200 átomos, más preferentemente, menos de 150 átomos, más preferentemente, menos de 100 átomos.

45 Por la expresión estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático se entiende cualquier átomo cíclico adicional en la estructura aromática que no es un átomo cíclico adyacente disponible del al menos un anillo aromático al que están vinculados los átomos Q<sup>1</sup> o Q<sup>2</sup>, a través del grupo de unión.

Como se ha mencionado anteriormente, los átomos cíclicos adyacentes inmediatos a cada lado de los dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles están preferentemente no sustituidos. Como ejemplo, un anillo de fenilo aromático unido a un átomo Q<sup>1</sup> a través de la posición 1 en el anillo y unido a un átomo Q<sup>2</sup> a través de la posición 2 en el anillo tiene preferentemente uno o más de dichos átomos cíclicos aromáticos adicionales sustituidos en la posición del anillo 4 y/o 5 y dos átomos cíclicos adyacentes inmediatos a los dichos átomos cíclicos adyacentes disponibles no sustituidos en las posiciones 3 y 6. Sin embargo, esto es solo una disposición sustituyente preferida y una sustitución en las posiciones del anillo 3 y 6, por ejemplo, es posible.

El término un anillo no aromático o con puente aromático significa que el al menos un anillo o puente al que están vinculados el átomo Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> por medio de B y A respectivamente es aromático, y aromático debe interpretarse ampliamente para incluir no solo una estructura de tipo fenilo, anión ciclopentadienilo, pirrolilo, piridinilo, sino otros anillos con aromaticidad, tales como la que se encuentra en el anillo con electrones Pi deslocalizados capaces de moverse libremente en el 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, tal como [14]-anuleno, [18]-anuleno, etc.

65

La estructura de hidrocarbilo cíclico con puente aromático puede ser seleccionada entre benceno-1,2-diilo, ferroceno-1,2-diilo, naftaleno-1,2-diilo, 4 o 5 metil benceno-1,2-diilo, 1'-metil ferroceno-1,2-diilo, 4 y/o 5 t-alquilbenceno-1,2-diilo, 4,5-difenil-benceno-1,2-diilo, 4 y/o 5-fenil-benceno-1,2-diilo, 4,5-di-t-butil-benceno-1,2-diilo, 4 o 5-t-butilbenceno-1,2-diilo, 2,3,4 y/o 5 t-alquil-naftaleno-8,9-diilo, 1H-inden-5,6-diilo, 1,2 y/o 3-metil-1H-inden-5,6-diilo, 4,7-metano-1H-indeno-1,2-diilo, 1, 2 y/o 3-dimetil-1H-inden-5,6-diilos, 1,3-bis(trimetilsilil)-isobenzofuran-5,6-diilo, 4-(trimetilsilil)benceno-1,2 diilo, 4-fosfinometil benceno-1,2 diilo, 4-(2'-fenilprop-2'-il)bencen-1,2 diilo, 4-dimetilsililbencen-1,2diilo, 4-di-t-butil,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'-terc-butilprop-2'-il)bencen-1,2-diilo, 4-(2',2',3',4',4'pentametilpent-3'-il)-bencen-1,2-diilo, 4-(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butil-pent-3'-il)-bencen-1,2-diilo, 4-(o 1')t-alquilferrocen-1,2-diilo, 4,5-difenil-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')fenil-ferrocen-1,2-diilo, 4,5-di-t-butil-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')t-butilferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')(trimetilsilil)ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')fosfinometil-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')(2'-fenilprop-2'-il)ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')dimetilsililferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')di-t-butil,metilsilil-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')(t-butildimetilsilil)ferrocen-1,2-diilo, 4-( o 1')t-butilsilil-ferrocen-1,2-diil, 4-(o 1')(tri-t-butilsilil)-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')(2'-terc-butilprop-2'-il)ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')(2',2',3',4',4'pentametil-pent-3'-il)-ferrocen-1,2-diilo, 4-(o 1')(2',2',4',4'-tetrametil,3'-t-butil-pent-3'-il)-ferrocen-1,2-diilo.

En las estructuras en la presente memoria, cuando hay más de una forma estereoisomérica posible, se pretenden todos de tales estereoisómeros.

Como se ha mencionado anteriormente, en algunas realizaciones, puede haber dos sustituyentes en otros átomos cíclicos de la estructura aromática. Opcionalmente, los dichos dos o más sustituyentes pueden, especialmente cuando están en átomos cíclicos vecinos, combinarse para formar una estructura de anillo adicional, tal como una estructura de anillo cicloalifática.

Tales estructuras de anillos cicloalifáticos pueden ser saturadas o insaturadas, con puente o sin puente, sustituidas con alquilo, grupos Y como se define en la presente memoria, arilo, arileno, alcarilo, aralquilo, arilenalquilo, alquenilo, alquinilo, het, hetero, halo, ciano, nitro, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -SR<sup>29</sup>, -C(O)SR<sup>30</sup>, -C(S)N(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, -CF<sub>3</sub>, -SiR<sup>71</sup>R<sup>72</sup>R<sup>73</sup> o fosfinoalquilo en el que, cuando está presente, al menos uno de R<sup>40</sup>-R<sup>42</sup> no es hidrógeno y en el que R<sup>19</sup>-R<sup>30</sup> son como se definen en la presente memoria; y R<sup>71</sup>-R<sup>73</sup> se definen como R<sup>40</sup>-R<sup>42</sup> pero son preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo y/o estar interrumpidas por uno o más (preferentemente menos de un total de 4) de oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o por grupos silano o dialquilsilicio o mezclas de los mismos.

Ejemplos de tales estructuras incluyen piperidina, piridina, morfolina, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano, furano, dioxano, DIOP alquilsustituido, 1,3 dioxano 2-alquilsustituido, ciclopentanona, ciclohexanona, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohexadieno, 1,4 ditiano, piperazina, pirrolidina, tiomorfolina, 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, triazaciclonoanano, triazaciclodecano, tiazolidina, hexahidro-1H-indeno (5,6 diil), octahidro-4,7 metano-indeno (1, 2 diil) y tetrahidro-1H-indeno (5, 6 diilo) todos los cuales pueden no estar sustituidos o estar sustituidos como se define para arilo en la presente memoria.

Ejemplos específicos pero no limitativos de ligandos bidentados con puente aromáticos no sustituidos en la presente invención incluyen los siguientes: 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)benceno, 1,2-bis-(di-terc-pentilfosfinometil)benceno, 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)naftaleno, 1,2-bis(diadamantilfosfinometil)benceno, 1,2-bis(di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil)benceno, 1,2-bis(di-5-terc-butiladamantilfosfinometil)benceno, 1,2-bis(1-adamantil-terc-butil-fosfinometil)benceno, 1,2-bis-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-o-xileno, 1,2-bis-(2-(fosfa-adamantil))-o-xileno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfinometil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(dicongresilfosfinometil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfino)-2-(fosfa-adamantil)-o-xileno, 1-(diadamantilfosfino)-2-(fosfa-adamantil)-o-xileno, 1-(di-terc-butilfosfino)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-o-xileno, 1-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-2-(fosfa-adamantil)-o-xileno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfino)benceno, 1-(fosfa-adamantil)-2-(fosfa-adamantil)metilbenceno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfino)benceno, 1-(2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-bencil)-2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil)benceno, 1-(diterc-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfino)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)benceno, 1-(terc-butil,adamantilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)benceno, 1-[(P-(2,2,6,6,-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)metil)]-2-(fosfa-adamantil)benceno, 1,2-bis(diterc-butilfosfinometil)ferroceno, 1,2,3-tris(diterc-butilfosfinometil)ferroceno, 1,2-bis(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil)ferroceno, 1,2-bis- $\alpha,\alpha$ -(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))dimetilferroceno, y 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))ferroceno y 1,2-bis(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil)benceno; en el que "fosfa-adamantil" se selecciona entre 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantil, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantil, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantil o 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantil.

Ejemplos de ligandos bidentados con puente no aromáticos sustituidos adecuados son cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetil)ciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclopentano; cis-1,2-bis(2-



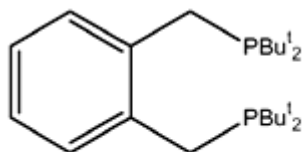




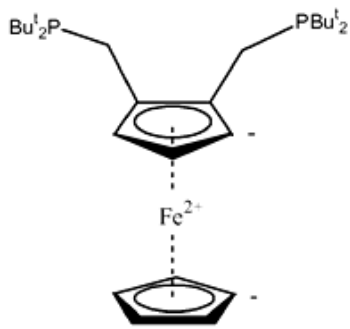
{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-  
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-  
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-  
 4-t-butil benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-  
 5 (2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-  
 butilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-  
 (di-t-butilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-  
 (di-t-butilfosfinometil)-4-t-butil benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-  
 10 (diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-  
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-  
 trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-  
 6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-adamantilfosfinometil)-4-t-butil benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-  
 1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-  
 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-  
 15 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-  
 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butil benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-  
 tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-  
 1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-  
 1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-  
 20 1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butil benceno, 1,2-bis-(P-(2,2,6,6-tetrametil-  
 fosfinometil-ciclohexan-4-ona)-4-(trimetilsilil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil)-  
 4(trimetilsilil)benceno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil)-4-(trimetilsilil)benceno, 1-(fosfa-adamantil)-2-  
 (fosfa-adamantil)-4-(trimetilsilil)metilbenceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfino)-4-(trimetilsilil)benceno,  
 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfino)-4-(trimetilsilil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-  
 25 (diadamantilfosfino)-4-(trimetilsilil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-  
 ona)-4-(trimetilsilil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-4-  
 (trimetilsilil)benceno, 1-(2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-4-trimetilsililbencil)-2,2,6,6-tetrametil-fosfa-  
 ciclohexan-4-ona, 1-(terc-butil,adamantilfosfino)-2-(di-adamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno - y en el que  
 "fosfa-adamantil" se selecciona entre 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantil,2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10  
 30 trioxadamantil, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantil o 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-  
 trioxadamantil-, 1-(ditertbutilfosfinometil)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-4-(trimetilsilil)ferroceno,  
 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')fenilferroceno; 1,2-bis(di-t-  
 butilfosfinometil)-4,5-bis-(tri-metilsilil) ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-  
 fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-difenilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-  
 35 6,9,10-trioxa-adamantil) 4-(o 1')fenilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-  
 bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil) 4-(o 1')  
 (trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5 difenilferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(o 1')  
 fenil ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5 bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(o 1')  
 (trimetilsilil) ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butil-fosfinometil)-4,5-difenilferroceno; 1-(P,P  
 40 adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')fenilferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-  
 (di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetil-silil)ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')  
 (trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-  
 difenilferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')fenil  
 ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-bis-  
 45 (trimetilsilil)ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butil-fosfinometil)-4-(o 1')  
 (trimetilsilil) ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-  
 difenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')fenil  
 ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)  
 ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(di-  
 50 adamantilfosfinometil)-4-(o 1')fenil ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil)  
 ferroceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil) ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-  
 1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-difenil ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-  
 trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(o 1')fenil ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-  
 {3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil) ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-  
 55 {3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(o 1')(trimetilsilil) 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-difenil 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')fenil 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-bis-(trimetilsilil) ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-  
 60 trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil) ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-  
 6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-  
 6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')fenil ferroceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-  
 trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-bis-(trimetilsilil) ferroceno; 1-(2-  
 fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil)  
 65 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-difenil  
 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')fenil

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

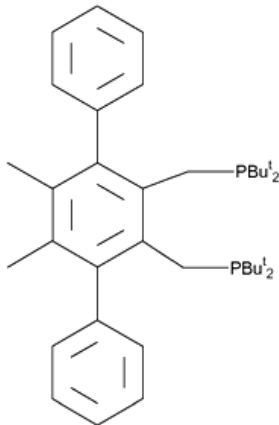
Las estructuras seleccionadas de los ligandos de la invención incluyen: -



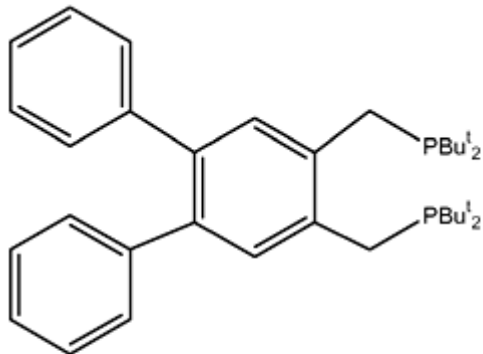
1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil) benceno



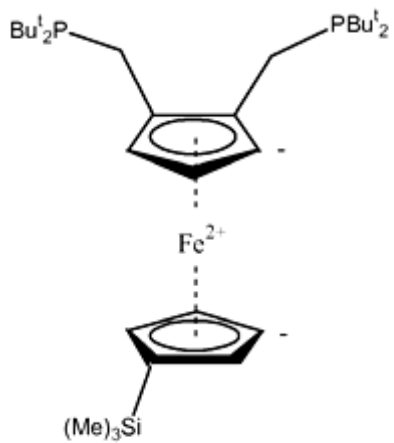
1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil) ferroceno



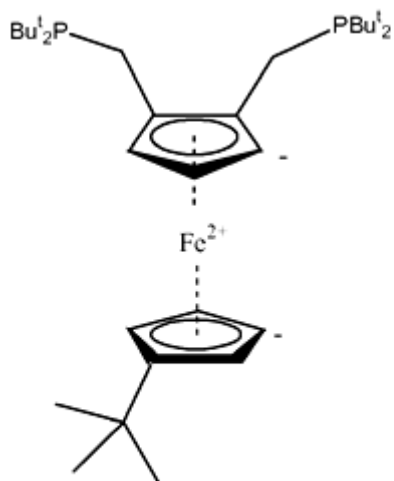
1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-3,6-difenil-4,5-dimetil benceno



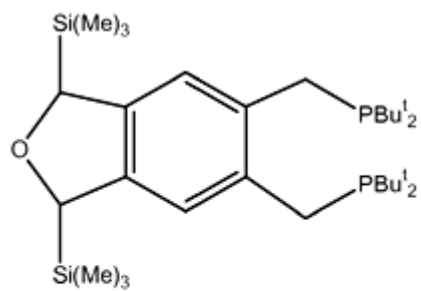
1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil)-4,5-difenil benceno



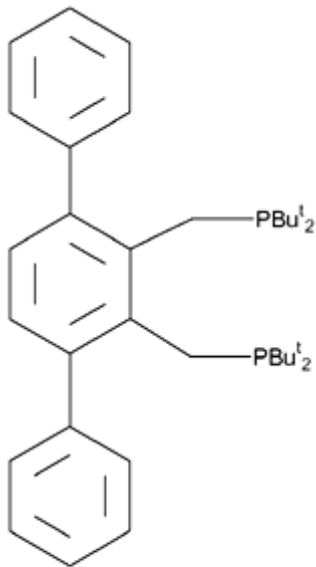
1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-1'-trimetilsilil ferroceno



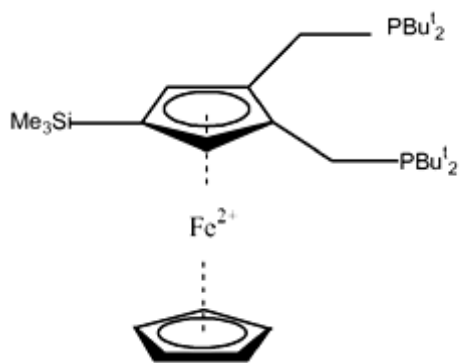
1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-1'-terc-butil ferroceno



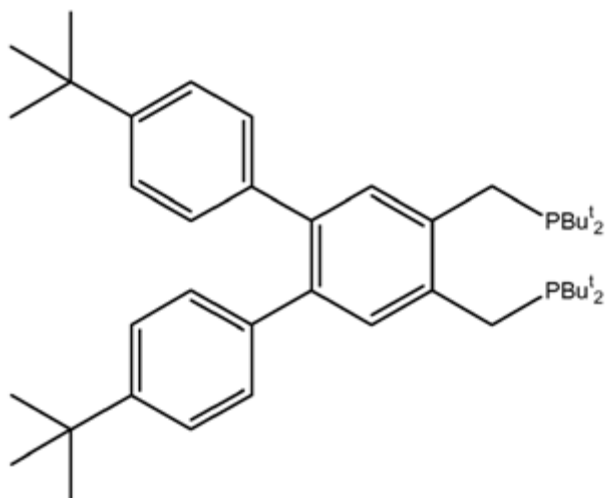
5,6-bis (di-terc-butilfosfinometil)-1,3-bis-trimetilsilil-1,3-dihidroisobenzofurano



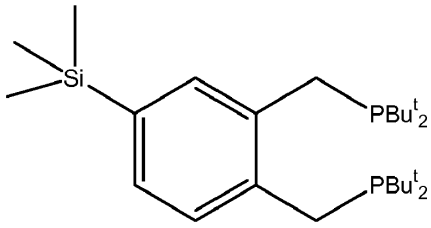
1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-3,6-difenil benceno



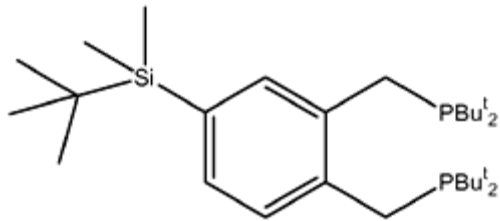
1,2-bis (di-terc-butilfosfinometil)-4-trimetilsilil ferroceno



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

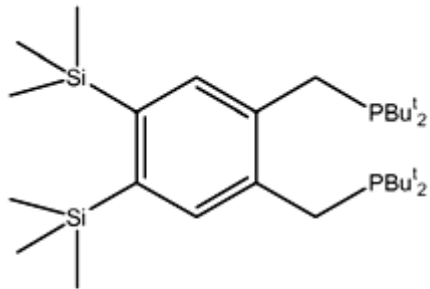


1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-4-trimetilsilil benceno

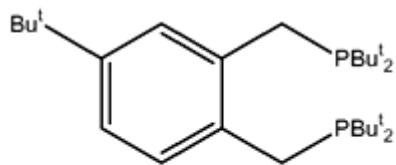


1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-4-(terc-butildimetilsilil) benceno

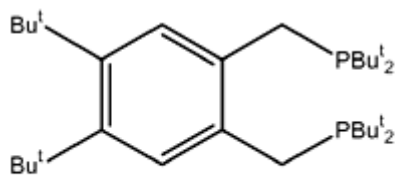
5



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



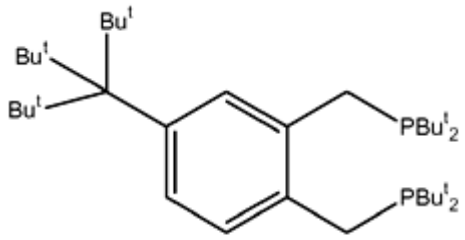
1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-4-terc-butil benceno



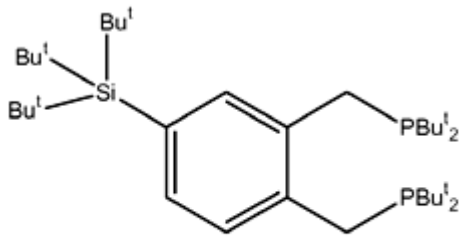
1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-4,5-di-terc-butil benceno

10

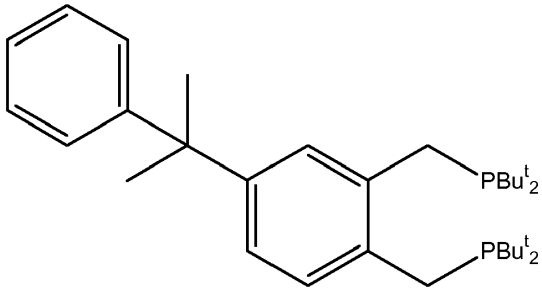




1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-4-(tri-terc-butilmetil) benceno

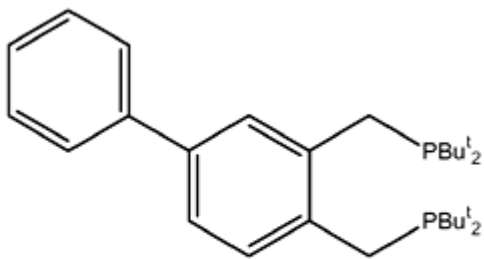


1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-4-(tri-terc-butilsilil) benceno

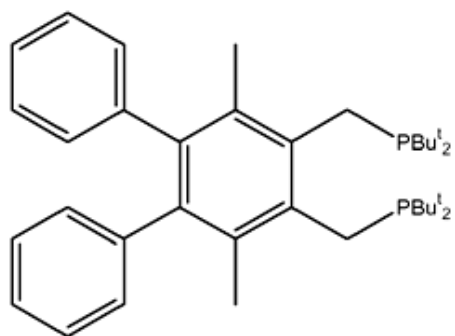


5

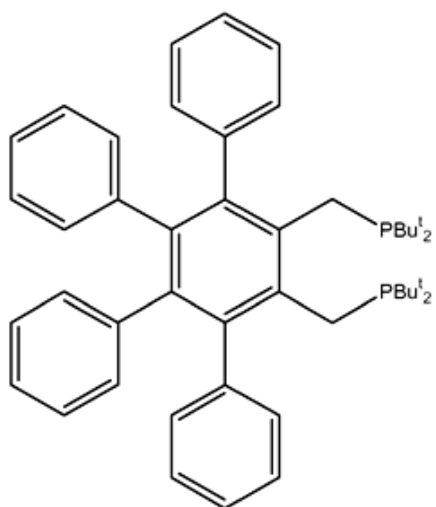
1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno



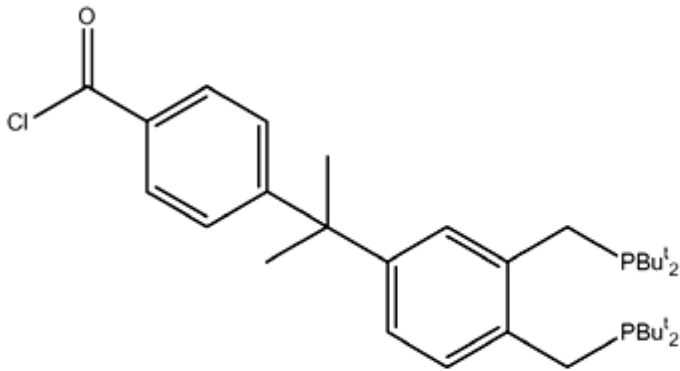
1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-4-fenil benceno



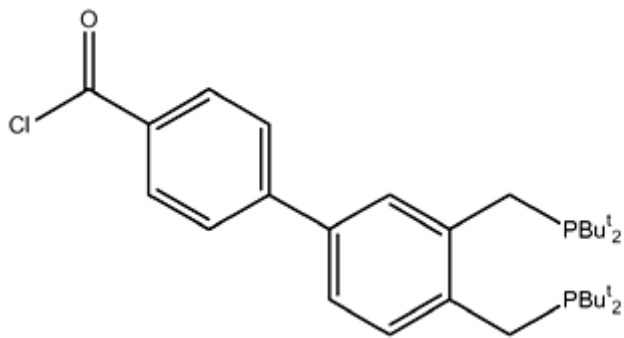
1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-3,6-dimetil-4,5-difenil benceno



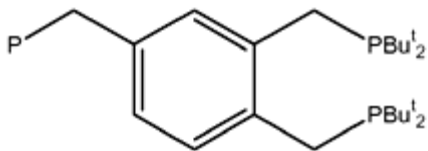
1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-3,4,5,6-tetrafenil benceno



cloruro de 4-(1-{3,4-bis-[di-terc-butil-fosfanil]-metil}-fenil)-1-metil-etil)-benzoilo

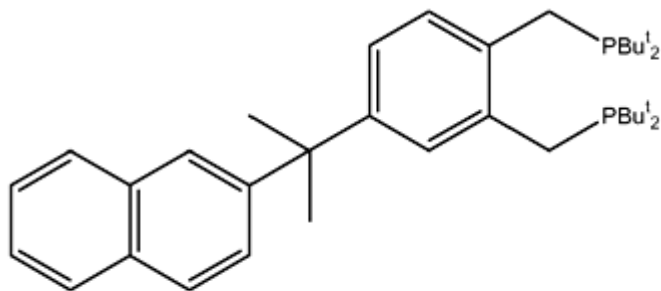


1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil)-4-(4'-clorocarbonil-fenil) benceno

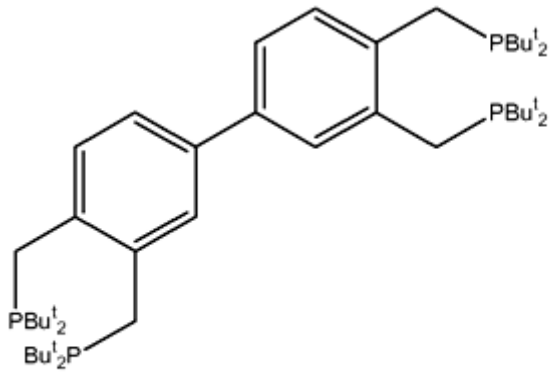


1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil)-4-(fosfinometil) benceno

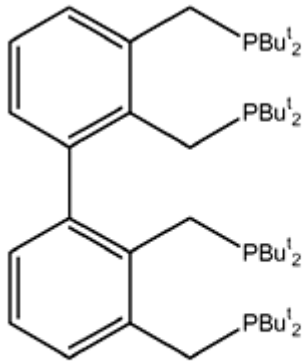
5



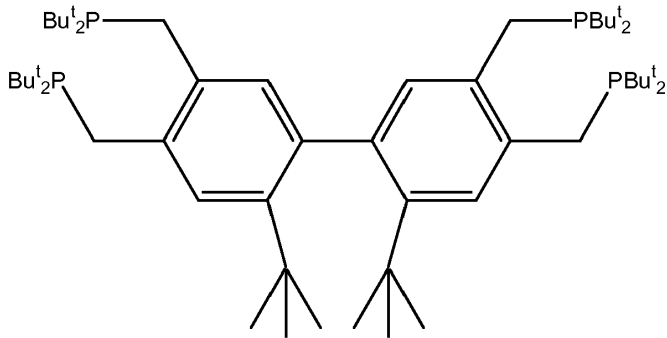
1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil)-4-(2'-naftilprop-2'-il) benceno



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

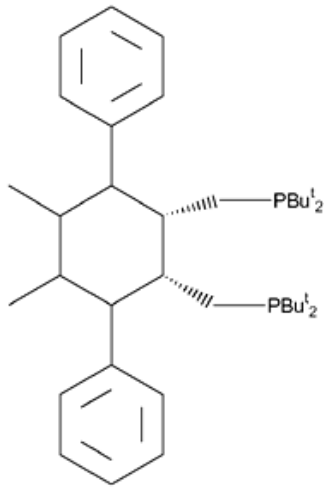


1,2-bis (di-terc-butil (fosfinometil))-3-(2',3'-bis (di-terc-butil (fosfinometil)) fenil) benceno

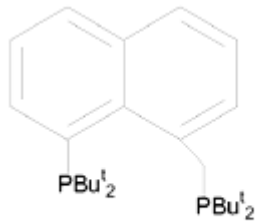


5

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



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

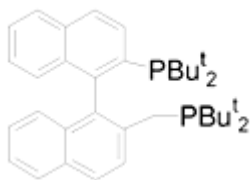


1-(di-terc-butilfosfino)-8-(di-terc-butilfosfinometil)-naftaleno



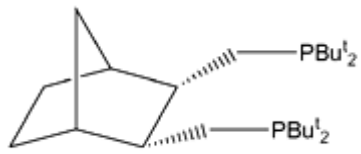
2-(di-terc-butilfosfinometil)-2'-(di-terc-butilfosfino)-bifenileno

5

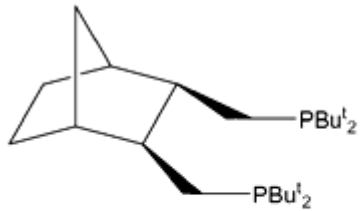


2-(di-terc-butilfosfinometil)-2'-(di-terc-butilfosfino)-binaftileno

Ejemplos de ligandos con puente no aromático y con puente de norbornil incluyen:

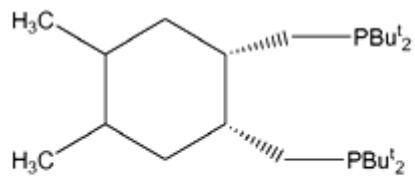


(2-exo, 3-exo)-bicyclo[2.2.1]heptano-2,3-bis (di-terc-butilfosfinometil)



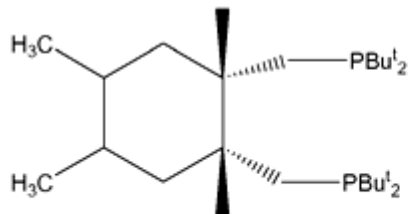
2-endo, 3-endo)-bicyclo[2.2.1]heptano-2,3-bis (di-terc-butilfosfinometil)

Ejemplos de estructuras de ligando con puente no aromático sustituidas incluyen:

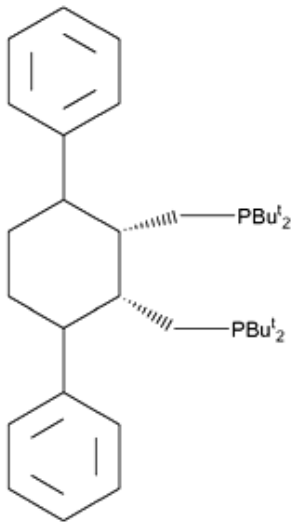


cis-1, 2-bis (di-terc-butilfosfinometil), 4, 5, dimetilciclohexano

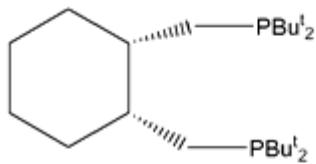
5



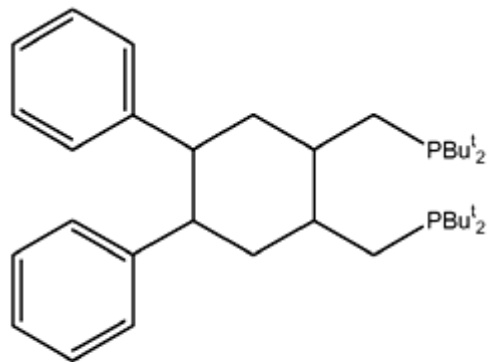
cis-1, 2-bis (di-terc-butilfosfinometil), 1, 2, 4, 5 tetrametilciclohexano



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

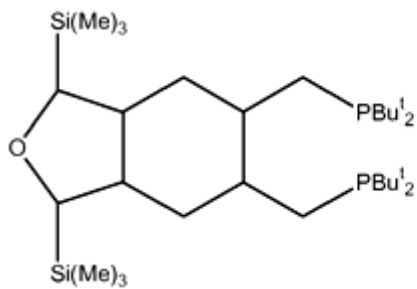


cis-1, 2-bis (di-terc-butilfosfinometil) ciclohexano



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

5



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

En el ejemplo anterior, las estructuras de ligandos de las fórmulas generales (I)-(II), uno o más de los grupos portadores de carbono terciario  $X^1$ - $X^4$ , t-butilo, unidos al fósforo del grupo  $Q^1$  y/o  $Q^2$  pueden ser reemplazadas con una alternativa adecuada. Alternativas preferidas son adamantilo, 1,3 dimetil adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norbornidienilo, o  $X^1$  y  $X^2$  entre sí y/o  $X^3$  y  $X^4$  entre sí forman junto con el fósforo un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1 {3,7} decilo tales como 2-fosfata-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo o 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo. En la mayoría de las realizaciones, se prefiere que los grupos  $X^1$ - $X^4$  o los grupos combinados  $X^1/X^2$  y  $X^3/X^4$  son los mismos, pero también puede ser ventajoso utilizar diferentes grupos para producir asimetría alrededor del sitio activo en estos ligandos seleccionados y en general en esta invención.

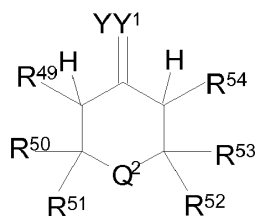
Del mismo modo, uno de los grupos de unión A o B puede estar ausente de manera que sólo A o B es metileno y el átomo de fósforo no está conectado al grupo metileno está conectado directamente al carbono en el anillo que da un puente de 3 carbonos entre los átomos de fósforo.

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 el que  $R^1$  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 están asociados con sus respectivos átomos de carbono terciario forman grupos compuestos que son al menos tan estéricamente impedidos como t-butilo(s).

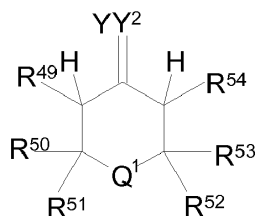
Los grupos compuestos estéricos pueden ser cíclicos, parcialmente cíclicos o acíclicos. Cuando es cíclico o parcialmente cíclico, el grupo puede estar sustituido o no sustituido o saturado o insaturado. Los grupos cíclicos o parcialmente cíclicos pueden contener preferentemente, que incluye el(los) átomo(s) de carbono terciario, de  $C_4$ - $C_{34}$ , más preferentemente  $C_8$ - $C_{24}$ , lo más preferentemente átomos de carbono  $C_{10}$ - $C_{20}$  en la estructura cíclica. La estructura cíclica puede estar sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados entre 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 el que  $R^{19}$  a  $R^{30}$  son como se definen en la presente memoria, y/o estar interrumpida por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsilicio.

En particular, cuando es cíclica,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  y/o  $X^4$  puede representar congresilo, norbornilo, 1-norbornidienilo o adamantilo, o  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al que están unidos forma un grupo 2- $Q^2$ -triciclo[3.3.1.1{3,7}] decilo opcionalmente sustituido o un derivado del mismo, o  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al que están unidos forman un sistema de anillo de fórmula 1a



(1a)

Del mismo modo,  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al que están unidos pueden formar un grupo 2- $Q^1$ -triciclo[3.3.1.1 {3,7}] decilo opcionalmente sustituido o un derivado del mismo, o  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al que están unidos pueden formar un sistema de anillo de fórmula 1b



(1b)

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

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

En realizaciones preferidas,  $R^1$  a  $R^{12}$  y  $R^{13}$ - $R^{18}$  representan cada uno independientemente alquilo, arilo, o Het;



R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo, arilo o Het; R<sup>19</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido o fenilo, R<sup>20</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> representan cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido,

R<sup>49</sup> y R<sup>54</sup>, cuando están presentes, representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo o arilo;

5 R<sup>50</sup> a R<sup>53</sup>, cuando están presentes, representan cada uno independientemente alquilo, arilo o Het;

YY<sup>1</sup> y YY<sup>2</sup>, cuando están presentes, representan cada uno independientemente oxígeno, azufre o N-R<sup>55</sup>, en el que R<sup>55</sup> representa hidrógeno, alquilo o arilo.

10 Preferentemente, R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> en la presente memoria representan cada uno independientemente alquilo o arilo. Más preferentemente, R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> representan cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-fenil (en el que el grupo fenilo está opcionalmente sustituido como arilo como se define en la presente memoria) o fenilo (en el que el grupo fenilo está opcionalmente sustituido como arilo como se define en la presente memoria). Incluso más preferentemente, R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> representan cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, que está opcionalmente sustituido como alquilo como se define en la presente memoria. Lo más preferentemente, R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> representan cada uno alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> no sustituido tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo, especialmente metilo.

20 En una realización particularmente preferida de la presente invención R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> representan cada uno el mismo resto alquilo, arilo o resto Het tal como se define en la presente memoria, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>11</sup> representan cada uno el mismo resto alquilo, arilo o Het como se define en la presente memoria, y R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> representan cada uno el mismo resto alquilo, arilo o Het como se define en la presente memoria. Más preferentemente R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> representan cada uno el mismo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, particularmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> no sustituido, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo; R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>11</sup> representan cada uno independientemente el mismo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> como se ha definido anteriormente; y R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> representan cada uno independientemente el mismo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> como se ha definido anteriormente. Por ejemplo: R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> representan cada uno metilo; R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>11</sup> representan cada uno etilo; y, R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> representan cada uno n-butilo o n-pentilo.

30 En una realización especialmente preferida de la presente invención, cada grupo R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> representa el mismo resto alquilo, arilo, o Het como se define en la presente memoria. Preferentemente, cuando son grupos alquilo, cada R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> representa el mismo grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, en particular alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> no sustituido, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo. Más preferentemente, cada R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> representa metilo o terc-butilo, lo más preferentemente, metilo.

35 El grupo 2-Q<sup>2</sup> (o Q<sup>1</sup>)-tríciclo[3.3.1.1.{3,7}] decilo (referido en lo sucesivo como un grupo 2-meta-adamantilo por conveniencia en el que 2-meta-adamantilo es una referencia a Q<sup>1</sup> o Q<sup>2</sup> que es un átomo arsénico, antimonio o fósforo es decir, 2-arsa-adamantilo y/o 2-estiba-adamantilo y/o 2-fosfa-adamantilo, preferentemente, 2-fosfa-adamantilo) puede comprender opcionalmente, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes. Los sustituyentes adecuados incluyen aquellos sustituyentes como se define en la presente memoria en relación con el grupo adamantilo. Sustituyentes altamente preferidos incluyen alquilo, particularmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido, especialmente metilo, trifluorometilo, -OR<sup>19</sup> en el que R<sup>19</sup> es como se define en la presente memoria en particular alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido o arilo, y 4-dodecilfenil. Cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye más de un sustituyente, preferentemente cada sustituyente es idéntico.

45 Preferentemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en uno o más de las posiciones 1, 3, 5 o 7 con un sustituyente como se define en la presente memoria. Más preferentemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en cada una de las posiciones 1, 3 y 5. Adecuadamente, una disposición de este tipo significa que el átomo Q del grupo 2-meta-adamantilo está unido a átomos de carbono en el esqueleto adamantilo que no tiene átomos de hidrógeno. Lo más preferentemente, el grupo 2-meta-adamantilo está sustituido en cada una de las posiciones 1, 3, 5 y 7. Cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye más de 1 sustituyente preferentemente cada sustituyente es idéntico. Los sustituyentes especialmente preferidos son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituidos y haloalquilos, particularmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido tal como metilo y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> fluorado tal como trifluorometil.

55 Preferentemente, 2-meta-adamantilo representa 2-meta-adamantilo no sustituido o 2-meta-adamantilo sustituido con uno o más sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido o una combinación de los mismos.

60 Preferentemente, el grupo 2-meta-adamantilo incluye heteroátomos adicionales, distintos del átomo de 2-Q, en el esqueleto 2-meta-adamantilo. Los heteroátomos adicionales adecuados incluyen átomos de oxígeno y azufre, especialmente átomos de oxígeno. Más preferentemente, el grupo 2-meta-adamantilo incluye uno o más heteroátomos adicionales en las posiciones 6, 9 y 10. Incluso más preferentemente, el grupo 2-meta-adamantilo incluye un heteroátomo adicional en cada una de las posiciones 6, 9 y 10. Lo más preferentemente, cuando el grupo 2-meta-adamantilo incluye dos o más heteroátomos adicionales en el esqueleto 2-meta-adamantilo, cada uno de los heteroátomos adicionales es idéntico. Preferentemente, el 2-meta-adamantilo incluye uno o más átomos de oxígeno en el esqueleto 2-meta-adamantilo. Un grupo 2-meta-adamantilo especialmente preferido, que puede sustituirse opcionalmente con uno o más sustituyentes como se define en la presente memoria, incluye un átomo de oxígeno en cada una de las posiciones 6, 9 y 10 del esqueleto 2-meta-adamantilo.

Los grupos muy preferidos de 2-meta-adamantilo como se define en la presente memoria incluyen un grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo, y un grupo 2-fosfa-1,3,5 tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantilo. Lo más preferentemente, el 2-fosfa-adamantilo se selecciona entre el grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo o grupo 2-fosfa-1,3,5,trimetil-6,9,10-trioxadamantilo.

Preferentemente, cuando más de un grupo 2-meta-adamantilo está presente en un compuesto de fórmula I-II, 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  $Q^1$ , entonces otros grupos se pueden encontrar en el átomo  $Q^2$  o viceversa.

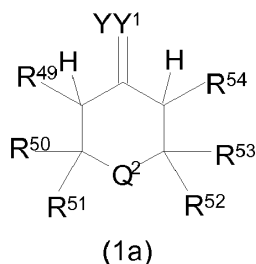
El grupo 2-meta-adamantilo se puede preparar por métodos bien conocidos por los expertos en la materia. Adecuadamente, ciertos compuestos 2-fosfa-adamantilo son obtenibles de Cytec Canada Inc, Canadá. Del mismo modo los correspondientes compuestos 2-meta-adamantilo de fórmulas I-II etc se pueden obtener del mismo proveedor o prepararse por métodos análogos.

Las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen aquellos en los que:

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

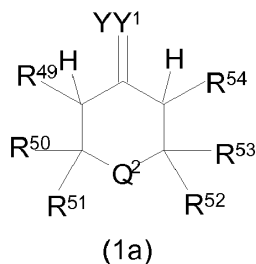
$X^3$  representa  $CR^7(R^8)(R^9)$ ,  $X^4$  representa  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ , y  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al que están unidos forman un grupo 2-fosfa-adamantilo;

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



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

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



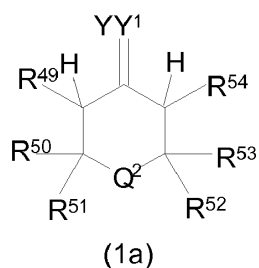
$X^3$  representa  $CR^7(R^8)(R^9)$ ,  $X^4$  representa adamantilo,  $X^1$  representa  $CR^1(R^2)(R^3)$  y  $X^2$  representa  $CR^4(R^5)(R^6)$ ;

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

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

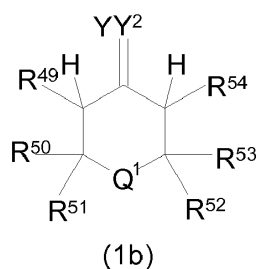
$X^3$  y  $X^4$  representan independientemente adamantilo, y  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula 1a;



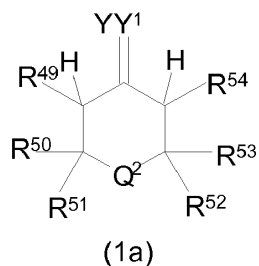
$X^3$  y  $X^4$  representan independientemente adamantilo,  $X^1$  representa  $CR^1(R^2)(R^3)$  y  $X^2$  representa  $CR^4(R^5)(R^6)$ ;

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

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

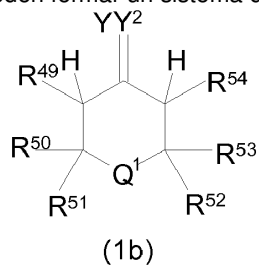


10 y  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al que están unidos forman un sistema de anillos de fórmula 1a;



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

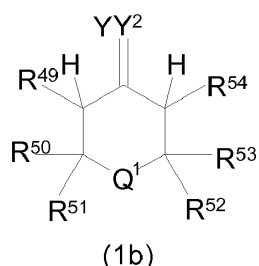
$X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al que están unidos pueden formar un sistema de anillos de fórmula 1b



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

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

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



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

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

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

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

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

Las combinaciones especialmente preferidas en la presente invención incluyen aquellas en las que:

15 (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  $CR^4(R^5)(R^6)$ ;

20 A y B son iguales y representan  $-CH_2-$  o A es  $-CH_2-$  y B no está presente de manera que el fósforo está unido directamente al grupo R;

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

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

25 (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  $-CH_2-$  o A es  $-CH_2-$  y B no está presente de manera que el fósforo está unido directamente al grupo R;

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

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

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

A y B son iguales y representan  $-CH_2-$  o A es  $-CH_2-$  y B no está presente de manera que el fósforo está unido directamente al grupo R;

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

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

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

40 A y B son iguales y representan  $-CH_2-$  o A es  $-CH_2-$  y B no está presente de manera que el fósforo está unido directamente al grupo R;

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

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

45 (5)  $X^3$  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  $-CH_2-$  o A es  $-CH_2-$  y B no está presente de manera que el fósforo está unido directamente al grupo R;

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

R representa ferroceno o benceno-1,2-diilo

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

A y B son iguales y representan  $-CH_2-$  o A es  $-CH_2-$  y B no está presente de manera que el fósforo está unido directamente al grupo R;

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

R representa ferroceno o benceno-1,2-diilo.

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

A y B son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$  o A es  $-\text{CH}_2$  y B no está presente de manera que el fósforo está unido directamente al grupo R;

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

R representa ferroceno o benceno-1,2-diilo.

Preferentemente, en el compuesto de fórmula II, A y/o B representan cada uno independientemente alquileo  $C_1$  a  $C_6$  que está opcionalmente sustituido como se define en la presente memoria, por ejemplo, con grupos alquilo. Preferentemente, los grupos alquileo inferior que A y/o B representan no están sustituidos. Los alquilenos particularmente preferidos que A y B puede representar independientemente es  $-\text{CH}_2-$  o  $-\text{C}_2\text{H}_4-$ . Más preferentemente, cada uno de A y B representa el mismo alquileo tal como se define en la presente memoria, particularmente  $-\text{CH}_2-$  o A representa  $-\text{CH}_2-$  y B no está presente, o viceversa.

Los compuestos preferidos todavía adicionalmente de fórmulas I-II incluyen aquellos en los que:

$R^1$  a  $R^{12}$  son alquilo y son iguales y, preferentemente, cada uno representa alquilo  $C_1$  a  $C_6$ , en particular metilo.

Los compuestos específicos especialmente preferidos de fórmulas I-II incluyen aquellos en los que:

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

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

R representa benceno-1,2-diilo, ferroceno-1,2-diilo, 4-t-butil-benceno-1,2-diilo, 4(trimetilsilil)-benceno-1,2-diilo.

El grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norborndienilo pueden comprender opcionalmente, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo,  $-\text{OR}^{19}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{20}$ , halo, nitro,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{21}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{22}$ , ciano, arilo,  $-\text{N}(\text{R}^{23})\text{R}^{24}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{25})\text{R}^{26}$ ,  $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{R}^{27})\text{R}^{28}$ ,  $-\text{SR}^{29}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^{30}$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $\text{P}(\text{R}^{56})\text{R}^{57}$ ,  $-\text{PO}(\text{R}^{58})(\text{R}^{59})$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{PO}(\text{OR}^{60})(\text{OR}^{61})$ , o  $-\text{SO}_3\text{R}^{62}$ , en el que  $R^{19}$ - $R^{30}$ , alquilo, halo, ciano y arilo son como se definen en la presente memoria y  $R^{56}$  a  $R^{62}$  representan cada uno independientemente hidrógeno, alquilo, arilo o Het.

Adecuadamente, cuando el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norborndienilo está sustituido con uno o más sustituyentes como se ha definido anteriormente, los sustituyentes altamente preferidos incluyen alquilo  $C_1$  a  $C_8$  no sustituido,  $-\text{OR}^{19}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{20}$ , fenilo,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{22}$ , flúor,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{23})\text{R}^{24}$ ,  $-\text{P}(\text{R}^{56})\text{R}^{57}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{25})\text{R}^{26}$  y  $-\text{PO}(\text{R}^{58})(\text{R}^{59})$ ,  $-\text{CF}_3$ , en el que  $R^{19}$ - $R^{26}$  son como se definen en la presente memoria,  $R^{56}$  a  $R^{59}$  representan cada uno independientemente alquilo  $C_1$ - $C_8$  no sustituido o fenilo. En una realización particularmente preferida, los sustituyentes son alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , más preferentemente, metilo tal como se encuentra en 1,3 dimetil adamantilo.

Adecuadamente, el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norborndienilo pueden comprender, además de átomos de hidrógeno, hasta 10 sustituyentes como se ha definido anteriormente, preferentemente hasta 5 sustituyentes como se ha definido anteriormente, más preferentemente hasta 3 sustituyentes como se ha definido anteriormente. Adecuadamente, cuando el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norborndienilo comprende, además de átomos de hidrógeno, uno o más sustituyentes como se define en la presente memoria, preferentemente cada sustituyente es idéntico. Los sustituyentes preferidos son alquilo  $C_1$ - $C_8$  no sustituido y trifluorometilo, particularmente alquilo  $C_1$ - $C_8$  no sustituido tal como metilo. Un grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norborndienilo muy preferido comprende átomos de hidrógeno es decir el grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norborndienilo no está sustituido.

Preferentemente, cuando más de un grupo adamantilo, congresilo, norbornilo o 1-norborndienilo está presente en un compuesto de fórmulas I-II, cada uno de tales grupos es idéntico.

Preferentemente, el ligando bidentado es un ligando de fosfina bidentada, arsina o estibina, preferentemente, un ligando de fosfina bidentada. Particularmente preferido es el ligando de fosfina bidentada 1, 2-bis(di-t-butilfosfino)oxileno.

### Definiciones

El término "alquileo inferior" que A y B representan en un compuesto de fórmulas I-II, cuando se utiliza en la presente memoria, incluye grupos  $C_0$ - $C_{10}$  o  $C_1$  a  $C_{10}$  que, en este último caso, pueden unirse en dos lugares en el grupo para conectar de esta manera el grupo  $Q^1$  o  $Q^2$  al grupo R, y, en este último caso, se define por lo demás de la misma manera que "alquilo" a continuación. No obstante, en este último caso, metileno es el más preferido. En el último caso, por  $C_0$  significa que el grupo  $Q^1$  o  $Q^2$  se conecta directamente al grupo R y no existe un grupo alquileo  $C_1$ - $C_{10}$  inferior y en este caso solo uno de A y B es un alquileo  $C_1$ - $C_{10}$  inferior. En cualquier caso, cuando uno de los grupos A o B es  $C_0$ , entonces el otro grupo no puede ser  $C_0$  y ha de ser un grupo  $C_1$ - $C_{10}$  como se define en la presente memoria y, por lo tanto, al menos uno de A y B es un grupo "alquileo inferior"  $C_1$ - $C_{10}$  de modo que el término "opcional" debe entenderse en consecuencia.

El término "alquilo", cuando se utiliza en la presente memoria, significa alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> 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 pueden, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados, (los grupos ramificados particularmente preferidos incluyen t-butilo e isopropilo), ser saturados o insaturados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, estar no sustituidos, estar sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados entre halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido y/o estar interrumpido por uno o más (preferentemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.

R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup>-R<sup>18</sup> representan cada uno independientemente alquilo, arilo o Het, a menos que X<sup>1</sup> o X<sup>2</sup> estén unidos al átomo Q<sup>2</sup> a través de un carbono no terciario, en cuyo caso también pueden representar hidrógeno.

R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> en la presente memoria representan independientemente hidrógeno, halo, arilo no sustituido o sustituido o alquilo no sustituido o sustituido, o, en el caso de R<sup>21</sup>, adicionalmente, halo, nitro, ciano, tio y amino. Preferentemente, R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido o fenilo, más preferentemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido.

El término "Ar" o "arilo", cuando se utiliza en la presente memoria, incluye grupos aromáticos o pseudoaromáticos carbocíclicos de cinco a diez miembros, preferentemente de cinco a ocho miembros, tales como aniones fenilo, ciclopentadienilo e indenilo y naftilo, cuyos grupos pueden estar no sustituidos o como una opción sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados entre arilo no sustituido o sustituido, alquilo (cuyo grupo puede estar no sustituido o sustituido o terminado como se define en la presente memoria), Het (cuyo grupo puede estar no sustituido o sustituido o terminado como se define en la presente memoria), halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup> o C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, en los que R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> son como se define en la presente memoria.

El término "alquenilo", cuando se utiliza en la presente memoria, significa alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> e incluye 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, ser saturados o insaturados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, no estar sustituidos, estar sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados entre halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, arilo no sustituido o sustituido o Het no sustituido o sustituido, en los que R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> son como se define en la presente memoria, y/o están interrumpidos por uno o más (preferentemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.

El término "alquinilo", cuando se utiliza en la presente memoria, significa alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> e incluye 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, ser saturados o insaturados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, no estar sustituidos, estar sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados entre halo, ciano, nitro, OR<sup>19</sup>, OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, SR<sup>29</sup>, C(O)SR<sup>30</sup>, C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, arilo no sustituido o sustituido o Het no sustituido o sustituido, en los que R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> son como se define en la presente memoria, y/o están interrumpidos por uno o más (preferentemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.

Los términos "alquilo", "aralquilo", "alcarilo", "arilenalquilo" o similares deberían tomarse, salvo información, al contrario, para estar según la definición anterior de "alquilo" en la medida en que afecte a la parte de alquilo o alq del grupo.

Los grupos Ar o arilo anteriores pueden estar unidos mediante uno o más enlaces covalentes pero las referencias a "arileno" o "arilenalquilo" o similares en la presente memoria deben entenderse como una unión de dos enlaces covalentes, pero por otra parte deben definirse como el Ar o arilo anterior en la medida en que afecte a la parte arileno del grupo. Las referencias a "alcarilo", "aralquilo" o similares deben tomarse como referencias al Ar o arilo anterior en la medida en que afecte a la parte de Ar o arilo del grupo.

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

El término "Het", cuando se utiliza en la presente memoria, incluye sistemas de anillos de cuatro a doce miembros, preferentemente de cuatro a diez miembros, anillos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y anillos que no contienen ninguno, uno o más dobles enlaces o pueden ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o totalmente aromático. Los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o condensados. Cada grupo "Het" identificado en la presente memoria puede no estar sustituido o estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre halo, ciano, nitro, oxo, alquilo (grupo alquilo que puede no estar sustituido o estar sustituido o terminado como se define en la presente memoria) -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -SR<sup>29</sup>, -C(O)SR<sup>30</sup> o C(S)N(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, en los que

R<sup>19</sup> a R<sup>30</sup> son como se define en la presente memoria. Por tanto, el término "Het" incluye grupos tales como azetidínico, pirrolidínico, imidazolilo, indolilo, furanilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridazinilo, morfolinilo, pirimidinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piperidinilo, pirazolilo y piperazinilo opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede ser en un átomo de carbono del anillo de Het o, cuando sea apropiado, en uno o más de los heteroátomos.

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

El término hetero como se ha mencionado en la presente memoria significa nitrógeno, oxígeno, azufre o mezclas de los mismos.

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

Por el término catalizador "homogéneo" quiere decirse un catalizador, es decir un compuesto de la invención que no está soportado, sino que simplemente se mezcla o se forma *in situ* con los reactivos de la reacción de carbonilación, preferentemente en un disolvente adecuado tal como se describe en la presente memoria.

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

Cuando un compuesto de una fórmula en la presente memoria (p. ej., fórmulas I-II) contiene un grupo alquénico o un resto cicloalquilo como se define, también puede ocurrir isomería cis (E) y trans (Z). La presente invención incluye los estereoisómeros individuales de los compuestos de cualquiera de las fórmulas definidas en la presente memoria y, cuando sea apropiado, las formas tautoméricas individuales de los mismos, junto con mezclas de los mismos. La separación de diastereoisómeros o isómeros cis y trans se puede lograr mediante técnicas convencionales, p. ej., por cristalización fraccionada, cromatografía o H.P.L.C. de una mezcla de estereoisómeros de un compuesto de una de las fórmulas o una sal adecuada o derivado de la misma. Un enantiómero individual de un compuesto de una de las fórmulas también se puede preparar a partir de un producto intermedio ópticamente puro correspondiente o por resolución, tal como por H.P.L.C. del racemato correspondiente utilizando un soporte quiral adecuado o por cristalización fraccionada de las sales diastereoisoméricas formadas por reacción del racemato correspondiente con un ácido o base ópticamente activo adecuado, según sea apropiado.

La invención se describirá e ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitantes y ejemplos comparativos en los que:

la Figura 1 es una vista esquemática del procedimiento de la presente invención;

la Figura 2 es un gráfico del ácido real del reactor frente al ácido teórico del reactor; y

la Figura 3 es un gráfico del ácido real de la columna instantánea frente al ácido teórico.

Haciendo referencia a la figura 1, se muestra un procedimiento continuo para la reacción de corrientes purificadas de monóxido de carbono, etileno y metanol en la fase líquida, en presencia de un sistema de catalizador, para generar el producto deseado, propanoato de metilo. Un tanque reactor 2 se adapta a una fase líquida 4 y una fase gaseosa 6. La fase líquida comprende metanol, propanoato de metilo (MEP), gas de proceso disuelto y componentes catalizadores. La fase líquida 6 se agita por medio de un par de álabes mezcladores 8, 10 situado debajo de la superficie de la fase líquida en una relación axialmente espaciada en el eje motor 12 accionado por el motor 14. Una corriente de gas de entrada típico 16 de 60 % de etileno, 20 % de monóxido de carbono y 20 % de los gases inertes entra en el tanque reactor 2 cerca de la base de la pared lateral del tanque reactor 18 y por debajo del nivel de la fase líquida en el tanque 2. El 20 % de los gases inertes está normalmente compuesto de etano al 8 %, metano al 4 %, dióxido de carbono al 0,4 %, con nitrógeno y argón que integran el balance de 7,6 %. El nivel y la composición de los materiales inertes pueden variar dependiendo de las impurezas presentes en las eficiencias de gas de suministro y del lecho protector. El gas que entra en el recipiente de reactor en la base pasa a través de la mezcla de reacción de forma continua y se dispersa por el agitador por medio de los álabes de mezcla 8, 10 en burbujas finas. De esta manera, el etileno y monóxido de carbono se disolvieron en la mezcla de reacción. La corriente de gas de entrada 16 comprende una corriente de suministro de etileno 30 y una corriente de suministro de monóxido de carbono 32 que cada una procede de su fuente (no mostrada) a la corriente de gas de entrada, cada uno a través de un respectivo lecho de protección 34, 36. El tanque del reactor 2 tiene un tubo de salida de fase líquida 20 ubicado en la pared de base 22 para facilitar el transporte de la corriente de producto de propionato de metilo impuro a la columna de evaporación súbita 24 y un tubo de salida de fase gaseosa 26 ubicado en la pared superior 28 del reactor 2 para facilitar el transporte del gas del espacio de cabeza de vuelta a la corriente de suministro de entrada.

La corriente del producto se alimenta para su separación a una columna de destilación de tipo "instantánea" de una sola etapa 24 donde la mayor parte del MEP y el metanol se vierte rápidamente junto con una pequeña porción del ácido sulfónico y su éster y se dirige a la columna de purificación 40 mediante el conducto superior 42 de la columna instantánea. La fracción pesada que permaneció en forma de líquido después de haber sido pasado a la columna de evaporación súbita contiene los componentes catalizadores y se recicla de nuevo en el reactor 2 a través de un tubo de salida 44 situado en la base de la columna de evaporación súbita 24. Parte de la fracción pesada puede ciclarse

a través de un bucle de concentración de catalizador 46 y volver a la base de la columna de evaporación súbita hasta que se ha alcanzado la concentración deseada o con el fin de evitar el retorno de un exceso de catalizador de vuelta al reactor 2.

5 Si se requiere que el producto propanoato de metilo esté libre de metanol, se necesita una segunda columna de destilación. La corriente superior de la columna instantánea de propionato de metilo, por lo tanto, se alimenta a la columna de purificación 40, donde el propionato de metilo puro y el ácido sulfónico o el éster arrastrados se eliminan de la base del mismo como la fracción pesada y se alimentan a través del tubo de salida de base de la columna de purificación 48 al propionato de metilo tanque de producto 50. Este material ha sido analizado después de la  
10 concentración de metilmetanosulfonato por GC y se ha demostrado que contiene este compuesto. El azufre eliminado selectivamente de la columna instantánea es pesado en la columna de purificación de MeP. Una mezcla de bajo punto de ebullición de metanol y propanoato de metilo se genera como fracción más ligera, y se elimina continuamente desde la parte superior de la columna de purificación de MEP. La porción líquida de la fracción más ligera eliminada de la columna de purificación 40 que contiene MeP y metanol puede reciclarse al reactor 2.

15 El ácido en el producto de propionato de metilo purificado puede neutralizarse simplemente mediante la adición de una cantidad estequiométrica de base. Sin embargo, generalmente se prefiere agregar un exceso de base. Típicamente, la base es un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, más típicamente, se usa hidróxido de sodio.

20 En una realización, el hidróxido de sodio se disuelve convenientemente en formalina utilizada en la conversión catalítica de propionato de metilo a metacrilato de metilo con formaldehído. Al introducir el hidróxido de sodio en la formalina, se disuelve más fácilmente debido a la presencia de metanol y agua en la formalina. El contacto de la formalina con el propionato de metilo conduce a la neutralización del ácido en la corriente de propionato de metilo. Al reciclar la corriente de propionato de metilo sin reaccionar, el propionato de metilo libre de ácido puede reciclarse en  
25 la reacción de conversión con formalina.

Para los fines de reciclaje, la tubería de reciclaje de la columna de purificación 56 se conecta con la tubería de salida de la columna de evaporación súbita 44. La tubería de reciclado combinado también está conectada a la tubería de suministro de catalizador reciente entrante 57 para formar una segunda tubería de entrada de líquido 58 para el  
30 reactor 2.

La reacción en el recipiente del reactor 2 se llevó a cabo a 100 °C y a entre 9 y 15 barg de presión.

35 La columna instantánea 24 se ha adaptado para incluir el relleno 25 en el extremo superior de la misma. El relleno está organizado como relleno estructurado y ocupa menos de una cuarta parte de la columna flash. El relleno es un relleno estructurado que consiste en un lecho de Sulzer Mellapak tipo 202Y situado en la parte superior de la columna. El efecto del relleno es dar aproximadamente dos etapas de separación de equilibrio adicionales.

40 El sistema de catalizador se compone de la siguiente manera. En un tanque de recuperación de catalizador de 15 m<sup>3</sup> cubierto en atmósfera de nitrógeno se añaden 11.600 litros de propanoato de metilo y 117 litros de metanol. Este material se roció con nitrógeno durante 3 horas para asegurarse de que está completamente desoxigenado. A esta solución se añaden 5,1 Kg de dba paladio (una mezcla de tris(dibencilidenacetona)dipaladio(Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) y tris(dibencilidenacetona)paladio)(Pd(dba)<sub>3</sub>). Heraeus-Pd analiza 19,60 % de Pd (equivalente a 1,0 Kg de metal Pd) y 23,35 Kg de un 20 % p/p de solución de 1,2 bis(di-terc-butilfosfinometil)benceno en MeP. Esto equivale a 9,40 moles  
45 de paladio y 11,85 moles de ligando de fosfina, una relación de paladio:fosfina de 1:1,26. La sal de paladio y el ligando de fosfina se dejan complejar durante 12 horas antes de la adición de 13,9 litros de una solución al 70 % p/p de ácido metansulfónico en agua (133,53 moles de MSA). Esto resulta en una relación molar de paladio:ácido metansulfónico de 1:14,2. Esto completa la preparación del catalizador, que ahora está listo para su uso y se suministra a un caudal bajo, pero continuo directamente a través de la tubería de suministro de catalizador reciente  
50 48 en el reactor 2. La concentración de paladio de la solución de catalizador es de aproximadamente 93 ppm Pd tal como se calcula a partir de los valores anteriores. El MW de paladio utilizado para el cálculo de la velocidad de suministro de paladio es de 106,4 Daltons. El suministro de catalizador de paladio a esta concentración resulta generalmente en una concentración de Pd en el reactor de entre 25-40ppm. La cantidad total de ácido metanosulfónico (MSA) alimentada al proceso puede calcularse en función del número de lotes de catalizador  
55 totales alimentados al proceso. Los niveles reales de MSA presentes pueden calcularse mediante la valoración del reactor y las soluciones de columna instantánea. El nivel de MSA se calcula restando el valor del ácido propiónico (PA) (determinado por cromatografía de gases) del valor ácido total determinado por la valoración del ácido. No hay otros ácidos que no sean MSA y PA presentes en el sistema.

60 Durante el funcionamiento continuo anterior, el paladio en el catalizador se descompone a una velocidad lenta pero constante, y se reemplaza con la adición de catalizador reciente constituido como anteriormente.

Después de la puesta en marcha de la unidad de reactor continuo, cuando se había alcanzado la velocidad deseada de generación de producto propanoato de metilo, se llevó a cabo un procedimiento de reducción gradual de las  
65 velocidades de suministro de los componentes del catalizador.



Para mantener la velocidad de generación de propanoato de metilo, se encontró necesario reemplazar continuamente el componente catalizador de paladio y ligando que se perdió por descomposición con paladio y ligando frescos a una velocidad que equilibraba la velocidad de pérdida. Sin embargo, el componente catalítico también incluye ácido que es necesario para activar el paladio y el ácido no se descompone y, por lo tanto, puede acumularse en el reactor.

**Ejemplos**

Preparación de propanoato de metilo a partir de etileno, monóxido de carbono y metanol

El análisis ácido relevante de la salida de la fase líquida del reactor, la fase líquida de la columna flash y la corriente del producto se muestran en la Tabla 1. La comparación entre los valores reales de MSA del reactor y la columna flash y los valores teóricos obtenidos si no se eliminó el ácido del proceso mostrado en las figuras 2 y 3.

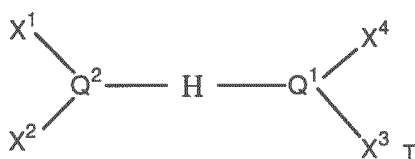
Tabla 1

Días en línea	Reactor MSA real (ppm)	Teoría del Reactor MSA (ppm)	Líquido MSA de columna instantánea real (ppm)	Teoría MSA de líquido de la columna instantánea (ppm)
180	3631	7531		27259
210	3780	8191	10772	29647
240	2493	8851	8499	32036
270	2134	9511	7480	34425
300	2194	10171	6256	36814
510	2080	14791	9012	53536
540	1801	15451	8483	55925
570	2096	16111	9648	58314
600	2583	16771	10516	60703
630	2710	17431	8930	63092
740	3670	19851	10729	71851
770	3396	20511	11642	74240
800	3552	21171	12427	76629
830	3790	21831	13282	79018
860	3680	22491	13582	81407

Los valores teóricos del ácido se basan en la adición de un lote de catalizador cada catorce días y un factor de concentración de reactor: 3.62. Se puede ver en las figuras 2 y 3 que la columna flash de la invención sorprendentemente evita la acumulación de ácido en el reactor.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para la producción de un producto de éster alquílico que comprende las etapas de carbonilación de etileno con monóxido de carbono en presencia de co-reactivo de alcohol C<sub>1-6</sub> para formar dicho producto de éster alquílico, en el que la carbonilación tiene lugar en presencia de un sistema catalizador que comprende;
- un ligando bidentado
  - un metal catalítico seleccionado de un metal del grupo 8, 9 o 10 o un compuesto del mismo, y
  - un ácido sulfónico capaz de formar un éster alquílico ácido con el alcohol C<sub>1-6</sub>,
- incluyendo el procedimiento a etapa de separar el producto de éster alquílico formado de una corriente de producto bruto carbonilado mediante un tratamiento adecuado efectivo para vaporizar el producto de éster alquílico en una columna de destilación instantánea de una sola etapa y proporcionar una corriente de producto de éster alquílico purificado separado de dicho ligando bidentado y metal catalítico, en el que dicha columna de destilación incluye medios de separación adicionales eficaces para proporcionar una separación adicional del producto en el que los medios de separación adicionales se empaquetan o se asocian con la parte superior de la columna de destilación instantánea y/o se proporcionan mediante bandejas.
2. Un procedimiento reivindicado en la reivindicación 1, en el que el relleno es un relleno estructurado o aleatorio.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el relleno proporciona entre 0,01 y 5 placas teóricas adicionales para la separación.
4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que el relleno ocupa entre 5 y 40 % de la columna.
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que se introduce una cantidad de reflujo en la columna de destilación instantánea.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el componente de reflujo es una corriente separada del producto de éster alquílico de la reacción o una mezcla de los mismos.
7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el producto de éster alquílico se vaporiza desde el interior de la corriente de producto bruto mediante tratamiento térmico efectivo en la columna de destilación instantánea a una temperatura y presión adecuadas efectivas para vaporizar el producto y/o su azeótropo con otros componentes presentes.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la corriente de producto de éster alquílico purificado se somete posteriormente a una etapa de tratamiento con ácido sulfónico eficaz para separar dicho ácido de o neutralizar dicho ácido en dicha corriente de producto de éster alquílico purificado.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la etapa de tratamiento con ácido sulfónico se lleva a cabo con una base para neutralizar al menos parcialmente el ácido en dicha corriente de producto purificado o se lleva a cabo mediante un tratamiento adecuado a presión y/o calor efectivo. para vaporizar preferentemente el producto de éster alquílico de la corriente purificada, tal como por destilación, dejando así el ácido y su éster como una fracción pesada.
10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido sulfónico tiene un pKa de menos de 6 cuando se mide en solución acuosa diluida a 25 °C.
11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido sulfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido clorosulfónico, ácido fluorosulfónico, ácido trifluorometano sulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido toluenosulfónico (por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico), ácido t-butilsulfónico, ácido 2-hidroxiopropanosulfónico, ácido alcano C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>sulfónico, ácido alcanfor sulfónico o ácido 1 y 2-adamantanosulfónico.
12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ligando bidentado es un ligando bidentado de fórmula general (I)



en el que H es un grupo de puente orgánico bivalente con 1-6 átomos en el puente; los grupos  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  y  $X^4$  representan independientemente radicales univalentes de hasta 30 átomos, que tienen opcionalmente al menos un átomo de carbono terciario a través del cual el grupo se une al átomo  $Q^1$  o  $Q^2$ , o  $X^1$  y  $X^2$  y/o  $X^3$  y  $X^4$  forman entre sí un radical bivalente de hasta 40 átomos, que opcionalmente tiene al menos dos átomos de carbono terciarios a través de los cuales el radical está unido al átomo  $Q^1$  y/o  $Q^2$ ; y

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

13. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el co-reactivo de alcohol es metanol, etanol, propanol, iso-propanol, iso-butanol, alcohol t-butílico, fenol o n-butanol.

14. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que el ligando bidentado se selecciona entre 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)benzeno, 1,2-bis-(di-terc-pentilfosfinometil)benzeno, 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)naftaleno, 1,2-bis-(diadamantilfosfinometil)benzeno, 1,2-bis-(di-3,5-dimetiladamantilfosfinometil)benzeno, 1,2-bis-(di-5-terc-butiladamantilfosfinometil)benzeno, 1,2-bis(1-adamantil-terc-butil-fosfinometil)benzeno, 1,2-bis-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-o-xileno, 1,2-bis-(2-(fosfa-adamantil))-o-xileno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfinometil)benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(dicongresilfosfinometil)benzeno, 1-(di-terc-butilfosfino)-2-(fosfa-adamantil)-o-xileno, 1-(diadamantilfosfino)-2-(fosfa-adamantil)-o-xileno, 1-(di-terc-butilfosfino)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-o-xileno), 1-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-2-(fosfa-adamantil)-o-xileno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfino)benzeno, 1-(fosfa-adamantil)-2-(fosfa-adamantil)metilbenzeno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfino)benzeno, 1-(2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-bencil)-2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil)benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfino)benzeno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)benzeno, 1-(terc-butil,adamantilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)benzeno, 1-[(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)metil)]-2-(fosfa-adamantil)benzeno, 1,2-bis-(diterc-butilfosfinometil)ferroceno, 1,2,3-tris-(diterc-butil-fosfinometil)ferroceno, 1,2-bis(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil)ferroceno, 1,2-bis- $\alpha,\alpha$ -(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))dimetilferroceno, y 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))ferroceno y 1,2-bis(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil)benzeno; en el que "fosfa-adamantil" se selecciona entre 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantil, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantil, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantil o 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantil, cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-5-metilciclohexano; cis-1,2-bis(diadamantilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(diadamantilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1-(P,P-adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(P,P-adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-5-metilciclohexano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-5-metilciclohexano; cis-1-(2-fosfino-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(2-fosfino-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(diadamantilfosfino)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(diadamantilfosfino)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(2-fosfino-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; cis-1-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-dimetilciclohexano; 1-[4,5-dimetil-2-P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-[1S,2R]ciclohexilmetil]-P-2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona, cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)ciclobutano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclohexano; cis-1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)ciclobutano; cis-1,2-bis(diadamantilfosfinometil)ciclohexano; cis-1,2-bis(diadamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1,2-bis(diadamantilfosfinometil)ciclobutano; cis-1,2-bis(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona))dimetilciclohexano, cis-1-(P,P-adamantil, t-butilfosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)ciclohexano; cis-1-(2-fosfino-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-

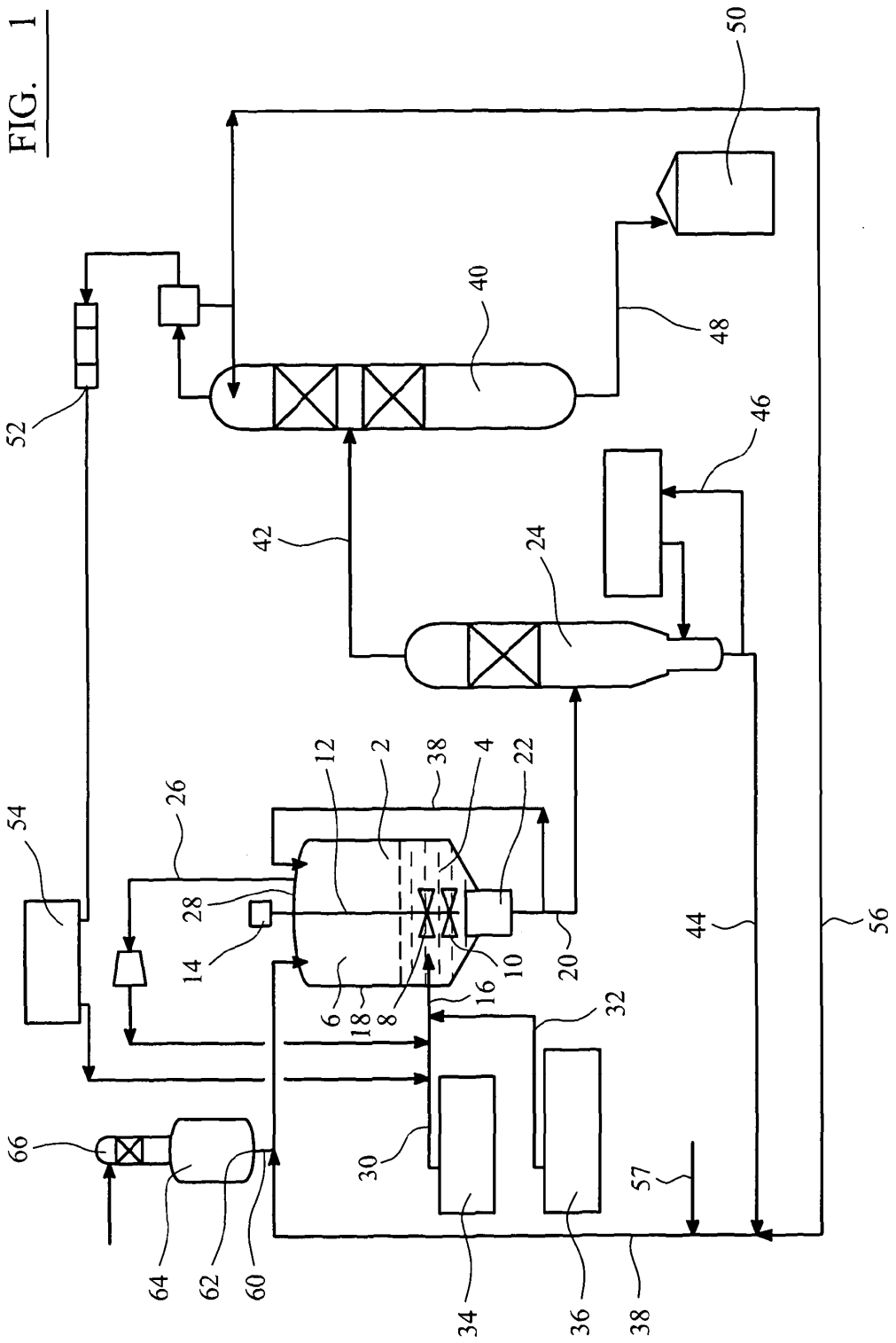


1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-bis-(trimetilsilil) benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(trimetilsilil) benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-difenil benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-fenil benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-bis-(trimetilsilil) benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(trimetilsilil) benceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-t-butilbenceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4-t-butilbenceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-t-butil benceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-t-butilbenceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)4,5-(di-t-butil)benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-t-butil benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-t-butil benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1-(di-t-butilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-t-butil benceno; 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) benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butil benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(di-t-butilfosfinometil)-4-t-butil benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1-(2-fosfinometil-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxatriciclo-{3.3.1.1[3.7]}decil)-2-(diadamantilfosfinometil)-4-t-butil benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-di-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}-decil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1,2-bis-perfluoro(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butil benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-(2'-fenilprop-2'-il) benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4,5-(di-t-butil) benceno; 1,2-bis-(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetra(trifluoro-metil)-6,9,10-trioxatriciclo{3.3.1.1[3.7]}decil)-4-t-butil benceno, 1,2-bis-(P-(2,2,6,6-tetrametilfosfinometil-ciclohexan-4-ona)-4-(trimetilsilil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil)-4(trimetilsilil)benceno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(fosfa-adamantil)-4-(trimetilsilil)benceno, 1-(fosfa-adamantil)-2-(fosfa-adamantil)-4-(trimetilsilil)metilbenceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(di-terc-butilfosfino)-4-(trimetilsilil)benceno, 1-(diadamantilfosfinometil)-2-(diadamantilfosfino)-4-(trimetilsilil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-4-(trimetilsilil)benceno, 1-(di-terc-butilfosfinometil)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-4-(trimetilsilil)bencilo)-2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona, 1-(terc-butil,adamantilfosfino)-2-(di-adamantilfosfinometil)-4-(trimetilsilil)benceno - y en el que "fosfa-adamantil" se selecciona entre 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantil, 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantil, 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantil o 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluorometil)-6,9,10-trioxadamantil-, 1-(ditertbutilfosfinometil)-2-(P-(2,2,6,6-tetrametil-fosfa-ciclohexan-4-ona)-4-(trimetilsilil)ferroceno, 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-difenil ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')fenilferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4,5-bis-(tri-metilsilil) ferroceno; 1,2-bis(di-t-butilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-difenilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil) 4-(o 1')fenilferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil)-4,5-bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(2-fosfinometil-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-adamantil) 4-(o 1')(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5 difenilferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(o 1')fenil ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4,5 bis-(trimetilsilil)ferroceno; 1,2-bis(di-adamantilfosfinometil)-4-(o 1')(trimetilsilil) ferroceno; 1-(P,P adamantil, t-butil fosfinometil)-2-(di-t-butil-fosfinometil)-4,5-difenilferroceno; 1-(P,P



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

FIG. 1





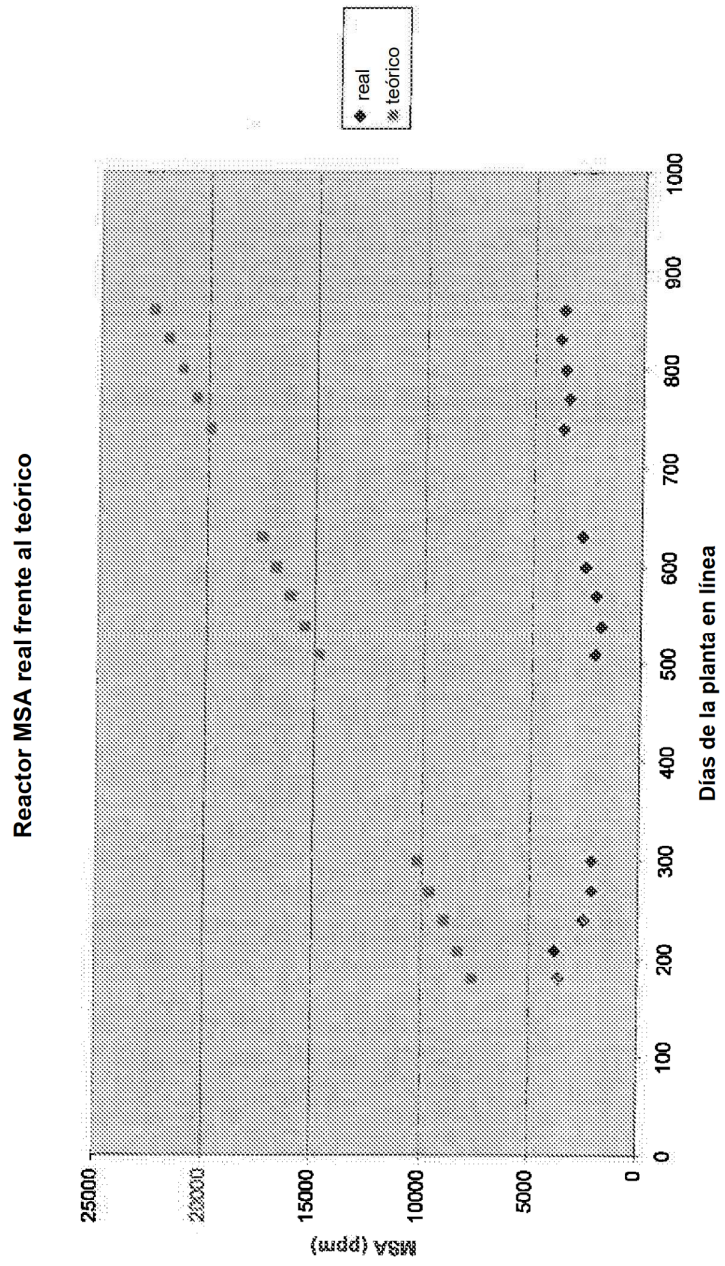


Figura 2.

Figura 3

Columna instantánea MSA real frente a los valores teóricos

