(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 623 164**

(51) Int. CI.:

C07C 1/32 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C07C 29/54 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2002 PCT/GB2002/03096**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2003 WO03014046**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2002 E 02745584 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 1414772**

(54) Título: **Procedimiento de reacción de crecimiento de cadena**

(30) Prioridad:

06.08.2001 US 921695

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2017

(73) Titular/es:

INEOS SALES (UK) LIMITED (100.0%)
HAWKSLEASE CHAPEL LANE
LYNDHURST, HAMPSHIRE, SO43 7FG, GB

(72) Inventor/es:

BRITOVSEK, GEORGE JOHAN PETER;
COHEN, STEVEN ALAN y
GIBSON, VERNON CHARLES

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Procedimiento de reacción de crecimiento de cadena

Esta invención se refiere a la preparación de alquilos de zinc mediante la reacción de crecimiento de cadena de una olefina inferior, especialmente etileno, con un alquilo de zinc de menor peso molecular y más específicamente a un procedimiento de crecimiento de cadena en zinc, catalizado por un sistema de catalizador que comprende un metal de transición de los grupos 3-10, un metal de grupo principal del grupo 3, un complejo de lantánido o actínido, y opcionalmente un activador adecuado.

Se ha notificado la reactividad de los alquilos de zinc (y alquenilos de zinc) con olefinas inferiores, véase Journal of Organometallic Chemistry 1973, 60, págs. 1-10; Liebigs Ann. Chem. 1975, págs. 1162-75; Journal of Organometallic Chemistry 1981, 221, págs. 123-130. El di-terc-butilzinc reacciona con 2 equivalentes de etileno entre -20C y 75C para dar bis(3,3-dimetilbutil)zinc, insertando cada grupo de alquilo de zinc de manera eficaz solo una molécula de etileno. Los compuestos dialqu-2-enilzinc se añaden a 2 equivalentes de etileno para dar los compuestos de dialqu-4-enilzinc, reaccionando cada grupo de alquenilo de zinc con solo una molécula de etileno. Se conoce también un segundo tipo de reacción entre una especie de alquilzinc y una olefina. Implica que un intermedio de (α-haloalquil)zinc reaccione con una olefina para producir un producto de ciclopropano y frecuentemente se denomina el procedimiento de Simmons-Smith [véase J. Am. Chem Soc. 81, 4256 (1959); *Ibid,* 86, 1337, (1964); Org React., 20, 1-131 (1973).]

No ha habido informes sobre la preparación de alquilos de zinc mediante la reacción de una olefina inferior con un alquilo de zinc de menor peso molecular, en la que más de una olefina se inserta en un enlace de alquilzinc o en la que el procedimiento de crecimiento de cadena se cataliza por un sistema de catalizador. Estos tipos de reacciones serían ejemplos de crecimiento de cadena estequiométrico, la versión catalizada se conoce en el campo como crecimiento de cadena catalizado. (Véase ec. 1, M = Zn)

$$R{-}ML_n + p\ C_2H_4 \xrightarrow{\text{Catalizador}} R(CH_2CH_2)_p{-}ML_n \qquad \text{Ec. 1}$$

Se ha demostrado el crecimiento de cadena catalizado de etileno para alquilos de aluminio (M = Al en ec. 1), en el que un compuesto de metaloceno activado actúa como sistema de catalizador. Esto se describe en los documentos US 5210338 y US 5276220. Según el procedimiento descrito en el documento US 5210338, un sistema de catalizador que comprende halo-complejos de metaloceno de zirconio y hafnio y complejos relacionados en combinación con metilaluminoxano (MAO) produce alquilos de aluminio, en los que los productos de crecimiento de cadena de etileno se describen mejor mediante la distribución estadística de Schulz-Flory; el polietileno es un producto derivado persistente. La distribución de Schulz-Flory se describe por la fórmula $\chi_p = \beta/(1+\beta)^p$, en la que χ_p es la fracción molar que contiene p etilenos añadidos y β es el coeficiente de distribución de Schulz-Flory. Según el procedimiento descrito en el documento US 5276220, el crecimiento de cadena de alquilo de aluminio se cataliza a temperaturas y presiones suaves con un sistema de catalizador que comprende un compuesto de metaloceno de actínido activado. Además, los productos de crecimiento de cadena de etileno del procedimiento descrito en el documento US 5276220 proporcionan una distribución de longitud de cadena de alquilo de tipo Poisson y evita la formación de un producto derivado polimérico. Una distribución estadística de longitud de cadena de Poisson se describe por la fórmula $\chi_p = (x^p\ e^{-x})/p!$, en la que χ_p es la fracción molar con p etilenos añadidos y x es el coeficiente de distribución de Poisson, igual al número promedio de etilenos añadidos por enlace Al-C. Tal como se describe en estas patentes, los procedimientos de crecimiento de cadena de etileno con alquilos de aluminio funcionan a presiones y temperaturas notablemente inferiores a las que lo hace el crecimiento de cadena de etileno estequiométrico, no catalizado en alquilos de aluminio (100-200ºC, (2000-4000 psi) 138-276 bar de etileno).

El documento US 4361714 da a conocer un procedimiento para preparar alfaolefinas lineales, el documento US 5414178 da a conocer composiciones catalíticas para dimerizar etileno a buteno.

Se ha encontrado que varios procedimientos de crecimiento de cadena de etileno en alquilos de aluminio son particularmente útiles en la producción de alfaolefinas lineales y alcoholes lineales. Las alfaolefinas pueden generarse a partir del crecimiento de cadena de alquilo en aluminio, mediante desplazamiento del producto de olefina con etileno o bien simultáneamente con la reacción de crecimiento de cadena para producir una distribución de productos de tipo Schulz-Flory o bien en una segunda etapa separada. Se encuentra que el procedimiento de crecimiento de cadena catalizado proporciona grupos alquilo más altamente lineales que los producidos en las condiciones más forzadas requeridas para llevar a cabo la reacción de crecimiento de cadena no catalizada.

Sin embargo, en determinados ejemplos, las características físicas y químicas de las especies de alquilo de aluminio presentes en los procedimientos descritos anteriormente limitan la utilidad de los procedimientos de crecimiento de cadena catalizados conocidos. Los compuestos de alquilo de aluminio forman especies monoméricas y diméricas

complejas en cuanto a composición que pueden ser difíciles de separar entre sí o de las olefinas producto. Pueden reaccionar con olefinas producto para dar subproductos no deseados y son altamente reactivos, incluso con compuestos químicos relativamente no reactivos tales como dióxido de carbono, y pueden, con el tiempo, desactivar los sistemas de catalizador de crecimiento de cadena de metaloceno, aumentado de ese modo mucho su coste.

Es por tanto deseable desarrollar procedimientos de crecimiento de cadena catalizados que no posean las limitaciones de los procedimientos conocidos que usan alquilos de aluminio, o para los que las limitaciones se reduzcan sustancialmente.

Se ha descubierto que algunos de los problemas anteriores pueden abordarse exitosamente usando compuestos de alquilo de zinc en vez de alquilos de aluminio. Según la invención por tanto se proporciona un procedimiento para la preparación de productos de crecimiento de cadena de alquilo de zinc por medio de una reacción de crecimiento de cadena catalizada de una alfaolefina en un alquilo de zinc, que comprende poner en contacto una olefina con (1) un alquilo de zinc y (2) un sistema de catalizador de crecimiento de cadena que comprende uno o más complejos de metales de transición de los grupos 3-10 o un metal de grupo principal del grupo 3, o un lantánido o actínido, y opcionalmente un activador adecuado. Este producto de crecimiento de cadena de alquilo de zinc puede ser un único material o una mezcla de compuestos, y puede usarse para preparar alfaolefinas, alcoholes, lubricantes, productos químicos de especialidad, y productos farmacéuticos, sistemas de catalizador, productos intermedios poliméricos, o materiales poliméricos.

También se proporciona un procedimiento para la preparación de alfaolefinas mediante la reacción de crecimiento de cadena catalizada de una alfaolefina en un alquilo de zinc, seguido de desplazamiento olefínico de los alquilos desarrollados como alfaolefinas del producto de crecimiento de cadena de alquilo de zinc, en el que el sistema de catalizador de crecimiento de cadena emplea un metal de transición de los grupos 3-10, un metal de grupo principal del grupo 3, un complejo de lantánido o actínido, y opcionalmente un activador adecuado.

También se proporciona un procedimiento para la preparación de alcoholes primarios mediante la reacción de crecimiento de cadena de alfaolefina en un alquilo de zinc, oxidación del producto de crecimiento de cadena de alquilo de zinc resultante para formar compuestos de alcóxido, seguido de hidrólisis de los alcóxidos para producir alcoholes primarios, en el que el sistema de catalizador de crecimiento de cadena emplea un metal de transición de los grupos 3-10, un metal de grupo principal del grupo 3, un complejo de lantánido o actínido, y opcionalmente un activador adecuado.

La invención también proporciona en otro aspecto composiciones de complejos de alquilzinc en las que los grupos alquilo siguen una distribución estadística sustancialmente de tipo Poisson de longitudes de cadena de hasta 200 átomos de carbono, y composiciones de complejos de alquilzinc en las que los grupos alquilo siguen una distribución estadística sustancialmente de tipo Schulz-Flory de longitud de cadenas de hasta 50.000 átomos de carbono.

Los ejemplos de olefinas adecuadas para el crecimiento de cadena incluyen, pero no se limitan a, alfaolefinas de C_2 a C_{26}, y mezclas de las mismas, siendo las alfaolefinas lineales de C_2 a C_{16} las olefinas preferidas. Para la preparación de producto de crecimiento de cadena de alquilo de zinc altamente lineal, y materiales derivados de los mismos tal como alfaolefinas lineales y alcoholes primarios lineales, el etileno es la olefina más preferida. Dependiendo del uso previsto, puede ser deseable producir, por medio de la presente invención, una distribución de tipo Schulz-Flory de especies alquilo desarrolladas, mientras que en otros ejemplos puede ser ventajosa una distribución de tipo Poisson de especies de alquilo de zinc desarrolladas. Los expertos en la técnica pueden lograr otras distribuciones de producto y distribuciones intermedias entre las caracterizadas por las estadísticas de Schulz-Flory y Poisson manipulando el catalizador y/o las condiciones de procedimiento. La arquitectura de la estructura principal de los alquilos de cadena crecida y sus derivados puede variarse de manera similar mediante un control hábil de/los catalizador(es), las materias primas de olefina, las especies de alquilzinc iniciales y las condiciones de reacción. Por ejemplo, para producir un producto intermedio polimérico que contiene una estructura de elastómero o plastómero a base de etileno, de baja temperatura, se podría emplear un catalizador adecuado de bis(imin)níquel o Pd tal como bromuro de [1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diaza-2,3-dimetilbutadieno]níquel (II) junto con etileno con o sin un comonómero adicional, y una especie de alquilzinc, siendo útil el material con extremos ocupados con Zn para la fabricación de copolímeros en bloque de tipo AB.

La reacción de crecimiento de cadena catalizada puede realizarse en una gama de condiciones de procedimiento que son fácilmente evidentes para los expertos en la técnica: como reacción en fase líquida homogénea en presencia o ausencia de un diluyente de hidrocarburo inerte tal como tolueno o heptanos; como reacción de dos fases líquido/líquido; como procedimiento de suspensión en el que el catalizador y/o los productos de reacción tienen poca o ninguna solubilidad o están soportados; como procedimiento en masa en el que alquilos de zinc u olefinas esencialmente puros sirven como medio dominante; como procedimiento en fase gas en el que olefinas y especies de alquilo de zinc volátiles entran en contacto con el catalizador a partir de un estado gaseoso. En determinados ejemplos, la reacción de crecimiento de cadena puede llevarse a cabo en presencia de los productos de reacciones posteriores de los alquilos de zinc de cadena crecida, siendo un ejemplo no limitativo tetradeceno y otras alfaolefinas lineales de cadena crecida que constituyen parte o todo el diluyente utilizado en la adición en fase

líquida (catalizada) de etileno a dibutilzinc. Las reacciones de crecimiento de cadena catalizadas pueden realizarse en los tipos conocidos de reactores de fase gas (tales como reactores de lecho agitado, de lecho fijo o de lecho fluidizado verticales u horizontales), reactores de fase líquida (tales como reactores de flujo pistón, tanque agitado continuo o reactores a bucle) o combinaciones de los mismos.

Las temperaturas de reacción para las reacciones de crecimiento de cadena catalizadas pueden variar desde temperaturas por debajo de la ambiental (inferiores a 20ºC) hasta aproximadamente 200ºC. Las presiones de etileno pueden variarse desde 0,07 - 345 bares (de 1 psig a 5000 psig) aunque generalmente es ventajoso funcionar a presiones inferiores (1500 psig) 103 bares.

Los compuestos de alimentación de alquilo de zinc adecuados para el crecimiento de cadena son cualquier especie o mezcla de especies que contienen los restos R'R"CH-Zn- o R'R"C-Zn-, en los que R' y R" son independientes y pueden ser hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, o grupo hidrocarbilo sustituido; R' y R" pueden conectarse y formar así una especie cíclica; en el caso de R'R"C-Zn-, el C unido al Zn es insaturado [siendo ejemplos no limitativos de compuestos de R'R"C-Zn-, di-fenil-Zn y (C_5H_5)ZnEt]. Los compuestos que contienen el resto R'R"CH-Zn- incluyen dialquilzinc e hidruros de alquilzinc, que pueden representarse por la fórmula R_mZnH_n en la que m es 1 ó 2 y n es 0 ó 1, m+n=2, y cada R es independientemente alquilo de C_1 a C_{30}. Pueden usarse mezclas de estos compuestos. Los ejemplos no limitativos específicos de compuestos de alimentación adecuados incluyen dimetilzinc, dietilzinc, di-n-butilzinc, di-n-hexilzinc, dibencilzinc, di-n-decilzinc, di-n-dodecilzinc, y similares. Las materias primas de alquilo de zinc preferidas para el procedimiento de crecimiento de cadena son alquilos de zinc de bajo peso molecular que tienen grupos alquilo con números de carbono pares y especialmente dietilzinc y di-n-butilzinc. El dietilzinc está disponible comercialmente aunque se conocen bien rutas para preparar otros dialquilzinc en la bibliografía e incluyen dismutación térmica de haluros de alquilzinc, alquilación de sales de zinc mediante compuestos de alquilaluminio, e intercambio metálico de Zn con compuestos de dialquilmercurio.

El sistema de catalizador de crecimiento de cadena emplea un metal de transición de los grupos 3-10, un metal de grupo principal del grupo 3, un complejo de lantánido o actínido, y opcionalmente un activador adecuado.

Los complejos adecuados son los metalocenos, que pueden contener al menos un ligando de anillo a base de ciclopentadienilos. Para los fines de esta solicitud de patente el término "metaloceno" se define como que contiene uno o más restos ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituidos o no sustituidos en combinación con un metal de transición de los grupos 3-6, un metal de grupo principal del grupo 3, un lantánido o un actínido. En una realización, el componente de catalizador de metaloceno se representa por la fórmula general $(C_p)_mMR_nR'_p$ en la que al menos un C_p es un anillo de ciclopentadienilo no sustituido o, preferiblemente, sustituido, un sistema de anillo sustituido o no sustituido tal como un resto indenilo, un resto bencindenilo, un resto fluorenilo o similares, o cualquier otro ligando que pueda unir η-5 tal como boroles o fosfoles; M es un metal de transición de los grupos 4, 5 ó 6, un lantánido o un actínido; R y R' se seleccionan independientemente de halógeno, grupo hidrocarbilo, o grupos hidrocarboxilo que tienen 1-20 átomos de carbono o combinaciones de los mismos; m=1-3, n=0-3, p=0-3, y la suma de m+n+p es igual al estado de oxidación de M, preferiblemente m=2, n=1 y p=1. El Cp puede sustituirse con una combinación de sustituyentes, que pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos no limitativos de sustituyentes incluyen hidrógeno o un alquilo lineal, ramificado o cíclico, radical alquenilo o arilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono.

En otra realización el componente de catalizador de metaloceno se representa por las formulas:

$$(C_5R'_m)_pR"_s(C_5R'_m)MeQ_{3-p-x},$$

o

$$R"_s(C_5R'_m)_2MeQ'$$

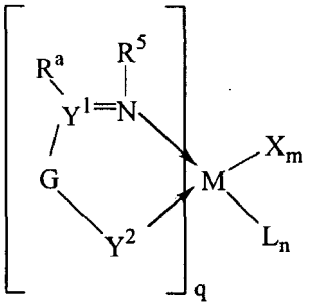
en la que Me es un metal de transición de los grupos 4, 5 ó 6, un lantánido o un actínido; al menos un $C_5R'_m$ es un ciclopentadienilo sustituido, cada R', que puede ser igual o diferente es hidrógeno, radical alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono o dos átomos de carbono unidos entre sí para formar una parte de un anillo o anillos sustituidos o no sustituidos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, R" es uno o más de o una combinación de un átomo de carbono, germanio, silicio, fósforo o nitrógeno que contiene un radical que hace de puente entre dos anillos ($C_5R'_m$), o hace de puente entre un anillo ($C_5R'_m$) y M, cuando p=0 y x=1 de otra manera "x" es siempre igual a 0, cada Q que puede ser igual o diferente es un radical arilo, alquilo, alquenilo, alquilarilo, o arilalquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, halógeno, o alcóxidos, Q' es un radical alquilideno que tiene desde 1-20 átomos de carbono, s es 0 ó 1 y cuando s es 0, m es 5 y p es 0, 1 ó 2 y cuando s es 1, m es 4 y p es 1.

Los metalocenos preferidos son dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)hafnio, dicloruro de bis(tetrametilciclopentadienil)zirconio, tricloruro de (pentametilciclopentadienil)zirconio, (tetrametilciclopentadienil)(t-butilamido)(dimetilsilano)dimetiltitanio, y dicloruro de

(pentametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)zirconio.

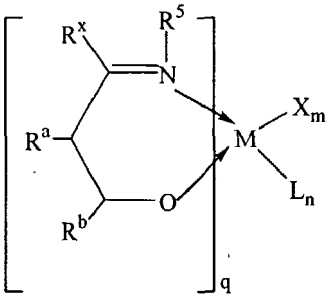
Otros complejos adecuados son los metales de transición de los grupos 3-10, metal de grupo principal del grupo 3, complejos de lantánidos o actínidos que contienen ligandos neutros, monoaniónicos, dianiónicos, que pueden ser monodentados, bidentados, tridentados o tetradentados, y que comprenden al menos un átomo de N, P, O o S. Los ejemplos no limitativos de tales complejos se describen en los documentos WO 96/23010, WO 97/02298, WO 98/30609, WO 99/50313, WO 98/40374, WO 00/50470, WO 98/42664, WO 99/12981, WO 98/27124, WO 00/47592, WO 01/58966 y en las propias solicitudes de patente en tramitación junto con la presente PCT 02/02247 y PCT 02/02144.

Una clase de complejos de metal de transición preferida se representa genéricamente por la fórmula (I):



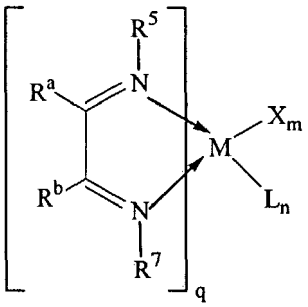
en la que M es Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[TII], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II], X representa un átomo o grupo unido de manera covalente o iónica al metal de transición M; Y^1 es C o $P(R^c)$; Y^2 es $-O(R^7)$, -O (en cuyo caso el enlace desde O hasta M es covalente), $-C(R^b)=O$, $-C(R^b)=N(R^7)$, $-P(R^b)(R^d)=N(R^7)$ o $-P(R^b)(R^d)=O$; R^a, R^b, R^c, R^d, R^5 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 en el que cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y cualquiera de los adyacentes puede unirse entre sí para formar un anillo; G es o bien un enlace directo entre Y^1 e Y^2, o es un grupo puente, que contiene opcionalmente un tercer átomo unido a M cuando q es 1; L es un grupo unido de manera dativa a M; n es desde 0 hasta 5; m es de 1 a 3 y q es 1 ó 2.

Un complejo preferido se presenta por la fórmula general (II):



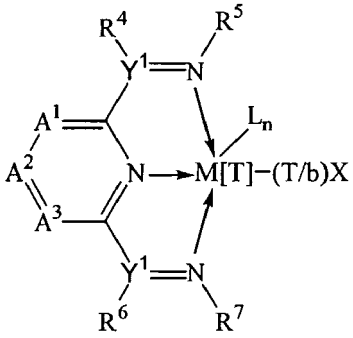
en la que Rx se selecciona de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 en el que cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y todos los otros sustituyentes son tal como se definió anteriormente. En el complejo de fórmula (II), M es preferiblemente un metal del grupo IV, particularmente Ti, Zr, un metal del grupo VI, particularmente Cr, o un metal del grupo VIII, particularmente Ni, Co, o Pd. Preferiblemente R^a y R^b se juntan entre sí para formar un fenilo, que está preferiblemente sustituido. Sustituyentes preferidos son alquilo C_1-C_6 o arilo o aralquilo C_6-C_{24}. En particular, el grupo fenilo puede estar sustituido en la posición adyacente a la unión de oxígeno con un grupo t-butilo o un grupo antracenilo, que en sí puede estar sustituido.

Un complejo preferido adicional es el de fórmula (III):



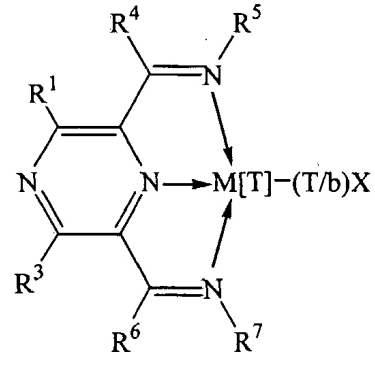
en el que M es Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II], Cu[I], Cu[II]; X representa un átomo o grupo unido de manera covalente o iónica al metal de transición M; R^a y R^b se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 en el que cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y R^a y R^b pueden unirse entre sí para formar un anillo; R^5 y R^7 son cada uno tal como se definió anteriormente; y L es un grupo unido de manera dativa a M; n es desde 0 hasta 5; m es de 1 a 3 y q es 1 ó 2. Preferiblemente M es Fe, Ni o Pd.

Un complejo particularmente preferido tiene la siguiente fórmula (IV):

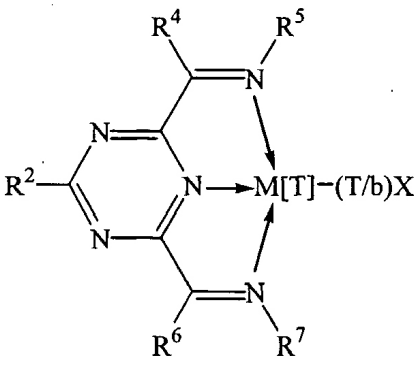


en la que M[T] es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II]; X representa un átomo o grupo unido de manera covalente o iónica al metal de transición M; T es el estado de oxidación del metal de transición M y b es la valencia del átomo o grupo X; Y^1 es C o P(R^c), de A^1 a A^3 son cada uno independientemente N o P o CR, con la condición de que al menos uno sea CR; R, R^c, R^4 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 en el que cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido; y R^5 y R^7 son cada uno tal como se definió anteriormente.

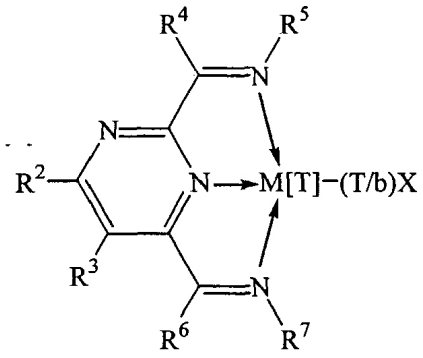
Preferiblemente Y^1 es C. Preferiblemente de A^1 a A^3 son cada uno independientemente CR en el que cada R es tal como se definió anteriormente. En realizaciones alternativas preferidas, A^1 y A^3 son ambos N y A^2 es CR, o uno de A^1 a A^3 es N y los otros son independientemente CR. Los ejemplos de tales realizaciones incluyen lo siguiente:



Fórmula (IVa)



Fórmula (IVb)

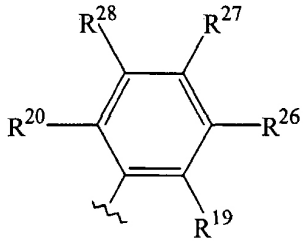


Fórmula(IVc)

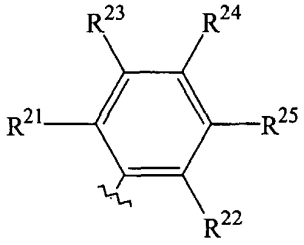
en la que R^1, R^2 y R^3 son cada uno independientemente H, o alquilo, arilo o aralquilo C_1-C_{10}.

Generalmente en las fórmulas anteriores, R^5 y R^7 se seleccionan de manera preferible independientemente de grupos alicíclicos, heterocíclicos o aromáticos sustituidos o no sustituidos, por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 2-metilfenilo, 2-etilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo, 2,3-diisopropilfenilo, 2,4-diisopropilfenilo, 2,6-di-n-butilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2-t-butilfenilo, 2,6-difenilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-trifluorometilfenilo, 4-bromo-2,6-dimetilfenilo, 3,5-dicloro-2,6-dietilfenilo, y 2,6-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo, ciclohexilo, pirolilo, 2,5-dimetilpirolilo y piridinilo.

En una realización preferida R^5 se representa por el grupo “P” y R^7 se representa por el grupo “Q” tal como sigue:



Grupo P



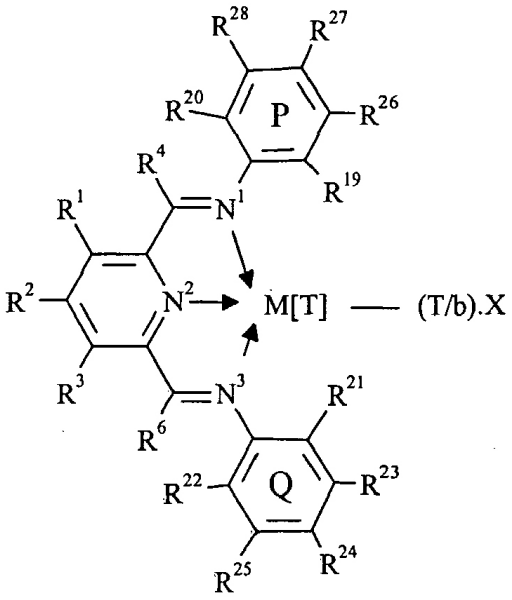
Grupo Q

en el que de R^{19} a R^{28} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido; cuando dos o más cualesquiera de R^1 a R^4, R^6 y de R^{19} a R^{28} son hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido, dichos dos o más pueden unirse para formar uno o más sustituyentes cíclicos.

Preferiblemente al menos uno de R^{19}, R^{20}, R^{21} y R^{22} es hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido. Más preferiblemente al menos uno de R^{19} y R^{20}, y al menos uno de R^{21} y R^{22}, es hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido. Lo más preferiblemente R^{19}, R^{20}, R^{21} y R^{22} se seleccionan todos independientemente de hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido. R^{19}, R^{20}, R^{21} y R^{22} se seleccionan de manera preferible independientemente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, 4-metilpentilo, n-octilo, fenilo y bencilo.

R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{25}, R^{26} y R^{28} se seleccionan de manera preferible independientemente de hidrógeno e hidrocarbilo de C_1 a C_8, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, t-butilo, n-hexilo, n-octilo, fenilo y bencilo.

Un complejo particularmente preferido tiene la fórmula Z



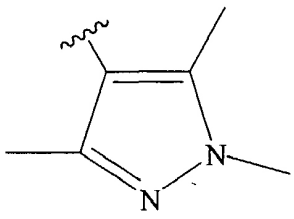
Fórmula Z

en la que todos los sustituyentes son tal como se definieron anteriormente. Complejos preferidos son 2,6-diacetilpiridinbis(2,4,6-trimetilanil)$FeCl_2$ y 2,6-diacetilpiridinbis(2,6-diisopropilanil)$FeCl_2$.

En una realización alternativa, aplicable a todas las estructuras anteriores, R^5 es un grupo que tiene la fórmula -$NR^{29}R^{30}$ y R^7 es un grupo que tiene la fórmula -$NR^{31}R^{32}$, en la que de R^{29} a R^{32} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilo sustituido, y puede unirse para formar uno o más sustituyentes cíclicos. Los ejemplos de tales compuestos se dan a conocer en el documento WO 00/50470.

Otro sustituyente preferido para ambos R^5 y R^7 son grupos pirazolilo, tal como se describen en la propia solicitud de patente en tramitación junto con la presente PCT 02/02247.

Particularmente preferido es el sustituyente que tiene la fórmula (II):



Fórmula (II)

El átomo o grupo representado por X en los complejos dados a conocer anteriormente puede seleccionarse, por ejemplo, de haluro, sulfato, nitrato, tiolato, tiocarboxilato, BF_4^-, PF_6^-, hidruro, hidrocarbilóxido, carboxilato, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido y heterohidrocarbilo, o β-dicetonatos. Los ejemplos de tales átomos o grupos son cloruro, bromuro, metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decilo, fenilo, bencilo, metóxido, etóxido, isopropóxido, tosilato, triflato, formato, acetato, fenóxido y benzoato. Ejemplos preferidos del átomo o grupo X en los compuestos de fórmula (I) son haluro, por ejemplo, cloruro, bromuro; hidruro; hidrocarbilóxido, por ejemplo, metóxido, etóxido, isopropóxido, fenóxido; carboxilato, por ejemplo, formato, acetato, benzoato; hidrocarbilo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decilo, fenilo, bencilo; hidrocarbilo sustituido; heterohidrocarbilo; tosilato; y triflato. Preferiblemente X se selecciona de haluro, hidruro e hidrocarbilo. Cloruro es particularmente preferido.

L puede ser por ejemplo un éter tal como tetrahidrofurano o dietil éter, un alcohol tal como etanol o butanol, una amina primaria, secundaria o terciaria, o una fosfina.

El sistema de catalizador de crecimiento de cadena emplea opcionalmente un activador adecuado. El compuesto de activador para el catalizador de la presente invención se selecciona adecuadamente de compuestos de organoaluminio y compuestos de hidrocarbilboro, y puede comprender más de uno de estos compuestos. Los

compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de trialquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, tri-n-octilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio y alumoxanos. Los alumoxanos se conocen bien en la técnica normalmente como los compuestos oligoméricos que pueden prepararse mediante la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. Tales compuestos pueden ser lineales, cíclicos o mezclas de los mismos. Se cree que los alumoxanos disponibles comercialmente son generalmente mezclas de compuestos lineales y cíclicos. Los alumoxanos cíclicos pueden representarse por la fórmula $[R^{16}AlO]_s$ y los alumoxanos lineales por la fórmula $R^{17}(R^{18}AlO)_s$ en la que s es un número desde 2 hasta 50, y en la que R^{16}, R^{17}, y R^{18} representan grupos hidrocarbilos, preferiblemente grupos alquilo de C_1 a C_6, por ejemplo grupos metilo, etilo o butilo. Otro tipo adecuado de compuesto de organoaluminio es tris(pentafluorofenil)aluminio.

Los ejemplos de compuestos de hidrocarbilboro adecuados son tetra(fenil)borato de dimetilfenilamonio; tritiltetra(fenil)borato, trifenilboro, tetra(pentafluorofenil)borato de dimetilfenilamonio, tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de sodio, $H^+(OEt_2)$[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato, tritiltetra(pentafluorofenil)borato y tris(pentafluorofenil)boro.

Se encuentra generalmente que la cantidad empleada es suficiente para proporcionar de 0,1 a 20.000 átomos, preferiblemente de 1 a 2000 átomos de aluminio o boro por átomo de metal de transición del complejo de metal de transición.

Los complejos utilizados en la presente invención pueden comprender si se desea más de uno de los metales de transición de los grupos 3-10 mencionados anteriormente, metal de grupo principal del grupo 3, complejos de lantánidos o actínidos. El catalizador puede comprender, por ejemplo una mezcla del complejo 2,6-diacetilpiridinbis(2,6-diisopropilanil)$FeCl_2$ y el complejo 2,6-diacetilpiridinbis(2,4,6-trimetilanil)$FeCl_2$, o una mezcla de 2,6-diacetilpiridin(2,6-diisopropilanil)$CoCl_2$ y 2,6-diacetilpiridinbis(2,4,6-trimetilanil)$FeCl_2$. Además de dicho uno o más compuestos de metales de transición definidos, los catalizadores de la presente invención pueden incluir también uno o más de otros tipos de compuestos de metales de transición o catalizadores.

Los complejos de la presente invención pueden estar soportados o no sobre un material de soporte, por ejemplo, sílice, sílice/alúmina, cloruro de magnesio, zeolitas, alúmina o zircona, o sobre un polímero o prepolímero, por ejemplo polietileno, poliestireno, o poli(aminoestireno), o sobre otro catalizador heterogéneo. En otra realización, tanto los complejos como los activadores están cosoportados sobre el material de soporte, polímero o prepolímero.

La reacción de crecimiento de cadena ilustrada en la ecuación 3 puede utilizar un medio de alquilo de zinc puro o puede utilizar un diluyente de disolvente hidrocarbonado tal como tolueno o heptano. Cuando se hace crecer la cadena mediante etileno, pueden usarse alfaolefinas superiores (C_3-C_{20}+) tales como 1-octeno como disolvente o codisolvente. Las temperaturas de reacción pueden variar desde aproximadamente temperatura ambiente 20ºC hasta 150ºC. Las presiones de etileno pueden variarse desde 1 hasta 100 bares (de 15 psig a 1500 psig).

La razón molar de metal de transición con respecto a alquilo de zinc puede variarse desde aproximadamente $1x10^{-7}$ hasta $1x10^{-1}$ y preferiblemente desde aproximadamente $1x10^{-6}$ hasta $1x10^{-2}$, y más preferiblemente está en el intervalo de $2x10^{-6}$ a $5x10^{-3}$.

Cuando se realiza la reacción de crecimiento de cadena con algunos catalizadores, es útil activar el catalizador con el fin de evitar un periodo de inducción. Un método conveniente es incubar el catalizador en disolución de aluminoxano en un recipiente separado durante aproximadamente 5 minutos a 20ºC. La adición posterior al alquilo de zinc permite la captación inmediata de etileno.

Tal como se demuestra mediante los ejemplos a continuación, pueden recuperarse las alfaolefinas de C_2 a C_{20}+ de los compuestos de alquilzinc mediante desplazamiento catalítico con, por ejemplo, un catalizador de Ni, usando etileno y/u otras alfaolefinas como la olefina que desplaza. Alternativamente, los productos de crecimiento de cadena pueden oxidarse a productos intermedios de peróxidos de alquilo de zinc, oxidarse e hidrolizarse usando procedimientos conocidos para producir alcoholes primarios lineales, o usarse en procedimientos conocidos para fabricar otros materiales de especialidad.

La invención se ilustra adicionalmente mediante, pero no se pretende que esté limitada por, los siguientes procedimientos y ejemplos generales.

Ejemplos

La manipulación de complejos, alquilos de zinc, y activadores opcionales, así como el montaje y desmontaje de los reactores se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno. El etileno estaba en calidad de polímero, usado sin purificación. Se prepararon cloruro de 2,6-bis[1-(2,6-diisopropilfenil)imino)etil]piridin-hierro(II) y cloruro de 2,6-bis[1-(2,6-diisopropilfenil)imino)etil]piridin-cobalto(II) según el procedimiento establecido descrito en el documento WO

99/12981. Se preparó cloruro de 2,4-bis[(2,6-diisopropilfenilimin)bencil]-6-metilpirimidin-hierro(II) según el procedimiento dado a conocer en el documento GB 0100249. Se preparó el complejo usado en el ejemplo 14 según el procedimiento en el documento WO 00/50470. Se preparó el complejo usado en el ejemplo 15 según el procedimiento del documento GB 0112023.

Se prepararon dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio y bromuro de [1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diaza-2,3-dimetilbutadien]níquel(II) según los procedimientos de bibliografía establecidos. Se obtuvo MAO (10% en peso en tolueno) de Witco. Se obtuvieron dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio, acetilacetonato de níquel(II), trimetilaluminio (2 M en tolueno), dodecano (anhidro), ciclohexano (anhidro), y nonano (anhidro) de Aldrich. Se obtuvo undecano de Aldrich y se destiló sobre CaH_2 antes de su uso. Se obtuvo la disolución de dietilzinc de Acros (0,87 M en tolueno) o Aldrich (1,1 M en tolueno o heptano). Se obtuvieron dicloruro de rac-etilenbis(indenil)zirconio (IV) y naftenato de níquel de Strem Chemical. Se usó 1-hexeno (pureza del 98,07%) de BP.

Ejemplo A

Síntesis de dihexilzinc

Se preparó cloruro de n-hexilmagnesio mediante adición de una disolución de 1-clorohexano (13 g, 108 mmol, filtrado a través de alúmina activa neutra) en 50 ml de dietil éter a 3,2 g de Mg en 40 ml de dietil éter durante un periodo de 30 min. Se dejó que la mezcla se sometiera a reflujo durante 2 h adicionales. Se transfirió la disolución a 53 ml de una disolución de $ZnCl_2$ 1,0 M (53 mmol) en dietil éter durante un periodo de 30 min y se agitó la mezcla de reacción durante la noche. Se filtró la mezcla y se lavaron las sales restantes dos veces con 100 ml de dietil éter. Se concentraron los filtrados combinados mediante eliminación del disolvente a vacío. La destilación a vacío (0,08 mbar, 68ºC) proporcionó dihexilzinc como un líquido incoloro con un rendimiento del 63% (7,83 g, 33,2 mmol). ^{1}H RMN (250 MHz, C_6D_6, 298 K): δ 1,57 (quinteto a., 2H, Zn-CH_2-C$\underline{H_2}$-, ^3J = 7 Hz), 1,36-1,28 (m, 6H, -C$\underline{H_2}$-C$\underline{H_2}$-C$\underline{H_2}$-CH_3), 0,93 (t. a., 3H, -CH_3, ^3J = 7 Hz), 0,29 (t., 2H, Zn-CH_2-, ^3J = 7 Hz) ^{13}C RMN (62,9 MHz, C_6D_6, 298 K): δ 36,6, 32,3, 26,7, 23,1, 16,3, 14,4.

Ejemplo 1 - Crecimiento de cadena catalizado usando un catalizador de piridilbisimin-hierro

A) Preparación de la disolución de catalizador

En un matraz Schlenk se pusieron cloruro de 2,6-bis[1-((2,6-diisopropilfenil)imino)etil]piridin-hierro (II) (31 mg; 0,050 mmol) y 24 ml de tolueno. A la disolución incolora se le añadió MAO (3,0 ml), proporcionando una disolución naranja claro que se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente.

B) Reacción de crecimiento de cadena

En un matraz Schlenk de 500 ml se pusieron tolueno (50 ml) y dietilzinc (2,5 ml de una disolución 0,87 M en hexano). Se vació el matraz Schlenk con cierre Suba Seal y se rellenó con etileno (0,75 bar de sobrepresión). Se inyectaron en esta mezcla 2,5 ml de la disolución de catalizador preparada según A (que contiene 5,0 μmol de Fe) proporcionando una disolución amarillo pálido. Se llevó a cabo la reacción a temperatura ambiente durante 30 minutos, mediante lo cual se produjo una reacción exotérmica en el plazo de 1 minuto. Tras 15 minutos, la mezcla de reacción se volvió viscosa y turbia y la temperatura cayó. Se paró la reacción tras 30 minutos mediante hidrólisis con 50 ml de disolución de HCl diluida (2 M). Se filtró el polímero precipitado, se lavó con acetona, se secó durante la noche en un horno a vacío (60ºC) y se analizó mediante GPC y ^{1}H-RMN. Se separó la fracción orgánica del filtrado, se secó con $MgSO_4$ y se filtró. Se determinó el contenido en alcano de esta fracción orgánica mediante cromatografía de gases usando 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano como referencia interna. El perfil de GPC de la fracción insoluble en tolueno (M_N = 600, M_W = 700, PDI = 1,1, actividad = 1000 g/mmol·h·bar) se muestra en la figura 1 junto con el perfil de GPC para el polietileno producido en condiciones similares pero en ausencia de dietilzinc (M_N = 10000, M_W = 192000, PDI = 19,2, actividad = 1200 g/mmol·h·bar). El análisis de ^{1}H-RMN del producto formado en presencia de dietilzinc muestra que el producto está completamente saturado (43,6 grupos terminales metilo y 0,2 grupos terminales vinilo por 1000 C). El análisis de CG de la fracción soluble en tolueno confirmó la presencia de alcanos en números pares.

Ejemplo 2 – El efecto de un aumento en la concentración de dietilzinc sobre el crecimiento de cadena catalizado usando un catalizador de piridilbisimin-hierro

En experimentos similares a los descritos en el ejemplo 1, se estudió el efecto de la concentración de dietilzinc sobre el crecimiento de cadena catalizado (1 μmol de complejo de Fe usado en el ejemplo 1, 100 eq. de MAO, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, 30 min, TA).

La distribución de alcanos pares (determinada mediante CG) en las disoluciones de tolueno producidas con 2200 eq.

de dietilzinc (actividad = 2800 g/mmol·h·bar), 4400 eq. de dietilzinc (actividad = 3000 g/mmol·h·bar) y 8700 eq. de dietilzinc (actividad = 2000 g/mmol·h·bar) se muestran en la figura 2.

Ejemplo 3 - Crecimiento de cadena catalizado dependiente del tiempo usando un catalizador de piridilbisimin-hierro

A) Preparación de la disolución de catalizador

En un matraz Schlenk se colocaron complejo de Fe usado en el ejemplo 1 (12 mg; 0,020 mmol) y 24 ml de tolueno. A la disolución incolora se le añadió MAO (1,2 ml), proporcionando una disolución naranja claro que se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente.

B) Reacción de crecimiento de cadena

En un matraz de fondo redondo de dos bocas encamisado de 250 ml se pusieron tolueno (50 ml), 0,40 ml de undecano destilado y dietilzinc (4,0 ml de una disolución 0,87 M en hexano).

El matraz estaba equipado con cierres Suba Seal, un termómetro y enfriamiento con agua y se vació y rellenó con etileno (0,75 bar de sobrepresión). Se inyectaron a la disolución 2,5 ml de la disolución de catalizador preparada según A (que contiene 2,0 µmol de Fe) proporcionando una disolución amarillo pálido. En el plazo de 30 segundos tras inyectar el catalizador, la temperatura aumentó desde 19ºC hasta 32ºC tras lo cual la temperatura cayó. Se monitorizó la reacción tomando muestras (~ 2 ml) de la mezcla de reacción a través de una cánula. Se hidrolizaron las muestras con 2 ml de disolución de HCl diluida (2 M) y se determinó el contenido en alcano de la fracción de tolueno mediante CG usando undecano como referencia interna. Tras 8 minutos, la mezcla de reacción se volvió viscosa y turbia. Se paró la reacción tras 20 minutos mediante hidrólisis con 50 ml de disolución de HCl diluida (2 M). El análisis de CG de las muestras 1-7, muestra alcanos pares con una distribución de Poisson (Tabla 1 a continuación y figura 3).

Tabla 1. Rendimientos (en m) de diferentes alcanos (C8-C34) para las muestras 1-7

Muestra	C8	C10	C12	C14	C16	C18	C20
1 (2 min)	120,2	186,4	226,1	219,5	186,6	130,5	85,5
2 (4 min)	58,7	108,0	170,0	215,2	232,1	220,1	188,7
3 (6 min)	32,9	57,4	104,3	154,0	193,9	214,8	215,5
4 (9 min)	17,4	28,9	58,6	99,6	145,6	187,4	218,1
5 (12 min)	16,6	18,5	38,5	69,7	110,1	154,7	198,1
6 (15 min)	9,8	15,3	31,8	58,8	95,5	137,4	179,3
7 (18 min)	14,8	13,4	27,5	51,1	84,2	123,8	166,0

Muestra	C22	C24	C26	C28	C30	C32	C34
1 (2 min)	50,9	28,4	15,3	7,8	4,0		
2 (4 min)	148,8	108,3	74,4	48,7	30,7	19,1	11,6
3 (6 min)	199,8	170,4	136,3	103,8	75,8	54,1	37,7
4 (9 min)	234,4	232,6	215,7	189,5	159,3	129,6	99,7
5 (12 min)	233,7	253,8	255,2	242,4	220,2	189,4	141,3
6 (15 min)	213,7	232,9	233,2	220,1	199,0	172,6	132,6
7 (18 min)	203,3	225,9	229,7	219,4	200,0	173,7	133,8

Ejemplo 4 - Crecimiento de cadena catalizado usando un zirconoceno

En experimentos similares a los descritos en el ejemplo 1, se estudió el efecto de dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio ($ZrCp^*_2Cl_2$) sobre las reacciones de crecimiento de cadena de dietilzinc (5 µmol $ZrCp^*_2Cl_2$, 100 eq. de MAO, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, 30 min, TA).

Los perfiles de GPC de las fracciones insolubles en tolueno producidas con 440 eq. de dietilzinc (M_N = 1600, M_W = 12000, PDI = 7,7, actividad = 3500 g/mmol·h·bar), 1750 eq. de dietilzinc (M_N = 700, M_W = 1500, PDI = 2,2, actividad = 2600 g/mmol·h·bar) y en ausencia de dietilzinc (M_N = 9300, M_W = 72000, PDI = 7,7, actividad = 1200 g/mmol·h·bar) se muestran en la figura 4. El análisis de ^{1}H-RMN muestra que el producto formado en presencia de dietilzinc está completamente saturado (14,9 grupos terminales de metilo y 0,2 grupos terminales de vinilo por 1000 C para la reacción con 440 eq. de $ZnEt_2$ y 37,5 grupos terminales de metilo y 0,1 grupos terminales de vinilo por 1000 C para la reacción con 1750 eq. de $ZnEt_2$).

Ejemplo 5 - Crecimiento de cadena catalizado usando un catalizador de metaloceno

En experimentos similares a los descritos en el ejemplo 1, se estudió el efecto de dicloruro de rac-etilenbis(indenil)zirconio (IV) (rac-(EBI)$ZrCl_2$) sobre las reacciones de crecimiento de cadena de dietilzinc (5 µmol rac-(EBI)$ZrCl_2$, 100 eq. de MAO, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, 30 min, TA).

Los perfiles de GPC de las fracciones insolubles en tolueno producidas con 440 eq. de dietilzinc (M_N = 800, M_W = 1600, PDI = 1,9, actividad = 2400 g/mmol·h·bar) y en ausencia de dietilzinc (M_N = 66000, M_W = 261000, PDI = 3,9, actividad = 1300 g/mmol·h·bar) se muestran en la figura 5. El análisis de ^{1}H-RMN muestra que el producto formado en presencia de dietilzinc está completamente saturado (31,9 grupos terminales de metilo y 0,2 grupos terminales de vinilo por 1000 C).

Ejemplo 6 - Crecimiento de cadena catalizado usando un catalizador de metaloceno

En un experimento similar al descrito en el ejemplo 3, se tomaron muestras de una mezcla de reacción que contiene (rac-(EBI)$ZrCl_2$) y dietilzinc (2 µmol de rac-(EBI)$ZrCl_2$, 100 eq. de MAO, 2200 eq. de $ZnEt_2$, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, TA). Solo la primera muestra tomada tras 2,5 min dio como resultado alcanos solubles en tolueno con una distribución mostrada en la figura 6 junto con el perfil de CG de una serie comparable con Fe1 (véase el ejemplo 3).

Ejemplo 7 - Crecimiento de cadena catalizado usando un catalizador de Ni(α-diimina)

En experimentos similares a los descritos en el ejemplo 1, se estudió el efecto de bromuro de [1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diaza-2,3-dimetilbutadien]níquel (II) ((dab)$NiBr_2$) sobre las reacciones de crecimiento de cadena de dietilzinc (5 mmol de (dab)$NiBr_2$, 100 eq. de MAO, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, 1 h, TA).

Los perfiles de GPC del polímero producido con 440 eq. de dietilzinc (M_N = 23000, M_W = 67000, PDI = 2,9, actividad = 250 g/mmol·h·bar), con 1750 eq. de dietilzinc (M_N = 4300, M_W = 8400, PDI = 1,9, actividad = 300 g/mmol·h·bar) y en ausencia de dietilzinc (M_n = 193000, M_w = 435000, PDI = 2,3, actividad = 300 g/mmol·h·bar) se muestran en la figura 7. La figura 8 muestra que el dietilzinc no afecta al nivel de ramificación en estas reacciones.

Ejemplo 8 - Crecimiento de cadena catalizado usando un catalizador de pirimidilbisimin-hierro

En experimentos similares a los descritos en el ejemplo 1, se estudió el efecto de cloruro de 2,4-bis[(2,6-diisopropilfenilimino)bencil]-6-metilpirimidin-hierro (II) (N4Fe1) sobre las reacciones de crecimiento de cadena de dietilzinc (5 µmol de N4Fe1, 100 eq. de MAO, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, 30 min, TA). El producto consistía en alcanos pares (> 95%) solubles en tolueno con la distribución mostrada en la figura 9.

Ejemplo 9 - Crecimiento de cadena catalizado usando un catalizador de piridilbisimin-cobalto

En experimentos similares a los descritos en el ejemplo 1, se estudió el efecto de cloruro de 2,6-bis[1-((2,6-diisopropilfenil)imino)etil]piridin-cobalto (II) sobre las reacciones de crecimiento de cadena de dietilzinc (5 µmol de Co, 100 eq. de MAO, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, 30 min, TA).

Los perfiles de GPC de las fracciones insolubles en tolueno producidas con 500 eq. de dietilzinc (M_N = 1800, M_W = 3500, PDI = 2,0, actividad = 600 g/mmol·h·bar) y en ausencia de dietilzinc (M_N = 3300, M_W = 11000, PDI = 3,2) se muestran en la figura 10. El análisis de ^{1}H-RMN y CG muestra que el 85% del producto formado en la reacción con 500 eq. de dietilzinc está completamente saturado (11,3 grupos terminales de metilo y 1,3 grupos terminales de vinilo por 1000 C).

Ejemplo 10 - Desplazamiento de 1-hexeno de dihexilzinc

Se vació un matraz Schlenk de 250 ml con cierre Suba Seal que contiene 645 mg de dihexilzinc (2,74 mmol) y 40 ml de tolueno y se rellenó con etileno (0,75 bar de sobrepresión). Se inyectó una disolución de 35,4 mg de Ni$(acac)_2$ (0,138 mmol) en 3 ml de tolueno a la disolución. Se siguió la reacción en el tiempo tomando muestras, hidrolizándolas con HCl 2 M y comparando el contenido en hexano frente al de 1-hexeno de la fracción de tolueno (determinada mediante CG), tal como se muestra en la figura 11.

Ejemplo 11 - Crecimiento de cadena catalizado seguido de desplazamiento de cadena de α-olefinas de dialquilzinc.

Se produjo una mezcla de dialquilzinc en una reacción similar al ejemplo 1 (2 µmol de Fe1, 1750 eq. de $ZnEt_2$, 100 eq. de MAO, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, 8 min, TA). Tras 8 min de reacción, se transfirió el contenido del matraz Schlenk a otro matraz Schlenk que contiene sílice seca. Tras 15 min de agitación, se filtró la disolución de

tolueno a un matraz Schlenk que contiene una disolución de $Ni(acac)_2$ (0,35 mmol) en 10 ml de tolueno bajo 1 bar de presión de etileno. Se hidrolizó la mezcla de reacción tras 30 min mediante adición de 50 ml de HCl 2 M. El análisis de CG de la disolución de tolueno (figura 12) muestra una distribución que consiste en el 75% de 1-alquenos pares y el 25% de alcanos pares.

Ejemplo 12 - Desplazamiento de etileno de dietilzinc por 1-hexeno

Se purgó un tubo Fischer-Porter de paredes reforzadas que contiene 8,0 ml de dietilzinc, 1,0 ml de nonano, y 15,5 ml de 1-hexeno con etileno (1 bar) tres veces, se muestreó, se calentó durante 1,0 h hasta 60ºC bajo 100 psi de etileno, se enfrió hasta temperatura ambiente y se muestreó (t = 60 min). Se añadió disolución de naftenato de níquel (0,66 ml de 1,26 x 10^{-2} M en dodecano) a la disolución en el tubo F-P y se dejó agitar durante 1,0 h a temperatura ambiente, se muestreó (t = 120 min), se purgó el volumen de gas por encima de la disolución tres veces con nitrógeno (1 bar), se llevó a 100 psi de nitrógeno, luego se calentó hasta 60ºC durante 1 h, y se muestreó (t = 180 min). Se hidrolizaron las muestras y se analizaron hexeno y hexano mediante CG. La cantidad de hexano corresponde a la cantidad de restos hexilzinc formados a partir del desplazamiento de etileno del dietilzinc. La extensión del desplazamiento se proporciona en la tabla 2.

Tabla 2. Desplazamiento de hexano de Et-Zn catalizado por 43 ppm de Ni

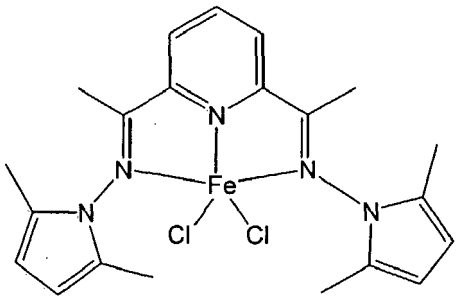
Tiempo total (minutos)	Grupos R-Zn como hexilo (%)
0	0,00
60	0,41
120	15,14
180	31,49

Ejemplo 13 - Crecimiento de cadena catalizado usando un catalizador de metaloceno

En experimentos similares a los descritos en el ejemplo 1, se estudió el efecto de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio ($Zr(CpBu)_2Cl_2$) sobre las reacciones de crecimiento de cadena de dietilzinc (5 µmol de rac-$(EBI)ZrCl_2$, 2000 eq. de $ZnEt_2$, 100 eq. de MAO, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, 30 min, TA). El producto consistía en alcanos pares (> 95%) solubles en tolueno con la distribución mostrada en la figura 13.

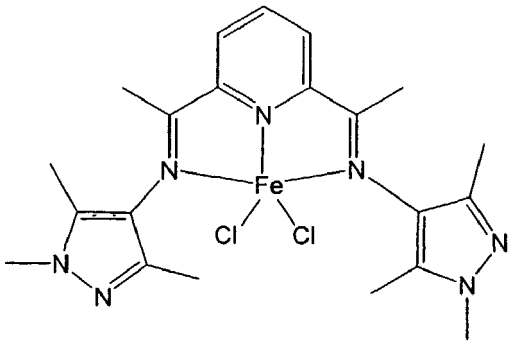
Ejemplo 14 - Crecimiento de cadena catalizado usando un catalizador de piridilbisimin-hierro

En experimentos similares a los descritos en el ejemplo 1, se estudió el efecto del complejo de piridilbisimin-hierro a continuación sobre las reacciones de crecimiento de cadena de dietilzinc (5 µmol de Fe, 2000 eq. de $ZnEt_2$ 100 eq. de MAO, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, 30 min, TA). El análisis de CG de la fracción soluble en tolueno muestra una serie de oligómeros de los cuales el 75% son alcanos pares y el 25% son alquenos pares.



Ejemplo 15 - Crecimiento de cadena catalizado usando un catalizador de piridilbisimin-hierro

En experimentos similares a los descritos en el ejemplo 1, se estudió el efecto del complejo de piridilbisimin-hierro a continuación sobre las reacciones de crecimiento de cadena de dietilzinc (5 µmol de Fe, 2000 eq. de $ZnEt_2$ 100 eq. de MAO, 1 bar de etileno, 50 ml de tolueno, 30 min, TA). El análisis de CG de la fracción soluble en tolueno muestra una serie de oligómeros de los cuales el 70% son alcanos pares y el 30% son alquenos pares.


N
N
Fe
N
Cl
Cl
N
N
N
N

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de productos de crecimiento de cadena de alquilo de zinc por medio de una reacción de crecimiento de cadena catalizada de una alfaolefina en un alquilo de zinc, que comprende poner en contacto una olefina con (1) un alquilo de zinc y (2) un sistema de catalizador de crecimiento de cadena que comprende uno o más complejos de metales de transición de los grupos 3-10, o un metal de grupo principal del grupo 3, o un lantánido o actínido, y opcionalmente un activador adecuado.

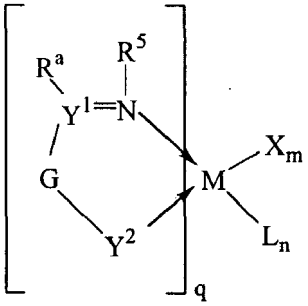
2. Procedimiento para la preparación de alfaolefinas, que comprende realizar el procedimiento según la reivindicación 1, seguido de desplazamiento olefínico de los alquilos desarrollados como alfaolefinas del producto de crecimiento de cadena de alquilo de zinc.

3. Procedimiento para la preparación de alcoholes primarios, que comprende realizar el procedimiento según la reivindicación 2, seguido de oxidación del producto de crecimiento de cadena de alquilo de zinc resultante para formar compuestos de alcóxido, seguido de hidrólisis de los alcóxidos para producir alcoholes primarios.

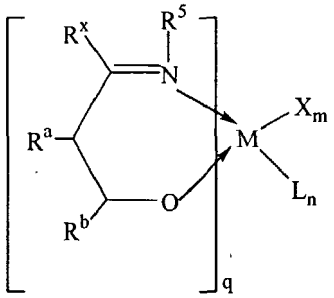
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de alquilo de zinc comprende una especie o mezcla de especies que contienen un resto R'R"CH-Zn o R'R"C-Zn, en el que R' y R" se seleccionan independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, e hidrocarbilo sustituido, y puede unirse para formar una especie cíclica, sujeto a la condición de que en el caso de R'R"C-Zn, el C unido al Zn sea insaturado.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de catalizador de crecimiento de cadena comprende un metaloceno, que puede contener al menos un ligando de anillo a base de ciclopentadienilo preferiblemente en el que el componente de catalizador de metaloceno se representa por la fórmula general $(C_p)_m MR_nR'_p$ en la que al menos un C_p se selecciona de un anillo de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un sistema de anillo sustituido o no sustituido tal como un resto indenilo, un resto bencindenilo, un resto fluorenilo, y cualquiera otro ligando que pueda unir η-5; M se selecciona de un metal de transición de los grupos 4, 5 ó 6, un lantánido o un actínido; R y R' se seleccionan independientemente de halógeno, un grupo hidrocarbilo, y un grupo hidrocarboxilo que tiene 1-20 átomos de carbono o combinaciones de los mismos; m=1-3, n=0-3, p=0-3, y la suma de m+n+p es igual al estado de oxidación de M.

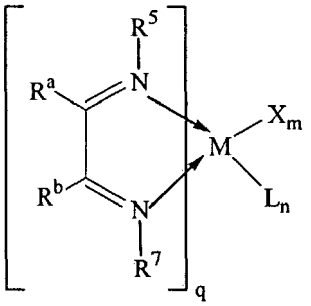
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el sistema de catalizador de crecimiento de cadena comprende un complejo de fórmula (I):



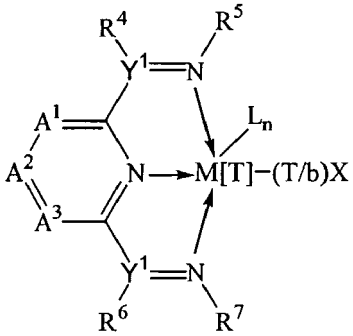
en la que M es Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], NB[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II], X representa un átomo o grupo unido de manera covalente o iónica al metal de transición M; Y^1 es C o $P(R^c)$; Y^2 es $-O(R^7)$, -O (en cuyo caso el enlace desde O hasta M es covalente), $-C(R^b)=O$, $-C(R^b)=N(R^7)$, $-P(R^b)(R^d)=N(R^7)$ o $-P(R^b)(R^d)=O$; R^a, R^b, R^c, R^d, R^5 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'3 en el que cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo e heterohidrocarbilo sustituido, y cualquiera de los adyacentes puede unirse entre sí para formar un anillo; G es o bien un enlace directo entre Y^1 y Y^2, o bien es un grupo puente, que contiene opcionalmente un tercer átomo unido a M cuando q es 1; L es un grupo unido de manera dativa a M; n es desde 0 hasta 5; m es de 1 a 3 y q es 1 ó 2 o en el que el sistema de catalizador de crecimiento de cadena comprende un complejo de fórmula (II):



en la que M es Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II], X representa un átomo o grupo unido de manera covalente o iónica al metal de transición M; R^a, R^b, R^x, y R^5 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'3 en el que cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y cualquiera de los adyacentes puede unirse entre sí para formar un anillo; L es un grupo unido de manera dativa a M; n es desde 0 hasta 5; m es de 1 a 3 y q es 1 ó 2 o en el que el sistema de catalizador de crecimiento de cadena comprende un complejo de fórmula (III):



en la que M es Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II], Cu[I], Cu[II]; X representa un átomo o grupo unido de manera covalente o iónica al metal de transición M; R^a y R^b se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 en el que cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y R^d y R^b pueden unirse entre sí para formar un anillo; R^5 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 en el que cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido, y cualquiera de los adyacentes puede unirse entre sí para formar un anillo; y L es un grupo unido de manera dativa a M; n es desde 0 hasta 5; m es de 1 a 3 y q es 1 ó 2 o en el que el sistema de catalizador de crecimiento de cadena comprende un complejo de fórmula (IV):



en la que M[T] es Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II]; X representa un átomo o grupo unido de manera covalente o iónica al metal de transición M; T es el estado de oxidación del metal de transición M y b es la valencia del átomo o grupo X; Y^1 es C o P(R^c), A^1 a A^3 son cada uno independientemente N o P o CR, con la condición de que al menos uno sea CR; y R, R^c, R^4, R^5,

R^6 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo, heterohidrocarbilo sustituido o SiR'_3 en el que cada R' se selecciona independientemente de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y heterohidrocarbilo sustituido.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la razón molar de metal de transición con respecto a alquilo de zinc está entre $1x10^{-7}$ y $1x10^{-1}$.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el uno o más complejos está soportado sobre un material de soporte en el que preferiblemente el material de soporte se selecciona de sílice, sílice/alúmina, cloruro de magnesio, zeolitas, alúmina. zircona, un polímero o un prepolímero.

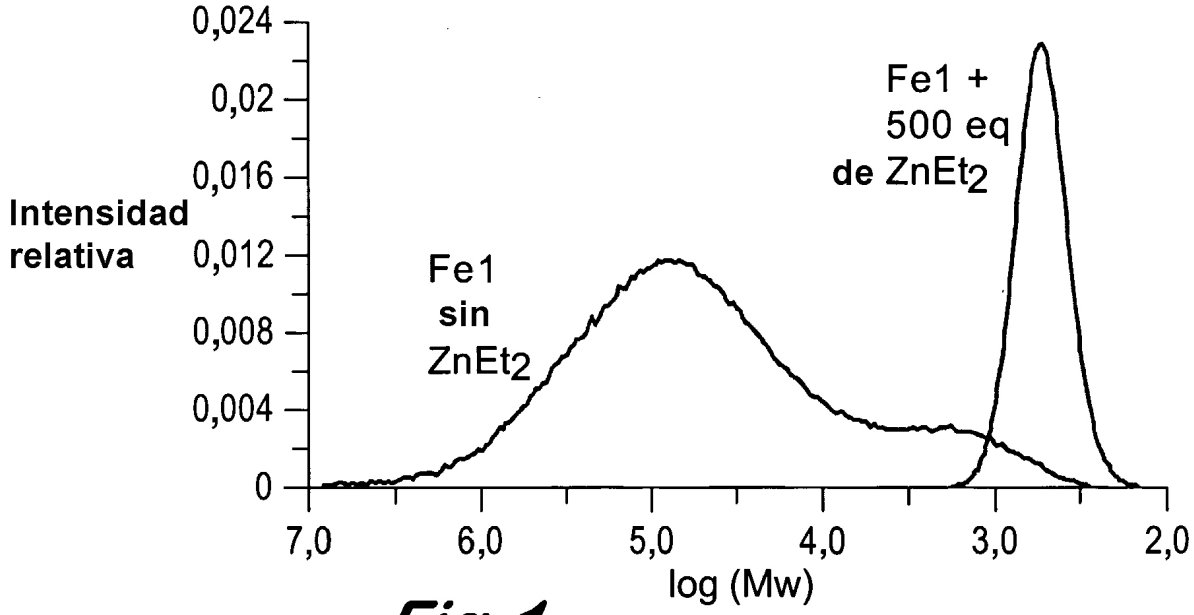

0,024
0,02
0,016
0,012
0,008
0,004
0
Intensidad relativa
Fe1 + 500 eq de ZnEt2
Fe1 sin ZnEt2
7,0
6,0
5,0
4,0
3,0
2,0
log (Mw)

Fig. 1

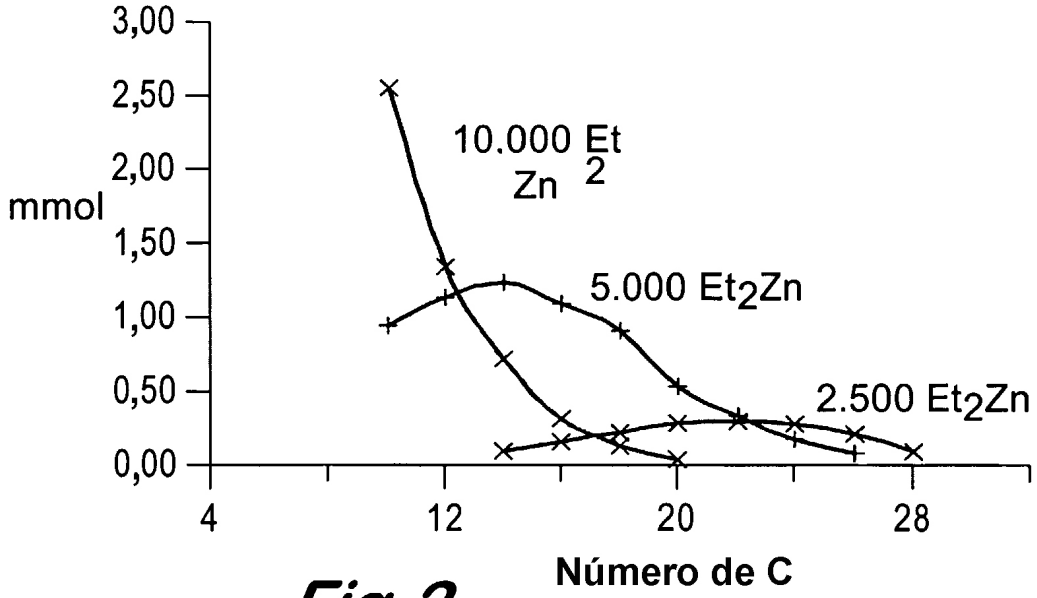

3,00
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
mmol
10.000 Et2Zn
5.000 Et2Zn
2.500 Et2Zn
4
12
20
28
Número de C

Fig. 2

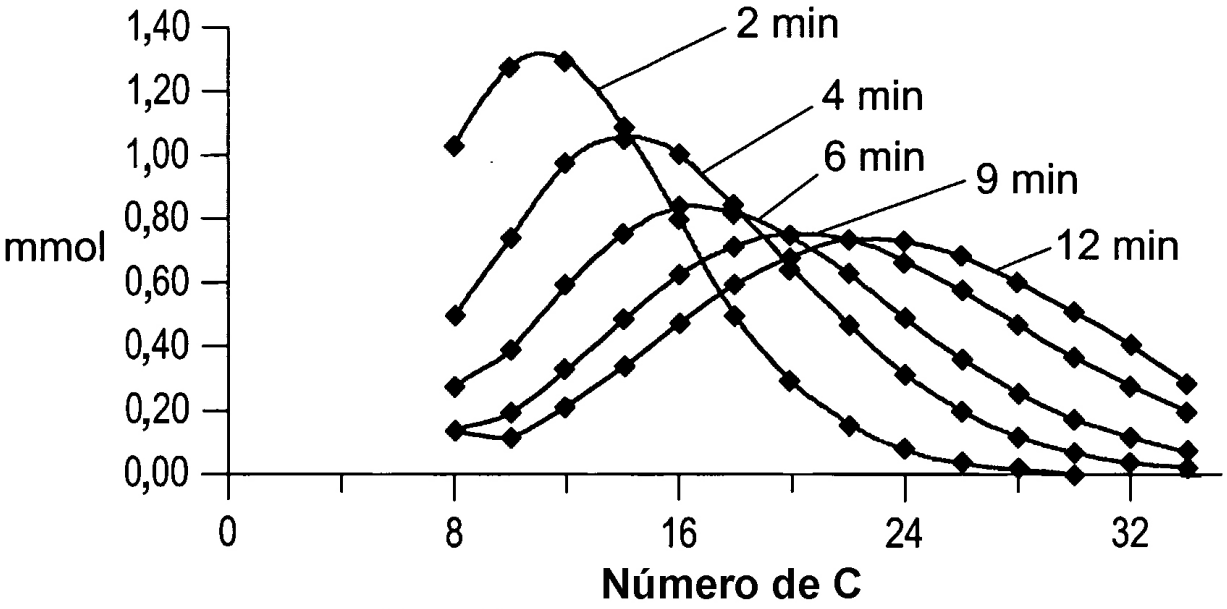

1,40
1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
mmol
2 min
4 min
6 min
9 min
12 min
0
8
16
24
32
Número de C

Fig.3

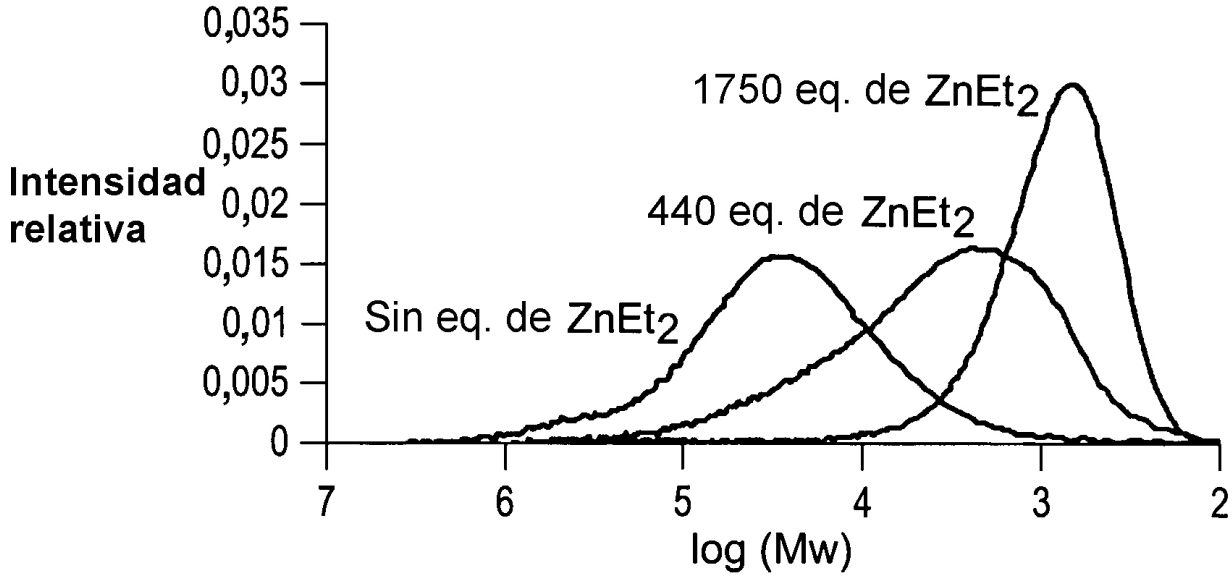

0,035
0,03
0,025
0,02
0,015
0,01
0,005
0
Intensidad relativa
1750 eq. de ZnEt2
440 eq. de ZnEt2
Sin eq. de ZnEt2
7
6
5
4
3
2
log (Mw)

Fig.4

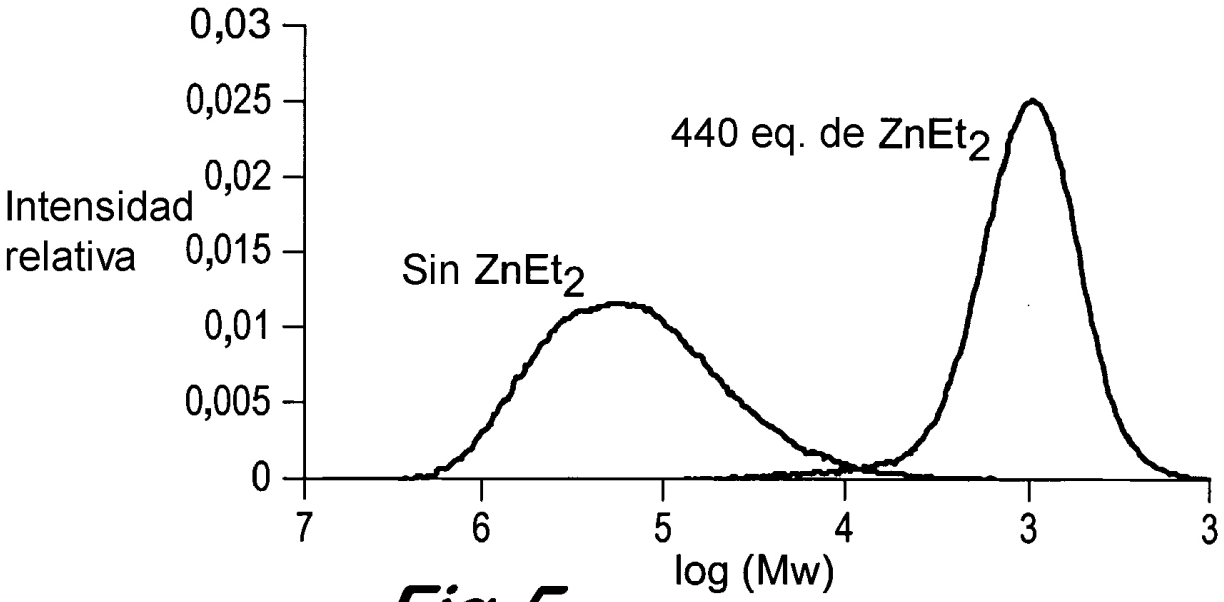

0,03
0,025
0,02
0,015
0,01
0,005
0
Intensidad relativa
440 eq. de ZnEt2
Sin ZnEt2
7
6
5
4
3
3
log (Mw)

Fig.5

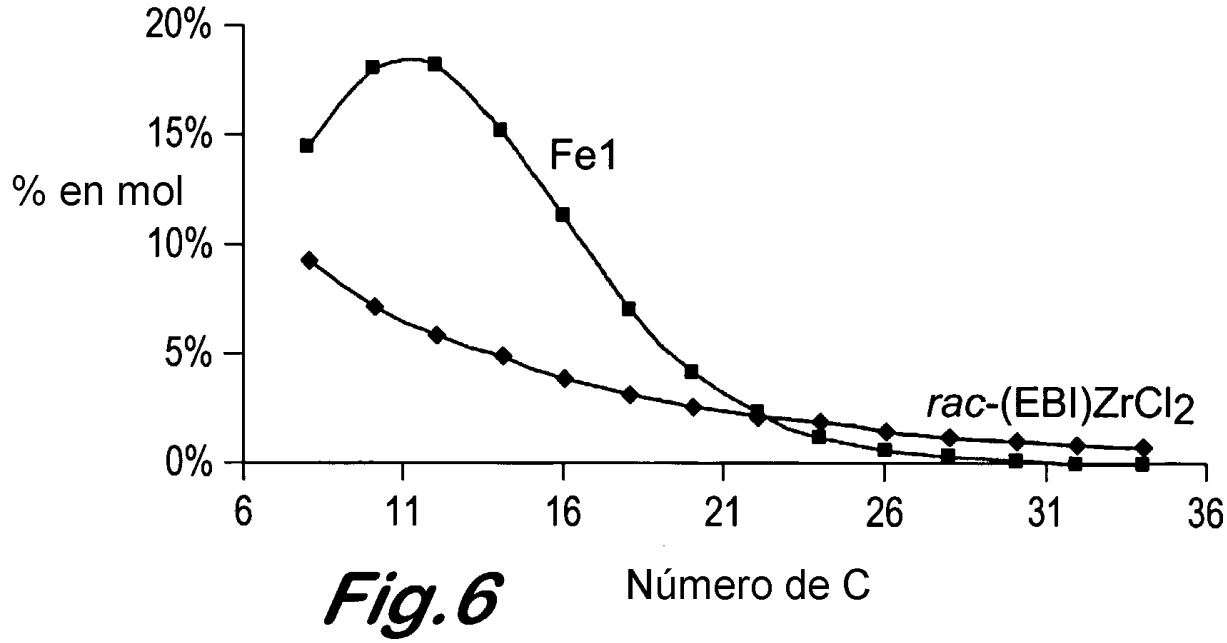

20%
15%
10%
5%
0%
% en mol
Fe1
rac-(EBI)ZrCl2
6
11
16
21
26
31
36
Número de C

Fig.6

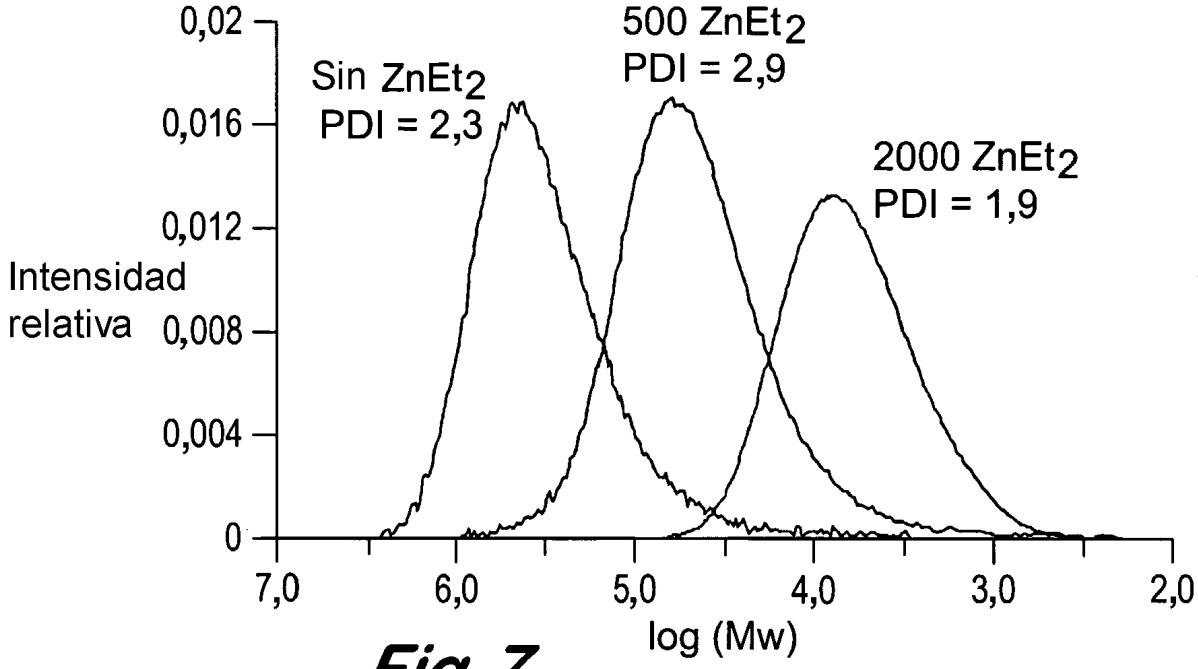


Fig. 7

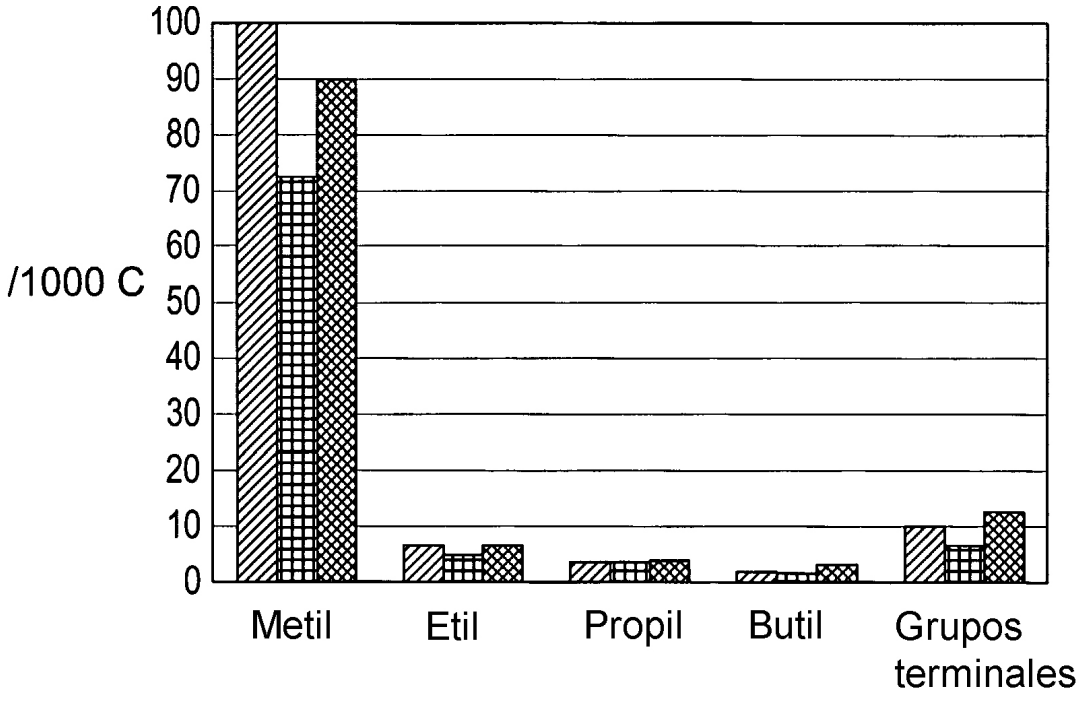


Fig. 8

Clave: Sin $ZnEt_2$

440 eq. de $ZnEt_2$

1750 eq.de $ZnEt_2$

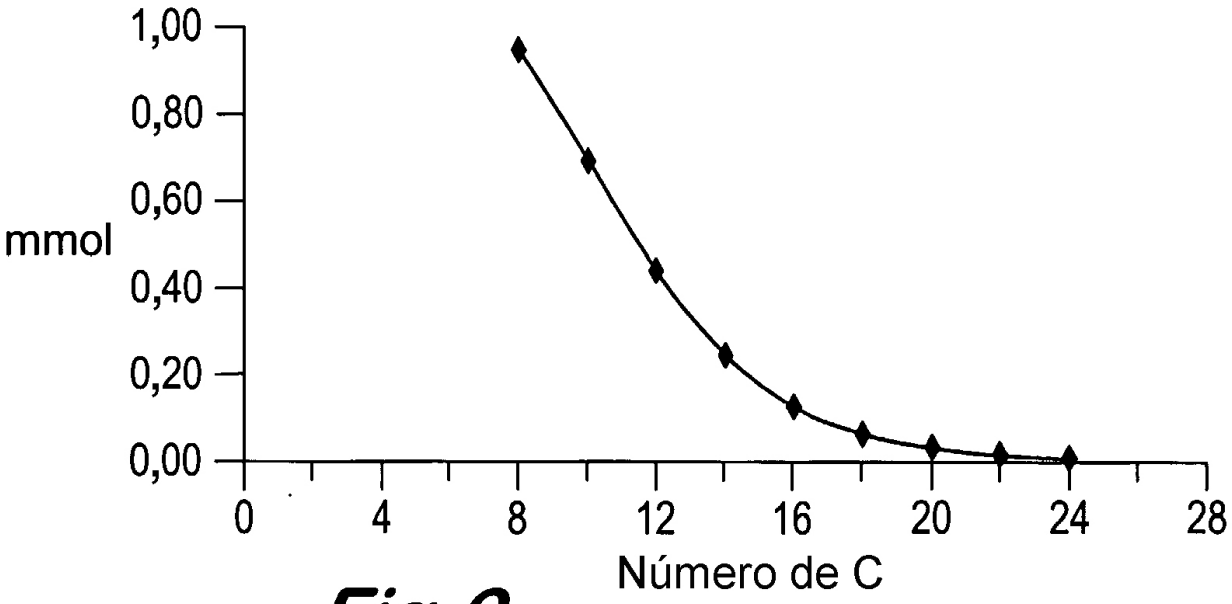

1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
mmol
0
4
8
12
16
20
24
28
Número de C

Fig.9

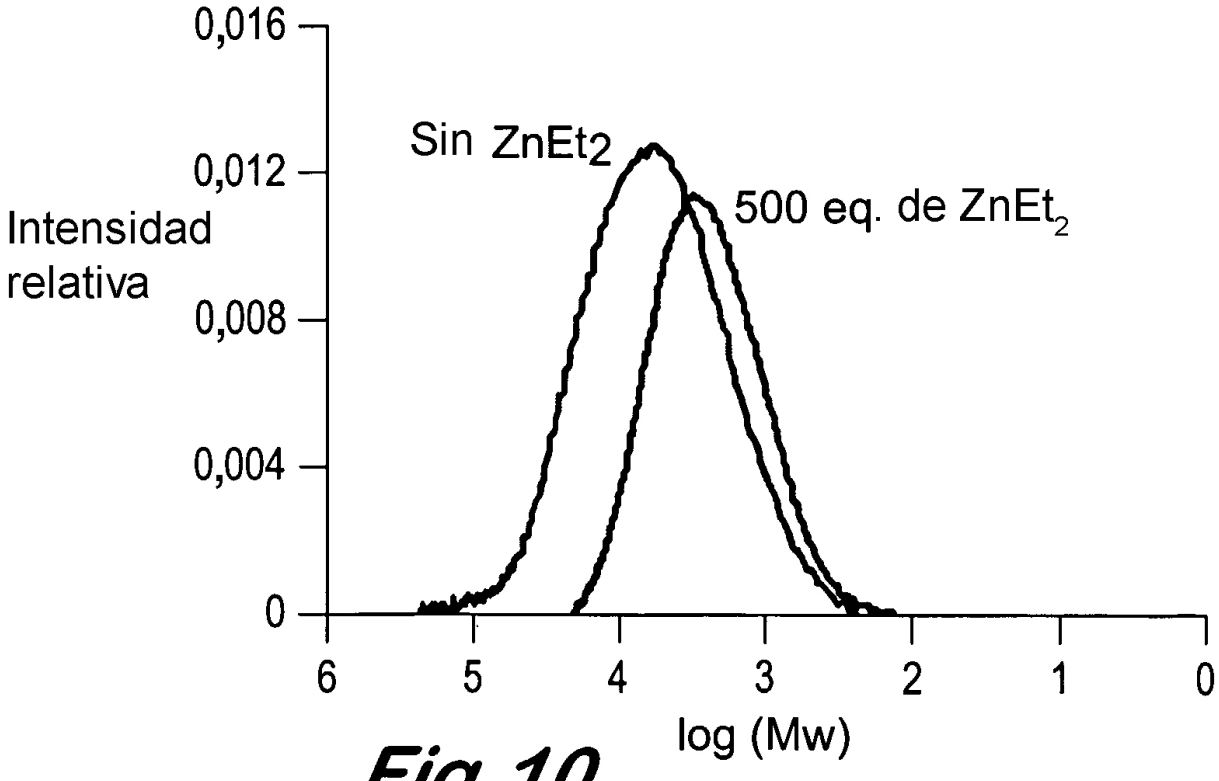

0,016
0,012
0,008
0,004
0
Intensidad relativa
Sin ZnEt2
500 eq. de ZnEt2
6
5
4
3
2
1
0
log (Mw)

Fig.10

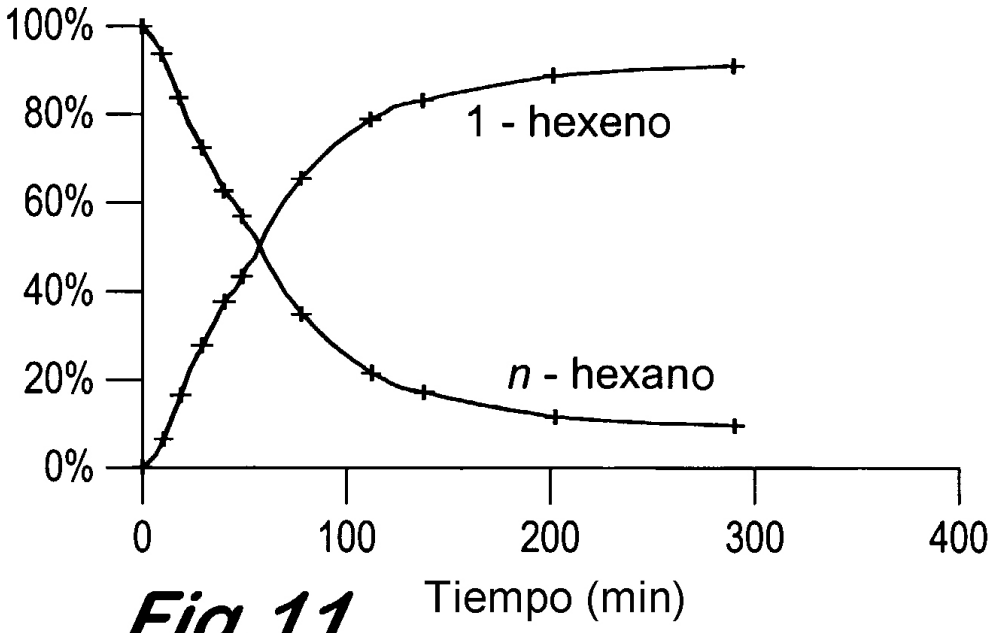


Fig. 11

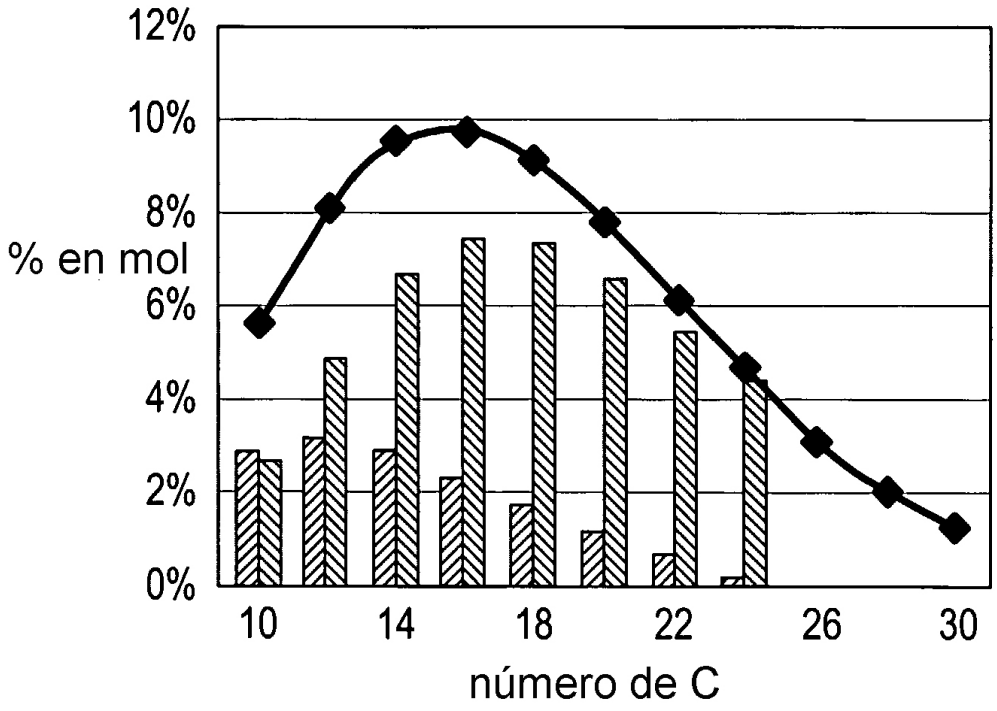


Fig. 12

Clave: Alcano
Alqueno
Alcano+Alqueno

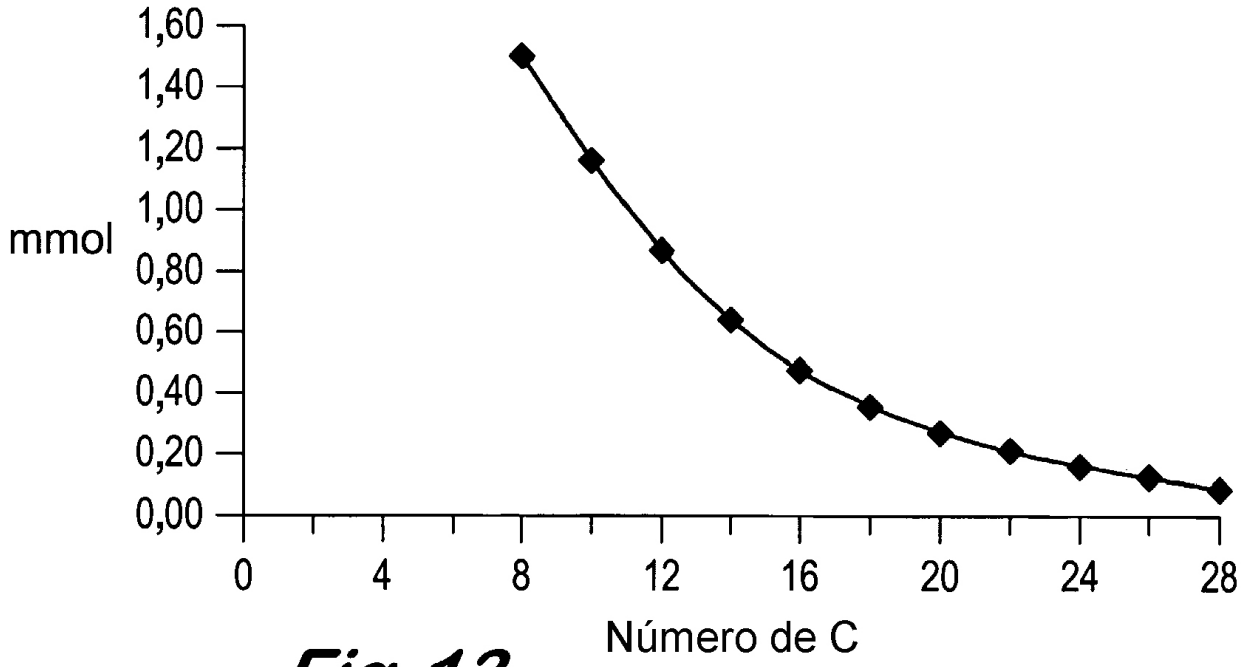

1,60
1,40
1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
mmol
0
4
8
12
16
20
24
28
Número de C

Fig. 13