

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 003**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/68** (2006.01)

**C07C 211/56** (2006.01)

**C07F 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2009 E 09715255 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2250146**

54 Título: **Procesos para la producción de compuestos amido e imido metálico de transición**

30 Prioridad:

**29.02.2008 US 32810**

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

**04.06.2014**

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)**  
**451 Florida Street**  
**Baton Rouge, LA 70801-1765, US**

72 Inventor/es:

**STRICKLER, JAMIE, R. y**  
**WU, FENG-JUNG**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 465 003 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

## Procesos para la producción de compuestos amido e imido metálico de transición

## Antecedentes

5 Las amidas metálicas son útiles como compuestos precursores para la deposición química de vapor; véase, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.178.911, 5.417.823 y 6.080.446. Las amidas metálicas también son útiles en la síntesis de catalizadores de polimerización; véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 6.020.444. Las amidas metálicas también son útiles en la formación de capas ricas en metal en materiales que tienen constantes dieléctricas elevadas, tal como las que se utilizan en la construcción de dispositivos microelectrónicos; véase, por ejemplo, el documento WO 02/27063. Los compuestos imido metálicos son útiles como catalizadores de polimerización de metátesis de olefinas de Ziegler-Natta; véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 5.405.924.

15 Muchos de los procesos conocidos para la elaboración de amidas metálicas y / o imidos metálicos requieren la transferencia de una sal sólida de metal de transición a una suspensión de una alquilamida de litio. Véase, por ejemplo, D. C. Bradley e I. M. Thomas, J. Chem. Soc., 1960, 3857 - 3861. La adición de sólidos en un recipiente de reacción con un reactivo presente que reacciona es una operación difícil y potencialmente peligrosa a escala comercial ya que el flujo es difícil de controlar. La reacción inversa (es decir, la adición de una amida de litio a una suspensión de haluro de metal) también es posible, sin embargo, las sales de amida de litio son generalmente de baja solubilidad y las suspensiones de estas sales tienden a ser no homogéneas, espesas y difíciles de transferir completamente, y por lo tanto la estequiometría de reacción no se puede controlar de manera adecuada para proporcionar amidas e imidos metálicos y imidos de calidad y cantidad comercialmente aceptable. La adición inversa también requiere el uso de un segundo recipiente para el procesamiento y por lo tanto es menos deseable.

25 La patente de los Estados Unidos No. 7.238.821 divulga un método para la fabricación de compuestos organometálicos a gran escala, incluyendo amidas metálicas de transición, a través de un proceso en un solo recipiente en el que (i) un hidrocarburo o un material que contiene un heteroátomo, tal como una amina, reacciona con un material base, tal como butil-litio, en presencia de un disolvente para producir una primera mezcla de reacción, (ii) se añade una fuente de metal a la primera mezcla de reacción, (iii) el hidrocarburo o el material que contiene un heteroátomo reacciona con la fuente de metal para producir una segunda mezcla de reacción que comprende el compuesto organometálico, y (iv) el compuesto organometálico se separa de la segunda mezcla de reacción. En la referencia D. C. Bradley e I. M. Thomas, J. Chem. Soc., 1960, 3857 - 3861, se divulga el mismo proceso en la página 3860, en el que, el butil-litio, producido a partir de bromuro de n-butilo y litio, y dietilamina se combinan para formar una primera mezcla de reacción, a la que se añaden un compuesto metálico y disolvente. La primera mezcla de reacción se hace reaccionar de tal manera que se forma la segunda mezcla de reacción que comprende una amida metálica, que se separa posteriormente de la segunda mezcla de reacción.

35 El documento WO 2004/011682 divulga un proceso para la preparación de un compuesto metálico dihidrocarbilamido, cuyo proceso comprende (a) reunir, en medio líquido de reacción, un haluro de metal de transición con una dihidrocarbilamina que produce una mezcla de amida halometálica e hidrohalaro de dihidrocarbilamina, separar dicha amida y dicho hidrohalaro, y reunir dicha amida y una amida de metal alcalino para producir un compuesto metálico dihidrocarbilamido libre de halógeno.

40 A pesar de los avances en la síntesis de amidas e imidos metálicos, existe una necesidad continua de desarrollar procesos más eficientes y con costos más bajos.

## La invención

45 Esta invención satisface la necesidad descrita anteriormente al proporcionar métodos de producción de una amida metálica y / o imidos metálicos que comprenden (i) combinar en una primera mezcla de reacción al menos un metal de transición halogenado, una composición de amina, y un disolvente, (ii) posteriormente añadir a al menos una porción de la primera mezcla de reacción un metal alquilado o un reactivo de Grignard formando de este modo una segunda mezcla de reacción, y (iii) someter la segunda mezcla de reacción a condiciones de reacción suficientes para producir un compuesto amido o imido de metal de transición, en el que la composición de amina comprende al menos una amina primaria, o al menos una amina secundaria, o al menos una diamina, o mezclas de las mismas. Opcionalmente, la composición de amina puede comprender adicionalmente una amina terciaria.

50 El metal alquilado o el reactivo de Grignard pueden estar en forma líquida y se puede añadir directamente a la primera mezcla de reacción. Por lo tanto, esta invención también proporciona métodos de producción en un solo recipiente de una amida metálica que comprenden (i) combinar en una primera mezcla de reacción al menos un metal de transición halogenado, una composición de amina, y un disolvente, (ii) posteriormente añadir un metal alquilado o un reactivo de Grignard a la primera mezcla de reacción, y (iii) después de la adición del metal alquilado

o un reactivo de Grignard a la primera mezcla de reacción, sometiendo la primera mezcla de reacción a condiciones de reacción suficientes para producir un compuesto amido o imido de metal de transición, en el que la composición de amina comprende al menos una amina primaria, al menos una amina secundaria, al menos una diamina, o mezclas de las mismas. Opcionalmente, la composición de amina puede comprender adicionalmente una amina terciaria.

También se proporcionan métodos de producción de una amida de metal de transición, que comprenden (i) combinar al menos un metal de transición halogenado, una composición de amina, y un disolvente para producir una primera composición intermedia, (ii) remover opcionalmente un hidroháluro de amina de la primera composición intermedia, (iii) combinar una porción de la primera composición intermedia y un metal alquilado o un reactivo de Grignard para producir una segunda composición intermedia, y (iv) combinar al menos una porción de la segunda composición intermedia y un metal alquilado o el reactivo de Grignard para producir el amido o imido de metal de transición, en el que la composición de amina comprende al menos una amina primaria, o al menos una amina secundaria, o al menos una diamina, o mezclas de las mismas. Opcionalmente, la composición de amina puede comprender adicionalmente una amina terciaria.

Los metales de transición halogenados adecuados para uso en esta invención pueden comprender escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, itrio, circonio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, hafnio, tantalio, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio, lantano, uranio, rutherfordio, dubnio, seaborgio, bohrio, hassio, meitnerio, ununnilio, ununonio, ununbio, y similares. Tales metales de transición halogenados deben comprender al menos un átomo de halógeno, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, o yodo, y normalmente, y preferiblemente, todos los átomos de halógeno son los mismos. Generalmente, el metal de transición halogenado tiene la fórmula  $M^1X^n$ , donde  $M^1$  es un átomo de metal de transición y  $X^1$  es, independientemente, un átomo de halógeno, un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un alcohol, un fenol sustituido, o similares, siempre y cuando al menos un  $X^1$  sea un átomo de halógeno, y  $n$  sea la valencia de  $M^1$ . Tales metales de transición halogenados se encuentran fácilmente disponibles comercialmente, e incluyen tetrafluoruro de titanio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, yoduro de titanio, tetrafluoruro de circonio, tetracloruro de circonio, tetrabromuro de circonio, yoduro de circonio, tetrafluoruro de hafnio, tetracloruro de hafnio, tetrabromuro de hafnio, yoduro de hafnio, tetrafluoruro de tantalio, tetracloruro de tantalio, tetrabromuro de tantalio, y yoduro de tantalio. Preferiblemente, el metal es hafnio, titanio, tantalio o circonio. El átomo de halógeno es preferiblemente un átomo de cloro, bromo, o yodo, más preferiblemente, el átomo de halógeno es un átomo de cloro o bromo.

Las aminas que se pueden utilizar en esta invención tienen grupos hidrocarbilo que pueden ser iguales o diferentes, y cada grupo hidrocarbilo tiene, independientemente, de 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Preferiblemente, cada grupo hidrocarbilo tiene de 1 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono y más preferiblemente de 1 hasta aproximadamente 5 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo pueden incluir también grupos hidrocarbilo cíclicos. Los ejemplos no limitantes de aminas incluyen dimetilamina, etilmetilamina, dietilamina, ciclopentilamina, ter-butilamina, etilamina, y similares.

El metal de transición halogenado puede ser puesto en contacto con la amina como un sólido, o en una mezcla con un disolvente adecuado. Para poner en contacto el haluro de metal de transición y la composición de amina, el disolvente puede ser cualquier compuesto aprótico en el que los reactivos y productos de reacción sean estables. Los ejemplos incluyen uno o más alcanos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos hidrocarbilaromáticos, éteres, o mezclas de los mismos, que son líquidos en las condiciones en las cuales se realiza la adición. Los disolventes adecuados incluyen pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, metilciclohexano, ciclohexeno, heptano, cicloheptano, octano, isooctano, ciclooctano, ciclooctadieno, nonano, benceno, tolueno, xileno, éter dimetílico, éter dietílico, éter di-n-propílico, éter etil-n-propílico, éter diisopropílico, éter ter-butil etílico, éter di-n-butílico, éter diheptílico, oxetano, tetrahidrofurano, metil tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano, éter ciclohexilmetílico, éter etilenglicol dimetílico y similares.

Los metales alquilados adecuados para uso en esta invención incluyen compuestos que tienen la fórmula  $M^2R^3$  o  $M^2R^3$  en la que  $M^2$  puede ser cualquier metal adecuado que no sea de transición en los grupos 1 o 2, por ejemplo, litio, berilio, sodio, magnesio, y  $R^3$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.

Los reactivos de Grignard adecuados para uso en esta invención incluyen haluros de alquil y aril magnesio que tienen la fórmula  $R^4MgX^2$  en donde  $R^4$  es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, Mg es de magnesio, y  $X^2$  es un átomo de halógeno.

En los métodos de esta invención, el metal de transición halogenado se puede combinar en una cantidad estequiométrica como con la amida o imido total deseado. Se prefiere utilizar un ligero exceso del compuesto de amina. Una cantidad equimolar del compuesto de amina es de aproximadamente un mol de compuesto de amina por cada mol del ligando haluro. Por ejemplo, cuando el metal de transición halogenado es cloruro de circonio, se pueden utilizar cuatro o más equivalentes de metil etil amina para elaborar  $Zr(NEtMe)_4$ . Por lo tanto, se considera

que cuatro moles del compuesto de amina por cada mol de metal de transición es la cantidad equimolar.

5 Durante el proceso de poner en contacto el metal de transición halogenado y el compuesto de amina, se debe mantener la temperatura de reacción preferiblemente baja, por lo que a menudo es necesario el enfriamiento para mantener la temperatura baja debido a que la reacción es exotérmica. La presión de reacción no es crítica y generalmente se mantiene por debajo de una presión ligeramente positiva en una atmósfera inerte. La temperatura de reacción dependerá del rango entre los puntos de congelación y los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla de reacción. Preferiblemente, las temperaturas no son superiores aproximadamente a 40 °C, más preferiblemente, la temperatura no es superior aproximadamente a 20 °C. La temperatura es más preferiblemente no mayor aproximadamente a 10 °C. Permitiendo que la temperatura se eleve aproximadamente por encima de 60 °C se cree que aumentar la velocidad de las reacciones secundarias.

10 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el metal de transición halogenado debe estar en estrecha proximidad a un compuesto de amina para que el proceso sea exitoso. La adición de la amina al metal de transición antes de la adición de la base proporciona esta estrecha proximidad a través de la formación de un complejo entre el metal de transición y una o más aminas. La mezcla durante el proceso de poner en contacto el metal de transición halogenado y el compuesto de amina es importante para evitar concentraciones localmente altas de metal de transición halogenado (y por lo tanto concentraciones localmente bajas de amina).

15 Después de la adición del metal alquilado o del reactivo de Grignard a la mezcla de reacción, la mezcla de reacción se mantiene preferiblemente a una temperatura baja durante la adición del metal alquilado o del reactivo de Grignard, y la adición se lleva a cabo de una manera controlada. La velocidad de adición es dictada por la exotermia de la mezcla de reacción, de tal manera que la temperatura de la mezcla de reacción se mantenga aproximadamente por debajo de la temperatura ambiente, preferiblemente aproximadamente por debajo de 20 °C, más preferiblemente aproximadamente por debajo de 10 °C. Después de completar la adición del metal alquilado o del reactivo de Grignard, se permite preferiblemente que la mezcla de reacción se caliente a temperatura ambiente mezclando constantemente, proceso que puede mantenerse aproximadamente desde 30 min hasta aproximadamente 24 horas, y adicionalmente se puede calentar a una temperatura por encima de la temperatura ambiente durante un tiempo suficiente para garantizar la reacción completa. Como se ha indicado anteriormente, la presión de la reacción no es crítica y generalmente se mantiene por debajo de una presión ligeramente positiva en una atmósfera inerte.

20 Nuevamente, sin desear estar limitado por la teoría, se cree que se forma una composición intermedia después de la reacción del metal de transición halogenado y la amina en la primera mezcla de reacción, en donde la composición intermedia tiene la fórmula  $M^1X^1_{(n-x)}(NR^1R^2)X \cdot y(R^1R^2NH)$ , en donde n es la valencia de  $M^1$ , x es menor o igual al estado de oxidación máximo de  $M^1$ , y y es de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 2.  $M^1$  es un átomo de un metal de transición,  $X^1$  es un átomo de halógeno, un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un alcohol, un fenol sustituido, o similar, siempre y cuando al menos un  $X^1$  sea un átomo de halógeno, y cada uno de  $R^1$  y  $R^2$  sea independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los principios de esta invención. Se entiende que esta invención no se limita a ninguna forma de realización específica ejemplificada en el presente documento, ya sea en los ejemplos o en el resto de esta solicitud de patente.

#### 40 **Ejemplo 1** - Preparación de $Hf(NEtMe)_4$

Se suspendió  $HfCl_4$  (2,00 g) en 18,2 g de tolueno anhidro. Se añadió etilmetilamina (1,70 g) y se formó una solución amarilla turbia. Después, se enfrió la reacción en un baño de hielo-agua y se añadió n-BuLi en hexanos (2,5 M, 10,5 mL). La suspensión se dejó calentar a temperatura ambiente durante 3 horas y después se calentó a 50 - 55 °C durante 3 horas. Se filtraron los sólidos blancos sobre una frita. Se removieron los volátiles del filtrado de color amarillo a 50 °C con vacío. Se determinó que el líquido aceitoso aislado de color amarillo era  $Hf(NMeEt)_4$ . El rendimiento fue de 2,19 g (85%).

#### **Ejemplo 2** - Preparación de $t-BuN=Ta(NEtMe)_3$

50 Se suspendió  $TaCl_5$  (4,00 g) en 45,2 g de tolueno. Resultó una suspensión de color amarillo. Se añadió etilmetilamina (2,70 g) y se formó una solución de color rojo-naranja con algunos sólidos cristalinos. Después de 30 minutos, se añadió t-BuNH<sub>2</sub> (0,82 g) y la mezcla de reacción cambió a amarillo después de 30 minutos. Luego se enfrió la reacción en un baño de hielo-agua y se añadió n-BuLi en hexanos (2,5 M, 22,5 ml). Se formó una suspensión de color amarillo. Se permitió que la suspensión se calentara a temperatura ambiente y se agitara durante la noche. Se filtraron los sólidos de color blanco sobre una frita. Se removieron los volátiles del filtrado de color ámbar a 40 °C con vacío. Se aisló el  $t-BuN=Ta(NEtMe)_3$  en forma de un líquido viscoso de color ámbar.

**Ejemplo 3** - Preparación de  $Zr(NEtMe)_4$ 

Se suspendió  $ZrCl_4$  (3,59 g) en 28,2 g de tolueno anhidro. Se añadió etilmetilamina (4,14 g) al  $ZrCl_4$  a temperatura ambiente. Se formó una solución amarilla turbia. Después de agitar durante una noche, la reacción no había cambiado. Se mantuvo la solución bajo una atmósfera de nitrógeno y se enfrió en un baño de hielo-agua. Se añadió n-BuLi en hexanos (2,5 M, 23 mL) durante 30 minutos. Se dejó calentar la suspensión a temperatura ambiente y con agitación durante 4 horas. Se retiró una alícuota, se diluyó con deuterobenceno, y se filtró. Una RMN  $^1H$  mostró una conversión completa a  $Zr(NEtMe)_4$ . Se añadió Celite seca a la reacción (1,52 g) y se colocó una cantidad más o menos equivalente en la parte superior de una frita gruesa de 30 mL. Se obtuvo un filtrado de color amarillo anaranjado claro. Se removió el tolueno al vacío. El líquido de color naranja que quedó pesaba 4,99 g y se determinó que eran 4,99 g (83%) de  $Zr(NMeEt)_4$ .

**Ejemplo 4** - Preparación de  $Hf(NEtMe)_4$ 

Se suspendió  $HfCl_4$  (2,00 g) en 17,0 g de tolueno anhidro. Se añadió etilmetilamina (1,7 g) y se formó una solución amarilla turbia. Luego se enfrió la reacción en un baño de hielo-agua y se añadió  $EtMgCl$  en éter dietílico (2,0 M, 12,5 mL). Se formó una suspensión gelatinosa. Se dejó calentar la suspensión a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se filtró la suspensión viscosa sobre una frita cubierta de Celite. Se lavaron los sólidos gelatinosos con 11 g de tolueno. Se combinaron los filtrados y se analizaron por RMN  $^1H$ . Quedó aproximadamente un 15% de  $Hf(NMeEt)_3Cl$ . Se añadieron adicionalmente 0,19 g de  $HNEtMe$  y luego 0,6 mL de solución de  $EtMgCl$  a temperatura ambiente. Después de agitar durante 4 h, se analizó la reacción utilizando RMN  $^1H$  y se completó la conversión al producto. Se removieron los volátiles y después se añadieron nuevamente 5,2 g de tolueno al sólido oleoso. Se filtró el material insoluble sobre una frita gruesa. El filtrado de color rojizo-anaranjado pesó 5,49 g y era 16,1% en peso de  $Hf(NMeEt)_4$  (34% de rendimiento).

**Ejemplo 5** -  $Ti(NEt_2)_4$ 

A una solución fría de  $HNEt_2$  (29,3 g, 400 mmoles) en hexanos (71 g) en un baño de hielo / acetona se le añadió gota a gota una solución de  $TiCl_4$  (9,48 g, 50 mmol) en hexano (20 g). Se ajustó la velocidad de la adición de modo que se mantuvo la temperatura de la solución entre -2 a 2 °C. La adición duró aproximadamente 30 minutos y después de eso se permitió que la suspensión roja resultante volviera a la temperatura ambiente lentamente. Se filtró la suspensión a través de una frita y se lavaron los sólidos de color blanco ( $H_2NEt_2Cl$ ) con 20 g de hexanos. El cloruro de amonio recolectado después del secado pesaba 11,9 g. El filtrado combinado pesó 138 g. De acuerdo con el peso del cloruro de amonio producido, se calculó que la fórmula empírica ponderada de los productos de Ti era aproximadamente  $Ti(NEt_2)_{2,2}Cl_{1,8}$ .

La mitad de la solución de hexano de color rojo intenso de  $Ti(NEt_2)_{2,2}Cl_{1,8}$  anterior (69 g, 25 mmoles de Ti) se enfrió en un baño de hielo / acetona. Se añadió luego una solución al 25,4% en peso de n-BuLi en hexanos (11,35 g, 45 mmoles). Durante la adición, que duró unos 20 minutos, la solución de color rojo se convirtió gradualmente en una suspensión de color verde. Después de volver a temperatura ambiente, se dejó la suspensión en agitación durante la noche. Al día siguiente, se filtró la suspensión a través de una frita con algún coadyuvante de filtración. Los sólidos filtrados se lavaron con hexanos (~ 10 ml) hasta quedar incoloros. El filtrado combinado de color naranja pesó 63,1 g. Se analizó cuantitativamente la solución mediante RMN  $^1H$  lo que mostró que el rendimiento de  $Ti(NEt_2)_4$  fue de 68,4%. Se despojó luego la solución de los disolventes al vacío, dejando un residuo oleoso de color rojo profundo que pesó 5,96 g.

**Ejemplo 6** -  $Hf(NMe_2)_4$ 

Se enfrió una solución turbia de color amarillo claro de  $HfCl_4$  (7,21 g, 22,5 mmoles) y  $HNMe_2$  (5,80 g, 129 mmoles) en THF (20 g) e isohexano (40 g) en un baño de hielo / acetona. A esta solución se le añadió gota a gota una solución al 25,4% en peso de n-BuLi en hexanos (22,7 g, 90 mmoles) durante un período de 40 minutos. Después de eso, se retiró el baño frío y se calentó la solución en un baño de aceite a 54 °C durante 3 horas. Después de enfriar, se filtró la suspensión resultante a través de una frita con algún coadyuvante de filtración y se lavaron los sólidos con 10 g de una mezcla 2:1 de una mezcla de isohexano / THF. El filtrado combinado pesó 79,9 g, los cuales se analizaron cuantitativamente por RMN  $^1H$  mostrando que tenía un rendimiento de 74,4% de  $Hf(NMe_2)_4$ . Se retiró el disolvente al vacío y después de que se destiló al vacío el residuo oleoso de color amarillo a 70 - 80 °C, 267 - 667 Pa (2 - 5 mm) de Hg para producir un sólido de color blanco que pesó 5,79 g con un rendimiento de 72,5%.

**Ejemplo 7** -  $Hf(NEt_2)_4$ 

Se cargó un matraz de tres bocas de fondo redondo de 250 ml con  $HfCl_4$  (7,21 g, 22,5 mmoles) y 40 g de tolueno para producir una suspensión de color amarillo claro. Después de enfriar la suspensión a -13 °C, se añadieron rápidamente 10 g de DME con agitación lo que causó que la temperatura se elevara hasta 8 °C y se produjo una suspensión blanca espesa. Se enfrió nuevamente la suspensión a -17 °C y se añadió rápidamente luego  $MeEtNH$

(8,30 g, 113 mmoles) con agitación lo que causó que la temperatura se elevara hasta -2 °C y se produjo una solución clara incolora. La solución resultante de HfCl<sub>4</sub> / tolueno / DME / MeEtNH se enfrió en un baño entre -10 a -20 °C y se añadió gota a gota n-BuLi en hexanos (24,7% en peso, 23,4 g, 90 mmoles). La velocidad de la adición fue dictada por el requisito de mantener la temperatura de la solución por debajo de 10 °C. La adición tomó unos 20 minutos hasta completarla. Se dejó calentar la suspensión resultante y se agitó durante 2 horas antes de retirar una muestra para el análisis por RMN <sup>1</sup>H para confirmar que la reacción se completó. Se filtró luego la suspensión blanca resultante a través de una frita para remover el LiCl, y se lavaron los sólidos con 7 g de tolueno. Se despojó el filtrado combinado de color amarillo pálido, que pesaba aproximadamente 92 g, de los volátiles con un vacío de 667 - 1333 (5 - 10 Torr) y una temperatura final de 64 °C. El líquido turbio amarillo residual pesaba 10,7 g, que fue sometido a destilación a 400 Pa (3 torr) / 132 °C para producir un líquido incoloro de 9,02 g, un rendimiento del 85,8%.

Los procesos de acuerdo con esta invención son particularmente ventajosos ya que permiten la producción de amidas o imidas de metales de transición en reacciones en un solo recipiente que son eficientes en cuanto equipamiento y eficiencia en el tiempo; no requieren disolventes de éter costosos; no se requiere de transferencias de la suspensión (que puede llevar mucho tiempo y conducir a problemas estequiométricos del reactivo); y, además, el punto final de la reacción se puede titular con rendimientos óptimos (evitando subproductos y residuos de alquil-litio costosos).

Se debe entender que los reactivos y los componentes mencionados por su nombre químico o fórmula en cualquier parte de la especificación o de las reivindicaciones de la misma, ya sea que se mencionen en singular o en plural, se identifican tal cual existen antes de ser combinados con o al entrar en contacto con otra sustancia mencionada por su nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro reactivo, un disolvente, o etc.). No importa qué cambios químicos, transformaciones y / o reacciones, si las hay, tienen lugar en la combinación resultante o solución o medio de reacción ya que tales cambios, transformaciones y / o reacciones son el resultado natural de poner en contacto los reactivos y / o componentes especificados bajo las condiciones requeridas de acuerdo con esta descripción. De este modo se identifican los reactivos y componentes como ingredientes que son puestos en contacto en conexión con la realización de una reacción química deseada o en la formación de una combinación utilizada en la realización de una reacción deseada. En consecuencia, a pesar de que las reivindicaciones presentadas aquí más adelante pueden referirse a sustancias, componentes y / o ingredientes en tiempo presente ("comprende", "es", etc.), se hace referencia es a la sustancia, componente o ingrediente, tal como existía en el momento justo antes de que se puso en contacto, combinó, o mezcló con una o más de otras sustancias, componentes y / o ingredientes de acuerdo con la presente descripción. Cualquiera sean las transformaciones, si las hay, que se producen *in situ* como a medida que una reacción se lleva a cabo es lo que la reivindicación pretende cubrir. Por lo tanto, el hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química durante el transcurso de operaciones de ponerse en contacto, combinarse, combinarse o mezclarse, si se realiza de acuerdo con esta divulgación y con la aplicación del sentido común y la experiencia habitual de un químico, es pues, completamente irrelevante para la comprensión y apreciación del verdadero significado y el contenido de esta descripción y las reivindicaciones de la misma. Como será familiar para aquellos capacitados en la técnica, los términos "combinado", "combinación", y similares como se los utiliza aquí significa que los componentes que se "combinan" o que uno está "combinando" se ponen en un recipiente en contacto entre sí. Del mismo modo, una "combinación" de componentes significa que los componentes han sido puestos en contacto entre sí en un recipiente.

Aunque la presente invención ha sido descrita en términos de una o más realizaciones preferidas, debe entenderse que pueden hacerse otras modificaciones sin apartarse del alcance de la invención, que se expone en las reivindicaciones siguientes.

45

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir un amido y/o imido de metal de transición que comprende (i) combinar en una primera mezcla de reacción al menos un metal de transición halogenado, una composición de amina, y un disolvente, (ii) posteriormente añadir a al menos una porción de la primera mezcla de reacción un metal alquilado o un reactivo de Grignard formando de este modo una segunda mezcla de reacción, y (iii) someter la segunda mezcla de reacción a condiciones de reacción suficientes para producir el amido y/o imido de metal de transición, en donde la composición de amina comprende al menos una amina primaria, al menos una amina secundaria, al menos una diamina, o mezclas de las mismas.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho método es un método en un solo recipiente.
- 10 3. Un método para la producción de un amido y/o imido de metal de transición, que comprende (i) combinar al menos un metal de transición halogenado, una composición de amina, y un disolvente para producir una primera composición intermedia, (ii) remover opcionalmente un hidroháluro de amina de la primera composición intermedia, (iii) combinar una porción de la primera composición intermedia y un metal alquilado o un reactivo de Grignard para producir una segunda composición intermedia, y (iv) combinar al menos una porción de la segunda composición intermedia y un metal alquilado o el reactivo de Grignard para producir el amido y/o imido de metal de transición, en donde la composición de amina comprende al menos una amina primaria, al menos una amina secundaria, al menos una diamina, o mezclas de las mismas.
- 15 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3 en el que el metal de transición es hafnio, titanio, tantalio, o circonio, y el halógeno es cloro, bromo, o yodo, preferiblemente cloro o bromo.
- 20 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el metal de transición halogenado tiene la fórmula  $M^1X^n$ , donde  $M^1$  es un átomo de metal de transición y  $X^1$  es independientemente un átomo de halógeno, un ciclopentadienilo, un indenilo, un fluorenilo, un alcohol, un fenol sustituido, siempre que al menos un  $X^1$  sea un átomo de halógeno, y  $n$  sea la valencia de  $M^1$ .
- 25 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto de amina comprende uno o más grupos hidrocarbilo que tienen de 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 hasta aproximadamente 5 átomos de carbono.
- 30 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el metal alquilado tiene la fórmula  $M^2R^3$  o  $M^2R^3_2$  en la que  $M^2$  puede ser cualquier metal adecuado que no sea de transición en los Grupos 1 o 2, preferiblemente litio, berilio, sodio, magnesio, y  $R^3$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 hasta aproximadamente 5 átomos de carbono.
- 35 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el reactivo de Grignard es un haluro de alquil o aril magnesio que tiene la fórmula  $R^4MgX^2$  en donde  $R^4$  es un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 hasta aproximadamente 5 átomos de carbono,  $Mg$  es magnesio, y  $X^2$  es un átomo de halógeno.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se emplea un exceso molar de compuesto de amina con respecto al haluro de metal de transición.
- 40 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la temperatura de la etapa (i) no es mayor que aproximadamente 40 °C, más preferiblemente, no mayor aproximadamente a 20 °C, e incluso más preferiblemente no mayor aproximadamente a 10 °C.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la temperatura después de y durante la adición del metal alquilado o reactivo de Grignard se mantiene aproximadamente por debajo de la temperatura ambiente, preferiblemente aproximadamente por debajo de 20 °C, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 10 °C.
- 45 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que después de completar la adición del metal alquilado o reactivo de Grignard, se deja que aumente la temperatura de la mezcla de reacción, preferiblemente a temperatura ambiente, bajo mezcla constante, que se mantiene desde aproximadamente 30 min hasta aproximadamente 24 horas.