

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 001**

51 Int. Cl.:

C07C 2/36 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2005 PCT/IB2005/051940**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2005 WO05123633**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2005 E 05746315 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 1756024**

54 Título: **Oligomerización de compuestos olefínicos en un medio alifático**

30 Prioridad:

18.06.2004 ZA 200404841

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

28.12.2018

73 Titular/es:

**SASOL TECHNOLOGY (PTY) LTD (100.0%)
1 Sturdee Avenue, Rosebank
2196 Johannesburg, ZA**

72 Inventor/es:

**DIXON, JOHN THOMAS;
MORGAN, DAVID HEDLEY;
KILLIAN, ESNA;
BOLLMANN, ANNETTE;
WALSH, RICHARD NEIL;
OVERETT, MATTHEW JAMES y
BLANN, KEVIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 695 001 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).

DESCRIPCION

Oligomerización de compuestos olefínicos en un medio alifático

Campo técnico

La presente invención se refiere a la oligomerización de etileno en un medio líquido alifático para producir oligómeros.

5 **Antecedentes de la invención**

Las tecnologías de oligomerización de etileno convencionales producen una gama de α -olefinas que siguen o bien una distribución de producto según Schulz-Flory o bien según Poisson. Por definición, estas distribuciones matemáticas limitan el % de masa del tetrámero que puede formarse y hacen una distribución de productos. A este respecto, es sabido a partir de la técnica anterior (Patente de EE.UU. 6.184.428) que un catalizador de níquel que comprende un ligando quelante, preferiblemente ácido 2-difenil fosfino benzóico (DPPBA), un precursor de níquel, preferiblemente $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y un activador del catalizador, preferiblemente tetrafenilborato sódico, cataliza la oligomerización de etileno proporcionando una mezcla de olefinas lineales que contienen 1-octeno. La selectividad frente a α -olefinas C_8 lineales se reivindica que es del 19%. De manera similar, el Shell Higher Olefins Process (procedimiento SHOP, Patentes de EE.UU. 3.676.523 y 3.635.937) que usa un sistema catalizador similar, se informa que proporciona un rendimiento típico del 11% en masa de 1-octeno en su mezcla de producto (informes de Chem Systems PERP 90-1, 93-6 y 94/95S12).

Las tecnologías de tipo Ziegler basadas en catalizadores de trialkilaluminio, desarrolladas independientemente por la Gulf Oil Chemicals Company (Chevron-Phillips, por ejemplo la Patente alemana 1.443.9279) y la Ethyl Corporation (BP-Amoco, por ejemplo, la Patente de EE.UU. 3.906.053), se han usado comercialmente también para oligomerizar etileno a mezclas de olefinas de las que se ha informado que contienen 13-22% en masa de 1-octeno (informes de Chem Systems PERP 90-1, 93-6 y 94/95S12).

La técnica anterior expone igualmente que catalizadores a base de cromo, que contienen ligandos heteroatómicos tanto con heteroátoms de fósforo como de nitrógeno, catalizan de manera selectiva la trimerización de etileno a 1-hexeno. Los ejemplos de dichos ligandos heteroatómicos para la trimerización de etileno incluyen bis(2-dietilfosfinoetil) amina (Patente WO 03/053891) así como $(o\text{-metoxifenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(o\text{-metoxifenil})_2$ (Patente WO 02/04119). Ambos de estos sistemas y procedimientos catalizadores son muy específicos para la producción de 1-hexeno.

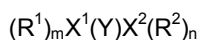
Los procedimientos en los cuales los metales de transición y los ligandos heteroatómicos se combinan para formar catalizadores para trimetización, tetramerización, oligomerización y polimerización de compuestos olefínicos han sido igualmente descritos en las Patentes WO 03/053890, WO 03/053891, WO 04/056479, WO 04/056477, WO 04/056478, WO 04/056480 y la Solicitud de Patente Provisional Sudafricana Número 2004/3805. Además, la Patente de EE.UU 2002/177744 A1 divulga un procedimiento de dimerización de olefinas mediante el uso de catalizadores a base de metales de transición que tienen ligandos bisimina coordinados con un centro de hierro.

Se ha encontrado ahora que la oligomerización de compuestos olefínicos mediante catalizadores que contienen un metal de transición y un ligando puede potenciarse llevando a cabo la reacción en un medio alifático. En procedimientos de acuerdo con la presente invención, disolventes alifáticos tal como ciclohexano proporcionan sistemas de reacción más activos comparados con disolventes aromáticos, los cuales pueden reducir de manera significativa el consumo de catalizador. En al menos algunos casos, se ha encontrado también que los disolventes alifáticos, tal como ciclohexano, tenían el efecto de que los catalizadores eran menos propensos a desactivación a temperaturas superiores a 45°C comparados con reacciones en las que se usaron disolventes aromáticos a las mismas temperaturas. Ciertos activadores, tal como MMAO, mostraron igualmente actividad y estabilidad mejorada del catalizador cuando se usaron en disolventes alifáticos, tal como ciclohexano. Igualmente, los incrementos de presión potenciaron la reacción.

Divulgación de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un producto oligomero mediante la oligomerización de etileno, mediante el contacto de etileno con un catalizador de oligomerización en un medio líquido alifático, en el que el medio líquido alifático es al menos un compuesto alifático líquido, es decir un compuesto orgánico acíclico o uno cíclico, incluyendo un compuesto de carbono saturado y/o insaturado, pero excluyendo un compuesto aromático, a una temperatura de reacción de al menos 50°C , en el que el catalizador comprende la combinación de

- 50 i) una fuente de metal de transición; y
ii) un compuesto ligante de la fórmula



en la que X^1 y X^2 están independientemente seleccionadas entre el grupo que consiste en N, P, As, Sb y Bi;

Y es un grupo de enlace entre X^1 y X^2 ,

en la que Y excluye $(CH_2)_xZ(CH_2)_y$, en la que Z es $-P(R^8)-$, $-N(R^8)-$, $-As(R^8)-$, $-Sb(R^8)-$ o $-S-$, y x e y son individualmente 1-15, y en la que R^8 es hidrógeno o un halógeno o un grupo nitro o un hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido;

5 m y n son independientemente 0,1 o un número entero mayor, y

R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, y siendo R^1 el mismo o diferente cuando $m > 1$, y siendo R^2 el mismo o diferente cuando $n > 1$.

10 En la presente memoria descriptiva, un medio líquido alifático es al menos un compuesto alifático líquido, es decir, un compuesto orgánico acíclico o cíclico, incluyendo un compuesto de carbono saturado y/o insaturado, pero excluyendo un compuesto aromático.

Producto oligómero

15 El producto oligómero puede ser una olefina, o un compuesto que incluye un resto olefínico. Preferiblemente, el producto oligómero comprende una olefina, más preferiblemente una olefina que contiene un único doble enlace carbono-carbono, y preferiblemente comprende una α -olefina. El producto de olefina puede comprender hexeno, preferiblemente 1-hexeno, pero más preferiblemente comprende octeno, preferiblemente 1-octeno. El producto oligómero puede comprender una mezcla de hexeno y octeno, preferiblemente una mezcla de 1-hexeno y 1-octeno.

20 En una realización preferida de la invención, el procedimiento de oligomerización es un procedimiento selectivo para producir un producto que contiene más del 30% en masa de un único producto de olefina, preferiblemente octeno, y más preferiblemente 1-octeno. Preferiblemente, el producto contiene al menos 35% en masa de la olefina, preferiblemente α -olefina, preferiblemente 1-octeno, pero puede ser más del 40%, 50%, 60% o incluso 70% en masa.

El producto olefínico puede estar ramificado, pero preferiblemente es no ramificado.

Oligomerización

El procedimiento de oligomerización puede comprender un procedimiento de trimerización, pero preferiblemente comprende un procedimiento de tetramerización.

25 El procedimiento de oligomerización comprende la trimerización y/o tetramerización de etileno, preferiblemente a 1-hexeno y/o 1-octeno.

Compuesto olefínico

El compuesto olefínico es etileno. El etileno puede usarse para producir hexeno, preferiblemente 1-hexeno, y/o octeno, preferiblemente 1-octeno.

Medio líquido alifático

30 El medio líquido alifático puede comprender al menos un compuesto acíclico, pero preferiblemente comprende al menos un compuesto cíclico. El compuesto cíclico puede comprender uno o más heteroátomos (es decir, átomos distintos de H y C), pero preferiblemente es un hidrocarburo cíclico, incluyendo un hidrocarburo cíclico en el que un átomo de hidrógeno unido a un átomo de anillo del hidrocarburo cíclico está sustituido con un hidrocarbilo, incluyendo un alquilo. El hidrocarburo cíclico puede incluir uno o más enlaces carbono-carbono insaturados, pero preferiblemente comprende un hidrocarburo cíclico saturado. La estructura de anillo definida por el hidrocarburo cíclico saturado puede consistir de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 5 a 8 átomos de carbono. En una realización de la invención, la estructura de anillo definida por el hidrocarburo cíclico saturado puede consistir de 6 átomos de carbono.

40 En una realización preferida de la invención, el medio líquido alifático puede comprender ciclohexano. El compuesto último mencionado es especialmente adecuado desde un punto de vista de separación de producto/reciclado de disolvente en la trimerización de etileno.

45 Como alternativa, el medio alifático líquido puede comprender un ciclohexano sustituido en el que al menos un (preferiblemente solamente un) átomo de hidrógeno de ciclohexano está sustituido con un resto de sustitución que no es H. El resto de sustitución puede comprender un organilo, preferiblemente un alquilo. En una realización de la invención, el medio líquido alifático puede comprender metilciclohexano. El compuesto último mencionado es especialmente adecuado desde un punto de vista de separación de producto/reciclado de disolvente en la trimerización de etileno.

50 Se ha encontrado que los medios líquidos alifáticos, tales como ciclohexano, proporcionan velocidades de reacción más altas y estabilidad del catalizador superiores (comparadas con medios líquidos aromáticos) que pueden reducir

el uso de catalizador. Los medios líquidos alifáticos (por ejemplo, ciclohexanos) son usualmente más medioambientalmente propicios que los compuestos aromáticos.

5 El medio líquido aromático puede comprender un compuesto alicíclico saturado, tal como una o más isoparafinas o mezclas de isoparafinas y parafinas lineales, o parafinas lineales; preferiblemente comprende los productos conocidos en el mercado como Norpar e Isopar, y más preferiblemente comprende Isopar C debido a la facilidad de separación de productos procedentes del disolvente.

Preferiblemente, el medio líquido no es un medio líquido inerte.

En una realización preferida de la invención, el medio líquido alifático es un disolvente del compuesto olefínico y/o el catalizador de oligomerización, preferiblemente de ambos.

10 El medio líquido alifático puede comprender una combinación de uno o más compuestos alifáticos.

Temperatura de reacción

La temperatura de reacción es al menos de 50°C, y preferiblemente es al menos de 60°C. La temperatura de reacción puede ser al menos de 80°C y al menos de 85°C, e incluso tan alta como de 100°C o superior, e incluso de 125°C. La temperatura de reacción puede ser de desde 50 hasta 125°C.

15 Se ha encontrado que si las reacciones de oligomerización de este tipo se llevan a cabo en disolventes aromáticos, la temperatura de reacción tenía que limitarse a 45°C o inferior, ya que las temperaturas superiores dan como resultado una desactivación más rápida del catalizador de oligomerización. Se ha encontrado ahora que si la reacción se lleva a cabo en un disolvente alifático, el catalizador es menos propenso tanto a desactivación a temperaturas por encima de 45°C y la actividad es aún aceptable, incluso superior en al menos algunos casos, a temperaturas superiores.
20

Una desventaja de tener que limitar la temperatura de reacción a un máximo de 45°C, es que la eliminación del calor llega a ser muy costosa, lo que requiere o bien refrigeración o bien intercambiadores de agua de enfriamiento muy grandes, para eliminar la exotermia de la reacción de oligomerización.

25 De modo lo más sorprendente, se ha encontrado también que, en al menos algunos casos, a temperaturas superiores el procedimiento de oligomerización fue más selectivo hacia productos de oligomerización de alto valor, tales como 1-hexeno y 1-octeno.

Presión

30 La reacción se lleva a cabo, preferiblemente, a una presión por encima de de 1000 kPa, más preferiblemente de al menos 4500 kPa, pero incluso a al menos 5000 kPa, incluso a al menos 6000 kPa e incluso a al menos 8000 kPa, o incluso superior.

Activación del catalizador

En una realización preferida de la invención, el catalizador incluye también uno o más activadores. Dicho activador puede ser un compuesto que genera un catalizador activo cuando el activador se combina con la fuente de metal de transición y el compuesto ligante.

35 Los activadores adecuados incluyen compuestos de aluminio, compuestos de organoboro, sales orgánicas, tales como bromuro de metil litio y metil magnesio, sales y ácidos inorgánicos, tales como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimoniato sódico y similares.

40 Los compuestos de aluminio adecuados incluyen compuestos de la fórmula $Al(R^9)_3$ (siendo R^9 la misma o diferente), en la que cada R^9 es independientemente un alquilo de C_1 - C_2 , un resto conteniendo oxígeno o un haluro, aluminóxanos, y compuestos tal como $LiAlH_4$ y similares. Los aluminóxanos son bien conocidos en la técnica como compuestos típicamente oligómeros, los cuales pueden prepararse mediante la adición controlada de agua a un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio. Dichos compuestos pueden ser lineales, cíclicos, cajas o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de aluminio adecuados en la forma de activadores de organoaluminio incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (TIBA), tr-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, isopropóxido de aluminio, sexquicloruro de etilaluminio, sexquicloruro de etilaluminio, sexquicloruro de metilaluminio, metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano (EAO), isobutilaluminóxano (BuAO), alquilaluminóxanos modificados tal como metilaluminóxano modificado (MMAO), y mezclas de los mismos.
45

50 Ejemplos de compuestos de organoboro adecuados son boroxinas, $NaBH_4$, trietilborano, tris(pentafluorofenil)borano, tetraquis(pentafluorofenil) borato de tritilo, tetraquis(pentafluorofenil) borato de dimetilalanilinio, borato de tributilo y similares.

El activador puede igualmente ser o contener un compuesto que actúe como un agente de reducción o de oxidación, tal como sodio o cinc metal y similar, o hidrógeno u oxígeno y similar.

5 El activador puede seleccionarse a partir de alquilaluminoxanos tal como metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano de altas estabilidad (MAO HS), etilaluminoxano (EAO), isobutilaluminoxano (BuAO), así como alquilaluminoxanos modificados tal como metilaluminoxano modificado (MMAO). El MMAO se describe más adelante en la presente memoria descriptiva.

La fuente de metal de transición y el aluminoxano pueden combinarse en proporciones para proporcionar relaciones molares de Al/metal de transición de desde aproximadamente 1:1 hasta 10000:1, preferiblemente desde aproximadamente 1:1 hasta 1000:1, y más preferiblemente desde 1:1 hasta 500:1.

10 El procedimiento puede incluir la etapa de adición al sistema catalizador de un compuesto de trialquilaluminio en cantidades de entre 0,01 a 1000 mol por mol de alquilaluminoxano.

Es de señalar que los aluminoxanos generalmente contienen igualmente cantidades considerables de los compuestos de trialquilaluminio correspondientes usados en su preparación. La presencia de estos compuestos de trialquilaluminio en aluminoxanos puede atribuirse a su incompleta hidrólisis con agua. Cualquier cantidad de un compuesto de trialquilaluminio citada en la presente memoria descriptiva es adicional a los compuestos de alquilaluminio contenidos dentro de los aluminoxanos.

Se ha encontrado que el metilaluminoxano modificado (MMAO) es especialmente adecuado como un activador que puede dar como resultado una actividad mejorada del catalizador, incluyendo menos desactivación del catalizador.

20 El MMAO es metilaluminoxano en el que uno o más, pero no todos los grupos metilo, han sido reemplazados mediante uno o más restos no-metilo. Preferiblemente, el resto no-metilo es un organilo, preferiblemente un hidrocarbilo o un heterohidrocarbilo. Preferiblemente es un alquilo, preferiblemente isobutilo o n-octilo. Puede ser un producto suministrado por Akzo Nobel.

Fuente de metal de transición

25 Preferiblemente, la fuente de metal de transición es una fuente de un metal de transición del Grupo IV al VI. Preferiblemente, es una fuente de Cr, Ti, V, Ta o Zr. Preferiblemente, es una fuente de o bien Cr, Ta o bien Ti. Lo más preferiblemente, es una fuente de Cr.

La fuente del metal de transición del Grupo IV al VI puede ser una sal inorgánica, una sal orgánica, un compuesto de coordinación o un complejo organometálico.

30 Preferiblemente, la fuente de metal de transición es una fuente de cromo y preferiblemente está seleccionada entre el grupo que consiste en el complejo de tricloruro de cromo tris-tetrahidrofurano; (benceno)tricarbonilo de cromo; octonoato de cromo(III); hexacarbonilo de cromo; acetilacetato de cromo(III); y 2-etilhexanoato de cromo(III). Preferiblemente está seleccionado entre acetilacetato de cromo(III), 2-etilhexanoato de cromo(III) y complejo de tricloruro de cromo tris-tetrahidrofurano.

Compuesto ligante

35 X^1 y/o X^2 puede ser un potencial donante de electrones para coordinación con el metal de transición.

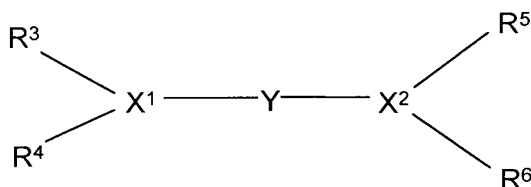
Un donante de electrones se define como una entidad que dona electrones usada en química, que incluye la formación de enlace covalente dativo.

X^1 y/o X^2 pueden ser independientemente oxidados por S, Se, N o O.

40 X^1 y/o X^2 pueden ser independientemente fósforo o fósforo oxidado por S o Se o N o O. Preferiblemente, X^1 y X^2 son el mismo, y preferiblemente ambos son P.

Debe resaltarse que m y n dependen de factores tales como la valencia y el estado de oxidación de X^1 y X^2 , la formación del enlace de Y con X^1 y X^2 respectivamente, y la formación del enlace de R^1 y R^2 con X^1 y X^2 respectivamente. Preferiblemente, ambos m y n no son 0.

Preferiblemente, el compuesto ligante es de la fórmula



45

en la que Y, X¹ y X² son tal como se han definido anteriormente; y R³ a R⁶ son cada una independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterocarbilo.

Preferiblemente, X¹ y X² están independientemente seleccionadas entre el grupo que consiste en P y N. Preferiblemente, X¹ y X² son la misma. Preferiblemente, tanto X¹ como X² son P.

- 5 Uno o más de R³ a R⁶ puede ser un grupo hidrocarbilo sustituido o un grupo heterohidrocarbilo sustituido, es decir, al menos un sustituyente está unido al grupo hidrocarbilo o al grupo heterohidrocarbilo. En la presente memoria descriptiva, un sustituyente es un resto (excluyendo H) que está unido a una estructura lineal o a una estructura cíclica unida a X¹ o X², pero no forma parte de la estructura lineal o cíclica.

10 La estructura lineal o cíclica puede estar seleccionada entre el grupo que consiste en un hidrocarbilo lineal, un hidrocarbilo cíclico y un grupo heterohidrocarbilo cíclico. El hidrocarbilo cíclico puede incluir etilo, propilo, butilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, etinilo, propinilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo y decinilo. El hidrocarbilo cíclico puede incluir ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo, fenilo, ciclopentadienilo, naftaleneilo, norbornilo, adamantilo, fenantreneilo, antraceneilo, fenaleneilo, tetrahidronaftaleneilo, decanilo, indenilo y tetrahidroindenilo. El heterohidrocarbilo cíclico puede incluir tetrahydrofurano, tetrahydrotiofeno, pirrolideneilo, piperidineilo, pirrolineilo, oxazolilo, tiazolilo, furanilo, tiofeneilo, pirazolinilo, pirazolilo, imidazolilo, benzofuranilo, cumarinilo e indolilo. De acuerdo con la definición anterior y con fines de clarificación, el bencilo se considera como una estructura lineal metilo con un sustituyente fenilo y toliilo se considera que es una estructura cíclica fenilo con un sustituyente metilo.

20 Igualmente, es de resaltar que un grupo tal como H₂CIC- se considera, en términos de la presente memoria descriptiva, como un grupo heterohidrocarbilo y no un grupo hidrocarbilo sustituido.

R³ a R⁶ puede igualmente seleccionarse entre un grupo de metalocenos tal como un grupo ferroceneilo, circonoceneilo y titanoceneilo.

25 Preferiblemente, ninguno de R³ a R⁶ son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unida o bien a X¹ o bien a X² y con un sustituyente polar como un átomo de no-anillo unido al átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X¹ o X².

En la presente memoria descriptiva, un sustituyente polar es un sustituyente con un momento eléctrico permanente o de dipolo inducido.

30 Preferiblemente, si dos o más de R³ a R⁶ son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unida o bien a X¹ o bien a X², no más de dos de dichos R³ a R⁶ aromáticos tienen un sustituyente polar como un átomo de no-anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X¹ o X².

35 En una realización de la invención, R³ a R⁶ son el mismo o diferente y cada uno es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterohidrocarbilo que no contiene sustituyente o contiene un sustituyente no polar. Preferiblemente, cada R³ a R⁶ no tiene ningún sustituyente polar. En una realización de la invención, al menos dos (pero preferiblemente todos) de R³ a R⁶ son aromáticos con un estructura de anillo aromático a X¹ a X², pero preferiblemente no más de dos de dichos R³ a R⁶ aromático tiene un sustituyente no polar distinto de H como un átomo de no-anillo unido a un átomo de anillo en la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X¹ o X². Preferiblemente, ninguno de R³ a R⁶ tiene un sustituyente no polar como un átomo de no-anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X¹ o X². Preferiblemente, todos los R³ a R⁶ aromáticos son compuestos aromáticos no sustituidos. R³ a R⁶ puede ser independientemente seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto no aromático; un compuesto aromático; y un compuesto heteroaromático. Preferiblemente, cada R³ a R⁶ es un compuesto aromático o heteroaromático, más preferiblemente un compuesto aromático (incluyendo un compuesto aromático sustituido). El compuesto aromático (o compuesto aromático sustituido) puede comprender fenilo o un fenilo sustituido.

En la presente memoria descriptiva, un sustituyente no polar es un sustituyente sin un momento eléctrico permanente o de dipolo inducido.

50 Los ejemplos de sustituyentes no polares adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, metilo, etilo, etenilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, propenilo, propinilo, butilo, sec-butilo, terc-butilo, ciclobutilo, butenilo, butinilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclopentilo, pentenilo, pentinilo, hexilo, sec-hexilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, ciclohexenilo, hexenilo, hexinilo, octilo, ciclooctilo, ciclooctenilo, decilo, bencilo, fenilo, toliilo, xililo, o-metilfenilo, o-feniletilo, o-isopropilfenilo, o-t-butilfenilo, cumilo, mesitilo, bifenilo, naftilo, antracenoilo, y similares.

Cualquiera de R³ a R⁶ puede estar independientemente unido a uno o más de cada uno de los otros, o a Y para formar una estructura cíclica.

55 R³ y R⁴ pueden ser el mismo y R⁵ y R⁶ pueden ser el mismo. R³ a R⁶ pueden ser todos ellos el mismo.

En otra realización de la invención, R^3 a R^6 son el mismo o diferentes y cada uno es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterocarbilo, a condición de que al menos uno de R^3 a R^6 contenga un sustituyente polar sobre un átomo de carbono, pero que ninguno de R^3 a R^6 contenga un sustituyente polar sobre un átomo de carbono de R^3 a R^6 adyacente a un átomo de carbono unido a X^1 o X^2 . Uno o más o la totalidad de R^3 a R^6 puede estar independientemente seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto no aromático sustituido; un compuesto aromático sustituido; y un compuesto heteroaromático sustituido. Preferiblemente, cada R^3 a R^6 es un compuesto aromático sustituido o heteroaromático sustituido, más preferiblemente un compuesto aromático sustituido. El compuesto aromático sustituido puede comprender un fenilo sustituido. En una realización de la invención, al menos dos (pero preferiblemente todos) de R^3 a R^6 son aromáticos con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a X^1 o X^2 , pero preferiblemente no más de dos de dichos R^3 a R^6 aromáticos tienen un sustituyente como un átomo de no-anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X^1 o X^2 .

Cualquier sustituyente polar sobre uno o más de R^3 , R^4 , R^5 y R^6 puede ser donante de electrones.

Los sustituyentes polares adecuados pueden ser un metoxi, etoxi, isopropoxi, alcoxi de C_3 - C_{20} , fenoxi, metoximetilo, metiltiommetilo, 1,3-oxazolilo, metoximetoxi, hidroxilo, amino, pentafluorofenoxi, tosilo, metilsulfanilo, trimetilsiloxi, dimetilamino, sulfato, nitro haluros o similares.

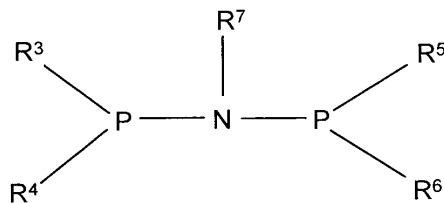
Y puede seleccionarse a partir del grupo que consiste en un grupo de enlace orgánico tal como hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterohidrocarbilo y un heterohidrocarbilo sustituido; un grupo de enlace inorgánico tal como un enlace a un único átomo (es decir, X^1 y X^2 están unidos al mismo átomo); metileno; dimetilmetileno; 1,2-etano; 1,2-eteno; 1,1-ciclopropano; 1,1-ciclobutano; 1,1-ciclohexano; 1,1-ciclopentano; 1,2-ciclopentano; 1,2-ciclohexano; 1,2-fenileno; 1,8-naftilo; 9,10-fenantreno; 4,5-fenantreno; 1,3-propano; 1,2-catecol y 1,2-dialquilhidracina; $-B(R^7)-$, $-Si(R^7)_2-$, $-P(R^7)-$ y $-N(R^7)-$, en donde R^7 es hidrógeno, un hidrocarbilo o heterocarbilo o halógeno. Preferiblemente, Y puede ser $-N(R^7)-$ y R^7 puede seleccionarse entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, ariloxi, ariloxi sustituido, halógeno, nitro, alcoxicarbonilo, carboniloxi, alcoxi, aminocarbonilo, carbonilamino, dialquilamino, grupos sililo o derivados del mismo, y arilo sustituido con cualquiera de estos sustituyentes. Preferiblemente, R^7 puede ser un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido. R^7 puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, alilo, butilo, terc-butilo, sec-butilo, ciclobutilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, decilo, ciclodecilo, 1,5-dimetilheptilo, 2-naftiletilo, 1-naftilmetilo, adamantilmetilo, adamantilo, 2-ciclopropilciclohexilo, 2,6-dimetilciclohexilo, ciclododecilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 2-isopropilciclohexilo, 2,6-dimetilciclohexilo, exo-2-norbornanilo, isopinocampfenilo, dimetilamino, ftalimido, pirrolilo, trimetilsililo, dimetil-terc-butilsililo, 3-trimetoxisilanopropilo, indanilo, ciclohexanometilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, 4-terc-butilfenilo, 4-nitrofenilo, (1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metileno), 1,6-hexileno, 1-naftilo, 2-naftilo, N-morfolina, difenilmetilo, 1,2-difeniletilo, feniletilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, o un grupo 2-octilo.

Y excluye $(CH_2)_xZ(CH_2)_y$, en donde Z es $-P(R^8)-$, $-N(R^8)-$, $-As(R^8)-$, $-SB(R^8)-$ o $-S-$ y x e y son individualmente 1-15 y en la que R^8 es hidrógeno o un halógeno o un grupo nitro o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido.

Y puede incluir un primer átomo unido a X^1 y un átomo diferente unido a X^2 .

Preferiblemente, Y incluye, o es, un único átomo unido tanto a X^1 como a X^2 .

Preferiblemente, el compuesto ligante es de la fórmula



con R^3 a R^7 tal como se han definido anteriormente.

Preferiblemente, cada R^3 a R^6 es un alquilo (preferiblemente metilo, etilo o isopropilo) o aromático (preferiblemente fenilo o fenilo sustituido).

Preferiblemente, el compuesto ligante es n ligando bidentado.

Ejemplos no limitativos del compuesto ligante son $(fenil)_2PN(metil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(etil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(propil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(butil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(pentil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(hexil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(heptil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(octil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(nonil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(decil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(ciclopropil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(ciclobutil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(ciclopentil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(ciclohexil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(cicloheptil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(ciclooctil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(ciclodecil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(ciclododecil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(isopropil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(isobutil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(secbutil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(terc-butil)P(fenil)_2$; $(fenil)_2PN(neopentil)P(fenil)_2$;

(fenil)₂PN(1,2-dimetilpropil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(alil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(metilheptil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1,5-dimetilheptil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(2-etilhexil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(adamantil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(adamantilmetil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(3-trimetoxisilanopropil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(indanil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ciclohexil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ciclohexanometil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(bencil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((4-metoksi)fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((3-metoksi)fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((2-metoksi)fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((4-t-butil)fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((4-nitro)fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1-naftil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(2-naftil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(4-piridil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(3-(N-morfolino)propil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(2-naftiletil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1-naftilmetil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(difenilmetil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1,2-difeniletil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(feniletil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((2-metil)fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((3-metil)fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((4-metil)fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((2,6-dimetil)fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((2-etil)fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1,2,3,4-tetrahidronaftil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((2-metil)ciclohexil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((3-metil)ciclohexil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((4-metil)ciclohexil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(2-etil)ciclohexil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((2-isopropil)ciclohexil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((2,6-dimetil)ciclohexil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(exo-2-norbornanil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopinocampfenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(dimetilamino)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ftalimido)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(pirrolil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(trimetilsilil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(dimetilerc-butilsilil)P(fenil)₂; [(fenil)₂P]₂N(1,1'-bis(ciclohexil)-4,4'-metileno)N[P(fenil)₂]₂; [(fenil)₂P]₂N(1,6-hexileno)N[P(fenil)₂]₂; (2,2',2''-trietilamino)N[P(fenil)₂]₃; (4-bifenil)PN(metil)P(4-bifenil)₂; (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftil)₂; (4-metilfenil)₂PN(metil)P(4-metilfenil)₂; (3-metilfenil)₂PN(metil)P(3-metilfenil)₂; (2-naftil)₂PN(metil)P(fenil)₂; (2-naftil)(fenil)PN(metil)P(2-naftil)(fenil); (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftil)(fenil); (2-naftil)(fenil)PN(metil)P(fenil)₂; (2-metilfenil)₂PN(metil)P(2-metilfenil)₂; (2-etilfenil)₂PN(metil)P(2-etilfenil)₂; (2-isopropilfenil)₂PN(metil)P(2-isopropilfenil)₂; (2-metilfenil)₂PN(etil)P(2-metilfenil)₂; (2-metilfenil)₂PN(metil)P(2-metilfenil)(fenil); (2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metilfenil)(fenil); (2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂; (etil)₂PN(metil)P(etil)₂; (etil)₂PN(isopropil)P(etil)₂; (etil)₂PN(iterc-butil)P(etil)₂; (metil)₂PN(isopropil)P(metil)₂; (isopropil)₂PN(metil)P(isopropil)₂; (etil)₂PN(isopropil)P(etil)(fenil); (etil)(fenil)PN(isopropil)P(etil)(fenil); (etil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂; (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂; (2-tiofenoil)₂PN(isopropil)P(2-tiofenoil)₂; (difenilfosfonita)N(isopropil)(difenilfosfonita); (dibenzotiafosfonina)N(isopropil)(dibenzotiafosfonina); (dibenzooxafosfonina)N(isopropil)(dibenzooxafosfonina); (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(etil)N(etil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(fenil)N(fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopropil)N(isopropil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopropil)N(metil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopropil)N(metil)P(fenil)₂; (4-metilfenil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(4-metilfenil)₂; (3-metilfenil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(3-metilfenil)₂; (2-metilfenil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(2-metilfenil)₂; (2-etilfenil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(2-etilfenil)₂; (2-isopropilfenil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(2-isopropilfenil)₂; (2-metilfenil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(2-metilfenil)(fenil); (2-metilfenil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂; (etil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(etil)(fenil); (etil)(fenil)PN(CH₃)N(CH₃)-P(etil)(fenil); (etil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂; (etil)(fenil)PN(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂; (2-tiofenoil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(2-tiofenoil)₂; (2-naftil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(2-naftil)₂; (4-bifenil)₂PN(CH₃)N(CH₃)-P(4-bifenil)₂; (fenil)₂P-1,8-naftil-P(fenil)₂; (fenil)₂P-9,10-fenantreno-P(fenil)₂; (fenil)₂P-4,5-fenantreno-P(fenil)₂; (fenil)₂P-C(CH₃)₂P(fenil)₂; (fenil)₂P-C(CH₂)₂P(fenil)₂; (fenil)₂P-1,2-benceno-P(fenil)₂; (4-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metilfenil)₂; (3-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(3-metilfenil)₂; (2-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(2-metilfenil)₂; (2-etilfenil)₂P-1,2-benceno-P(2-etilfenil)₂; (2-isopropilfenil)₂P-1,2-benceno-P(2-isopropilfenil)₂; (2-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(2-metilfenil)(fenil); (2-metilfenil)₂P-1,2-benceno-P(fenil)₂; (etil)₂P-1,2-benceno-P(etil)₂; (metil)₂P-1,2-benceno-P(metil)₂; (isopropil)₂P-1,2-benceno-P(isopropil)₂; (etil)₂P-1,2-benceno-P(etil)(fenil); (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(etil)(fenil); (etil)₂P-1,2-benceno-P(fenil)₂; (etil)(fenil)P-1,2-benceno-P(fenil)₂; (2-tiofenoil)₂P-1,2-benceno-P(2-tiofenoil)₂; (2-naftil)₂P-1,2-benceno-P(2-naftil)₂; (4-bifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-bifenil)₂; (fenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂; (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)₂; (3-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(3-metilfenil)₂; (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)(fenil); (4-metilfenil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)(fenil); (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂; (4-metilfenil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(fenil)₂; (2-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-metilfenil)₂; (2-etilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-etilfenil)₂; (2-isopropilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-isopropilfenil)₂; (2-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-metilfenil)(fenil); (2-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂; (etil)₂P-CH₂CH₂-P(etil)₂; (metil)₂P-CH₂CH₂-P(metil)₂; (isopropil)₂P-CH₂CH₂-P(isopropil)₂; (etil)₂P-CH₂CH₂-P(etil)(fenil); (etil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(etil)(fenil); (etil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂; (etil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(fenil)₂; (2-tiofenoil)₂P-CH₂CH₂-P(2-tiofenoil)₂; (fenil)₂PB(fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PP(fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂Psi(metil)₂P(fenil)₂; (fenil)₂AsN(isopropil)₂As(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopropil)₂As(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopropil)P(=O)(fenil)₂; (fenil)₂P(=O)N(isopropil)P(=O)(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopropil)P(=S)(fenil)₂; (fenil)₂P(=S)N(isopropil)P(=O)(fenil)₂; (fenil)₂P(=O)N(isopropil)P(=S)(fenil)₂; (4-clorofenil)₂PN(isopropil)P(4-clorofenil)₂; (4-metoxifenil)₂PN(metil)P(4-metoxifenil)₂; (4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(4-metoxifenil)(fenil); (4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(4-metoxifenil)(fenil); (4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂; (4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂; (4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)₂; (3-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(3-metoxifenil)₂; (4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)(fenil); (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)(fenil); (4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂; (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂; (4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)₂; (3-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(3-metoxifenil)₂; (4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenil); (4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenil); (4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)₂; (4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)(fenil); (4-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(4-metoxifenil)₂; (3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)₂; (3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenil); (3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenil); (3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂; (3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂; (4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)₂; (4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil); (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil); (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil); (4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂; (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂; (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenil)₂; (2-metoxifenil)₂PN(etil)PN(2-metoxifenil)₂; (2-metoxifenil)₂PN(fenil)P(2-metoxifenil)₂; (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenil)₂; (2-metoxifenil)₂P(CH₂)P(2-metoxifenil)₂; (2-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)₂; tri(2-metoxifenil)fosfano; tri(2-metoximetoxifenil)fosfano; (2-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(2-metoxifenil)-

(fenil); (2-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metoxifenil)(fenil); (2-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂; (2-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂; (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil); (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil); (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(fenil)₂; (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(fenil)₂; (2-etoxifenil)₂PN(metil)P(2-etoxifenil)₂; (2-isopropoxifenil)₂PN(metil)P(2-isopropoxifenil)₂; (2-hidroxifenil)₂PN(metil)P(2-hidroxifenil)₂; (2-nitrofenil)₂PN(metil)P(2-nitrofenil)₂; (2-(dimetilamino)fenil)₂PN(metil)P(2-(dimetilamino)fenil)₂; (2,3-dimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,3-dimetoxifenil)₂; (2,4-dimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,4-dimetoxifenil)₂; (2,6-dimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,6-dimetoxifenil)₂; (2,4,6-trimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,4,6-trimetoxifenil)₂; (2-metoxifenil)(2-metilfenil)PN(metil)P(2-metilfenil)₂; (2-metoximetoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoximetoxifenil)₂; (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil); (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil); (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(fenil)₂; (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(fenil)₂; (2-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-metoxifenil)₂; (2-metoxifenil)₂P-1,2-benceno-P(2-metoxifenil)₂; (2-metoxifenil)₂P-(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)₂; (2-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil); (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil); (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil); (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil); (2-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂; (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂; (2-etoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)₂; (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil); (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil); (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil); (2-etoxifenil)₂P-(CH₂CH₂)P(fenil)₂; (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂; (2-propoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)₂; (2-propoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil); (2-propoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil); (2-propoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil); (2-propoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil); (2-propoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂; (2-propoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂.

El compuesto ligante puede incluir un resto polímero para hacer que el producto de reacción de la fuente de metal de transición y el dicho compuesto ligante sea soluble a altas temperaturas e insoluble a bajas temperaturas, por ejemplo, 25°C. Esta vía puede hacer posible la recuperación del complejo a partir de la mezcla de reacción para ser reutilizado y ha sido usada para otro catalizador, tal como se describe por D.E. Bergbreiter y otros, en J. Am. Chem. Soc., vol. 109, págs. 177-179, (1987). De una manera imaginativa similar, estos catalizadores de metales de transición pueden igualmente ser inmovilizados mediante la unión del compuesto ligante a una estructura de sílice, gel de sílice, polisiloxano o alúmina, tal como ha demostrado, por ejemplo, C. Yuanyin y otros, en Chinese J. React. Pol., vol 1, (nº 2), págs. 152-159, (1992), para la inmovilización de complejos de platino.

El complejo ligante puede incluir múltiples unidades ligantes o derivados de los mismos. Los ejemplos no limitantes de dichos ligandos incluyen ligandos dendrímeros, así como ligandos en los que las unidades ligantes individuales están emparejadas, bien mediante uno o más de los grupos R o bien mediante el grupo de enlace Y. Los ejemplos más específicos, pero no limitantes, de dichos ligandos pueden incluir 1,2-di-(N(P(fenil)₂)₂)benceno, 1,4-di-(N(P(fenil)₂)₂)benceno, N(CH₂CH₂N(P(fenil)₂)₂)₃, 1,4-di-(P(fenil)N(metil)P(fenil)₂)benceno, 1,2-di-(N(P(*p*-metoxifenil)₂)₂)benceno, 1,4-di-(N(P(*p*-metoxifenil)₂)₂)benceno, N(CH₂CH₂N(P(*p*-metoxifenil)₂)₂)₃ y 1,4-di-(P(*p*-metoxifenil)-N(metil)P(*p*-metoxifenil)₂)benceno.

Los compuestos ligantes pueden prepararse usando procedimientos conocidos para un experto en la técnica y procedimientos que forman parte del estado de la técnica.

El catalizador de oligomerización puede prepararse *in situ*, es decir en la mezcla de reacción en la cual la reacción de oligomerización tiene lugar. Se da por entendido que la mezcla de reacción incluye un medio de reacción, reactivos (compuestos olefínicos), productos de reacción y componentes catalizadores. Típicamente, el catalizador de oligomerización se prepara *in situ*. No obstante, se sobreentiende que el catalizador puede pre-formarse o preformarse parcialmente.

La fuente de metal de transición y de compuesto ligante puede combinarse (*in situ* o *ex situ*) para proporcionar cualquier relación molar adecuada, preferiblemente una relación molar de metal de transición a compuesto ligando de, desde aproximadamente 0,01:100 hasta 10.000:1, preferiblemente desde aproximadamente 0,1:1 hasta 10:1.

Igualmente, el procedimiento puede incluir la combinación de una o más fuentes diferentes de metal de transición con uno o más compuestos ligantes diferentes.

El catalizador de oligomerización o sus componentes individuales, de acuerdo con la invención, puede igualmente inmovilizarse sustentándolo sobre un material soporte, por ejemplo, sílice, alúmina, MgCl₂, circonia, hectorita artificial o arcillas esmectoritas tal como Laponite™ RD o mezclas de los mismos, o sobre un polímero, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, o poli(aminoestireno). El catalizador puede formarse *in situ* en la presencia del material de soporte, o el soporte puede pre-impregnarse o premezclarse, simultáneamente o secuencialmente, con uno o más de los componentes catalizadores o el catalizador de oligomerización. En algunos casos, el material de soporte puede actuar también como un componente del activador. Esta vía facilita igualmente la recuperación del catalizador de la mezcla de reacción para su reutilización.

55 Procedimiento

El compuesto olefínico o mezcla del mismo para ser oligomerizado de acuerdo con la invención puede introducirse en el procedimiento de modo continuo o discontinuo.

Preferiblemente, las condiciones de reacción del procedimiento se eligen de manera tal que produzcan oligómeros (especialmente trímeros y tetrámeros) con alto rendimiento, mediante la conversión de manera selectiva de un producto etilénico tal como etileno.

5 El procedimiento incluye un procedimiento para la oligomerización (especialmente tri- y/o tetramerización) de etileno para dar lugar a un producto oligomerizado de manera selectiva.

10 Los componentes individuales que constituyen el catalizador de oligomerización descrito en la presente invención pueden combinarse simultáneamente o secuencialmente en cualquier orden para proporcionar un catalizador de oligomerización activo. La presencia de un compuesto olefínico durante el mezclado de los componentes del catalizador proporciona, generalmente, un efecto protector que puede dar como resultado un rendimiento mejorado del catalizador.

Los productos de reacción obtenidos de la reacción de oligomerización tal como se describe en la presente invención, pueden prepararse usando el catalizador divulgado mediante una reacción en fase líquida homogénea.

15 Los productos de reacción obtenidos de la reacción de oligomerización tal como se describe en la presente invención, pueden prepararse usando el catalizador divulgado mediante una reacción en fase líquida homogénea en la presencia o ausencia de un disolvente inerte, y/o mediante una reacción en forma de lechada en la que el catalizador está en una forma que muestra poca o nula solubilidad, y/o una reacción de dos fases líquida/líquida, y/o una reacción en fase de masa, en la cual el reactivo puro y/o las olefinas del producto sirven como el medio dominante, y/o reacción en fase gaseosa, usando equipo y técnicas de puesta en contacto convencionales.

20 La reacción de ligomerización puede llevarse a cabo en una instalación que incluya tipos de reactor conocidos en la técnica. Los ejemplos de dichos reactores incluyen, pero sin limitarse a ellos, reactores discontinuos, reactores semi-discontinuos y reactores continuos. La instalación puede incluir, de manera combinada a) al menos un sistema de reactor, b) al menos una conducción de admisión dentro de este reactor para el reactante de olefina y el sistema catalizador, c) conducciones para efluentes procedentes de este reactor para los productos de reacción oligomerizados, y d) al menos un separador para separar los productos de reacción oligomerizados deseados, el cual puede
25 incluir un ciclo de reciclado para disolventes y/o reactantes y/o productos que puede servir también como un mecanismo de control de la temperatura.

30 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un medio líquido alifático en un procedimiento para la producción de un producto oligómero, mediante la oligomerización de etileno a través de la puesta en contacto del etileno con un catalizador de oligomerización en un medio líquido alifático, en el que el medio líquido alifático es al menos un compuesto alifático líquido, es decir un compuesto orgánico acíclico o cíclico, incluyendo un compuesto de carbono saturado y/o insaturado, pero excluyendo un compuesto aromático, a una temperatura de reacción de al menos 50°C, en el que el catalizador comprende la combinación de

- i) una fuente de metal de transición; y
- ii) un compuesto ligante de la fórmula



en la que X^1 y X^2 están independientemente seleccionadas entre el grupo que consiste en N, P, As, Sb y Bi; Y es un grupo de enlace entre X^1 y X^2 ,

40 en la que Y excluye $(CH_2)_x Z (CH_2)_y$, en la que Z es $-P(R^8)-$, $-N(R^8)-$, $-As(R^8)-$, $-Sb(R^8)-$ o $-S-$, y x e y son individualmente 1-15, y en la que R^8 es hidrógeno o un un halógeno o un grupo nitro o un hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido;

m y n son independientemente 0,1 o un número entero mayor, y

R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, y siendo R^1 el mismo o diferente cuando $m > 1$, y siendo R^2 el mismo o diferente cuando $n > 1$.

La invención se describirá a continuación mediante los ejemplos siguientes no limitativos.

45 Ejemplos

Los componentes individuales de los ejemplos pueden de manera conceptual omitirse o substituirse y, aunque de manera no necesariamente ideal, la invención puede conceptualmente aún realizarse y estos componentes no deben tomarse como esenciales para la realización de la invención.

50 En los ejemplos ue siguen, todos los procedimientos se llevaron a cabo bajo condiciones inertes, usando reactivos pre-secados. Los productos químicos se obtuvieron de Sigma-Aldrich o de Strem Chemicals, salvo que se establezca lo contrario. Los disolventes Isopar E e Isopar C se obtuvieron de ExxonMobil; son mezclas de compuestos alifá-

5 ticos saturados. El disolvente de n-parafinas C7-C8 se obtuvo de Sasol; es una mezcla de parafinas lineales (92,4% de n-parafinas) conteniendo 41,4% de hidrocarburos C7 y 52,1% de hidrocarburos C8. Todos los compuestos de trialquilaluminio y aluminóxano y soluciones de los mismos se obtuvieron de Crompton GmbH, Azko Nobel y Albe-

10 marle Corporation. En todos los ejemplos, la masa molar de metilaluminóxano (MAO y MAO-HS) se consideró que era de 58,016 g/mol, correspondiente a la unidad (CH₃-Al-O), con el fin de calcular las cantidades molares de MAO y MAO-HS usadas en la preparación de los catalizadores descritos en los ejemplos que siguen más adelante. De manera similar, la masa molar de metilaluminóxano modificado preparado a partir de una mezcla 70:30 de trimetilal-

Ejemplo 1 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en tolueno a 45°C/4500 kPa

15 Una solución de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 7,2 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminóxano, 4 mmol) a 40°C. El reactor de presión se

20 cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 12 minutos, mediante la interrupción del suministro de etileno al reactor y enfriamiento del reactor por debajo de 10°C. Después de liberar el exceso de etileno del autoclave, el líquido contenido en el autoclave se interrumpió con etanol seguido de ácido clorhídrico al 10% en agua. Se

25 agregó nonano como un patrón interno para el análisis de la fase líquida mediante GC-FID. Una pequeña muestra de la capa orgánica se secó sobre sulfato sódico y, a continuación, se analizó mediante GC-FID. El resto de la capa orgánica se filtró para aislar los productos sólidos. Estos productos sólidos se secaron durante una noche en una estufa a 100°C y, a continuación, se pesaron. La masa de producto fue de 62,89 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en etilbenceno a 45°C/4500 kPa

30 Una solución de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) en 10 ml de etilbenceno se agregó a una solución de 7,2 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de etilbenceno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de etilbenceno (80 ml) y MAO (metilaluminóxano, 4 mmol) a 40°C. El reactor de

35 presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 10 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 70,60 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 3 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en o-xileno a 45°C/4500 kPa

40 Una solución de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) en 10 ml de o-xileno se agregó a una solución de 7,2 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de o-xileno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de o-xileno (80 ml) y MAO (metilaluminóxano, 4 mmol) a 40°C. El reactor de presión se

45 cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 17 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 61,05 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 4 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en p-xileno a 45°C/4500 kPa

50 Una solución de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) en 10 ml de p-xileno se agregó a una solución de 7,2 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de p-xileno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de p-xileno (80 ml) y MAO (metilaluminóxano, 4 mmol) a 40°C. El reactor de presión se

55 cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 73,14 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 5 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en m-xileno a 45°C/4500 kPa

Una solución de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) en 10 ml de m-xileno se agregó a una solución de 7,2 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de m-xileno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de m-xileno (80 ml) y MAO (metilaluminóxano, 4 mmol) a 40°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 15 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 78,47 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 6 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en dietilbenceno a 45°C/4500 kPa

Una solución de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) en 10 ml de dietilbenceno se agregó a una solución de 7,2 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de dietilbenceno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de dietilbenceno (80 ml) y MAO (metilaluminóxano, 4 mmol) a 40°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 12 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 82,60 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 7 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en cumeno a 45°C/4500 kPa

Una solución de 12,0 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,028 mmol) en 10 ml de cumeno se agregó a una solución de 7,4 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,021 mmol) en 10 ml de cumeno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de MAO (metilaluminóxano, 4 mmol) se agregaron mediante una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml conteniendo cumeno (180 ml) a 45°C y se presurizó a 4000 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa y la temperatura se controló a 45°C. La reacción se terminó después de 75 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto total fue de 320,16 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 8 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en cumeno a 60°C/4500 kPa

Una solución de 12,0 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,028 mmol) en 10 ml de cumeno se agregó a una solución de 7,4 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,021 mmol) en 10 ml de cumeno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de MAO (metilaluminóxano, 4 mmol) se agregaron mediante una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml conteniendo cumeno (180 ml) a 60°C y se presurizó a 4000 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa y la temperatura se controló a 60°C. La reacción se terminó después de 75 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto total fue de 115,07 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 9 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando CrCl₃(THF)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en tolueno a 85°C/3000 kPa

Una solución de 30,9 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 12,6 mg de CrCl₃(THF)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmol) se agregaron a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo tolueno (70 ml) a 85°C y se presurizó a 3000 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa y la temperatura se controló a 85°C. La reacción se terminó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 28,87 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 10 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando CrCl₃(THF)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en tolueno a 85°C/3000 kPa

Una solución de 29,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 12,5 mg de CrCl₃(THF)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmol) se agregaron a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo tolueno (70 ml) a 85°C y se presurizó a 3000 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa y la temperatura se controló a 85°C. La reacción se ter-

minó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 22,35 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 11: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MAO en ciclohexano a 60°C/4500 kPa

5 Una solución de 5,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,014 mmol) en 10 ml de ciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) en 10 ml de ciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de MAO (metilaluminoxano, 2,0 mmol) se agregaron mediante una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml conteniendo ciclohexano (180 ml) a 60°C y se presurizó a 4000 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa y la temperatura se controló a 60°C. La reacción se terminó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 337,04 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 12: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MMAO en ciclohexano a 60°C/4500 kPa

15 Una solución de 5,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,014 mmol) en 10 ml de ciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) en 10 ml de ciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,0 mmol) se agregaron mediante una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml conteniendo ciclohexano (180 ml) a 60°C y se presurizó a 4000 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa y la temperatura se controló a 60°C. La reacción se terminó después de 40 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 328,70 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 13: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MMAO en isopar C a 65°C/4500 kPa

25 Una solución de 2,1 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) en 5 ml de isopar C se agregó a una solución de 1,8 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,005 mmol) en 5 ml de isopar C en un recipiente Schlenk. Se agregó MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,4 mmol) y la mezcla se transfirió inmediatamente a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo isopar C (90 ml) a 65°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 65°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 32 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 80,5 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 14: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MMAO en isopar E a 60°C/4500 kPa

35 Una solución de 4,2 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,01 mmol) en 5 ml de isopar E se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) en 5 ml de isopar C en un recipiente Schlenk. Se agregó MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,8 mmol) y la mezcla se transfirió inmediatamente a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo isopar E (90 ml) a 55°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 8,25 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 70,63 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 15: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MMAO en n-parafinas C7-C8 (producto comercial Sasol) a 60°C/4500 kPa

45 Una solución de 4,2 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,01 mmol) en 5 ml de n-parafinas C7-C8 se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) en 5 ml de n-parafinas C7-C8 en un recipiente Schlenk. Se agregó MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,8 mmol) y la mezcla se transfirió inmediatamente a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo n-parafinas C7-C8 (90 ml) a 55°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 16,5 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 69,3 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 16: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MMAO en metilciclohexano a 80°C/4500 kPa

55 Una solución de 5,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,014 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,0 mmol) se agregaron mediante una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml conteniendo metilciclohexano (180 ml) a 80°C y se presurizó a 4000 kPa. Después de la adición, la presión de etile-

no se mantuvo a 4500 kPa y la temperatura se controló a 80°C. La reacción se terminó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 161,57 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

5 **Ejemplo 17: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MMAO en metilciclohexano a 60°C/4500 kPa**

10 Una solución de 2,14 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) en 10 ml de ciclohexano se agregó a una solución de 1,8 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,005 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,4 mmol) e inmediatamente se agregó mediante una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml conteniendo metilciclohexano (180 ml) a 60°C y se presurizó a 4000 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa y la temperatura se controló a 60°C. La reacción se terminó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 307,86 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

15 **Ejemplo 18 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MMAO en metilciclohexano/tolueno a 60°C/4500 kPa**

20 Una solución de 2,14 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) en 10 ml de ciclohexano se agregó a una solución de 1,8 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,005 mmol) en 8 ml de metilciclohexano y 2 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,4 mmol) e inmediatamente se agregó mediante una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml conteniendo metilciclohexano (180 ml) a 60°C y se presurizó a 4000 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa y la temperatura se controló a 60°C. La reacción se terminó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 170,16 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

25 **Ejemplo 19: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MMAO en metilciclohexano a 80°C/8000 kPa**

30 Una solución de 11,5 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,027 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 7 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de metilciclohexano (80 ml) y MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4 mmol) a 75°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 80°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 8000 kPa. La reacción se terminó después de 5 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 80,68 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

35 **Ejemplo 20: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ y MMAO en metilciclohexano a 60°C/8000 kPa**

40 Una solución de 11,5 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,027 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 7 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de metilciclohexano (80 ml) y MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4 mmol) a 55°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 8000 kPa. La reacción se terminó después de 5,5 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 57,83 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 21.1: Preparación de los complejos [(fenil)₂P]₂N(R)CrCl₃]₂

45 Los complejos [(fenil)₂P]₂N(R)CrCl₃]₂ (R= isopropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2-metilciclohexilo) se prepararon de acuerdo con la preparación de [(fenil)₂P]₂N(R)CrCl₃]₂ tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., vol. 126, (n° 45), pág. 14712, (2004).

Ejemplo 21: Reacción de tetramerización de etileno usando [(fenil)₂P]₂N(isopropil)CrCl₃]₂ y MMAO en metilciclohexano a 100°C/5000 kPa

50 Una suspensión de 11,7 mg de [(fenil)₂P]₂N(isopropil)CrCl₃]₂ (0,010 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de metilciclohexano (90 ml) y MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 3,8 mmol) a 100°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 100°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 12 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 71,5 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

55

Ejemplo 22 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(1,2-dimetilpropil)P(fenil)₂ y MMAO-3A en tolueno a 45°C/4500 kPa

Una solución de 4,6 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,01 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,01 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmol) e inmediatamente se agregó a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo tolueno (80 ml) a 45°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 17,2 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 23: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(1,2-dimetilpropil)R-(fenil)₂ y MMAO en metilciclohexano a 60°C/7000 kPa

Una solución de 2,3 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) en 10 ml de ciclohexano se agregó a una solución de 1,8 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,005 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,4 mmol) e inmediatamente se agregó mediante una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml conteniendo metilciclohexano (180 ml) a 60°C y se presurizó a 6500 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 7000 kPa y la temperatura se controló a 60°C. La reacción se terminó después de 13 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 349,4 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 24: Reacción de tetramerización de etileno usando [(fenil)₂P]₂N(1,2-dimetilpropil)CrCl₃]₂ y MMAO en metilciclohexano a 80°C/5000 kPa

Una suspensión de [(fenil)₂P]₂N(isopropil)CrCl₃]₂ (1,2 mg, 0,002 mmol de Cr) en 10 ml de metilciclohexano se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de metilciclohexano (90 ml) y MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,9 mmol) a 80°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 80°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 20 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 59,69 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 25 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenil)₂ y MMAO-3A en tolueno a 60°C/5000 kPa

Una solución de 2,4 mg de (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 1,8 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,005 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,4 mmol) e inmediatamente se agregó a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo tolueno (80 ml) a 60°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 2,2 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 26: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenil)₂ y MMAO en metilciclohexano a 60°C/7000 kPa

Una solución de 2,4 mg de (fenil)₂PN(2-metilciclohexil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) en 10 ml de ciclohexano se agregó a una solución de 1,8 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,005 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,4 mmol) e inmediatamente se agregó mediante una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml conteniendo metilciclohexano (180 ml) a 60°C y se presurizó a 6500 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 7000 kPa y la temperatura se controló a 60°C. La reacción se terminó después de 27 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 313,5 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 27: Reacción de tetramerización de etileno usando [(fenil)₂P]₂N(2-metilciclohexil)CrCl₃]₂ y MMAO en metilciclohexano a 80°C/5000 kPa

Una suspensión de de 12,8 g de [(fenil)₂P]₂N(2-metilciclohexil)CrCl₃]₂ (0,010 mmol de Cr) en 10 ml de metilciclohexano se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de metilciclohexano (90 ml) y MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 3,8 mmol) a 80°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 80°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 45 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 72,9 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 28 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando CrCl₃(THF)₃, (fenil)₂PN(ciclohexiletil)P(fenil)₂ y MAO en tolueno a 45°C/3000 kPa

Una solución de 32,5 mg de (fenil)₂PN(ciclohexiletil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 12,6 mg de CrCl₃(THF)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (70 ml) y MAO-3A (metilaluminoxano, 9,9 mmol) a 45°C. El reactor se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 15,6 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 29: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(ciclohexiletil)P(fenil)₂ y MMAO en metilciclohexano a 80°C/5700 kPa

Una solución de 6,7 mg de (fenil)₂PN(ciclohexiletil)P(fenil)₂ (0,014 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,0 mmol) se agregaron mediante una bureta a un reactor de presión (autoclave) de 1000 ml conteniendo metilciclohexano (180 ml) a 80°C y se presurizó a 5700 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 5700 kPa y la temperatura se controló a 80°C. La reacción se terminó después de 40 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 257,2 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 30: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(propil)P(fenil)₂ y MAO-HS en metilciclohexano a 60°C/4500 kPa

Una solución de 5,8 mg de (fenil)₂PN(propil)P(fenil)₂ (0,014 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de MAO-HS (metilaluminoxano HS procedente de Albemarle, 2,5 mmol) se agregaron a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (180 ml) a 60°C y se presurizó a 4500 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa y la temperatura se controló a 60°C. La reacción se terminó después de 45 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 165,39 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 31 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(propil)P(fenil)₂ y MAO-HS en tolueno a 45°C/4500 kPa

Una solución de 11,5 mg de (fenil)₂PN(propil)P(fenil)₂ (0,028 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 7,0 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,02 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de MAO-HS (metilaluminoxano HS procedente de Albemarle, 5 mmol) se agregaron a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo tolueno (80 ml) a 45°C y se presurizó a 4500 kPa. Después de la adición, la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa y la temperatura se controló a 45°C. La reacción se terminó después de 14 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 70,02 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 32 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando CrCl₃(THF)₃, (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂ y MAO en tolueno a 85°C/3000 kPa

Una solución de 30,5 mg de (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 12,6 mg de CrCl₃(THF)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (70 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol) a 80°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 85°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 15,05 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 33 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂ y MMAO-3A en metilciclohexano a 60°C/5000 kPa

Una solución de 4,6 mg de (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmol) e inmediatamente se agregaron a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (80 ml) a 60°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión del reactor se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 12 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 79,7 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 34 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando CrCl₃(THF)₃, (fenil)₂PN(p-NO₂-fenil)P(fenil)₂ y MAO en tolueno a 65°C/3000 kPa

Una solución de 33,4 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-NO}_2\text{-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (70 ml) y MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmol) a 60°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 65°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 120 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 15,3 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 35 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-NO}_2\text{-fenil})\text{-P}(\text{fenil})_2$ y MAO en tolueno a 85°C/3000 kPa

Una solución de 33,4 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-NO}_2\text{-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (70 ml) y MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmol) a 80°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 85°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 10,4 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 36: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-NO}_2\text{-fenil})\text{-P}(\text{fenil})_2$ y MMAO-3A en metilciclohexano a 60°C/5000 kPa

Una solución de 5,1 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-NO}_2\text{-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminóxano modificado, 4,8 mmol) e inmediatamente se agregaron a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (80 ml) a 60°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión del reactor se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 13 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 105,1 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 37 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-butil-fenil})\text{-P}(\text{fenil})_2$ y MAO en tolueno a 65°C/3000 kPa

Una solución de 34,2 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-butil-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (70 ml) y MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmol) a 60°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 65°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 180 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 62,2 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 38 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-butil-fenil})\text{-P}(\text{fenil})_2$ y MAO en tolueno a 85°C/3000 kPa

Una solución de 34,2 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-butil-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (70 ml) y MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmol) a 80°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 85°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 180 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 9,2 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 39: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-butil-fenil})\text{-P}(\text{fenil})_2$ y MMAO-3A en metilciclohexano a 60°C/5000 kPa

Una solución de 5,2 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-butil-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminóxano modificado, 4,8 mmol) e inmediatamente se agregaron a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (80 ml) a 60°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión del reactor se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 9 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 89,5 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 40 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{bencil})\text{-P}(\text{fenil})_2$ y MAO en tolueno a $65^\circ\text{C}/3000$ kPa

Una solución de 31,4 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{bencil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (70 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol) a. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 65°C , mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 180 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 22,1 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 41 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{bencil})\text{-P}(\text{fenil})_2$ y MAO en tolueno a $85^\circ\text{C}/3000$ kPa

Una solución de 31,4 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{bencil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (70 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol) a 80°C . El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 85°C , mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 13,0 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 42: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{bencil})\text{P}(\text{fenil})_2$ y MMAO-3A en metilciclohexano a $60^\circ\text{C}/5000$ kPa

Una solución de 4,8 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{bencil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmol) e inmediatamente se agregaron a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (80 ml) a. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C , mientras la presión del reactor se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 9 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 83,1 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 43 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{p-bifenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{-P}(\text{p-bifenil})_2$ y MAO en tolueno a $65^\circ\text{C}/3000$ kPa

Una solución de 47,0 mg de $(\text{p-bifenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{p-bifenil})_2$ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 11,5 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol) a 60°C . El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 65°C , mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 26,4 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 44: Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{p-bifenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{-P}(\text{p-bifenil})_2$ y MMAO-3A en metilciclohexano a $60^\circ\text{C}/5000$ kPa

Una solución de 4,0 mg de $(\text{p-bifenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{p-bifenil})_2$ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmol), e inmediatamente se agregó a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (80 ml) a 60°C . El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C , mientras la presión de etileno se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 28 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 12,2 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 45 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{p-metoxifenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{-P}(\text{p-metoxifenil})_2$ y MAO en tolueno a $65^\circ\text{C}/3000$ kPa

Una solución de 30,0 mg de $(\text{p-metoxifenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{P}(\text{p-metoxifenil})_2$ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 11,5 mg de $\text{Cr}_3(\text{acetilacetato})_3$ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol) a 60°C . El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 65°C , mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedi-

miento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 38,7 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 46: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (p-metoxifenil)₂PN(metil)-P(p-metoxifenil)₂ y MMAO-3A en metilciclohexano a 65°C/3000 kPa

- 5 Una solución de 5,2 mg de (p-metoxifenil)₂PN(metil)P(p-metoxifenil)₂ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminóxano modificado, 4,8 mmol), e inmediatamente se agregó a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (80 ml) a 65°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 65°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 3000 kPa. La reacción se terminó después de 40 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 60,82 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 47 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (o-etilfenil)₂PN(metil)-P(o-etilfenil)₂ y MAO en tolueno a 45°C/4500 kPa

- 15 Una solución de 33,7 mg de (o-etilfenil)₂PN(metil)P(o-etilfenil)₂ (0,066 mmol) en 5 ml de tolueno se agregó a una solución de 11,5 mg de Cr₃(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) en 15 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminóxano, 4,95 mmol) a 45°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 10 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 17,7 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 48: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (o-etilfenil)₂PN(metil)-P(o-etilfenil)₂ y MMAO en metilciclohexano a 55°C/2000 kPa

- 25 Una solución de 1,28 mg de (o-etilfenil)₂PN(metil)P(o-etilfenil)₂ (0,0025 mmol) en 5 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 0,88 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,0025 mmol) en 5 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminóxano modificado, 0,7 mmol), e inmediatamente se agregó a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (80 ml) a 55°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 55°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 2000 kPa. La reacción se terminó después de 12 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 91,6 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 49 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (o-metoxifenil)₂PN(metil)-P(o-metoxifenil)₂ y MAO en tolueno a 45°C/4500 kPa

- 35 Una solución de 30,0 mg de (o-metoxifenil)₂PN(metil)P(o-metoxifenil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 11,5 mg de Cr₃(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) en 15 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminóxano, 9,9 mmol) a 45°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 68,7 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 50: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetato)₃, (o-metoxifenil)₂PN(metil)-P(o-metoxifenil)₂ y MMAO-3A en metilciclohexano a 90°C/3500 kPa

- 45 Una solución de 5,2 mg de (o-metoxifenil)₂PN(metil)P(o-metoxifenil)₂ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminóxano modificado, 4,8 mmol), e inmediatamente se agregó a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (80 ml) a 90°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 90°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 3500 kPa. La reacción se terminó después de 5 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 103,2 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 51 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(2-etilhexanoato)₃, (etil)₂PN(metil)-P(etil)₂ y MAO en tolueno a 45°C/4000 kPa

- 55 Una solución de Cr(2-etilhexanoato)₃ (0,002 M en tolueno, 10 ml, 0,02 mmol) y una solución de (etil)₂PN(metil)P(etil)₂ (0,005 M en tolueno, 4,1 ml, 0,0205 mmol) se agregaron a reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una

mezcla de tolueno (100 ml) y MAO (metilaluminoxano, 6,0 mmol) a 45°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 2,3 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

5 Ejemplo 52: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (etil)₂PN(metil)-P(metil)₂ y MMAO-3A en metilciclohexano a 60°C/5000 kPa

Una solución de 13,7 mg de (etil)₂PN(metil)P(etil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 11,7 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 9,9 mmol), e inmediatamente se agregó a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (70 ml) a 60°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 12,7 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

15 Ejemplo 53 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(2-etilhexanoato)₃, (etil)₂PN-(isopropil)-P(fenil)₂ y MAO en tolueno a 45°C/4000 kPa

Una solución de Cr(2-etilhexanoato)₃ (0,002 M en tolueno, 10 ml, 0,02 mmol) y una solución de (etil)₂PN(isopropil)-P(fenil)₂ (0,004 M en tolueno, 5 ml, 0,02 mmol) se agregaron a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (100 ml) y MAO (metilaluminoxano, 6,0 mmol) a 45°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 10,8 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 54: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (etil)₂PN(isopropil)-P(fenil)₂ y MMAO-3A en metilciclohexano a 60°C/5000 kPa

Una solución de 21,8 mg de (etil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 11,7 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 9,9 mmol), e inmediatamente se agregó a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (70 ml) a 60°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 39,4 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 55 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂P-CH₂CH₂P(fenil)₂ y MAO en tolueno a 45°C/4000 kPa

Una solución de 26,3 mg de (fenil)₂CH₂CH₂P(fenil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 11,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano modificado, 9,9 mmol) a 45°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 21,23 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 56: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenil)₂ y MMAO-3A en metilciclohexano a 80°C/4000 kPa

Una solución de 26,3 mg de (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 11,7 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol), e inmediatamente se agregó a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (70 ml) a 80°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 80°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 50,6 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 57 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂ y MAO en tolueno a 45°C/4500 kPa

Una solución de 29,4 mg de (fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de tolueno se agregó a una solución de 11,5 mg de Cr₃(acetilacetonato)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave)

de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol) a 45°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 60 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 64,73 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 58: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂ y MMAO-3A en metilciclohexano a 80°C/4000 kPa

Una solución de 26,3 mg de (fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂ (0,066 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 11,7 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. Esta solución se mezcló con una solución de MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol), e inmediatamente se agregó a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo metilciclohexano (70 ml) a 80°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 80°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4000 kPa. La reacción se terminó después de 45 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 90,5 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 59.1: Preparación del complejo {[(fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂]CrCl₃}₂

El complejo {[(fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂]CrCl₃}₂ se preparó de acuerdo con la síntesis de [(fenil)₂P]₂N(R)CrCl₃ tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., vol. 126, (n° 45), pág. 14712, (2004).

Ejemplo 59: Reacción de tetramerización de etileno usando {[(fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂]CrCl₃}₂ y MAO en tolueno a 80°C/5000 kPa

Una suspensión de 3,02 g de {[(fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂]CrCl₃}₂ (0,0025 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de metilciclohexano (90 ml) y MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1 mmol) a 80°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 80°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 6 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 76,4 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 60: Reacción de tetramerización de etileno usando {[(fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂]CrCl₃}₂ y MAO en tolueno a 100°C/5600 kPa

Una suspensión de 6,04 g de {[(fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂]CrCl₃}₂ (0,005 mmol) en 10 ml de metilciclohexano se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de metilciclohexano (90 ml) y MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,5 mmol) a 100°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 100°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 5600 kPa. La reacción se terminó después de 5,5 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 94,9 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 61 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenil)₂ y MAO en tolueno a 45°C/4500 kPa

Una solución de 28,3 mg de (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) en 15 ml de tolueno se agregó a una solución de 11,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmol) en 10 ml de tolueno en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (75 ml) y MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol) a 40°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 45°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4500 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 22,5 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 62: Reacción de tetramerización de etileno usando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenil)₂ y MMAO en metilciclohexano a 60°C/5000 kPa

Una solución de 2,23 mg de (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) en 15 ml de metilciclohexano se agregó a una solución de 1,7 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,005 mmol) en 10 ml de metilciclohexano en un recipiente Schlenk. La mezcla se agitó durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de metilciclohexano (80 ml) y MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,5 mmol) a 55°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 5000 kPa. La reacción se terminó después de 35 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 63,1 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Ejemplo 63.1: Preparación del complejo [(propil)₂PCH₂CH₂propil]₂CrCl₃]₂

- 5 Se suspendió $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (225 mg, 0,60 mmol) en THF (5 ml) y se agregó una solución de 1,2-bis(di-isopropilfosfino)etano (157 mg, 0,59 mmol) en THF (5 ml). Antes de transcurridos 30 segundos, la solución se volvió de color azul marino y se dejó en agitación durante una noche. El disolvente se eliminó en vacío, dejando un sólido de color azul oscuro, el cual se lavó con éter de petróleo 40-60 hasta que los lavados fueron incoloros. El polvo se secó en vacío, proporcionando el complejo del epígrafe (128 mg, 50%). Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{Cl}_6\text{Cr}_2\text{P}_4$ (encontrado): C 39,67 (39,97), H 7,93 (7,67).

Ejemplo 63 (Comparativo): Reacción de tetramerización de etileno usando $[(\text{propil}_2)\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{propil}_2]\text{CrCl}_3)_2$ y MAO en tolueno a 45°C/4000 kPa

- 10 Una suspensión de de 33,4 g de $[(\text{propil}_2)\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{propil}_2]\text{CrCl}_3)_2$ (0,04 mmol) en 20 ml de tolueno se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de tolueno (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 12,0 mmol) a 55°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 11,5 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

- 15 **Ejemplo 64: Reacción de tetramerización de etileno usando $[(\text{propil}_2)\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{propil}_2]\text{CrCl}_3)_2$ y MAO en ciclohexano a 45°C/4000 kPa**

- 20 Una suspensión de de 16,7 g de $[(\text{propil}_2)\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{propil}_2]\text{CrCl}_3)_2$ (0,02 mmol) en 20 ml de ciclohexano se transfirió a un reactor de presión (autoclave) de 300 ml conteniendo una mezcla de ciclohexano (80 ml) y MAO (metilaluminoxano, 6,0 mmol) a 55°C. El reactor de presión se cargó con etileno, después de lo cual la temperatura del reactor se controló a 60°C, mientras la presión de etileno se mantuvo a 4000 kPa. La reacción se terminó después de 30 minutos, y se empleó el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. La masa de producto fue de 9,6 g. La distribución del producto de este ejemplo está resumida en la Tabla 1.

Tabla 1

Ej.	Disolvente	T	P	Actividad	C-6	1-hex.	C-8	1-oct.
		°C	kPa	g/g Cr/h	%	%	%	%
1*	Tolueno	45	4500	285900	25,4	69,9	69	99
2*	Etilbenceno	45	4500	384600	16,4	70,9	71,4	99
3*	<i>o</i> -Xileno	45	4500	198300	18,2	69,5	71,1	98,9
4*	<i>p</i> -Xileno	45	4500	132800	18,4	79,1	69,9	99
5*	<i>m</i> -Xileno	45	4500	292900	16,4	67	58,1	98,9
6*	Dietilbenceno	45	4500	380100	28,2	69	61,8	98,9
7*	Cumeno	45	4500	234600	16	67,7	69,4	98,8
8*	Cumeno	60	4500	88600	21,7	79,3	68,9	99,1
9*	Tolueno	85	3000	16500	34,1	92,7	33,7	98,9
10*	Tolueno	85	3000	12900	36,6	74,5	55,5	97,5
11	Ciclohexano	60	4500	720200	20	77,2	56,6	99
12	Ciclohexano	60	4500	948200	18,4	74	66,2	98,9
13	Isopar C	65	4500	580200	20	76,7	68,1	99,1
14	Isopar E	60	4500	987800	20,7	70,3	66,7	89,8
15	n-Parafinas C7-C8	60	4500	484800	19	76,2	67,3	99,1
16	Metilciclohexano	80	4500	354100	31,3	87,8	56,9	98,7
17	Metilciclohexano	60	4500	1220000	19,3	76,4	65,9	99,0
18*	Metilciclohexano + 2 ml tolueno	60	4500	654500	18	75,5	68,2	99,0

Tabla 1 (Cont.)

Ej.	Disolvente	T	P	Actividad	C-6	1-hex.	C-8	1-oct.
		°C	kPa	g/g Cr/h	%	%	%	%
19	Metilciclohexano	80	8000	928800	24,5	79,7	66,4	99,0
20	Metilciclohexano	80	8000	573800	16,8	69,4	74,2	98,8
21	Metilciclohexano	100	5000	687200	45,2	94	37,5	98,8
22*	Tolueno	45	4500	66100	22,7	60,5	68,2	98,9
23	Metilciclohexano	60	7000	6202800	21,7	82,9	66,3	89,4
24	Metilciclohexano	80	5000	1718700	41,6	94,5	48,9	99,6
25*	Tolueno	60	5000	16600	25,4	87,5	58,5	98,6
26	Metilciclohexano	60	7000	2679300	24,8	83,6	64,4	99,4
27	Metilciclohexano	80	5000	323000	44,4	95,3	41,2	99,3
28*	Tolueno	45	3000	8300	26,8	83,1	69,1	99,5
29	Metilciclohexano	80	5700	993000	35,6	91,9	52,5	98,8
30	Metilciclohexano	60	4500	424000	20,2	79,3	64,9	99,1
31*	Tolueno	45	4500	288600	17,2	68,8	67,8	98,9
32*	Tolueno	85	3000	8540	31,6	83	45,3	98
33	Metilciclohexano	60	5000	765900	16,6	54,2	61,8	97,1
34*	Tolueno	65	3000	4500	18,9	75	36,5	97,1
35*	Tolueno	85	3000	6070	20	84,4	29,2	97,6
36	Metilciclohexano	60	5000	932800	14,8	53,5	53,3	96,9
37*	Tolueno	65	3000	12000	26,6	67,2	61,8	97,8
38*	Tolueno	85	3000	5150	35,2	82,4	48,7	98,1
39	Metilciclohexano	60	5000	1147200	17,7	53,5	62,3	96,9
40*	Tolueno	65	3000	4300	28	61,7	60,2	98,1
41*	Tolueno	85	3000	6680	42,1	80	43,4	98,1
42	Metilciclohexano	60	5000	1065300	18,8	46,5	63,5	97,2
43*	Tolueno	65	3000	30800	22,9	38,6	56,1	95,3
44	Metilciclohexano	65	5000	50300	14,2	38	40	94,3
45*	Tolueno	65	3000	45200	26	46,6	50,1	93,5
46	Metilciclohexano	60	3000	175300	28,3	54,7	53,4	94,7
47*	Tolueno	45	4500	61800	93	99,6	6,4	>99,9
48	Metilciclohexano	55	2000	3524400	89,9	99,8	2,2	>99,9
49*	Tolueno	45	4500	159600	82,2	99,7	1,3	>99,9
50	Metilciclohexano	90	3500	2381800	88,4	98,6	2,1	98,6
51*	Tolueno	45	4000	4400	16,8	64,6	45,2	97,4

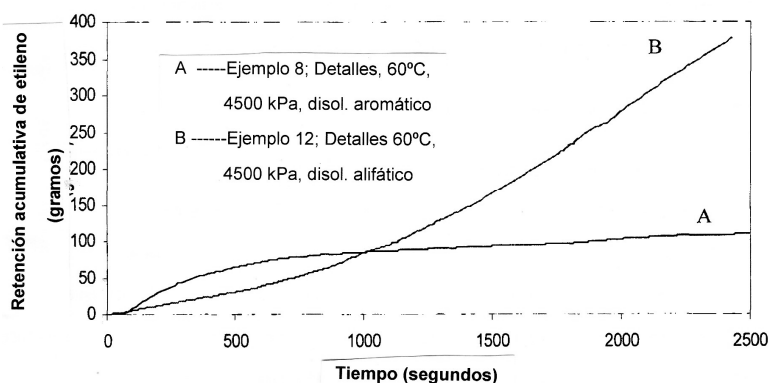
Ej.	Disolvente	T	P	Actividad	C-6	1-hex.	C-8	1-oct.
		°C	kPa	g/g Cr/h	%	%	%	%
52	Metilciclohexano	60	5000	14800	40,5	84,9	40,3	96,3
53*	Tolueno	45	4000	20800	20,2	69,0	69,0	99,6
54	Metilciclohexano	60	5000	46000	16,9	62,3	74,0	98,4
55*	Tolueno	45	4000	24800	19,7	38,2	39,2	96,6
56	Metilciclohexano	80	4000	62800	39,5	76,9	29,3	98,0
57*	Tolueno	45	4500	37700	28,8	36,3	31,1	94,8
58	Metilciclohexano	80	4000	70500	39,4	75,9	43,6	87,8
59	Metilciclohexano	80	5000	5876000	39,0	72,7	51,8	97,5
60	Metilciclohexano	100	5600	3985000	48,1	86,4	34,2	98,0
61*	Tolueno	45	4500	26200	25,2	69,6	58,8	98,4
62	Metilciclohexano	60	5000	416000	30,8	83,7	60,9	99,4
63*	Tolueno	60	4000	11100	88,9	99,1	5,7	>99,9
64	Ciclohexano	60	4000	18400	89,0	99,8	6,0	>99,9

% son porcentajes en masa; * ejemplo comparativo

Una comparación de los resultados de los Ejemplos 1-10 (todos ellos ensayos catalíticos en una diversidad de disolventes aromáticos) con los Ejemplos 11-17, 19-20 y 30 (todos ellos ensayos en una diversidad de disolventes alifáticos) indica que, independientemente del disolvente aromático empleado, todos los ensayos catalíticos con el sistema catalítico $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3/(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2/\text{aluminóxano}$ en disolventes alifáticos mostraron índices de reacción significativamente más altos. Esta tendencia es igualmente evidente cuando se emplea un complejo de coordinación de cromo conteniendo el mismo compuesto ligante (véase Ejemplo 21). De hecho, la comparación del Ejemplo 18 (Comparativo) con el Ejemplo 17 indica que la presencia de solamente 1% en volumen de tolueno en metilciclohexano dio como resultado una reducción de casi 50 sobre el índice de reacción.

La positiva influencia de los disolventes alifáticos tanto sobre el índice de reacción como de la estabilidad del catalizador es particularmente evidente en la Figura 1, la cual muestra las curvas de retención acumulativa de etileno para los Ejemplos 8 y 12. En el caso del Ejemplo 8 (un ensayo catalítico en cumeno, un disolvente aromático), el índice de retención de etileno disminuyó significativamente durante los primeros 500 segundos del tiempo del ensayo, en tanto que en el caso del Ejemplo 12 (un ensayo catalítico en ciclohexano, un disolvente aromático), el índice de retención de etileno se incrementó gradualmente durante los primeros 1500 segundos del tiempo del ensayo sin signos visibles de desactivación catalítica posteriormente.

Figura 1: Curvas de retención acumulativa de etileno para los Ejemplos 8 y 12



Los Ejemplos 22-29 y 32-64 muestran que este fenómeno es aplicable a una diversidad de sistemas catalíticos de oligomerización de olefinas (los ensayos catalíticos en disolventes alifáticos mostraron siempre índices significativamente superiores).

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un procedimiento de producción de un producto oligómero mediante la oligomerización de etileno mediante el contacto de etileno con un catalizador de oligomerización en un medio líquido alifático, en el que el medio líquido alifático es al menos un compuesto alifático líquido, es decir un compuesto orgánico acíclico o uno cíclico, incluyendo un compuesto de carbono saturado y/o insaturado, pero excluyendo un compuesto aromático, a una temperatura de reacción de al menos 50°C, en el que el catalizador comprende la combinación de
- i) una fuente de metal de transición; y
 - ii) un compuesto ligante de fórmula
- $$(R^1)_m X^1 (Y) X^2 (R^2)_n$$
- 10 en la que X^1 y X^2 están independientemente seleccionadas entre el grupo que consiste en N, P, As, Sb y Bi; Y es un grupo de enlace entre X^1 y X^2 , en la que Y excluye $(CH_2)_x Z (CH_2)_y$, en la que Z es $-P(R^8)-$, $-N(R^8)-$, $-As(R^8)-$, $-Sb(R^8)-$ o $-S-$, y x e y son individualmente 1-15, y en la que R^8 es hidrógeno o un halógeno o un grupo nitro o un hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido;
- 15 m y n son independientemente 0,1 o un número entero mayor, y R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, y siendo R^1 el mismo o diferente cuando $m > 1$, y siendo R^2 el mismo o diferente cuando $n > 1$.
- 2.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el producto oligómero comprende una mezcla de hexeno y octeno.
- 20 **3.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento es un procedimiento de tetramerización de etileno para la producción de octeno.
- 4.** El procedimiento de la reivindicación 3, en el que producto producido mediante el procedimiento incluye más del 30% en masa de octeno.
- 25 **5.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento es un procedimiento de trimerización de etileno para la producción de hexeno.
- 6.** El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el medio líquido alifático comprende al menos un compuesto acíclico.
- 7.** El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el medio líquido alifático comprende al menos un compuesto cíclico.
- 30 **8.** El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el compuesto cíclico es un hidrocarburo cíclico saturado.
- 9.** El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la estructura de anillo definida por el hidrocarburo cíclico saturado consiste en 3 a 12 átomos de carbono.
- 10.** El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el medio líquido alifático comprende ciclohexano.
- 35 **11.** El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el medio líquido alifático comprende un ciclohexano sustituido en el que un átomo de hidrógeno de ciclohexano está sustituido con un resto de sustitución que no es H.
- 12.** El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el resto de sustitución comprende un organilo.
- 13.** El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el medio alifático comprende metilciclohexano.
- 14.** El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de reacción es al menos de 60°C.
- 40 **15.** El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción se lleva cabo a una presión por encima de 1000 kPa.
- 16.** El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la presión es al menos de 4500 kPa.
- 17.** El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el cual incluye uno o más activadores.
- 18.** El procedimiento de la reivindicación 17, el cual incluye un activador en la forma de un compuesto de aluminio.

19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el activador es un alquilaluminoxano.

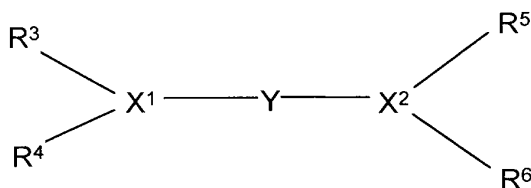
20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que el alquilaluminoxano está seleccionado entre el grupo que consiste en metilaluminoxano, metilaluminoxano de alta estabilidad, etilaluminoxano, isobutilaluminoxano y metilaluminoxano modificado.

5 21. El procedimiento de la reivindicación 20, en el que el alquilaluminoxano es metilaluminoxano modificado.

22. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fuente de metal de transición es una fuente de un metal de transición del Grupo IV al VI.

23. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el metal de transición es una fuente de Cr.

10 24. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto ligante es de la fórmula



en la que Y, X¹ y X² son tal como se han definido anteriormente; y R³ a R⁶ son cada una independientemente un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo.

25. El procedimiento de la reivindicación 24, en el que ambas X¹ y X² son P.

15 26. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24 ó 25, en el que cada R³ a R⁶ no tienen ningún sustituyente polar y al menos dos de R³ a R⁶ son aromáticas con un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático unido a X¹ o X², pero no más de dos de dichas R³ a R⁶ aromáticas tienen un sustituyente no-polar como un átomo de no-anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X¹ o X².

20 27. El procedimiento de la reivindicación 26, en el que todas las R³ a R⁶ son aromáticas y ninguna de las R³ a R⁶ aromáticas tienen un sustituyente no polar como un átomo de no-anillo unido a un átomo de anillo de la estructura de anillo aromático adyacente al átomo de anillo unido a X¹ o X².

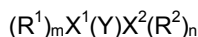
25 28. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 24 ó 25, en el que R³ a R⁶ son la misma o diferente y cada una es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterohidrocarbilo, a condición de que al menos una de R³ a R⁶ contenga un sustituyente polar sobre un átomo de carbono, pero ninguna de R³ a R⁶ contenga un sustituyente polar sobre un átomo de carbono de R³ a R⁶ adyacente a un átomo de carbono unido a X¹ o X².

30 29. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que Y está seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo de enlace orgánico tal como un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido, un heterohidrocarbilo y un heterohidrocarbilo sustituido; un grupo de enlace inorgánico tal como un enlace a un único átomo (es decir, X¹ y X² están unidos al mismo átomo); metileno; dimetilmetileno; 1,2-etano; 1,2-eteno; 1,1-ciclopropano; 1,1-ciclobutano; 1,1-ciclohexano; 1,1-ciclopentano; 1,2-ciclopentano; 1,2-ciclohexano; 1,2-fenileno; 1,8-naftilo; 9,10-fenantreno; 4,5-fenantreno; 1,3-propano; 1,2-catecol; 1,2-dialquilhidracina; -B(R⁷)-, -Si(R⁷)₂-, -P(R⁷)- y -N(R⁷)-, en las que R⁷ es hidrógeno, un hidrocarbilo o heterocarbilo o halógeno.

35 30. El procedimiento de la reivindicación 29, en el que Y es N(R⁷)- y R⁷ es hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido.

40 31. El uso de un medio líquido alifático en un procedimiento de producción de un producto oligómero mediante la oligomerización de etileno mediante el contacto de etileno con un catalizador de oligomerización en un medio líquido alifático, en el que el medio líquido alifático es al menos un compuesto alifático líquido, es decir un compuesto orgánico acíclico o uno cíclico, incluyendo un compuesto de carbono saturado y/o insaturado, pero excluyendo un compuesto aromático, a una temperatura de reacción de al menos 50°C, en el que el catalizador comprende la combinación de

- i) una fuente de metal de transición; y
- ii) un compuesto ligante de fórmula



45 en la que X¹ y X² están independientemente seleccionadas entre el grupo que consiste en N, P, As, Sb y Bi;

Y es un grupo de enlace entre X^1 y X^2 ,

en la que Y excluye $(CH_2)_xZ(CH_2)_y$, en la que Z es $-P(R^8)-$, $-N(R^8)-$, $-As(R^8)-$, $-Sb(R^8)-$ o $-S-$, y x e y son individualmente 1-15, y en la que R^8 es hidrógeno o un halógeno o un grupo nitro o un hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo substituido;

5 m y n son independientemente 0,1 o un número entero mayor, y

R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo, y siendo R^1 el mismo o diferente cuando $m>1$, y siendo R^2 el mismo o diferente cuando $n>1$.