



No. 11-067382- -00000-0000

Fecha: 2011-05-31 15:36:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 79

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N° _____

54. TÍTULO CATALIZADOR DE OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO
SELECTIVO Y ALTAMENTE ACTIVO Y MÉTODO PARA PREPARAR
HEXENO U OCTENO UTILIZANDO EL MISMO.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE SK INNOVATION CO., LTD.

DOMICILIO Seoul, Republica de Corea

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____



No. 11-067382- -00000-0000

Fecha: 2011-05-31 15:36:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 79

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: SK INNOVATION CO., LTD.
Dirección: 99 Seorin-dong, Jongno-gu, Seoul
110-110 Republica de Corea
Nacionalidad o domicilio: Seoul, Republica
de Corea
Lugar de Constitución: Republica de Corea

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088

Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

41.654.882

TP

20824 CSJ

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: VER HOJA ANEXA

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/KR2010/001341

Fecha 03 de marzo de 2010

Publicación Internacional No. _____

Fecha _____

6 TITULO (54) CATALIZADOR DE OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO SELECTIVO Y ALTAMENTE
ACTIVO Y MÉTODO PARA PREPARAR HEXENO U OCTENO UTILIZANDO EL MISMO.

7 Clasificación Internacional (51) _____

8 Prioridad

SI

☐

NO

☒

(33) País de Origen

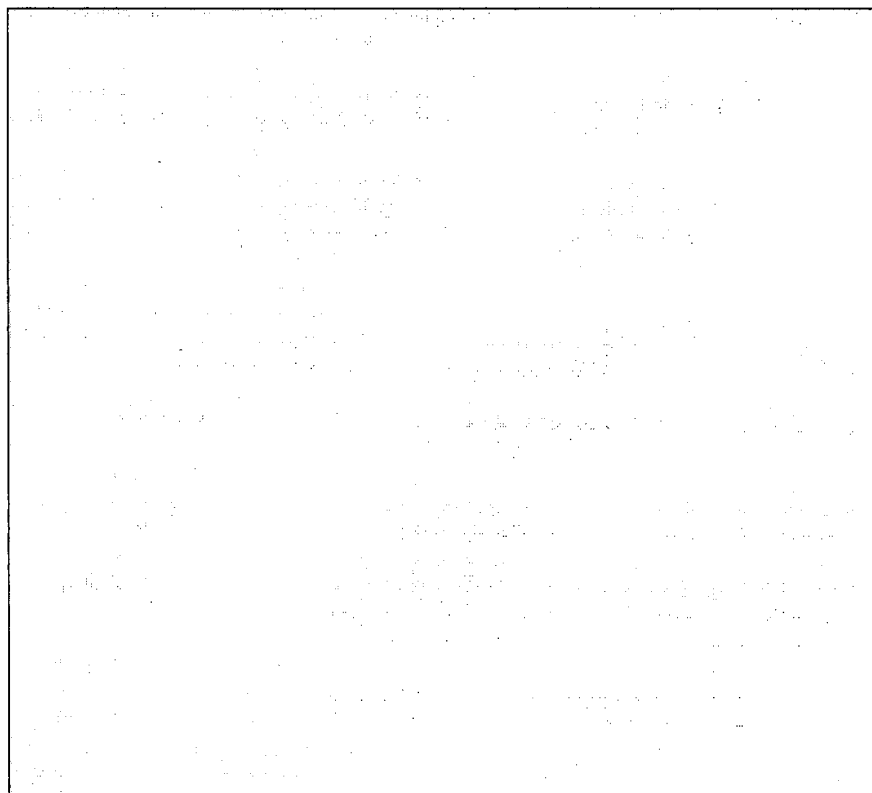
(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

9 Comprobante de pago No. 11-48200 // 11-48303 // 11-48383

Fecha 19 de mayo de 2011

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA**12 Solicito la concesión de la patente**

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA: _____

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

ANEXO
INVENTORES

1.) HAN, Tack-Kyu

(#404-306, Expo Apt., Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-762, Republica de Corea);

2.) KANG, Sang-Ook

(#101-1706, Simgog premio Apt., Sanghyeon-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-130 Republica de Corea);

3.) KIM, Sung-Kwan

(449-10, Oksan-ri, Sancheong-eup, Sancheong-gun, Gyeongsangnam-do 666-805 Republica de Corea.);

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0048303

Bogotá D.C., Mayo 19 de 2011 - 16:45:00

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	155451494	19/05/2011	88.835.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NUEVAS CREACIONES	162.000.00	162.000.00
				\$162.000.00

SON: **CIENTO SESENTA Y DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067382- -00000-0000

Fecha: 2011-05-31 15:36:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 79

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 20 de 2011 - 07:41:42

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0048383

Bogotá D.C., Mayo 19 de 2011 - 16:45:00

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	155451494	19/05/2011	88.835.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-067382- -00000-0000

Fecha: 2011-05-31 15:36:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Follos: 79

S

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Mayo 20 de 2011 - 07:41:45

RESUMEN

Esta invención se relaciona con un compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno que incluye un ligando quiral, y con un método para preparar selectivamente 1-hexeno o 1-octeno a partir de etileno utilizando el mismo.

5

DESCRIPCIÓNCATALIZADOR DE OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO SELECTIVO Y ALTAMENTE ACTIVOY MÉTODO PARA PREPARAR HEXENO U OCTENO UTILIZANDO EL MISMO

5 Campo Técnico

La presente invención se relaciona con un catalizador de oligomerización de etileno selectivo y altamente activo para uso en la oligomerización del etileno tal como trimerización o tetramerización y un método para preparar 1-hexeno o 1-octeno utilizando el mismo, y más particularmente con un compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno que comprende un compuesto de cromo y un ligando quirral que tiene una estructura estereoisomérica específica, con una composición de catalizador de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno que comprende el compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno y un cocatalizador tal como metilaluminoxano (MAO), y con un método para preparar 1-hexeno o 1-octeno en alta selectividad y alta actividad utilizando tal un sistema de catalizador.

7

Técnica Antecedente

El 1-hexeno y 1-octeno, que son monómeros o comonómeros para
5 producir polietileno de baja densidad lineal, son un material
industrial importante ampliamente utilizado en un proceso de
polimerización, y se obtienen al purificar productos que resultan de
oligomerizar el etileno. Sin embargo, la oligomerización convencional
del etileno es ineficiente en términos de producir cantidades
10 considerables de buteno, oligómeros mayores, y polietileno, así como
también 1-hexeno y 1-octeno. Tales técnicas de oligomerización
convencional del etileno producen típicamente una variedad de α -
olefinas que depende de la distribución de producto Schulze-Flory o
Poisson, obteniendo indeseablemente productos deseados en rendimiento
15 limitado.

Está en marcha la investigación reciente de la producción de 1-
hexeno o 1-octeno mediante selectividad trimerizante o etileno
tetramerizante utilizando catalizadores de metal de transición, en el
20 que casi todos los catalizadores de metal de transición conocidos son

catalizadores basados en cromo. La Publicación de la Patente Internacional WO 02/04119 describe un catalizador de trimerización de etileno, a saber, un catalizador basado en cromo utilizando un ligando de $(R^1)(R^2)X-Y-X(R^3)(R^4)$, en el que X es fósforo, arsénico o antimonio, Y es un ligador tal como $-N(R^5)-$, y por lo menos uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 tiene un sustituyente polar o un sustituyente de donante de electrón.

Otra publicación describe el uso de un compuesto $(o\text{-etilfenil})_2PN(Me)P(o\text{-etilfenil})_2$ en el que por lo menos uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 no tiene sustituyente polar, como un ligando que no exhibe actividad catalítica para 1-hexeno bajo condiciones catalíticas (Antea Carter et al., Chem. Commun., 2002, p. 858 - 859).

Adicionalmente, la Publicación de Patente No Examinada Coreana No. 2006-0002741 describe que la actividad superior y la selectividad de la trimerización de etileno son actualmente posibles utilizando un ligando PNP que contiene un sustituyente no polar en una posición orto de un anillo fenilo adherido a fósforo, tal como $(o\text{-etilfenil})_2PN(Me)P(o\text{-etilfenil})_2$.

También, la Publicación de Patente Internacional WO 04/056479 describe selectividad incrementada en la producción de 1-octeno al tetramerizar etileno utilizando un catalizador basado en cromo que
5 contiene un ligando PNP que no tiene sustituyente en un anillo fenilo adherido a fósforo. Como tal, se ejemplifica un ligando heteroatómico utilizado para un catalizador de tetramerización de etileno mediante (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ o similares.

10 Esta publicación convencional describe el catalizador basado en cromo que contiene un ligando heteroatómico que tiene heteroátomos de nitrógeno y fósforo que permiten al etileno ser tetramerizado aún en la ausencia de un sustituyente polar en el grupo hidrocarbilo o
heterohidrocarbilo unido al átomo de fósforo, produciendo así 1-
15 octeno en una selectividad que excede 70 % de masa.

Sin embargo, las técnicas convencionales no proponen ejemplos definitivos de la estructura de ligando que contiene heteroátomo que es capaz de tetramerizar o trimerizar altamente selectivamente el
20 etileno para producir 1-octeno o 1-hexeno. También, estas técnicas

proponen solo una estructura de la cadena principal tipo PNP, tal como $(R_1)(R_2)P-(R_5)N-P(R_3)(R_4)$ como un ligando que tiene selectividad de 1-octeno de aproximadamente 70 % de masa. Adicionalmente, se proporcionan limitadamente las formas de los sustituyentes que son sustituibles en los ligandos heteroatómicos. Específicamente, aunque la selectividad de tetramerización depende en su mayoría de una estructura de puente entre un átomo P y otro átomo P en la estructura de la cadena principal del ligando, las técnicas convencionales describen que el catalizador se define como un catalizador altamente selectivo mientras que los átomos P se conectan respectivamente a ambos lados de la estructura de puente.

También, los ligandos de estructura tipo PNP convencionales que tienen heteroátomos son problemáticos debido a que en la preparación del 1-octeno o 1-hexeno la actividad de la reacción no se mantiene uniforme durante el tiempo y el índice de reacción se reduce notablemente. Se considera que se debe a que el átomo N de la estructura de la cadena principal de ligando se puede coordinar fácilmente con el metal de transición debido a la presencia de un par de electrones no compartidos del mismo y así se puede adaptar para un

11

ligando pero se puede inducir para disociar fácilmente del metal de transición por medio del átomo P que tiene desempeño de coordinación comparativamente pobre. La publicación describe facilitar el ligando de estructura PNP que se convierte de P-N-P en N=P-P dependiendo de las condiciones de síntesis que incluyen el disolvente y la polaridad del sustituyente (Dalton Trans., 2003, 2772).

También, otra publicación describe que en el caso de un ligando de estructura tipo PNP que contiene el heteroátomo, cuando se realiza la oligomerización del etileno utilizando un complejo de catalizador ya catalizado del ligando y un precursor de cromo, la actividad de la reacción y la selectividad no se cambian en su mayor parte comparado cuando el ligando y el precursor de cromo se agregan por separado (J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 14712).

Sin embargo, las publicaciones mencionadas anteriormente solo describen el catalizador muy limitado para preparar actualmente 1-hexeno y 1-octeno en alta selectividad y alta actividad, en el que su actividad es baja, que resulta en aplicabilidad industrial confinada.

En particular, los catalizadores conocidos son problemáticos debido a

que se utiliza el cocatalizador costoso de metilaluminoxano ejemplificado, haciéndolo más difícil para alcanzar la industrialización.

5

Descripción

Problema Técnico

10

15

20

El actual solicitante ha desarrollado la oligomerización del etileno bajo condiciones de varios cambios no solo en la estructura entre los átomos P y P sino también en los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 de los átomos P, con el fin de resolver los problemas de estabilidad del catalizador convencional descritos en la Solicitud de Patente Coreana No. 2007-0005688, y así revela el hecho que se puede utilizar un sistema de catalizador basado en cromo que incluye un ligando de estructura P-C-C-P sin nitrógeno para trimerizar o tetramerizar el etileno para producir así 1-hexeno o 1-octeno en alta selectividad, y también que la actividad del catalizador se puede estabilizar considerablemente durante el tiempo de reacción ya que se mantiene continuamente el índice de reacción. Adicionalmente, el Solicitante ha encontrado que cuando se cambia estéricamente las estructuras

adyacentes a los átomos C entre dos átomos P en el ligando de estructura P-C-C-P de acuerdo con la presente invención, se puede mejorar mayormente la actividad y la selectividad de trimerización y tetramerización.

5

Sin embargo, en técnicas convencionales, cuando el metal de transición y el ligando de estructura P-C-C-P se agregan por separado a un medio de oligomerización del etileno, se imponen limitaciones para mejorar la actividad y selectividad. La razón es que el átomo de carbono de la estructura de la cadena principal no ha sido compartido con el electrón y la dirección de coordinación del metal de transición se limita debido a que el carbono quiral de la estructura de la cadena principal alrededor del átomo P funciona para donar electrones al metal de transición, haciéndola así difícil de alcanzar el metal de transición en el medio de reacción para formar un enlace coordinado. La estructura de la cadena principal P-C-C-P tiene efectos estéricos y electrónicos en la que cuando el metal de transición precursor y el ligando de estructura P-C-C-P se agregan por separado al medio de oligomerización del etileno como un catalizador similar al ligando PNP, el número de moléculas del precursor de metal de transición a ser

20

14

convertido en sitios activos catalíticos se reduce a diferencia el ligando PNP, que resulta en actividad disminuida y selectividad luego de trimerización o tetramerización del etileno.

5 Con el fin de resolver la limitación de mejorar la actividad del catalizador, el actual solicitante ha sintetizado un complejo del metal de transición sustancialmente puro al hacer reaccionar un ligando quiral que tiene una estructura de la cadena principal P-C-C-P con un precursor el metal de transición y luego introduce el complejo del
10 metal de transición sintetizado a un medio de oligomerización del etileno, y confirma así que la actividad y selectividad del catalizador se incrementan drásticamente, completando por lo tanto la presente invención.

15 Solución Técnica

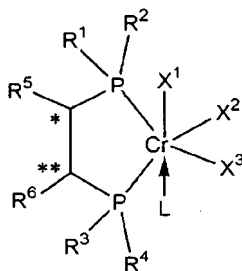
Por lo tanto, la presente invención está destinada a proporcionar un catalizador de oligomerización de etileno selectivo y altamente activo para uso en la oligomerización del etileno tal como trimerización o tetramerización, a saber, un compuesto de complejo de
20 cromo para llevar a cabo la oligomerización selectiva del etileno que

comprende un ligando quirál que tiene una estructura de la cadena principal P-C-C-P y cromo unido uno al otro, y para proporcionar una composición de catalizador de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno, que comprende el compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno y un cocatalizador tal como metilaluminoxano (MAO), y también para proporcionar un método para preparar 1-hexeno o 1-octeno en alta selectividad y alta actividad utilizando tal un sistema de catalizador.

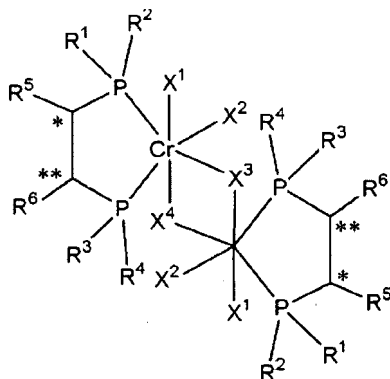
De aquí en adelante, se dará una descripción detallada de la presente invención.

La presente invención proporciona, como un catalizador de oligomerización del etileno, un compuesto del complejo de metal de transición sintetizado al coordinar un ligando quirál que tiene una estructura de la cadena principal P-C-C-P en un metal de transición o un precursor del metal de transición. Más específicamente, la presente invención proporciona un compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno que incluye un ligando quirál, como se representa por la Fórmula 1 o 2 adelante.

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



5

[En la Fórmula 1 o 2, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son cada uno independientemente hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, o heterohidrocarbilo sustituido; R^5 , R^6 , R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o R^5 y R^6 o R^{11} y R^{12} se pueden unir con hidrocarbilenos, heterohidrocarbilenos sustituido, heterohidrocarbilenos o heteroheterohidrocarbilenos sustituido; X^1 a X^6 son cada uno independientemente halógeno, $-OR^{21}$, $-OCOR^{22}$ o $-NR^{23}R^{24}$, en el que R^{21} , R^{22} , R^{23} o R^{24} es hidrógeno, hidrocarbilo o heterohidrocarbilo; L es

15

17

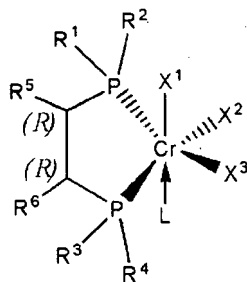
hidrocarburo o heterohidrocarburo; y * y ** son una posición de carbono quiral y son cada uno independientemente la configuración (S) o (R).]

Como tal, hidrocarbilo o heterohidrocarbilo indica un radical que
5 tiene una posición de unión derivada de hidrocarburo o heterohidrocarburo, y el hidrocarbilenos indica un radical que tiene dos posiciones de unión derivadas de hidrocarburo, en las que hetero significa que el carbono se sustituye por el átomo O, S, o N.

10 En el ligando quiral de acuerdo con la presente invención, los carbonos quirales en las posiciones * y ** tienen pares de configuración (R,R), (R,S), (S,R), (S,S).

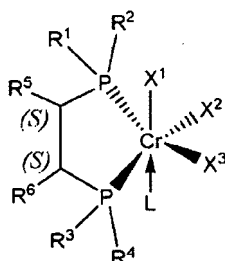
De acuerdo con la presente invención, el compuesto de complejo de
15 cromo para la oligomerización selectiva del etileno de la Fórmula 1 o Fórmula 2 incluye un ligando quiral representado por las Fórmulas 3 a 8 adelante.

[Fórmula 3]



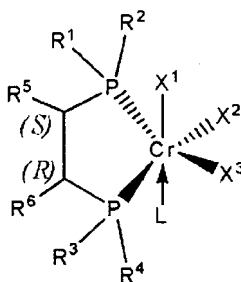
complejo de (R), (R)-Quirafos-mono Cromo

[Fórmula 4]



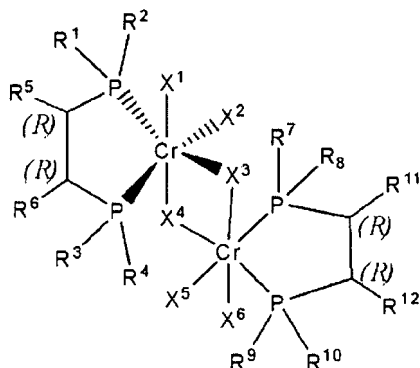
complejo de (S), (S)-Quirafos-mono Cromo

[Fórmula 5]



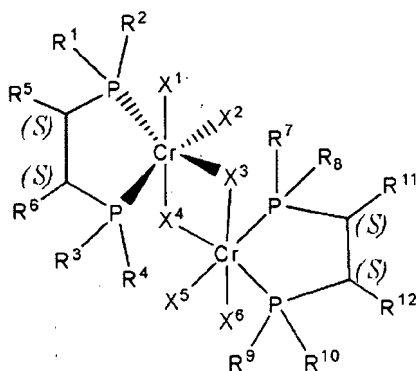
complejo de meso-Quirafos-mono Cromo

10 [Fórmula 6]



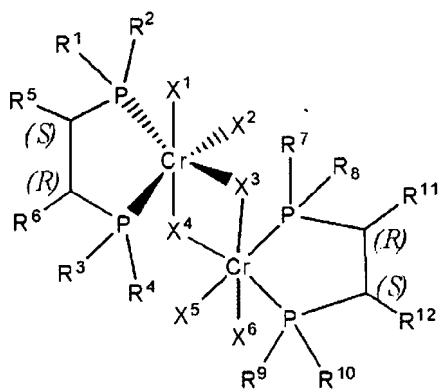
complejo de (R), (R)-Quirafos-bis Cromo

[Fórmula 7]



complejo de (S), (S)-Quirafos-bis Cromo

[Fórmula 8]



complejo de meso-Quirafos-bi Cromo

Como tal, los sustituyentes de las Fórmulas 2 a 6 se definen como

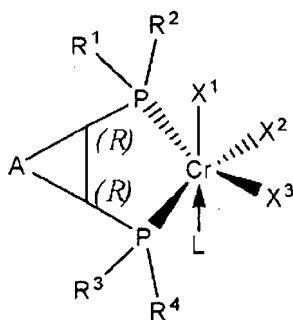
en las Fórmulas 1 y 2.

El compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno de la Fórmula 1 o 2 incluye los compuestos de las Fórmulas 9 a 14 adelante cuando R⁵ y R⁶ o R¹¹ y R¹² se unen con

20

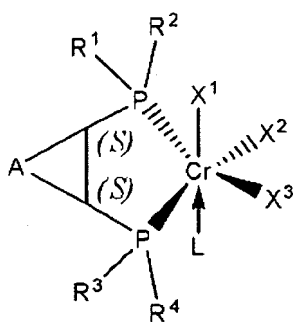
hidrocarbilenos, heterohidrocarbilenos sustituidos, heterohidrocarbilenos o heteroheterohidrocarbilenos sustituidos.

[Fórmula 9]



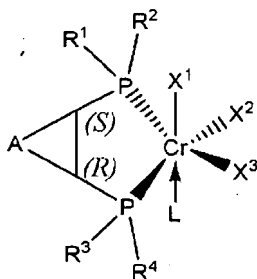
complejo de 1,2-(R), (R)-trans-Ciclofos-mono Cromo

[Fórmula 10]



Complejo de 1,2-(S), (S)-trans-Ciclofos-mono Cromo

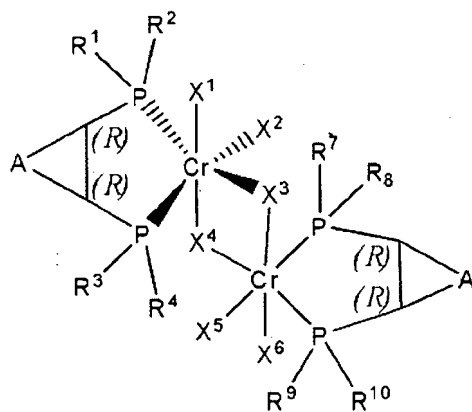
[Fórmula 11]



Complejo de 1,2-(R), (S)-cis-Ciclofos-mono Cromo

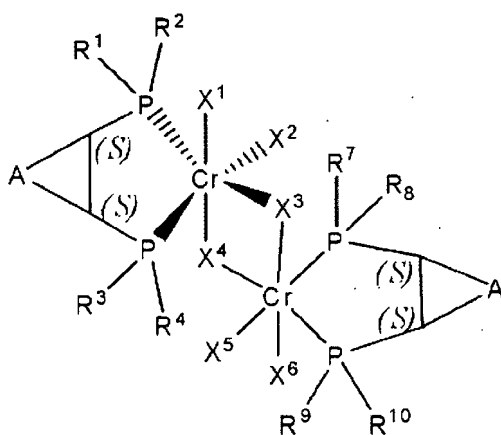
[Fórmula 12]

21



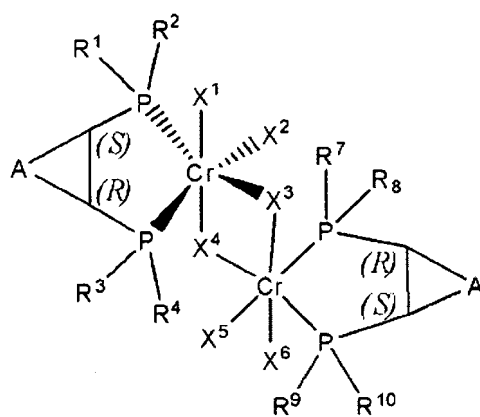
Complejo de 1,2-(R), (R)-trans-Ciclofos-bi Cromo

[Fórmula 13]



5 Complejo de 1,2-(S), (S)-trans-Ciclofos-bi Cromo

[Fórmula 14]



Complejo de 1,2-meso-cis-Ciclofos-bi Cromo

En las Fórmulas 9 a 14, A se selecciona de entre alquileo (C1-C5) y alquienileo (C1-C5), en las que el alquileo y alquienileo incluyen, en el caso de alquileo (C3-C5) y alquienileo (C3-C5), aquellos que forman un anillo fusionado con una estructura en la cual es adyacente el cicloalquilo (C5-C7) o arilo (C6-C10).

Los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} del ligando quiral del compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno representado por las Fórmulas 1 a 14 son cada uno independientemente arilo (C6-C20), ar(C6-C20)alquilo(C1-C10), alquilo (C1-C10), alquienilo (C2-C10), alquiniilo (C2-C10), cicloalquilo (C3-C7), hetero(C5-C20)arilo, heterocicloalquilo (C3-C7) o $-NR^{23}R^{24}$ en el que R^{23} o R^{24} es alquilo (C1-C10), o arilo (C6-C20), y los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} se pueden sustituir adicionalmente por uno o más seleccionados de entre alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C10), ariloxi (C6-C20) y halógeno.

Específicamente, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} del ligando quiral se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste de fenilo, naftilo, mesitilo, metilo, etilo, etilenilo, n-propilo, i-

propilo, propenilo, propinilo, n-butilo, t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 4-etilciclohexilo, 4-isopropilciclohexilo, bencilo, tolilo, xililo, 4-metilfenilo, 4-etilfenilo, 4-isopropilfenilo, 4-t-butilfenilo, 4-metoxifenilo, 4-isopropoxifenilo, cumilo, metoxi, etoxi, fenoxi, toliloxi, dimetilamino, tiometilo, trimetilsililo, dimetilhidrazilo, 2-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, o-metilfenilo, o-etilfenilo, o-isopropilfenilo, o-t-butilfenilo, o-metoxifenilo, o-isopropoxifenilo, bifenilo, naftilo y antracenilo, y preferiblemente se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste de fenilo, bencilo, naftilo, 4-metilfenilo, 4-etilfenilo, 4-isopropilfenilo, 4-t-butilfenilo, 4-metoxifenilo, 4-isopropoxifenilo, 2-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, o-metilfenilo, o-etilfenilo, o-isopropilfenilo, o-t-butilfenilo, o-metoxifenilo y o-isopropoxifenilo.

En la presente invención, R^5 , R^6 , R^{11} y R^{12} que se unen a un carbono quiral del ligando quiral contenido en el compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno son cada uno independientemente arilo (C6-C20), ar(C6-C20)alquilo(C1-C10), alquilo

24

(C1-C10), alqueno (C2-C10), alquino (C2-C10), cicloalquilo (C3-C7), hetero(C5-C20)arilo, heterocicloalquilo (C3-C7), alcoxi (C1-C10), ariloxi (C6-C20), aminocarbonilo, carbonilamino, dialquil(C1-C10)amino, alquil(C1-C10)sililo o aril(C6-C20)sililo, y los sustituyentes R^5 , R^6 , R^{11} y R^{12} se pueden sustituir por alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C10), ariloxi (C6-C20) y halógeno, y se seleccionan preferiblemente de entre metilo, etilo, etilenilo, n-propilo, i-propilo, propenilo, propinilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo, fenilo, bencilo, tolilo, xililo, metoxi, etoxi, fenoxi, metilamino, y dimetilamino.

En el compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 o X^6 que coordina un cromo se puede seleccionar de entre Cl, Br, acetoacetilo y 2-etilhexanoilo, pero la presente invención no se limita a esto.

En la Fórmula 1, L que coordina un cromo se puede seleccionar de entre tetrahidrofurano, dietiléter, tolueno, clorobenceno, diclorobenceno, acetilacetona y 2-etilhexanona, y L se deriva de disolventes que pueden ser un medio para la reacción entre el ligando quiral y la sal de cromo.

Ejemplos del ligando quiral del compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno de acuerdo con la presente invención incluyen los siguientes compuestos, que no confinan la presente invención.

(*S,S*)-, (*R,R*)- o meso-(fenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(fenil)₂,

(*S,S*)-, (*R,R*)- o meso-(4-metoxifenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(4-metoxifenil)₂,

(*S,S*)-, (*R,R*)- o meso-(4-metilfenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(4-metilfenil)₂,

(*S,S*)-, (*R,R*)- o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(fenil)₂,

(*S,S*)-, (*R,R*)- o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(etil)CH(metil)-P(4-etilfenil)₂,

(*S,S*)-, (*R,R*)- o meso-(4-metoxifenil)₂P-CH(etil)CH(metil)-P(fenil)₂,

(*S,S*)-, (*R,R*)- o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(etil)CH(etil)-P(4-etilfenil)₂,

(*S,S*)-, (*R,R*)- o meso-(fenil)₂P-CH(etil)CH(etil)-P(fenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(fenil)₂P-CH(isopropil)CH(metil)-P(fenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(4-metoxifenil)₂P-CH(isopropil)CH(metil)-
P(4-metoxifenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(isopropil)CH(metil)-P(4-
5 etilfenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(fenil)₂P-CH(n-propil)CH(metil)-P(fenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(4-metoxifenil)₂P-CH(n-propil)CH(metil)-P(4-
● metoxifenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-4(4-etilfenil)₂P-CH(n-propil)CH(metil)-P(4-
10 etilfenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(fenil)₂P-CH(isopropil)CH(etil)-P(fenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(4-metoxifenil)₂P-CH(isopropil)CH(etil)-P(4-
metoxifenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(isopropil)CH(etil)-P(4-
15 etilfenil)₂,

(S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-
(P(fenil)₂)ciclohexano,

(S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-(P(4-
metoxifenil)₂)ciclohexano,

27

(S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-(P(4-
etilfenil)₂)ciclohexano,

(S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-trans-1,2-di-
(P(fenil)₂)ciclopentano,

5 (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-(P(4-
metoxifenil)₂)ciclopentano,

(S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-(P(4-
etilfenil)₂)ciclopentano,

(S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-3,4-di-(P(fenil)₂)pirrol,

10 (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-3,4-di-(P(4-
metoxifenil)₂)pirrol,

(S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-3,4-di-(P(4-
etilfenil)₂)pirrol,

15 (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-3,4-di-(P(4-
etilfenil)₂)imidazol,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(4-etilfenil)₂P-
CH(dimetilamina)CH(dimetilamina)-P(4-etilfenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(3-metoxifenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(3-
metoxifenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(4-etoxifenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(o-
etoxifenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-4-(dimetilaminafenil)₂P-
CH(metil)CH(metil)P(4-dimetilaminafenil)₂,

5 (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-etilciclohexil)₂PCH(metil)CH(metil)P(4-
etilciclohexil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-
etilfenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-isopropilfenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-
10 isopropilfenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-metilfenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-
metilfenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(etil)CH(metil)P(2-
15 etilfenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(etil)CH(etil)P(2-
etilfenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(isopropil)CH(metil)P(2-
etilfenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(n-propil)CH(metil)P(2-etilfenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(isopropil)CH(etil)P(2-etilfenil)₂,

5 (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-(P(2-etilfenil)₂)ciclohexano,

(S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-(P(2-etilfenil)₂)ciclopentano,

10 (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-3,4-di-(P(2-etilfenil)₂)pirrol,

(S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-3,4-di-(P(2-etilfenil)₂)imidazol,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(dimetilamina)CH(dimetilamina)P(2-etilfenil)₂,

15 (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-metoxifenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-metoxifenil)₂,

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etoxifenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-etoxifenil)₂,

20 (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-dimetilaminafenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-dimetilaminafenil)₂, y

(S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilciclohexil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-etilciclohexil)₂.

Los ligandos quirales de acuerdo con la presente invención se pueden preparar utilizando una variedad de métodos bien conocidos por aquellos expertos en la Técnica.

La estructura de la cadena principal estereoisomérica tipo P-C-C-P del ligando de acuerdo con la presente invención es diferente de aquella de un heteroligando (R)_nPN(R')P(R)_m conocido convencional, y el heteroátomo en la estructura de la cadena principal del ligando es solo fósforo (P). Específicamente, se proporciona el ligando utilizado en el sistema de catalizador de acuerdo con la presente invención en la forma de una estructura de la cadena principal carbono-carbono sin un átomo N entre dos átomos P, y así la estructura espacial se ajusta apropiadamente en la dirección de Disposición de los sustituyentes adheridos a los átomos C, que exhibe por lo tanto actividad catalítica superior, alcanzando una selectividad alta de 1-hexeno o 1-octeno de 70 % en peso o más, y manteniendo estable la actividad de la reacción.

También, el complejo del metal de transición coordinado con el ligando quirral que tiene una estructura de la cadena principal P-C-C-P se puede modificar con el fin de ser adherido a una cadena de polímero con el fin de hacerlo insoluble a temperatura ambiente o mayor.

5 Adicionalmente, este complejo se puede unir fijamente a una estructura tal como sílice, gel de sílice, polisiloxano o alúmina.

Adicionalmente, con el fin de alcanzar actividad más efectiva y mayor selectividad, la presente invención proporciona una composición
10 de catalizador de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno, que comprende el catalizador de complejo de cromo anterior para la oligomerización selectiva del etileno y un cocatalizador conocido.

15 El cocatalizador utilizado en la composición de catalizador de acuerdo con la presente invención puede ser cualquier compuesto que activa el complejo del metal de transición coordinado con el ligando quirral que tiene una estructura de la cadena principal P-C-C-P. El activador también se puede utilizar en una mezcla. El compuesto

adaptado para el activador incluye un compuesto organoaluminio, un compuesto organoboro, o una sal orgánica.

Ejemplos del compuesto de organoaluminio adecuado para uso como el activador en el sistema de catalizador de acuerdo con la presente invención incluye AlR_3 (R es independientemente alquilo (C1-C12), alquilo (C1-C12) que contiene oxígeno o halógeno) o $LiAlH_4$.

En la composición de catalizador de acuerdo con la presente invención, el cocatalizador incluye trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro metilaluminio, dicloruro etilaluminio, cloruro dimetilaluminio, cloruro dietilaluminio, isopropóxido de aluminio, sesquicloruro etilaluminio, sesquicloruro metilaluminio y aluminoxano.

Típicamente en la Técnica, se sabe ampliamente que el aluminoxano es un compuesto oligomérico que se puede prepara mediante agua apropiadamente mezclada y un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio. El compuesto oligomérico de aluminoxano producido

puede ser un compuesto lineal, un compuesto cíclico, un compuesto jaula, o combinaciones de los mismos.

Ejemplos adecuados del compuesto organoboro incluyen boroxina,
 5 NaBH_4 , trietilborano, trifenilborano, trifenilborano complejos de
 amoniaco, tributilborato, triisopropilborato,
 tris(pentafluorofenil)borano, tritil(tetrapentafluorofenil)borato,
 dimetilfenilamonio(tetrapentafluorofenil)borato,
 dietilfenilamonio(tetrapentafluorofenil)borato,
 10 metildifenilamonio(tetrapentafluorofenil)borato, o
 etildifenilamonio(tetrapentafluorofenil)borato. Se puede utilizar este
 compuesto de organoboro en una mezcla con el compuesto de
 organoaluminio anterior.

15 En el cocatalizador, el aluminoxano se puede seleccionar de entre
 alquilaluminoxano, por ejemplo, metilaluminoxano (MAO) y
 etilaluminoxano (EAO), y alquilaluminoxano modificado, por ejemplo,
 metilaluminoxano modificado (MMAO). El metilaluminoxano modificado
 (preparado por Akzo Nobel) contiene un grupo alquilo híbrido tal como
 20 el grupo isobutilo o n-octilo, en adición al grupo metilo.

Particularmente es útil como el cócatalizador metilaluminoxano (MAO) o etilaluminoxano (EAO).

5 El complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno y el aluminoxano se mezclan de tal manera que una relación molar de aluminio a rangos de cromo de 1:1 a 10,000:1, preferiblemente aproximadamente 1:1 a 1,000:1.

10 Adicionalmente, la presente invención proporciona un método para preparar un oligómero, en particular, 1-hexeno o 1-octeno en alta selectividad y alta actividad, que incluye preparar el compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno de la Fórmula 1 o 2 que incluye un precursor del metal de transición
15 coordinado con un ligando quiral que tiene una estructura de la cadena principal P-C-C-P, y agregar el compuesto de complejo de cromo así preparado como un medio de oligomerización del etileno de tal manera que el etileno se oligomeriza en alta selectividad y alta actividad, en el que el ligando de estructura P-C-C-P adaptado para alcanzar
20 actividad alta y alta selectividad puede ser (S,S)-, (R,R)- o meso-,

trans- o *cis*-cíclico isomérico lineal. También puede ser útil como una mezcla de algunos isómeros un multiligando en el que los ligandos (*S,S*)-, (*R,R*)- o *meso*-(R_1) (R_2) P-(R_5) CHCH(R_6)-P(R_3) (R_4) se unen uno al otro.

5

El complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno y el cocatalizador, que son componentes individuales del sistema catalizador descrito en la presente invención, se puede mezclar simultáneamente o secuencialmente en cualquier orden en la presencia o
10 ausencia de un disolvente, preparando así un catalizador activo. Estos componentes del catalizador se pueden mezclar en una temperatura que varía de -20 a 250° C. En el curso de mezclar los componentes del catalizador, la olefina puede exhibir típicamente efectos protectores
que resultan en desempeño catalítico mejorado. Preferiblemente, la
15 mezcla se desarrolla en una temperatura que varía de 20 a 100° C.

El producto de reacción descrito en la presente invención, que es un, un oligómero de etileno, en particular, 1-hexeno o 1-octeno se puede preparar utilizando el compuesto de complejo de cromo para la
20 oligomerización selectiva del etileno de acuerdo con la presente

invención por medio de un aparato típico y una técnica catalítica en la presencia o ausencia de un disolvente inerte mediante una reacción líquida homogénea, una reacción de suspensión en la que el sistema de catalizador no se disuelve parcialmente o completamente, una reacción
5 líquido/líquido de dos fases, una reacción en masa en la que un producto de olefina actúa como un medio principal, o una reacción gaseosa.

El método para preparar selectivamente un oligómero de acuerdo
10 con la presente invención se puede desarrollar en la presencia de un disolvente inerte. Específicamente, cualquier disolvente inerte no reacciona con el compuesto de catalizador y se puede utilizar el activador, y el disolvente inerte puede incluir cualesquier haluros de
hidrocarburo e hidrocarburos aromáticos y alifáticos insaturados y
15 alifáticos saturados. Ejemplos típicos del disolvente incluyen pero no se limitan a benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, cumeno, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, metilciclopentano, n-hexano, 1-hexeno, 1-octeno, etc. En particular cuando se utiliza el compuesto de la
Fórmula 1, el mismo compuesto como el ligando L se utiliza
20 preferiblemente como un disolvente de reacción.

37

En el método de preparación de acuerdo con la presente invención, se puede llevar a cabo la oligomerización en una temperatura que varía de -20 a 250° C, preferiblemente de 15 a 130° C, y más preferiblemente de 30 a 70° C.

Adicionalmente, el método de acuerdo con la presente invención se desarrolla en una presión de presión atmosférica a 500 bar, preferiblemente de 10 a 70 bar, y más preferiblemente de 30 a 50 bar.

En una realización de la presente invención, el complejo de coordinación del ligando estereoisomérico de estructura P-C-C-P y se seleccionan las condiciones de reacción ya que la producción de 1-hexeno a partir de etileno es 50 % de masa o más, y preferiblemente 70 % de masa o más. En este caso, la producción indica el número de gramos de 1-hexeno formado por 100 g del producto de reacción total.

En otra realización de la presente invención, el complejo de coordinación de ligando estereoisomérico de estructura P-C-C-P y las condiciones de reacción se seleccionan de tal manera que la producción

de 1-octeno a partir de etileno es 30 % de masa o más, y preferiblemente 50 % de masa o más. En este caso, la producción indica el número de gramos de 1-octeno formado por 100 g del producto de reacción total.

5

En el método de acuerdo con la presente invención, dependiendo del ligando de estructura P-C-C-P y las condiciones de reacción, no solo se pueden proporcionar 1-hexeno o 1-octeno, sino también diferentes cantidades de 1-buteno, 1-hexeno, metilciclopentano, metilenociclopentano, propilciclopentano y un número de oligómeros y polietilenos mayores.

El método de acuerdo con la presente invención se puede desarrollar utilizando una planta que incluye cualquier tipo de reactor. Ejemplos del reactor pueden incluir pero no se limitan a un reactor en tanda, un reactor en semitanda, y un reactor continuo. La planta puede incluir una combinación de un reactor, una entrada para introducir olefina y el sistema de catalizador dentro del reactor, una línea para descargar un producto de reacción oligomerizado del reactor, y por lo menos un separador para separar el producto de reacción

20

39

oligomerizado, en el que el sistema de catalizador puede incluir el compuesto del metal de transición, el activador, y el complejo de coordinación de ligando P-C-C-P, como se describe aquí.

5 En la presente invención, se puede producir 1-hexeno o 1-octeno en alta selectividad y alta actividad al oligomerizar etileno utilizando el sistema de catalizador de oligomerización del etileno de acuerdo con la presente invención.

10 Efectos Ventajosos

 Cuando se agregan por separado un ligando y un metal de cromo o el precursor de cromo a un medio de reacción de oligomerización, una cantidad considerable del ligando no se puede acercar al átomo de cromo o no se puede coordinar normalmente, haciendo indeseablemente imposible
15 obtener actividad y selectividad adaptada para la industrialización. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, el caso en donde se oligomeriza el etileno utilizando un compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno que tiene una estructura
20 de la cadena principal P-C-C-P quiral es ventajoso debido a que se

utiliza el catalizador en el que el ligando quiral coordina normalmente un cromo, la actividad de la reacción se incrementa 10 veces o más, y la selectividad se incrementa, de tal manera que la cantidad del subproducto de polímero se reduce a 1/10 o menos, y consecuentemente la cantidad de subproducto de polímero después de la reacción puede disminuir efectivamente en aproximadamente 0.1 % en peso, simplificando así el proceso de purificación para desarrollar favorablemente el proceso de producción. Adicionalmente, la cantidad de un cocatalizador costoso tal como MAO necesario para activar el catalizador se puede reducir a 1/10 o menos, que resulta en proceso de producción económico.

Descripción de los Dibujos

La FIGURA 1 muestra la estructura de difracción de rayos X del compuesto preparado en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2; y

La FIGURA 2 muestra la estructura de difracción de rayos X del compuesto preparado en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 5.

51

Modo para la Invención

Se puede obtener un mejor entendimiento de la presente invención a través de los siguientes ejemplos que se establecen para ilustrar, pero no se construyen como limitantes de la presente invención.

[Ejemplo Preparativo]

[Ejemplo de Preparación del Catalizador 1] Preparación de tetrahidrofurano $[\text{CrCl}_3(\text{THF})\{(\text{P},\text{P})\text{-}k^2\text{-(S,S)}\text{-(Ph)}_2\text{P(Me)CH-CH(Me)P(Ph)}_2\}]\text{ de tricloruro de (S,S)-(fenil)}_2\text{PCH(metil)CH(metil)P(fenil)}_2\text{ cromo}$

A. Preparación del Ligando $(\text{S,S})\text{-(fenil)}_2\text{PCH(metil)CH(metil)P(fenil)}_2$

$[(\text{S,S})\text{-Ph}_2\text{PCH(Me)CH(Me)PPh}_2]$

Se prepara un ligando quiral $[(\text{S,S})\text{-Ph}_2\text{PCH(Me)CH(Me)PPh}_2]$ como se describe en B. Bosnich et al, J. Am. Chem. Soc. 99(19) (1977) 6262. Se prepara (2R,3R)-butanodiol di-p-toluenosulfonato a partir de (2R,3R)-butanodiol. Este método se realiza como se describe en R. B. Mitra et al, J. Am. Chem. Soc 84(1962). Se agrega 100 mL (1.24 mol) de piridina

42

seca a un matraz de 1L enfriado en un baño de hielo y luego se mezcla con 100 g (0.525 mol) de *cloruro p-toluenosulfonilo*, después de lo cual se agrega lentamente en forma de gotas 22 mL (0.245 mol) de (2R,3R)-butanodiol. La mezcla se calienta a temperatura ambiente durante 20 min, y luego se le permite reposar en una fase semisólida a temperatura ambiente durante 12 horas. Se agregan piezas de hielo en exceso a la mezcla, y el matraz se agita vigorosamente de tal manera que la mezcla no se conglera. Se revisa si los cristales de polvo se precipitan lentamente, después de lo cual la mezcla se agita durante 2 horas junto con piezas de hielo, y luego se trituran las piezas de hielo y se agregan 70 mL de una solución de ácido clorhídrico concentrada con agitación vigorosa. La suspensión extraída se filtra, se lava vigorosamente con agua, y se seca, obteniendo así 85 g (86.3%) de un producto de (2R,3R)-butanodiol di-p-toluenosulfonato (pf 62 ~ 64° C).

Por otra parte, se agregan 95 g de trifenilfósforo recrystalizado y 300 mL de tetrahidrofurano seco (THF) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 1L equipado con un embudo de adición de 250 mL, un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno. A la solución, se agregan 5.0 g de piezas delgadas de litio a 25° C en una atmósfera de

43

nitrógeno con agitación, formando así LiPPh_2 en la solución. Como tal, la solución se regresa a un color amarillo rojizo profundo mientras que se genera una gran cantidad de calor. La temperatura de la solución se eleva lentamente a 55°C durante 1 hora, y la solución se enfría de nuevo a 25°C durante 2 horas con agitación. El fenillitio formado se descompone al agregar en forma de gotas 33 g de t-butilcloruro purificado y destilado durante 45 min. La solución amarilla rojiza transparente se hierve durante 5 min, y luego se enfría de nuevo a -4°C .

A la solución fría, se agrega 35 g del (2R,3R)-butanodiol di-p-toluenosulfonato preparado anteriormente, disuelto en 100 mL de THF seco, en forma de gotas durante 1 hora. La solución se calienta lentamente a temperatura ambiente, y luego se agita durante 30 min. Luego se agrega 300 mL de agua purgada con nitrógeno, y el THF se remueve mediante destilación bajo presión reducida, extrayendo así un producto tipo aceite incoloro. El producto se extrae dos veces con 150 mL de éter, y luego se seca con Na_2SO_4 . El extracto de éter se filtra con una solución de 15 g de hexahidrato de perclorato de níquel en 50 mL de etanol en una atmósfera de nitrógeno. El Na_2SO_4 que permanece en

el filtro se lava vigorosamente con éter, y luego la solución de éter se agrega a la solución de níquel. El producto tipo aceite café rojizo, que tiene cristales amarillos, es $[\text{Ni}((\text{S,S})\text{-quirafos})_2](\text{ClO}_4)_2$. La mezcla de cristal de aceite se agrega a una solución de 15 g de tiocianato de sodio (NaNCS) en 50 ml de etanol caliente, y la solución se agita vigorosamente durante unas pocas horas hasta que se forma un sólido café amarillento uniforme $[\text{Ni}((\text{S,S})\text{-quirafos})_2\text{NCS}]\text{NCS}$. Este producto sólido se lava completamente con etanol, y luego se lava con éter.

Se suspende 15 ge de complejo de níquel así preparado en 150 mL de etanol bajo nitrógeno y se calienta con agitación. Se agrega rápidamente 4 g de cianuro de sodio (NaCN) a 20 g de agua. El complejo de níquel se disuelve lentamente para producir una solución roja clara, $[\text{Ni}((\text{S,S})\text{-quirafos})_2\text{CN}_3]^-$, que luego se cambia a una solución color beige turbia. La solución caliente se agita hasta que se forma una suspensión amarilla. La solución de suspensión se enfría, y el sólido se lava continuamente dos veces con 25 mL de agua y luego se enfría rápidamente con etanol enfriado en hielo. El sólido color beige que contiene impurezas se seca a 25°C , se agrega a 125 mL de etanol

45

anhidro hervido, y luego se filtra utilizando un filtro Fritz. La filtración Fritz se realiza a temperatura ambiente durante 12 horas, obteniendo así un sólido lustroso incoloro. El sólido luego se recristaliza a partir de 60 mL de etanol anhidro, logrando por lo tanto

5 5.5 g de (S,S)-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂ puro completamente incoloro.

B. Preparación de tetrahidrofurano $[\text{CrCl}_3(\text{THF})\{(\text{P,P})\text{-}k^2\text{-(S,S)-}((\text{Ph})_2\text{P(Me)CH-CH(Me)P(Ph)}_2)\}]$ de tricloruro de (S,S)-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂ cromo

10

Se disuelve 1.1 g (3.0 mmol) de tris-tetrahidrofurano de tricloruro de cromo ($\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$) en 100 mL de tetrahidrofurano, a la que luego se agrega lentamente una solución de 1.28 g (3.0 mmol) del

15 compuesto de ligando (S,S)-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂ preparado anteriormente en 50 mL de tetrahidrofurano, y la solución de reacción resultante se agita a temperatura ambiente. La solución de reacción se agita adicionalmente durante 1 hora y los compuestos volátiles se remueven de este en un vacío, después de lo cual se agrega

20 100 mL de éter petróleo en forma de gotas al producto de reacción,

46

obteniendo así un sólido azul precipitado. Se realizan Dos lavados con 100 mL de éter petróleo, dando 1.77 g (rendimiento 90 %) del producto.

[Ejemplo de Preparación del Catalizador 2] Preparación de (μ -cloruro)]

5 $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(\text{P},\text{P})\text{-}k^2\text{-(S,S)-((Ph)}_2\text{P(Me)CH-CH(Me)P(Ph)}_2)\}]_2$ de bicloruro
de Bis-[(S,S)-(fenil) $_2$ PCH(metil)CH(metil)P(fenil) $_2$ cromo

Se disuelve 1.1 g (3.0 mmol) de tris-tetrahidrofurano de tricloruro de cromo ($\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$) en 100 mL de diclorometano, a la que
 10 luego se agrega lentamente una solución de 1.28 g (3.0 mmol) del compuesto de ligando (S,S)-(fenil) $_2$ PCH(metil)CH(metil)P(fenil) $_2$ preparado en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 1 en 50 mL de diclorometano. La solución de reacción resultante se agita
 adicionalmente durante 1 hora y los compuestos volátiles luego se
 15 remueven de este en un vacío. Se agrega 100 mL de éter petróleo en forma de gotas al producto obteniendo así un precipitado sólido azul, que luego se lava dos veces con 100 mL de éter petróleo, dando 1.58 g (rendimiento 90 %) del compuesto del título. El compuesto de complejo así preparado se analiza utilizando difracción de rayos X de cristal
 20 único. La estructura del mismo se muestra en la FIGURA 1.

42

[Ejemplo de Preparación del Catalizador 3] Preparación de $[\text{Cr}\{(O,O)-k^2-(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2\}\{(P,P)-k^2-(S,S)-((\text{Ph})_2\text{P}(\text{Me})\text{CH}-\text{CH}(\text{Me})\text{P}(\text{Ph})_2)\}]$ de
diacetilacetato de $[(S,S)-(fenil)_2\text{PCH}(\text{metil})\text{CH}(\text{metil})\text{P}(\text{fenil})_2]$ cromo

5

Se prepara 1.62 g del compuesto del título en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2, con la excepción que 1.1 g (3.0 mmol) de triacetilacetato de cromo ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) se utiliza en lugar de tris-tetrahidrofurano de tricloruro de cromo ($\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$).

10

[Ejemplo de Preparación del Catalizador 4] Preparación de $[\text{Cr}\{(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2\}\{(P,P)-k^2-(S,S)-((\text{Ph})_2\text{P}(\text{Me})\text{CH}-\text{CH}(\text{Me})\text{P}(\text{Ph})_2)\}]$ de
di(2-etilhexanoato)] de $[(S,S)-(fenil)_2\text{PCH}(\text{metil})\text{CH}(\text{metil})\text{P}(\text{fenil})_2]$
cromo

15

Se prepara 1.82 g del compuesto del título en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2, con la excepción que 1.44 g (3.0 mmol) de $(\text{Cr}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_3)$ de tri(2-etil)hexanoato de cromo se utiliza en lugar de tris-tetrahidrofurano de tricloruro de cromo ($\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$).

20

48

[Ejemplo de Preparación del Catalizador 5] Preparación de (μ -cloruro)]

$[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(\text{P},\text{P})\text{-}k^2\text{-(R,R)}\text{-(Ph)}_2\text{P(Me)CH-CH(Me)P(Ph)}_2\}\}]_2$ de bicloruro
de Bis-[(R,R)-(fenil) $_2$ PCH(metil)CH(metil)P(fenil) $_2$ cromo

5

A. Preparación del Ligando (R,R)-(fenil) $_2$ PCH(metil)CH(metil)P(fenil) $_2$

[(R,R)-Ph $_2$ PCH(Me)CH(Me)PPh $_2$]

Se prepara 5.1 g del compuesto del título en la misma forma como

10 en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 1, con la excepción que se
utiliza (2S,3S)-butanodiol como un material de partida, en lugar de
(2R,3R)-butanodiol.

B. Preparación de (μ -cloruro)] $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(\text{P},\text{P})\text{-}k^2\text{-(R,R)}\text{-(Ph)}_2\text{P(Me)CH-CH(Me)P(Ph)}_2\}\}]_2$ de bicloruro de Bis-[(R,R)-(fenil) $_2$ PCH(metil)CH(metil)P(fenil) $_2$ cromo

15

Se prepara 1.58 g del compuesto del título en la misma forma como
en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2, con la excepción que se
20 utiliza 1.28 g (3.0 mmol) del compuesto de ligando (R,R)-

49

(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂, en lugar del compuesto de ligando (S,S). El compuesto de complejo así preparado se analiza utilizando difracción de rayos X de cristal único. La estructura del mismo se muestra en la FIGURA 2.

5

[Ejemplo de Preparación del Catalizador 6] Preparación de (μ-cloruro)]

[CrCl₂(μ-Cl){ (P,P)-k²-meso-((Ph)₂P(Me)CH-CH(Me)P(Ph)₂)}] ₂ de bicloruro de

Bis- [meso-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂ cromo

A. Preparación del Ligando meso-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂

10

[meso-Ph₂PCH(Me)CH(Me)PPh₂]

Se prepara 5.7 g de meso-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂ puro completamente incoloro en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 1, con la excepción que meso-butanodiol se utiliza como un material de partida, en lugar de (2R,3R)-butanodiol.

15

B. Preparación de (μ-cloruro)] [CrCl₂(μ-Cl){ (P,P)-k²-meso-((Ph)₂P(Me)CH-CH(Me)P(Ph)₂)}] ₂ de dicloruro de Bis-[meso-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂ cromo

20

50

Se prepara 1.43 g del compuesto del título en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2, con la excepción que se utiliza 1.28 g (3.0 mmol) del compuesto de ligando meso-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂, en lugar del compuesto de ligando (S,S).

[Ejemplo de Preparación del Catalizador 7] Preparación de (μ-cloruro)]

[CrCl₂(μ-Cl){ (P,P)-K²-(R,R)-((4-MeOPh)₂P(Me)CH-CH(Me)P(4-MeOPh)₂)}]₂ de dicloruro de Bis- [(R,R)-(4-metoxifenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(4-metoxifenil)₂ cromo

A. Preparación del Ligando (R,R)-(4-metoxifenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(4-metoxifenil)₂ [(R,R)-(4-MeOPh)₂PCH(Me)CH(Me)P(4-MeOPh)₂]

El compuesto del título se prepara como se describe en B. Bosnich et al, J. Am. Chem. Soc 99(19) (1977).

La preparación de (2S,3S)-butanodiol di-p-toluenosulfonato de (2S,3S)-butanodiol se realiza en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 1.

5 Se prepara Tri(4-metoxifenil)fósforo en la siguiente forma. Se agregan Piezas de magnesio (91.1 g, 3.75 mol) en forma de gotas a 95 mL (0.75 mol) de 4-bromo-anisol en 2 L de THF. Después de la reacción intensa, la mezcla de reacción se calienta bajo reflujo durante 2 horas para obtener un reactivo Grignard. El reactivo Grignard se agrega en
10 forma de gotas a una solución de 17.5 mL (0.2 mol) de PCl_3 en 2 L de THF a -78°C durante 2 horas con agitación. Después de la terminación de la adición en forma de gotas, se remueve el baño de hielo seco/acetona, y la solución de reacción se calienta a temperatura ambiente. La solución de reacción se agita durante la noche, y el
15 disolvente se remueve de este en un vacío. El producto de fosfina se utiliza completamente en una etapa posterior sin ser removido.

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 1L equipado con un embudo de adición de 250 mL, se agregan un condensador de reflujo y
20 una entrada de nitrógeno, 70 g de tri(4-metoxifenil)fósforo

52

recristalizado y 300 mL de THF seco. A la solución, se agregan 2.8 g de piezas delgadas de litio a 25° C bajo nitrógeno con agitación. Se forma inmediatamente LiP(4-OMe-Ph)_2 en la solución, y la solución se regresa a un color amarillo rojizo profundo mientras que se genera una gran cantidad de calor. La temperatura de la solución se eleva lentamente a 55° C durante 1 hora, y la solución se enfría de nuevo a 25° C durante 2 horas con agitación. El 4-metoxifenillitio formado se descompone al agregar en forma de gotas 18.5 g de t-butilcloruro purificado y destilado durante 45 min. La solución amarilla rojiza transparente se hierve durante 5 min, y luego se enfría de nuevo a -4° C.

A la solución fría, 19.6 g del (2S,3S)-butanodiol di-p-toluenosulfonato preparado anteriormente, disuelto en 100 mL de THF seco, se agrega en forma de gotas durante 1 hora. La solución se calienta lentamente a temperatura ambiente, y luego se agita durante 30 min. Se agrega 300 mL de agua purgada con nitrógeno, después de lo cual el THF se remueve mediante destilación bajo presión reducida, extrayendo así un producto tipo aceite incoloro. El producto se extrae dos veces con 150 mL de éter, y luego se seca con Na_2SO_4 . El extracto de éter se filtra con una solución de 8.4 g de hexahidrato de

perclorato de níquel en 50 mL de etanol en una atmósfera de nitrógeno.

El Na_2SO_4 que permanece en el filtro se lava vigorosamente con éter, y

luego la solución de éter se agrega a la solución de níquel. El

producto tipo aceite café rojizo es $[\text{Ni}((2R,3R)\text{-bis}(\text{di-p-}$

metoxifenil)fósforo butano) $_2](\text{ClO}_4)_2$. La mezcla de cristal de aceite se

agrega a 8.4 g de tiocianato de sodio (NaNCS) disuelto en 50 mL de

etanol caliente, y la solución se agita intensamente durante unas pocas

horas hasta que se forma un sólido café amarillento uniforme

$[\text{Ni}((2R,3R)\text{-bis}(\text{di-p-metoxifenil)fósforo butano})_2\text{NCS}]\text{NCS}$. El producto

sólido se lava completamente con etanol, y luego se lava con éter.

Se suspende 17 g del complejo de níquel en 150 mL de etanol bajo

nitrógeno y se calienta con agitación. Una solución de 4 g de cianuro

de sodio (NaCN) en 20 g de agua se agrega rápidamente. El complejo de

níquel se disuelve lentamente para producir una solución roja clara de

$[\text{Ni}((2R,3R)\text{-bis}(\text{di-p-metoxifenil)fósforo butano})_2\text{CN}_3]^-$, que luego se

cambia a una solución color beige turbia. La solución caliente se agita

hasta que se forma una suspensión amarilla. La solución de suspensión

se enfría, y el sólido se lava continuamente dos veces con 25 mL de

agua y se enfría rápidamente con etanol enfriado en hielo. El sólido

54

color beige que contiene impurezas se seca a 25° C, se agrega a 125 mL de etanol anhidro hervido, y luego se filtra utilizando un filtro Fritz. La filtración Fritz se realiza a temperatura ambiente durante 12 horas, por lo cual el filtrado se elimina completamente y solo permanece un sólido lustroso incoloro. El sólido se recrystaliza a partir de 60 mL de etanol anhidro, dando 6.2 g del (R,R)-(4-metoxifenil)₂ PCH(metil)CH(metil)P(4-metoxifenil)₂ puro completamente incoloro.

10 B. Preparación de $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(\text{P},\text{P})\text{-}k^2\text{-(R,R)-((4-MeOPh)}_2\text{P(Me)CH-CH(Me)P(4-MeOPh)}_2)\}\}_2]$ de dicloruro de Bis-[(R,R)-(4-metoxifenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(4-metoxifenil)₂ cromo (μ-cloruro)]

15 Se prepara 1.29 g del compuesto del título en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2, con la excepción que se utiliza 1.64 g (3.0 mmol) de (R,R)-(4-metoxifenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(4-metoxifenil)₂ en lugar de (S,S)-(4-metoxifenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(4-metoxifenil)₂.

[Ejemplo de Preparación del Catalizador 8] Preparación de $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(P,P)\text{-}k^2\text{-}(S,S)\text{-}((4\text{-MePh})_2\text{P}(\text{Me})\text{CH-CH}(\text{Me})\text{P}(4\text{-MePh})_2)\}]_2$ de dicloruro de Bis- $[(S,S)\text{-}(4\text{-metilfenil})_2\text{PCH}(\text{metil})\text{CH}(\text{metil})\text{P}(4\text{-metilfenil})_2$ cromo $(\mu\text{-cloruro})]$

5

A. Preparación del Ligando $(S,S)\text{-}(4\text{-metilfenil})_2\text{PCH}(\text{metil})\text{CH}(\text{metil})\text{P}(4\text{-metilfenil})_2$ $[(S,S)\text{-}(4\text{-MePh})_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{P}(4\text{-MePh})_2]$

Se sintetiza 3.9 g de $(S,S)\text{-}(4\text{-metilfenil})_2\text{P-CH}(\text{metil})\text{CH}(\text{metil})\text{P}(4\text{-metilfenil})_2$ puro completamente incoloro en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 7, con la excepción que se utiliza 4-tolil-bromuro para preparar tri(4-metilfenil)fósforo.

15 B. Preparación de $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(P,P)\text{-}k^2\text{-}(S,S)\text{-}((4\text{-MePh})_2\text{P}(\text{Me})\text{CH-CH}(\text{Me})\text{P}(4\text{-MePh})_2)\}]_2$ de dicloruro de Bis- $[(S,S)\text{-}(4\text{-metilfenil})_2\text{PCH}(\text{metil})\text{CH}(\text{metil})\text{P}(4\text{-metilfenil})_2$ cromo $(\mu\text{-cloruro})]$

20 Se prepara 1.31 g del compuesto del título en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2, con la excepción que se

utiliza 1.45 g (3.0 mmol) del compuesto de ligando (R,R) -(4-metilfenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(4-metilfenil)₂ en lugar de (S,S) -(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂.

5 [Ejemplo de Preparación del Catalizador 9] Preparación de $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(\text{P},\text{P})\text{-}k^2\text{-(}S,S\text{)-(Ph}_2\text{P(Ph)CH-CH(Ph)PPh}_2\})\}_2$ de dicloruro de Bis- $[(S,S)\text{-(fenil)}_2\text{PCH(fenil)CH(fenil)P(fenil)}_2\text{ cromo }(\mu\text{-cloruro})]$

A. Preparación del Ligando (S,S) -(fenil)₂P-CH(fenil)CH(fenil)-P(fenil)₂

10 $[(S,S)\text{-(Ph}_2\text{P(Ph)CH-CH(Ph)PPh}_2)]$

Se prepara 3.3 g de un compuesto del título incoloro en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 1, con la excepción que se utiliza $(1R,2R)$ -1,2-difeniletanodiol como un material de partida.

B. Preparación de $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(\text{P},\text{P})\text{-}k^2\text{-(}S,S\text{)-(Ph}_2\text{P(Ph)CH-CH(Ph)PPh}_2\})\}_2$ de dicloruro de Bis- $[(S,S)\text{-(fenil)}_2\text{PCH(fenil)CH(fenil)P(fenil)}_2\text{ cromo }(\mu\text{-cloruro})]$

Se prepara 0.9 g del compuesto del título en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2, con la excepción que se utiliza 1.35 g (3.0 mmol) del compuesto de ligando (S,S) -(fenil)₂P-CH(fenil)CH(fenil)-P(fenil)₂ en lugar de (S,S) -(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂.

[Ejemplo de Preparación del Catalizador 10] Preparación de $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(P,P)\text{-}k^2\text{-(1S,2S)-(Ph}_2\text{P)}_2\text{ciclohexano}}\}]_2$ de dicloruro de Bis- $\{[(1S,2S)\text{-trans-bis(difenilfosfino)ciclohexano}\} \text{cromo } (\mu\text{-cloruro})]$

A. Preparación del Ligando $(1S,2S)\text{-trans-bis(difenilfósfino)ciclohexano}$
 $[(1S,2S)\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{ciclohexano}]_2$

Se prepara 3.6 g de un compuesto del título puro completamente incoloro en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 1, con la excepción que $(1R,2R)\text{-trans-ciclohexanodiol}$ se utiliza como un material de partida en lugar de $(2R,3R)\text{-butanodiol}$.

B. Preparación de $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(\text{P},\text{P})\text{-}k^2\text{-}(1\text{S},2\text{S})\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{ciclohexano}\}]_2$ de dicloruro de Bis- $\{[(1\text{S},2\text{S})\text{-trans-bis(difenilfosfino)ciclohexano}\}$ cromo $(\mu\text{-cloruro})]$

5 Se prepara 1.07 g del compuesto del título en la misma forma como en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2, con la excepción que se utiliza 1.36 g (3.0 mmol) del compuesto de ligando $(1\text{S},2\text{S})\text{-trans-bis(difenilfosfino)ciclohexano}$ en lugar de $(\text{S},\text{S})\text{-(fenil)}_2\text{PCH(metil)CH(metil)P(fenil)}_2$.

10 [Ejemplo de Preparación del Catalizador 11] Preparación de $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(\text{P},\text{P})\text{-}k^2\text{-(3S,4S)}\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{1-bencilpirrolidina}\}]_2$ de dicloruro de Bis- $\{[(3\text{S},4\text{S})\text{-trans-bis(difenilfosfino)1-bencilpirrolidina}\}$ cromo $(\mu\text{-cloruro})]$

15 A. Preparación del Ligando $(3\text{S},4\text{S})\text{-trans-bis(difenilfosfino)1-bencilpirrolidina}$ $[(3\text{S},4\text{S})\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{1-bencilpirrolidina}$

20 Se prepara 2.7 g de $(3\text{S},4\text{S})\text{-trans-bis(difenilfosfino)1-bencilpirrolidina}$ puro incoloro en la misma forma como en el Ejemplo de

59

Preparación del Catalizador 1, con la excepción que se utiliza (3*R*,4*R*)-
trans-1-bencilpirrolidinadiol como un material de partida en lugar de
(2*R*,3*R*)-butanodiol.

5 B. Preparación de $[\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})\{(P,P)\text{-}k^2\text{-}(3S,4S)\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{-}$
bencilpirrolidina}\}]_2 de dicloruro de Bis- $\{[(3S,4S)\text{-trans-}$
bis(difenilfosfino)1-bencilpirrolidina} cromo ($\mu\text{-cloruro}$)]

Se prepara 1.15 g del compuesto del título en la misma forma como
10 en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2, con la excepción que
1.59 g (3.0 mmol) del compuesto de ligando (3*S*,4*S*)-trans-
bis(difenilfosfino)1-bencilpirrolidina se utiliza en lugar de (*S*,*S*)-
(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂.

15 [Ejemplo de Preparación del Catalizador 12] Preparación de $[\text{Cr(II)Cl}(\mu\text{-}$
 $\text{Cl})\{(P,P)\text{-}k^2\text{-}(S,S)\text{-}((\text{Ph})_2\text{P(Me)CH-CH(Me)P(Ph)}_2)\}]_2$ de cloruro de Bis-
 $\{[(S,S)\text{-}(fenil)_2\text{PCH(metil)CH(metil)P(fenil)}_2\text{ cromo(II) }(\mu\text{-cloruro})]$

Se prepara 1.51 g del compuesto del título en la misma forma como
20 en el Ejemplo de Preparación del Catalizador 2, con la excepción que se

utiliza 1.02 g (3.0 mmol) de Cr(II)Cl_2 en lugar de cromo tricloruro tris-tetrahidrofurano ($\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$).

[Ejemplo 1] Oligomerización del etileno utilizando el catalizador
5 preparado anteriormente y MAO

Se lava un reactor de acero inoxidable de 600 mL con nitrógeno en un vacío, y luego se agregan secuencialmente 200 mL de ciclohexano y MAO 1.5 mmol. Luego, la temperatura se eleva a 45° C. En un matraz Schlenk de 50 mL en una cabina de guantes, se mezcla 3.3 mg (0.005 mmol) de tricloruro tetrahidrofurano de (S,S)-(fenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂ cromo del Ejemplo de Preparación del Catalizador 1 con 10 mL de ciclohexano, y la mezcla así obtenida se agrega al reactor. El reactor se carga con etileno a 30 bar, y la mezcla se agita a 300 rpm. Después de 120 min, se detiene el suministro de etileno en el reactor, se detiene la agitación para terminar la reacción, y el reactor se enfría por debajo de 10° C.

Después que se descarga el exceso de etileno en el reactor, se
20 agrega etanol que contiene ácido clorhídrico al 10 vol% al Líquido en

el reactor. Con el fin de analizar el líquido mediante GC-FID, se
agrega nonano como un estándar interno. Se seca una cantidad pequeña de
la muestra de la capa orgánica sobre sulfato de magnesio anhidro, y
luego se analiza mediante GC-FID. La capa orgánica restante se filtra
5 para separar los productos de cera/polímero sólidos. Estos productos
sólidos se secan en un horno a 100° C durante la noche y se pesan,
obteniendo así 1.2 g de polietileno. El análisis de GC muestra que el
peso total de la mezcla de reacción es 116.2 g. La distribución de los
productos de este Ejemplo se resume en la Tabla 1 adelante.

10 [Ejemplos 2 a 12] Oligomerización del etileno utilizando el catalizador
preparado anteriormente y MAO.

La oligomerización del etileno se lleva a cabo en la misma forma
15 como en el Ejemplo 1, con la excepción que se utilizan los
catalizadores respectivos del Ejemplo de Preparación de los
Catalizadores 2 a 12 en cantidades apropiadas, y la cantidad de MAO y
el tiempo de reacción se adoptan apropiadamente. Las condiciones de
reacción y los resultados de reacción se muestran en la Tabla 1
20 adelante.

62

[Ejemplo Comparativo] Tetramerización de etileno utilizando
 $\text{CrCl}_3(\text{tetrahydrofurano})_3$, (S,S) -(fenil) $_2$ PCH(metil)CH(metil)P(fenil) $_2$ y
MAO

5

La tetramerización de etileno se lleva a cabo en la misma forma
 como en el Ejemplo 1, con la excepción que 2.2 mg (0.005 mmol) del
 Ligando (S,S) -(fenil) $_2$ PCH(metil)CH(metil)P(fenil) $_2$ [(S,S)-
 $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2$] del Ejemplo de Preparación del Catalizador 1 y se
 10 utilizan 1.88 mg (0.005 mmol) de $\text{CrCl}_3(\text{tetrahydrofurano})_3$. Las
 condiciones de reacción y los resultados de la reacción se muestran en
 la Tabla 1 adelante.

TABLA 1

Resultados de oligomerización del etileno

Catalizador	Catalizador	MAO	Tiempo de reacción	Salida total	1- Hexeno	1- Octeno	Polímero sólido
	(mmol)	(mmol)	(min)	(g)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
Ej.1	0.005	1.5	120	116.2	20.4	67.6	1.0
Ej.2	0.0025	0.7	90	253.0	20.0	69.1	1.0
Ej.3	0.0025	0.7	30	245.0	18.2	69.5	0.2
Ej.4	0.0025	0.7	30	257.5	17.0	72.3	0.5
Ej.5	0.0025	0.7	60	245.3	22.3	67.2	0.3
Ej.6	0.005	1.5	60	132.8	32.4	60.3	0.3
Ej.7	0.005	1.5	60	204.2	26.2	63.1	0.0
Ej.8	0.005	1.5	60	225.3	29.6	57.0	0.2
Ej.9	0.005	1.5	60	185.3	21.3	66.2	3.2
Ej.10	0.005	1.5	60	230.2	18.3	70.1	0.3
Ej.11	0.005	1.5	60	52.8	9.7	55.6	9.5
Ej.12	0.005	1.5	60	95.9	21.0	67.5	0.0
C.Ej.	0.005	1.5	60	16.2	15.6	68.2	5.3

5 Con referencia a los ejemplos y ejemplos Comparativos anteriores,

el método para preparar el oligómero utilizando el catalizador de

acuerdo con la presente invención incrementa la salida aproximadamente

15 veces y reduce la cantidad de subproducto de polímero de 5.3% a 0.5%

o menos, comparado con los resultados del ejemplo Comparativo en los

10 que se agregan separadamente el ligando y el catalizador precursor.

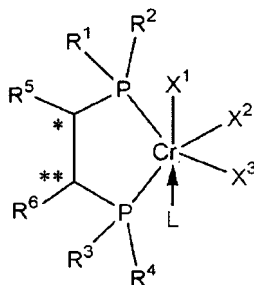
64

Los resultados de los ejemplos muestran que la estructura y la actividad del complejo de catalizador sintetizado pueden variar dependiendo de las condiciones y el disolvente de síntesis.

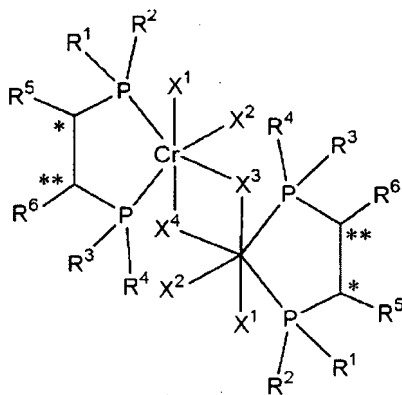
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno que comprende un ligando quirral como se representa por la Fórmula 1 o 2 adelante:

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son cada uno independientemente hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, o heterohidrocarbilo sustituido;

R^5 , R^6 , R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o R^5 y R^6 o R^{11} y R^{12} se unen con hidrocarbilenos, heterohidrocarbilenos sustituidos,

66

heterohidrocarbilenos o heteroheterohidrocarbilenos
sustituido;

X^1 a X^6 son cada uno independientemente halógeno, $-OR^{21}$, $-OCOR^{22}$ o -

$NR^{23}R^{24}$, en el que R^{21} , R^{22} , R^{23} o R^{24} es hidrógeno,

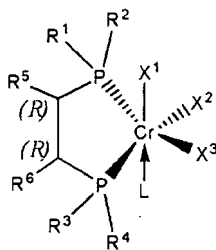
5 hidrocarbilo o heterohidrocarbilo;

L es hidrocarburo o heterohidrocarburo; y

* y ** son una posición de carbono quiral y son cada uno
independientemente la configuración (S) o (R).

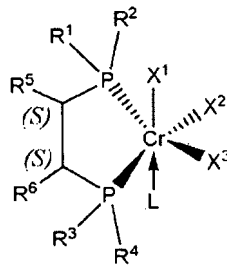
10 2. El compuesto de complejo de cromo de la reivindicación 1, que
comprende un ligando quiral representado por las Fórmulas 3 a 8
adelante:

[Fórmula 3]



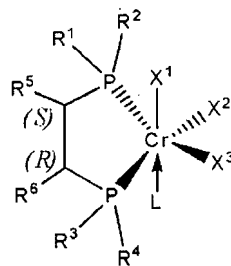
15 complejo de (R), (R)-Quirafos-mono Cromo

[Fórmula 4]



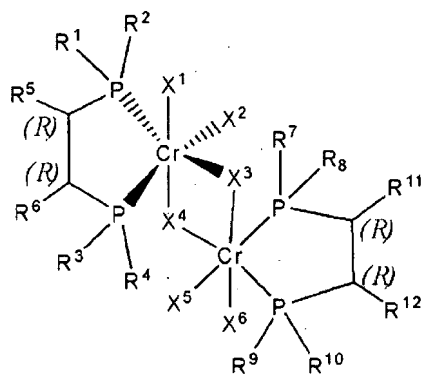
complejo de (S), (S)-Quirafos-mono Cromo

[Fórmula 5]



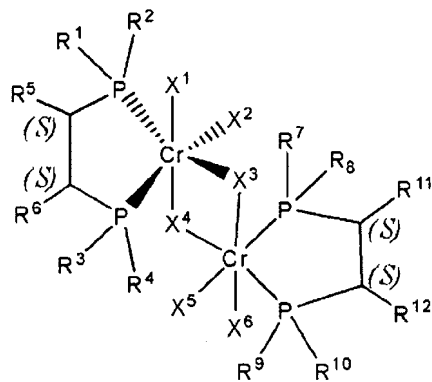
5 complejo de meso-Quirafos-mono Cromo

[Fórmula 6]



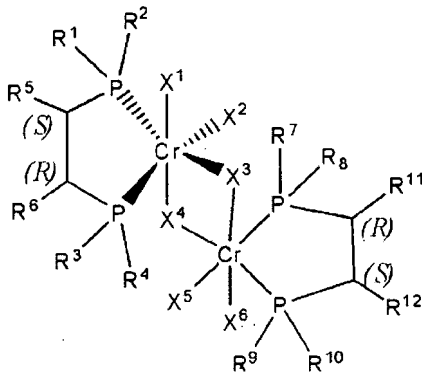
complejo de (R), (R)-Quirafos-bis Cromo

[Fórmula 7]



complejo de (S),(S)-Quirafos-bis Cromo

[Fórmula 8]



complejo de meso-Quirafos-bi Cromo

en donde los sustituyentes de las Fórmulas 2 a 6 son como se define en la reivindicación 1.

3. El compuesto de complejo de cromo de la reivindicación 1, en donde los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} del ligando quiral son cada uno independientemente arilo (C6-C20), ar(C6-C20)alquilo (C1-C10), alquilo (C1-C10), alquenilo (C2-C10), alquinilo (C2-C10), cicloalquilo (C3-C7), hetero(C5-C20)arilo, heterocicloalquilo (C3-C7), o $-NR^{23}R^{24}$ en el que R^{23} o R^{24} es alquilo (C1-C10) o arilo (C6-C20), y los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} se pueden sustituir adicionalmente por uno o más seleccionados de entre alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C10), ariloxi (C6-C20) y halógeno, R^5 , R^6 , R^{11} y R^{12} son cada uno

independientemente arilo (C6-C20), ar(C6-C20)alquilo (C1-C10),
 alquilo (C1-C10), alquenilo (C2-C10), alquinilo (C2-C10),
 cicloalquilo (C3-C7), hetero(C5-C20)arilo, heterocicloalquilo
 (C3-C7), alcoxi (C1-C10), ariloxi (C6-C20), aminocarbonilo,
 5 carbonilamino, dialquil(C1-C10)amino, alquil(C1-C10)sililo o
 aril(C6-C20)sililo, y los sustituyentes R^5 , R^6 , R^{11} y R^{12} se pueden
 sustituir por alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C10), ariloxi (C6-C20)
 y halógeno.

- 10 4. El compuesto de complejo de cromo de la reivindicación 3, en
 donde el R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} del ligando quiral se
 seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste de
 fenilo, naftilo, antracenilo, mesitilo, xililo, metilo, etilo,
 etilenilo, n-propilo, i-propilo, propenilo, propinilo, n-butilo,
 15 t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo,
 4-metilciclohexilo, 4-etilciclohexilo, 4-isopropilciclohexilo,
 bencilo, tolilo, xililo, 4-metilfenilo, 4-etilfenilo, 4-
 isopropilfenilo, 4-t-butilfenilo, 4-metoxifenilo, 4-
 isopropoxifenilo, cumilo, metoxi, etoxi, fenoxi, toliloxi,
 20 dimetilamino, tiometilo, trimetilsililo, dimetilhidrazilo, 2-

70

metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, o-
 metilfenilo, o-etilfenilo, o-isopropilfenilo, o-t-butilfenilo, o-
 metoxifenilo, o-isopropoxifenilo, bifenilo, naftilo y
 antracenilo, y R^5 , R^6 , R^{11} y R^{12} se seleccionan cada uno
 5 independientemente del grupo que consiste de metilo, etilo,
 etilenilo, n-propilo, i-propilo, propenilo, propinilo, n-butilo,
 t-butilo, i-butilo, fenilo, bencilo, tolilo, xililo, metoxi,
 etoxi, fenoxi, metilamino, y dimetilamino.

- 10 5. El compuesto de complejo de cromo de la reivindicación 4, en
 donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} del ligando quiral se
 seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste de
 fenilo, bencilo, naftilo, 4-metilfenilo, 4-etilfenilo, 4-
 isopropilfenilo, 4-t-butilfenilo, 4-metoxifenilo, 4-
 15 isopropoxifenilo, 2-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-
 isopropilciclohexilo, o-metilfenilo, o-etilfenilo, o-
 isopropilfenilo, o-t-butilfenilo, o-metoxifenilo y o-
 isopropoxifenilo.

71

6. El compuesto de complejo de cromo de la reivindicación 1, en donde la A del ligando quiral se selecciona de entre alquileno (C1-C5) y alquenileno (C1-C5).

5 7. El compuesto de complejo de cromo de la reivindicación 1, en donde el ligando quiral de la Fórmula 1 o 2 se selecciona de entre (S,S)-, (R,R)- o meso-(fenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(fenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-metoxifenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(4-metoxifenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-metilfenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(4-metilfenil)₂, (S,S)-, (R,R)-
10 o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(fenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(etil)CH(metil)-P(4-etilfenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-metoxifenil)₂P-CH(etil)CH(metil)-P(fenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(etil)CH(etil)-P(4-etilfenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(fenil)₂P-CH(etil)CH(etil)-P(fenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(fenil)₂P-CH(isopropil)CH(metil)-P(fenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-metoxifenil)₂P-CH(isopropil)CH(metil)-P(4-metoxifenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(isopropil)CH(metil)-P(4-etilfenil)₂, (S,S)-,
15 (R,R)- o meso-(fenil)₂P-CH(n-propil)CH(metil)-P(fenil)₂, (S,S)-,

(R,R)- o meso-(4-metoxifenil)₂P-CH(n-propil)CH(metil)-P(4-
 metoxifenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-4(4-etilfenil)₂P-CH(n-
 propil)CH(metil)-P(4-etilfenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(fenil)₂P-
 CH(isopropil)CH(etil)-P(fenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-
 5 metoxifenil)₂P-CH(isopropil)CH(etil)-P(4-metoxifenil)₂, (S,S)-,
 (R,R)- o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(isopropil)CH(etil)-P(4-
 etilfenil)₂, (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-
 (P(fenil)₂)ciclohexano, (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-
 di-(P(4-metoxifenil)₂)ciclohexano, (S,S)-trans, (R,R)-trans- o
 10 meso-cis-1,2-di-(P(4-etilfenil)₂)ciclohexano, (S,S)-trans, (R,R)-
 trans- o meso-cis-trans-1,2-di-(P(fenil)₂)ciclopentano, (S,S)-
 trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-(P(4-
 metoxifenil)₂)ciclopentano, (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-
 1,2-di-(P(4-etilfenil)₂)ciclopentano, (S,S)-trans, (R,R)-trans- o
 15 meso-cis-3,4-di-(P(fenil)₂)pirrol, (S,S)-trans, (R,R)-trans- o
 meso-cis-3,4-di-(P(4-metoxifenil)₂)pirrol, (S,S)-trans, (R,R)-
 trans- o meso-cis-3,4-di-(P(4-etilfenil)₂)pirrol, (S,S)-trans,
 (R,R)-trans- o meso-cis-3,4-di-(P(4-etilfenil)₂)imidazol, (S,S)-,
 (R,R)- o meso-(4-etilfenil)₂P-CH(dimetilamina)CH(dimetilamina)-
 20 P(4-etilfenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(3-metoxifenil)₂P-

CH(metil)CH(metil)-P(3-metoxifenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-
 etoxifenil)₂P-CH(metil)CH(metil)-P(o-etoxifenil)₂, (S,S)-, (R,R)-
 o meso-4-(dimetilaminafenil)₂P-CH(metil)CH(metil)P(4-
 dimetilaminafenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(4-
 etilciclohexil)₂PCH(metil)CH(metil)P(4-etilciclohexil)₂, (S,S)-,
 5 (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-etilfenil)₂,
 (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-isopropilfenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-
 isopropilfenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-
 metilfenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-metilfenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o
 10 meso-(2-etilfenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(fenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o
 meso-(2-etilfenil)₂PCH(etil)CH(metil)P(2-etilfenil)₂, (S,S)-,
 (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(etil)CH(etil)P(2-etilfenil)₂,
 (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(isopropil)CH(metil)P(2-
 etilfenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(n-
 15 propil)CH(metil)P(2-etilfenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-
 etilfenil)₂PCH(isopropil)CH(etil)P(2-etilfenil)₂, (S,S)-trans,
 (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-(P(2-etilfenil)₂)ciclohexano,
 (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-1,2-di-(P(2-
 etilfenil)₂)ciclopentano, (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-cis-
 20 3,4-di-(P(2-etilfenil)₂)pirrol, (S,S)-trans, (R,R)-trans- o meso-

74

cis -3,4-di-(P(2-etilfenil)₂)imidazol, (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilfenil)₂PCH(dimetilamina)CH(dimetilamina)P(2-etilfenil)₂,
 (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-metoxifenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-metoxifenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etoxifenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-etoxifenil)₂, (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-dimetilaminafenil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-dimetilaminafenil)₂, y (S,S)-, (R,R)- o meso-(2-etilciclohexil)₂PCH(metil)CH(metil)P(2-etilciclohexil)₂.

8. El compuesto de complejo de cromo de la reivindicación 1, en donde X¹, X², X³, X⁴, X⁵ o X⁶ se selecciona de entre Cl, Br, acetoacetilo y 2-etilhexanoilo.
9. El compuesto de complejo de cromo de la reivindicación 1, en donde la L se selecciona de entre tetrahidrofurano, dietiléter, tolueno, clorobenceno, diclorobenceno, acetilacetona y 2-etilhexanona.
10. Una composición de catalizador de complejo de cromo para la oligomerización selectiva del etileno, que comprende el compuesto

75

de complejo de cromo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y un cocatalizador.

11. La composición de catalizador de complejo de cromo de la reivindicación 10, en donde el cocatalizador es un compuesto organoaluminio, un compuesto organoboro, una sal orgánica, o fósforo.

12. La composición de catalizador de complejo de cromo de la reivindicación 11, en donde el cocatalizador es metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO), etilaluminoxano (EAO), trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro metilaluminio, dicloruro etilaluminio, cloruro dimetilaluminio, cloruro dietilaluminio, isopropóxido de aluminio, sesquicloruro etilaluminio, o sesquicloruro metilaluminio.

13. La composición de catalizador de complejo de cromo de la reivindicación 11, en donde el complejo de cromo y el aluminoxano

76

se mezclan de tal manera que una relación molar de aluminio a cromo es 1:1 ~ 10,000:1.

14. Un método para preparar selectivamente 1-hexeno a partir de etileno utilizando el compuesto de complejo de cromo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

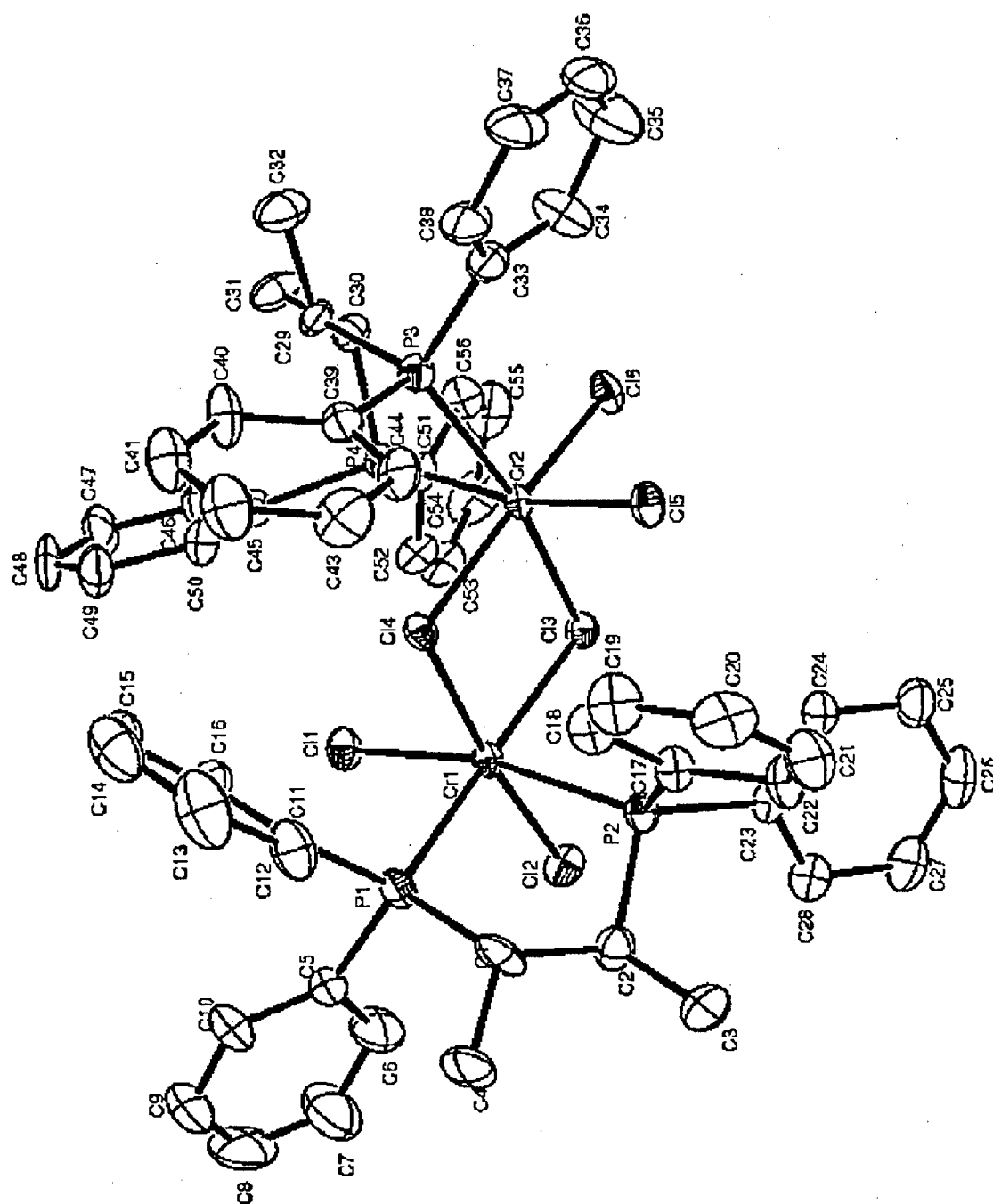
15. Un método para preparar selectivamente 1-octeno a partir de etileno utilizando el compuesto de complejo de cromo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

16. El método de la reivindicación 14, en donde un disolvente de reacción es dietiléter, tolueno, clorobenceno, diclorobenceno, acetilacetona, o mezclas de los mismos.

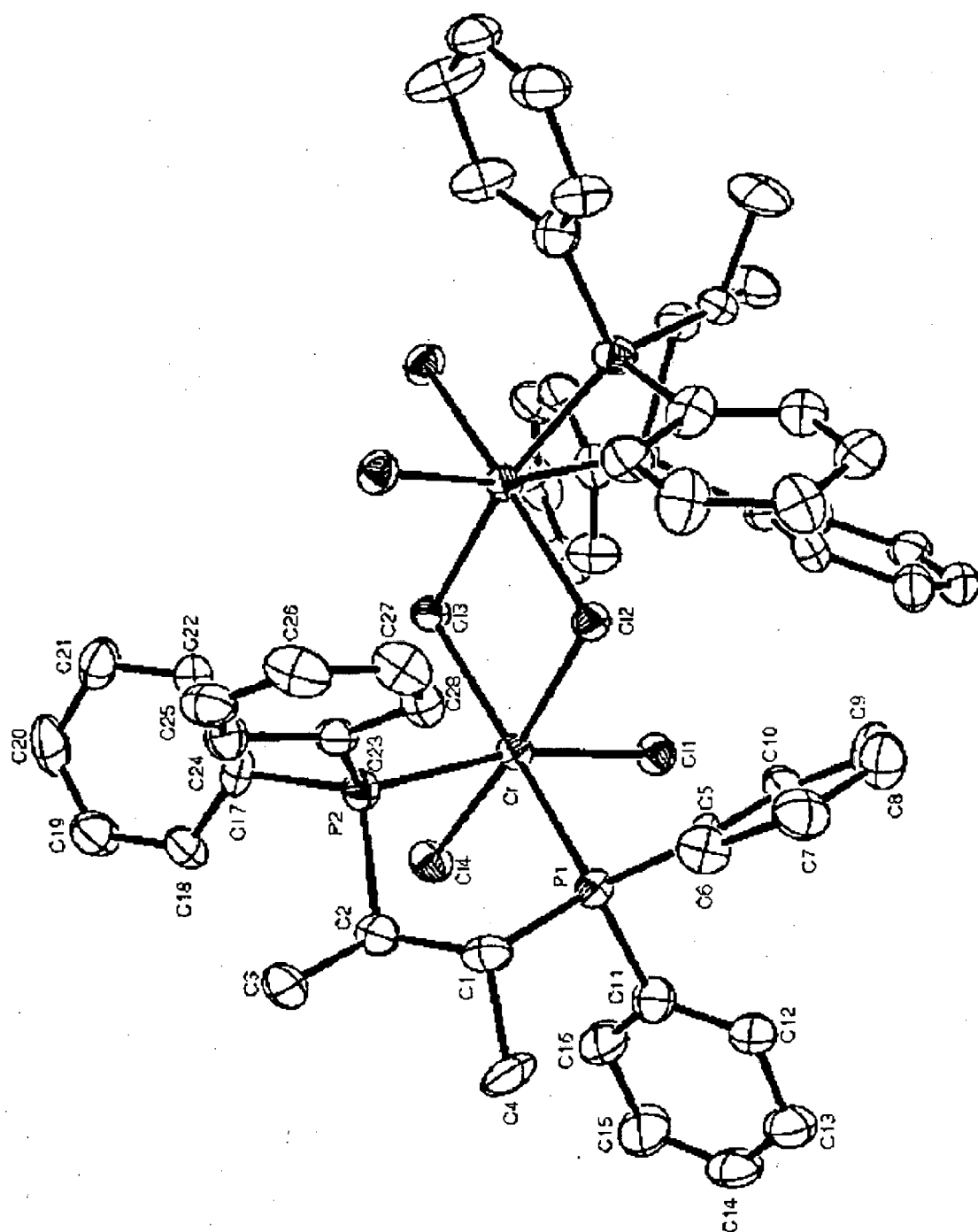
17. El método de la reivindicación 15, en donde un disolvente de reacción es dietiléter, tolueno, clorobenceno, diclorobenceno, acetilacetona, o mezclas de los mismos.

【DIBUJOS】

【Figura 1】



【 Figura 2】



79

