

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 870**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 7/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2015** E 15202013 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018** EP 3184532

54 Título: **Proceso para fabricar trihaluros de alquilestaño y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2019

73 Titular/es:

ARKEMA B.V. (100.0%)
Tankhoofd 10
3196 KE Vondelingenplaat-Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

DEELMAN, BERTH JAN y
DE PATER, JEROEN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 701 870 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para fabricar trihaluros de alquilestaño y su uso

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de trihaluros de monoalquilestaño.

5 En particular, la presente invención se refiere a un proceso mejorado para la preparación de trihaluros de monoalquilestaño que implica una reacción de redistribución.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un proceso mejorado para la preparación de trihaluros de monoalquilestaño que implica una reacción de redistribución en presencia de al menos un complejo de metal de transición, conteniendo dicho complejo solo un ligando de fósforo monodentado por centro metálico.

10 Problema técnico

Se conocen compuestos de alquilestaño y específicamente compuestos de monoalquilestaño, así como sus usos, tal como estabilizantes de polímeros que contienen cloro, compuestos químicos para recubrimiento de vidrio y catalizadores, y similares.

15 A veces se usan o se obtienen mezclas de compuestos de monoalquilestaño y dialquilestaño. Por ejemplo, los compuestos basados en estaño usados ampliamente en polímeros y copolímeros de PVC son mezclas de compuestos de mono- y di-metilestaño, compuestos de mono- y di-butilestaño o compuestos de mono- y di-octilestaño.

20 Sin embargo, se sabe que los compuestos de trialquilestaño so compuestos tóxicos, y los compuestos de dialquilestaño han sido clasificados recientemente como compuestos tóxicos. Se sabe que la toxicidad de los compuestos de estaño está ligada al contenido específico de compuestos de mono-, di- y tri-alquilestaño, en particular la toxicidad aumenta con el contenido de mono-, a di- a tri-alquilestaño. Por tanto, hoy día es especialmente relevante desarrollar compuestos de monoalquilestaño, con niveles bajos de di- y tri-alquilestaño, a fin de evitar problemas de toxicidad.

25 Se han realizado intentos para producir cloruros de monoalquilestaño de elevada pureza, por ejemplo a través de la redistribución de compuestos de tetraalquilestaño y trialquilestaño con tetracloruro de estaño seguido de una destilación fraccional: se obtuvieron cloruros de monoalquilestaño en forma relativamente pura, pero siempre se co-prodijeron cloruros de dialquilestaño en cantidades significativas, haciendo estas rutas menos atractivas desde una perspectiva industrial.

El objetivo de la presente invención es proponer un proceso mejorado para producir trihaluros de monoalquilestaño.

30 Un objetivo de la presente invención también es proponer un proceso para producir trihaluros de monoalquilestaño con un rendimiento mejorado y con menos dihaluros de dialquilestaño coproducidos (cantidad < 1 % en peso).

Un objetivo adicional de la presente invención es proponer un proceso para producir trihaluros de monoalquilestaño con tiempos de reacción cortos.

Un objetivo de la presente invención también es proponer un proceso para producir trihaluros de monoalquilestaño en condiciones de reacción suaves.

35 Otro objetivo de la presente invención es proponer un proceso para producir trihaluros de monoalquilestaño a menores temperaturas.

Otro objetivo adicional de la presente invención es proponer un proceso para producir trihaluros de monoalquilestaño con una selectividad elevada.

40 Otro objetivo adicional más es proponer un proceso para producir trihaluros de monoalquilestaño usando un complejo de metal de transición que contiene solo un ligando de fósforo monodentado por centro metálico.

Antecedentes de la invención. Técnica anterior

Generalmente, los haluros de tetraalquilestaño o las mezclas de haluros de tetraalquilestaño y trialquilestaño se producen mediante alquilación de tetrahaluro de estaño con compuestos de alquilmagnesio o alquilaluminio.

45 La patente de los EE.UU. nº 3.432.531 describe un proceso para preparar un compuesto de alquil organoestaño mediante la reacción de un haluro de alquilo, magnesio y tetrahaluro de estaño.

Los documentos Neumann, W.P., Ziegler, K. GB 923179, 1963; Neumann, W.P., Ziegler, K. DE 1157617, 1963; M & T Chemicals Inc., NL 6601352, 1966; Buschhoff, M.; Mueller, K.H., Schering AG, US 3994944, 1976 y Schumacher, O.; Franke, L. Crompton GmbH, EP 1389620, 2004, describen la alquilación de tetrahaluro de estaño con compuestos de trialquilaluminio.

Los compuestos de tetraalquilestaño o las mezclas que contienen haluros de tetraalquilestaño y trialquilestaño se pueden hacer reaccionar adicionalmente mediante redistribución con tetrahaluro de estaño para producir mezclas de trihaluro de monoalquilestaño, dihaluro de dialquilestaño y haluro de trialquilestaño: Johnson, E.W.; Church, J.M., Metal & Thermit Corp., US 2599557, 1952, Neumann et al. Liebigs Ann. Chem. 663 (1963) 11 y Carlisle Chemical Works Inc., NL 6513659, 1966.

La separación de haluros de monoalquilestaño a partir de las mezclas de compuestos de alquilestaño producidos mediante los procesos mencionados anteriormente habitualmente se lleva a cabo mediante destilación.

El documento US 3.931.264 describe un método de separación alternativo, la extracción acuosa.

Se han descrito varios procesos de redistribución modificados que buscan mejorar el rendimiento de trihaluros de monoalquilestaño:

El documento US 3.459.779 describe la redistribución de dihaluros de dialquilestaño, haluros de trialquilestaño, tetrahaluros de tetraalquilestaño con tetrahaluros de estaño en presencia de sustancias polares, que en particular incrementan la polaridad del medio de reacción, tal como el oxocloruro de fósforo u otros compuestos de fósforo-halógeno, preferiblemente mezclados con pentóxido de fósforo, ácido clorhídrico.

Kugele, T.G.; Parker, D.H., Cincinatti Milacron Chemicals Inc., US 3862198, 1975, describen el uso de sales de amonio cuaternario como catalizadores para preparar trihaluros de monoalquilestaño a partir de la redistribución de dihaluros de dialquilestaño con tetrahaluros de estaño.

El documento US 3.454.610 también describe un proceso para la síntesis de haluros organometálicos mediante redistribución. El medio de reacción es un sulfóxido alifático y en su interior se hace reaccionar un compuesto organometálico con un haluro organometálico para producir otro haluro organometálico.

El documento US 3.862.198 describe el uso de sales de onio como catalizadores para la redistribución de haluros de di- o tri-alquilestaño o tetraalquilestaños con tetrahaluro de estaño para formar trihaluros de monoalquilestaño.

Los documentos US 4.604.475 y Buschhoff, M.; Neumann, W.P., Schering A.-G., EP 158163, 1985 describen cómo se obtienen haluros de organoestaño mediante la redistribución de las mezclas apropiadas de compuestos de organoestaño en presencia de fluoruro estañoso como catalizador.

El documento EP 1225177 describe un proceso de redistribución catalizado por metal de transición para la producción de trihaluros de monoalquilestaño. El proceso es una reacción de redistribución entre tetraorganoestaños, haluros de triorganoestaño o haluros de diorganoestaño y tetrahaluros de estaño, comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de treta-(R₄Sn), de haluros de triorganoestaño (R₃SnX) o de haluros de diorganoestaño (R₂SnX₂) con SnX₄ para producir dichos trihaluros de monoorganoestaño en presencia de al menos un complejo de metal de transición, comprendiendo dicho complejo al menos un metal de transición M, seleccionado del grupo VIII de la tabla periódica de elementos, al menos un ligando monodentado o ligando bidentado, L, L' o L'', y opcionalmente uno o más aniones, X, de un ácido orgánico o inorgánico, como catalizador o precursor de catalizador.

También se ha descrito la reacción directa de metal estaño o de cloruro estañoso con cloruros de alquilo superior como método para formar cloruros de monoalquilestaño (Albright & Wilson Ltd., NL 6614326, 1967, y Bulten, E.J., Cosan Chem. Corp., US 3824264, 1974).

El documento EP1743898 describe un proceso catalizado por metal de transición para la producción de trihaluros de monoalquilestaño y haluros de dialquilestaño a partir de haluro estañoso y opcionalmente Sn metal. El proceso comprende poner en contacto el correspondiente alqueno o cicloalqueno, haluro estañoso SnHal₂, haluro de hidrógeno HHal y opcionalmente Sn metal, en presencia de al menos un catalizador basado en metal de transición, y a continuación aislar los trihaluros de monoalquilestaño o los haluros de dialquilestaño del medio.

Ninguno de los documentos de la técnica anterior describe un proceso con complejos de metales de transición y mono-ligandos que contienen fósforo de la presente invención.

Breve descripción de la invención

De forma sorprendente se ha descubierto un proceso para la producción de trihaluros de monoorganoestaño que implica una reacción de redistribución entre tetraorganoestaños, haluros de triorganoestaño o dihaluros de diorganoestaño y tetrahaluros de estaño, comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de tetraorganoestaño, haluro de triorganoestaño o haluro de diorganoestaño con tetrahaluro de estaño en presencia de al menos un complejo de metal de transición, conteniendo dicho complejo solo un ligando de fósforo monodentado por centro metálico, como catalizador o precursor catalítico para producir dichos trihaluros de monoorganoestaño en un rendimiento mejorado, que se caracteriza porque el metal de dicho complejo de metal de transición se elige entre níquel (Ni), paladio (Pd) y/o platino (Pt).

También de forma sorprendente se ha descubierto un proceso para la producción de trihaluros de monoalquilestaño que implica una reacción de redistribución entre tetraalquilestaños, haluros de trialquilestaño o dihaluros de

dialquilestaño y tetrahaluros de estaño, comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de tetraalquilestaño, haluro de trialquilestaño o dihaluro de dialquilestaño con tetrahaluro de estaño en presencia de al menos un complejo de metal de transición, conteniendo dicho complejo solo un ligando de fósforo monodentado por centro metálico, como catalizador o precursor catalítico para producir dichos trihaluros de monoalquilestaño en un rendimiento mejorado, que se caracteriza porque el metal de dicho complejo de metal de transición se elige entre níquel (Ni), paladio (Pd) y/o platino (Pt).

Descripción detallada de la invención

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de trihaluros de monoorganoestaño que implica una reacción de redistribución entre tetraorganoestaños (R_4Sn), haluros de triorganoestaño (R_3SnX) o haluros de diorganoestaño (R_2SnX_2) y tetrahaluros de estaño (SnX_4), comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de tetraorganoestaño, haluro de triorganoestaño o dihaluro de diorganoestaño con tetrahaluro de estaño en presencia de al menos un complejo de metal de transición, conteniendo dicho complejo solo un ligando de fósforo monodentado por centro metálico, como catalizador o precursor catalítico para producir dichos trihaluros de monoorganoestaño, que se caracteriza porque el metal de dicho complejo de metal de transición se elige entre níquel (Ni), paladio (Pd) y/o platino (Pt).

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de trihaluros de monoalquilestaño que implica una reacción de redistribución entre tetraalquilestaños, haluros de trialquilestaño o dihaluros de dialquilestaño y tetrahaluros de estaño, comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de tetraalquilestaño, haluro de trialquilestaño o dihaluro de dialquilestaño con tetrahaluro de estaño en presencia de al menos un complejo de metal de transición, conteniendo dicho complejo solo un ligando de fósforo monodentado por centro metálico, como catalizador o como precursor catalítico, que se caracteriza porque el metal de dicho complejo de metal de transición se elige entre níquel (Ni), paladio (Pd) y/o platino (Pt).

En un tercer aspecto la presente invención se refiere al uso de un complejo de metal de transición, conteniendo dicho complejo solo un ligando de fósforo monodentado por centro metálico, para la producción de trihaluros de monoalquilestaño que implica una reacción de redistribución entre tetraalquilestaños, haluros de trialquilestaño o dihaluros de dialquilestaño y tetrahaluros de estaño, comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de tetraalquilestaño, haluro de trialquilestaño o dihaluro de dialquilestaño con tetrahaluro de estaño, que se caracteriza porque el metal de dicho complejo de metal de transición se elige entre níquel (Ni), paladio (Pd) y/o platino (Pt).

En un cuarto aspecto la presente descripción se refiere al uso de los trihaluros de monoorganoestaño y los trihaluros de monoalquilestaño obtenidos mediante el proceso de aplicación de recubrimiento de vidrio, como catalizadores para la producción de poliuretano y como estabilizantes de policloruro de vinilo.

Con el término "ligando" tal como se usa en la presente memoria se denota una molécula que se une a un átomo metálico central para formar un complejo de coordinación.

Con respecto al trihaluro de monoalquilestaño obtenido mediante el proceso de la invención, se trata de un trihaluro de monoalquilestaño de la fórmula general $RSnX_3$, en donde R es un alquilo o cicloalquilo y $X = Cl, Br$ o I .

El alquilo R puede ser lineal o ramificado.

Preferiblemente, el alquilo o cicloalquilo R tiene entre 1 y 30 átomos de carbono. Más preferiblemente entre 1 y 25, y en particular preferiblemente entre 1 y 10.

Con respecto al catalizador según el proceso de la invención, se trata de un complejo de metal de transición que contiene solo un ligando de fósforo monodentado por centro metálico M.

El metal de transición M del complejo es un metal de transición elegido entre níquel (Ni), paladio (Pd) y/o platino (Pt), y de la forma más ventajosa el metal de transición es Pt.

El complejo de metal de transición comprende en una realización la siguiente estructura proporcionada por en la siguiente fórmula correspondiente (1)



en donde M es el metal de transición, n es 2 o 3, A_1 y A son ligandos. El ligando A_1 es un ligando de fósforo monodentado. Los ligandos A pueden ser iguales o diferentes.

El complejo de metal de transición de fórmula (1) comprende en una realización con $n=3$ la siguiente estructura proporcionada a través de la correspondiente siguiente fórmula (1a)



en donde M es el metal de transición y A₁, A₂, A₄ y A₅ son ligandos.

Uno de los ligandos A₁, A₂, A₄ y A₅ es un ligando de fósforo monodentado. Preferiblemente solo uno de los ligandos A₁, A₂, A₄ o A₅ es un ligando de fósforo monodentado.

5 El complejo de metal de transición de la fórmula (1) comprende en una realización con n=2 la siguiente estructura proporcionada a través de la correspondiente siguiente fórmula (1b)



en donde M es el metal de transición y A₁, A₂ y A₄ son ligandos.

Uno de los ligandos A₁, A₂ y A₄ es un ligando de fósforo monodentado. Preferiblemente solo uno de los ligandos A₁, A₂ o A₄ es un ligando de fósforo monodentado.

10 El complejo de metal de transición comprende en otra realización adicional la siguiente estructura proporciona en la correspondiente siguiente fórmula (2)



en donde M es el metal de transición y A₁ a A₆ son ligandos.

15 Los ligandos A₂ y A₅ que forman el puente entre los dos metales de transición M del complejo de metal de transición de fórmula (2) se eligen preferiblemente de un anión de la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico.

Al menos uno de los ligandos A₁ o A₄ y A₃ o A₆ se elige preferiblemente de un anión de la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico, o de un anión de tricloruro de estaño. Más preferiblemente uno de los ligandos A₁ a A₄ y A₃ o A₆ se elige para que sean aniones de Cl, Br, I o SnCl₃.

20 Al menos uno de los ligandos A₁ o A₄ y A₃ o A₆ se elige preferiblemente para que sea un ligando de fósforo monodentado. Preferiblemente solo uno de los ligandos A₁ o A₄ y A₃ o A₆ se elige para que sea un ligando de fósforo monodentado.

En una primera realización preferida el catalizador según el proceso de la invención es un catalizador dimérico como el proporcionado de forma general en la formula (3)



25 en donde M es el metal de transición, L es un ligando de fósforo monodentado, X₁ es el anión de la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico y X₂ es el anión de la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico o un anión de tricloruro de estaño.

La fórmula general (3) corresponde a las estructuras (4) o (5):



30 Preferiblemente, M es un metal seleccionado del grupo 10 de la tabla periódica de los elementos según el sistema de nomenclatura de la IUPAC, y más preferiblemente se selecciona entre Ni, Pd y/o Pt, y de la forma más ventajosa el metal de transición es Pt.

35 Preferiblemente el anión X₁ de la fórmula (3), (4) o (5) es el anión de Cl, Br o I y el anión X₂ de la fórmula (3), (4) o (5) es el anión de Cl, Br, I o SnCl₃.

En un caso específico de la primera realización preferida X₁ y X₂ pueden ser iguales, de tal modo que el catalizador según el proceso de la invención es un catalizador dimérico como el proporcionado de forma general en la fórmula (6)



en donde M es el metal de transición, L es un ligando de fósforo monodentado y X es el anión de la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico.

La fórmula general (6) corresponde a las estructuras (7) u (8):



5

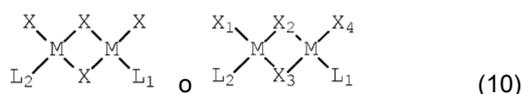
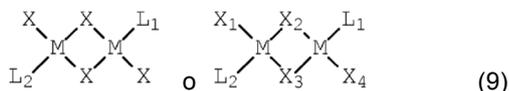


Preferiblemente, M es un metal seleccionado del grupo 10 de la tabla periódica de los elementos según el sistema de nomenclatura de la IUPAC, y más preferiblemente se selecciona entre Ni, Pd y/o Pt, y de la forma más ventajosa el metal de transición es Pt.

Preferiblemente el anión X de la fórmula (6), (7) u (8) es el anión de Cl, Br o I.

10

En una segunda realización preferida el catalizador según el proceso de la invención es un catalizador de metal de transición dimérico como el proporcionado por las fórmulas (9) y (10)



en donde M es el metal de transición, L₁ y L₂ son un ligando de fósforo monodentado.

15

Preferiblemente, M es un metal seleccionado del grupo 10 de la tabla periódica de los elementos según el sistema de nomenclatura de la IUPAC, y más preferiblemente se selecciona entre Ni, Pd y/o Pt, y de la forma más ventajosa el metal de transición es Pt.

Preferiblemente los aniones X, X₂ y X₃ de la fórmula (9) o (10) son los aniones de Cl, Br o I y los aniones X₁ y X₄ de la fórmula (9) o (10) son los aniones de Cl, Br, I o SnCl₃.

20

En una tercera realización preferida, el catalizador según el proceso de la invención es un catalizador de metal de transición monomérico como el proporcionado en la fórmula (11)



en donde M es el metal de transición, L es un ligando de fósforo monodentado, S₁ es un ligando monodentado y X es el anión de la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico.

25

Preferiblemente, M es un metal seleccionado del grupo 10 de la tabla periódica de los elementos según el sistema de nomenclatura de la IUPAC, y más preferiblemente se selecciona entre Ni, Pd y/o Pt, y de la forma más ventajosa el metal de transición es Pt.

Preferiblemente el anión X de la fórmula (11) es el anión de Cl, Br o I.

Preferiblemente, el ligando monodentado L de la fórmula (11) es un ligando de fósforo orgánico.

30

Preferiblemente el ligando monodentado S₁ de la fórmula (11) se elige entre nitrilos orgánicos RCN, éteres de alquilo OR₂ o sulfóxidos de dialquilo R₂SO. Más preferiblemente, S se elige entre MeCN o EtCN.

En una cuarta realización preferida, el catalizador según el proceso de la invención es un catalizador de metal de transición de valencia cero monovalente que contiene solo un ligando de fósforo monodentado, como se proporciona en las fórmulas (12) y (13)

35



en donde Pt es el metal de transición, L es un ligando de fósforo monodentado, S₂ y S₃ son ligandos monodentados y S₄[^]S₅ es un ligando bidentado.

Preferiblemente los ligandos S2 y S3 se eligen entre eteno, etino, propeno, propino, estireno, anhídrido de ácido maleico, fumaronitrilo o tetracianoetileno.

5 Preferiblemente el ligando bidentado S₄[^]S₅ se elige entre *cis,cis*-1,5-ciclooctadieno (COD), *trans,trans*-dibenciliden acetona (dba), 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano (dvtms), dialil éter (AE), 1,6-hexadieno o N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA). Más preferiblemente el ligando bidentado S₄[^]S₅ es dvtms.

Según la invención, los respectivos ligandos L, L₁ y/o L₂ en todas las respectivas fórmulas (3) a (13) son un ligando de fósforo monodentado.

Preferiblemente la ratio molar de ligando-a-metal M está entre 0,95:1 y 1:0,95, y más preferiblemente es 1:1.

10 Preferiblemente los ligandos monodentados L, L₁ y L₂ se eligen entre una fosfina orgánica de la fórmula PR₁R₂R₃, en donde R₁, R₂ y R₃ son grupos orgánicos que pueden ser idénticos o diferentes.

Según la invención, el ligando L, L₁ y/o L₂ tiene la estructura general



en donde R₁, R₂ y R₃ son grupos orgánicos que pueden ser idénticos o diferentes.

15 Preferiblemente, R₁, R₂ y R₃ en la fórmula (14) se eligen entre grupos alquilo, grupos arilo o grupos alquilo o arilo sustituidos. Los grupos alquilo o arilo sustituidos pueden tener uno o más sustituyentes.

En una realización particular, los R₁, R₂ y R₃ se eligen entre fenilo, grupos arilo sustituidos con alquilo, grupos arilo sustituidos con (ciclo)alquilo, grupos arilo sustituidos con alcoxi, grupos arilo mixtos sustituidos con alquilo/alcoxi y grupos arilo sustituidos con arilo (opcionalmente sustituido).

20 En una realización particular preferida, los R₁, R₂ y R₃ se eligen entre grupos arilo sustituidos con alquilo, grupos arilo sustituidos con (ciclo)alquilo, grupos arilo sustituidos con alcoxi, grupos arilo mixtos sustituidos con alquilo/alcoxi y grupos arilo sustituidos con arilo (opcionalmente sustituido).

25 En una realización particular preferida de esta invención, dichos grupos arilo se eligen entre grupos arilo sustituidos en 2,3, sustituidos en 2,6, sustituidos en 2,4,6, sustituidos en 3,4, sustituidos en 3,5, sustituidos en 3,4,5. En el caso de grupos arilo sustituidos con alquilo, los grupos alquilo preferidos son alquilos C_nH_{2n+1} con n entre 1 y 15, y más preferiblemente el grupo alquilo se elige entre metilo, etilo, propilo, 2-propilo, n-butilo, 2-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, terc-pentilo, neo-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, 3-pentilo, n-hexilo, o mezclas de los mismos.

30 Con respecto al proceso para la producción de trihaluros de monoalquilestaño que implica la reacción de redistribución entre tetraalquilestaños, haluros de trialquilestaño o haluros de dialquilestaño y tetrahaluros de estaño, comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de tetraalquilestaño, haluro de trialquilestaño o haluro de dialquilestaño o mezclas de los mismos con tetrahaluro de estaño, dicho proceso tiene lugar en presencia de al menos un complejo de metal de transición que contiene solo un ligando de fósforo monodentado por centro metálico. El proceso se puede llevar a cabo con o sin disolvente. El catalizador puede añadirse inmediatamente o posteriormente durante la reacción.

El disolvente se elige preferiblemente entre disolventes orgánicos inertes y apróticos.

35 El disolvente, más preferiblemente, se elige entre disolventes aromáticos, cloroaromáticos, alcanos o mezclas de los mismos. En particular, el tolueno, el xileno y el n-octano han demostrado ser disolventes apropiados.

40 El proceso se puede llevar a cabo con un exceso molar de uno de los reactivos o usando relaciones molares estequiométricas, una ratio molar de 1:3 para la reacción entre R₄Sn y SnX₄, una ratio molar de 1:2 para la reacción entre R₃SnX y SnX₄ y una ratio molar de 1:1 para la reacción entre R₂SnX₂ y SnX₄. Para la reacción entre R₄Sn y SnX₄, la ratio puede variar entre 100:1 y 1:100, más preferido entre 2:1 y 1:15 y preferiblemente entre 1:2 y 1:5. Para la reacción entre R₂SnX₂ y SnX₄ la ratio puede variar entre 100:1 y 1:100, más preferido entre 5:1 y 1:5 y preferiblemente entre 1,5:1 y 1:1,5.

En una realización específica de la invención, la concentración de los reactivos de estaño empleados entra en el rango de 0,01 a 5 M, más preferido 1,0-4,0 M.

45 La cantidad de catalizador de metal de transición expresada en cantidad molar del metal de transición M, en base a la cantidad total de Sn usada, puede ser <5 % mol e incluso <0,1 % mol.

El catalizador de metal de transición se emplea preferiblemente en el rango entre 1·10⁵ y 1·10⁻¹ mol, más preferiblemente en el rango entre 1·10⁻⁵ y 1·10⁻² mol y lo más preferiblemente en el rango entre 1·10⁻⁵ y 1·10⁻³ mol de metal M del catalizador por mol de Sn total presente.

5 Con respecto a las condiciones de operación del proceso, la reacción se lleva a cabo en continuo o por cargas. El proceso por cargas es preferible. La temperatura puede ser, a modo de ejemplo, desde temperatura ambiente hasta 130°C. Un rango entre 20°C y 120°C es ventajoso y de forma más ventajosa la temperatura de reacción del proceso va desde 20°C hasta 100°C. Los tiempos de reacción preferidos oscilan entre unos pocos segundos y 48 horas. La presión en el recipiente de reacción es inferior a 5 bar. La reacción se lleva a cabo en cualquier aparato habitual. La reacción se puede monitorizar tomando muestras y mediante análisis convencional. Los trihaluros de monoalquilestaño se pueden separar del medio de reacción mediante cualquier medio, tal como, a modo de ejemplo, destilación, extracción de disolvente, cristalización.

10 La conversión del proceso según la invención preferiblemente es superior al 85%, en base al estaño. Más preferiblemente, el rendimiento es superior al 88% y de forma ventajosa superior al 90%, y de forma más ventajosa superior al 92%.

El rendimiento del proceso según la invención preferiblemente es superior al 85%, en base al estaño. Más preferiblemente, el rendimiento es superior al 88% y de forma ventajosa superior al 90%, y de forma más ventajosa superior al 92%.

15 La selectividad de la reacción en base al estaño según un proceso de la invención es al menos del 75%, preferiblemente al menos del 80% y más preferiblemente al menos del 85%, y de forma ventajosa al menos del 88%.

Según una realización preferida, el proceso según la invención tiene un rendimiento superior al 90% y una selectividad de al menos el 91%.

20 En una realización preferida de la invención, el proceso se refiere a una reacción de redistribución catalizada con redistribución entre R_2SnCl_2 (R es Me, Et, propilo, hexilo u octilo, más preferiblemente R es n-butilo y n-octilo) y $SnCl_4$ para dar lugar a R_3SnCl_3 . Para R = n-butilo y n-octilo, el tricloruro de monoalquilestaño se obtuvo partiendo de R_2SnCl_2 y $SnCl_4$ con un rendimiento del 90 y 94%, respectivamente, mientras que en el experimento de blanco (sin añadir catalizador) solo se recuperaron los materiales de partida sin reaccionar.

25 En otra realización preferida de la invención, el proceso se refiere a una reacción de redistribución catalizada con redistribución entre R_4Sn (R es Me, Et, propilo, hexilo u octilo, más preferiblemente R es n-butilo o n-octilo) y $SnCl_4$ para dar lugar a R_3SnCl_3 usando el mismo catalizador definido anteriormente.

Con respecto al uso del trihaluro de monoalquilestaño obtenido, se puede hacer mención a su uso como estabilizante de PVC, precursor de recubrimiento de vidrio, catalizador para reacciones químicas, como por ejemplo la producción de poliuretano.

30 **Métodos de evaluación**

Sobre el rendimiento y selectividad de Sn:

a1 es el número de moles de Sn (presentes como tetraalquilestaño (R_4Sn), haluro de trialquilestaño (R_3SnX), dihaluro de dialquilestaño (R_2SnX_2) más tetrahaluro de estaño (SnX_4)) al principio de la reacción.

a2 es el número total de moles de Sn (presente como R_4Sn , R_3SnX o R_2SnX_2 más SnX_4) convertidos.

35 a3 es el número de moles de trihaluro de monoalquilestaño producidos.

a4 es el número de moles de dihaluro de dialquilestaño producidos.

a5 es el número de moles de dihaluro de estaño producidos.

El rendimiento de trihaluro de monoalquilestaño se define como $a3/a1$. La conversión se define como $a2/a1$.

40 Para la reacción entre dihaluro de dialquilestaño y tetrahaluro de estaño, la selectividad de Sn se define como la ratio $a3/(a3+a5)$.

Para la reacción entre tetraalquilestaño y tetrahaluro de estaño la selectividad se define como $a3/(a3+a4+a5)$.

45 Los moles de a1, a2, a3 y a4 se determinan mediante análisis de Cromatografía de Líquidos y Gases (GLC) de una muestra procedente de la parte líquida de la reacción. Los moles de a5 se determinan separando mediante filtración el dicloruro de estaño formado, lavando con un disolvente apropiado, secando los sólidos restantes en un horno a vacío, seguido de determinación gravimétrica.

Ejemplos

Abreviaturas

Bu₄Sn – tetrabutilestaño

Bu₃SnCl – cloruro de tributilestaño

Bu₂SnCl₂ – dicloruro de dibutilestaño

BuSnCl₃ – tricloruro de monobutilestaño

SnCl₄ – tetracloruro de estaño

5 SnCl₂ – dicloruro de estaño

Ejemplo 1. Preparación de BuSnCl₃ a partir de Bu₂SnCl₂ y SnCl₄

10 En un matraz de fondo redondo de 250 mL con una barra de agitación magnética, colocado en un “Radleys Carrousel 6 Plus Reaction Station™”, se pesó Bu₂SnCl₂ (46,27 gramos, 150,0 mmol). El matraz se inertizó tres veces a 60°C, seguido de la introducción del complejo [Pt (μ-Cl) Cl (T4TP)]₂ (8,5 mg, 0,0149 mmol de Pt) y un ciclo más de vacío-nitrógeno. A continuación se añadió SnCl₄ (39,10 gramos, 150,1 mmol) mediante una jeringa. El carrusel se calentó hasta una temperatura de placa de 95°C, que correspondía a una temperatura del contenido del matraz de 88°C.

15 La reacción continuó durante 20 horas, tras lo cual la mezcla de reacción fue enfriada hasta temperatura ambiente, se tomó una muestra de la fase líquida y se analizó mediante GC (tras etilación con EtMgCl en exceso), dando lugar a la siguiente composición (% en peso): SnCl₄ 3,14%; BuSnCl₃ 89,53%; Bu₂SnCl₂ 3,90%. La mezcla de reacción restante se filtró sobre una frita de vidrio y el residuo se lavó con tolueno (1 * 10 mL) y heptano (1 * 10 mL). El residuo del filtro (SnCl₂) se secó en una estufa a 50 °C durante 2 horas y se pesó (3,37 gramos, 17,77 mmol).

Ejemplos 2-10. Preparación de BuSnCl₃ a partir de Bu₂SnCl₂ y SnCl₄.

Las reacciones se llevaron a cabo de un modo similar al Ejemplo 1, con las siguientes diferencias:

20 Ejemplo 2) Se usó Bu₂SnCl₂ (46,38 gramos, 150,1 mmol), [Pt (μ-Cl) Cl (TXP)]₂ (9,2 mg, 0,0150 mmol de Pt) y SnCl₄ (39,00 gramos, 149,7 mmol). Tras 20 h la fase líquida presentó la siguiente composición (% en peso): SnCl₄ 2,68 %; BuSnCl₃ 91,36 %; Bu₂SnCl₂ 3,00 %. La cantidad de SnCl₂ fue de 2,49 gramos (13,13 mmol).

25 Ejemplo 3) Se usó un matraz de fondo redondo de 500 mL con una manta de calefacción electrónica y un agitador de cabeza. Se usó Bu₂SnCl₂ (150,00 gramos, 485,8 mmol), [Pt (μ-Cl) Cl (TXP)]₂ (29,8 mg, 0,0486 mmol de Pt) y SnCl₄ (126,60 gramos, 485,8 mmol). La temperatura de reacción fue 80°C. Tras 29 h la fase líquida presentó la siguiente composición (% en peso): SnCl₄ 1,70 %; BuSnCl₃ 96,20 %; Bu₂SnCl₂ 2,10 %. La cantidad de SnCl₂ fue de 7,45 gramos (39,30 mmol).

30 Ejemplo 4) Se usó un matraz de fondo redondo de 500 mL con una manta de calefacción electrónica y un agitador de cabeza. Se usó Bu₂SnCl₂ (150,00 gramos, 485,8 mmol), [Pt (μ-Cl) Cl (TXP)]₂ (29,8 mg, 0,0486 mmol de Pt) y SnCl₄ (126,60 gramos, 485,8 mmol). La temperatura de reacción fue 65°C. Tras 48 h la fase líquida presentó la siguiente composición (% en peso): SnCl₄ 1,90 %; BuSnCl₃ 95,70 %; Bu₂SnCl₂ 2,40 %. La cantidad de SnCl₂ fue de 5,54 gramos (29,20 mmol).

35 Ejemplo 5) Se usó Bu₂SnCl₂ (46,27 gramos, 149,7 mmol), [Pt (μ-Cl) Cl (Ph(An*)₂P)]₂ (12,1 mg, 0,0149 mmol de Pt) y SnCl₄ (39,10 gramos, 150,1 mmol). Tras 20 h la fase líquida presentó la siguiente composición (% en peso): SnCl₄ 2,75 %; BuSnCl₃ 94,01 %; Bu₂SnCl₂ 2,4 %. La cantidad de SnCl₂ fue de 3,30 gramos (17,40 mmol).

Ejemplo 6) Se usó Bu₂SnCl₂ (46,29 gramos, 149,8 mmol), [Pt (μ-Cl) Cl (Ph(An*)₂P)]₂ (12,2 mg, 0,0150 mmol de Pt) y SnCl₄ (39,16 gramos, 150,3 mmol). La reacción se llevó a cabo a 80°C. Tras 24 h la parte líquida presentó la siguiente composición (% en peso): SnCl₄ 3,68 %; BuSnCl₃ 89,86 %; Bu₂SnCl₂ 3,90 %. La cantidad de SnCl₂ fue de 2,36 gramos (12,45 mmol).

40 Ejemplo 7) Se usó Bu₂SnCl₂ (46,35 gramos, 147,1 mmol), [Pt (μ-Cl) Cl (D4TXP)]₂ (8,6 mg, 0,0147 mmol de Pt) y SnCl₄ (38,15 gramos, 146,5 mmol). Tras 20 h la fase líquida presentó la siguiente composición (% en peso): SnCl₄ 3,26 %; BuSnCl₃ 93,69 %; Bu₂SnCl₂ 3,0 %. La cantidad de SnCl₂ fue de 3,09 gramos (16,30 mmol).

Ejemplo 8) Se usó Bu₂SnCl₂ (46,36 gramos, 150,2 mmol), [Pt (μ-Cl) Cl (T4TBP)]₂ (10,5 mg, 0,0151 mmol de Pt) y SnCl₄ (39,02 gramos, 149,8 mmol). Tras 20 h la fase líquida presentó la siguiente composición (% en peso): SnCl₄ 2,01 %; BuSnCl₃ 90,86 %; Bu₂SnCl₂ 2,80 %. La cantidad de SnCl₂ fue de 2,92 gramos (15,40 mmol).

45 Ejemplo 9) Se usó un matraz de fondo redondo de 500 mL con una manta de calefacción electrónica y un agitador de cabeza. Se usó Bu₂SnCl₂ (150,00 gramos, 485,8 mmol), [Pt (μ-Cl) Cl (T4TBP)]₂ (33,8 mg, 0,0486 mmol de Pt) y SnCl₄ (126,60 gramos, 485,8 mmol). La reacción se llevó a cabo a 80°C. Tras 22 h la fase líquida presentó la siguiente composición (% en peso): SnCl₄ 2,90 %; BuSnCl₃ 94,30 %; Bu₂SnCl₂ 2,80 %. La cantidad de SnCl₂ fue de 7,95 gramos (41,90 mmol).

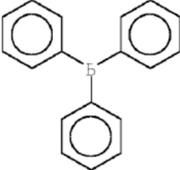
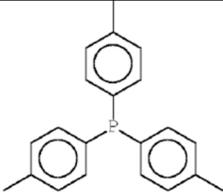
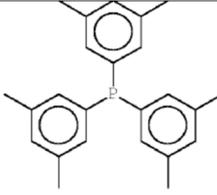
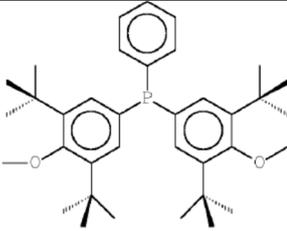
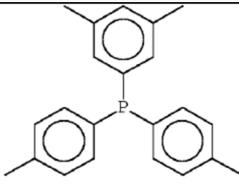
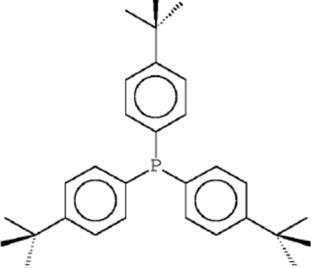
50 Ejemplo 10) Se usó Bu₂SnCl₂ (100,00 gramos, 320,30 mmol), [Pt (μ-Cl) Cl ((Me₄Tet)₃P)]₂ (27,8 mg, 0,0324 mmol de Pt) y SnCl₄ (83,43 gramos, 320,3 mmol). La reacción se llevó a cabo a 80°C. Tras 25 h la fase líquida presentó la

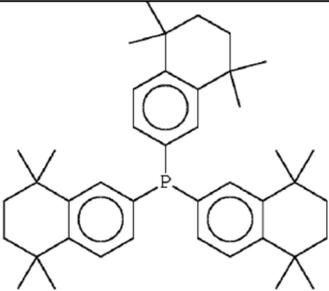
siguiente composición (% en peso): SnCl_4 0,99 %; BuSnCl_3 98,25 %; Bu_2SnCl_2 0,80 %. La cantidad de SnCl_2 fue de 5,14 gramos (27,11 mmol).

Los resultados de estos diferentes experimentos con catalizador dimérico se presentan en la Tabla 2 como ejemplos 1 a 10 y se comparan con los resultados obtenidos usando los (pre)catalizadores $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ de la técnica anterior (entradas de ejemplos comparativos 1-3).

5

Tabla 1 – Ligandos L de la fórmula general (14) $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ de catalizador: abreviatura y fórmula.

Abreviatura	Fórmula	Nombre
PPh ₃		Trifenilfosfina
T4TP		Tris (4-metilfenil) fosfina
TXP		Tris (3,5-dimetilfenil) fosfina
Ph (An*) ₂ P		Bis (3,5-di (terc-butil) 4-metoxifenil) fenilfosfina
D4TXP		Bis (4-metilfenil) (3,5-dimetilfenil) fosfina
T4TBP		Tris (4-terc-butilfenil) fosfina

(Me ₄ Tet) ₃ P		Tris (1,1,4,4-tetrametil-1,2,3,4-tetrahidronaftil) fosfina
--------------------------------------	---	--

En la tabla 2 se presentan los resultados de las reacciones de Bu₂SnCl₂ con SnCl₄ con una relación molar de 1:1 en presencia de varios catalizadores.

Tabla 2 – resumen de resultados

	Catalizador	T [°C]	Pt [%mol] ^a	Conversión (%) ^b	Selectividad [%] ^{b,c}	Rendimiento [%] ^b
Ejemplo comparativo 1	[PtCl ₂ (PPh ₃) ₂]	88	0,005	79	90	71
Ejemplo comparativo 2	[PtCl ₂ (T4TP) ₂]	88	0,005	90	92	83
Ejemplo comparativo 3	[PtCl ₂ (TXP) ₂]	88	0,005	74	95	70
Ejemplo 1	[Pt (μ-Cl) Cl (T4TP)] ₂	88	0,005	93	93	87
Ejemplo 2	[Pt (μ-Cl) Cl (TXP)] ₂	80	0,005	94	95	90
Ejemplo 3	[Pt (μ-Cl) Cl (TXP)] ₂	88	0,005	96 ^d	96	92 ^d
Ejemplo 4	[Pt (μ-Cl) Cl (TXP)] ₂	65	0,005	96 ^e	97	93 ^e
Ejemplo 5	[Pt (μ-Cl) Cl (Ph(An*) ₂ P)] ₂	88	0,005	97	94	91
Ejemplo 6	[Pt (μ-Cl) Cl (Ph(An*) ₂ P)] ₂	80	0,005	96 ^f	95	91 ^f
Ejemplo 7	[Pt (μ-Cl) Cl (D4TXP)] ₂	88	0,005	94	94	89
Ejemplo 8	[Pt (μ-Cl) Cl (T4TBP)] ₂	88	0,005	96	94	91
Ejemplo 9	[Pt (μ-Cl) Cl (T4TBP)] ₂	80	0,005	94 ^g	96	90 ^g
Ejemplo 10	[Pt (μ-Cl) Cl ((Me ₄ Tet) ₃ P)] ₂	80	0,005	98 ^h	96	93 ^h

5 ^a - % molar de Pt respecto a la cantidad total de Sn. ^b Después de 20 h a menos que se indique lo contrario. ^c Subproducto = SnCl₂. ^d Después de 29 horas. ^e Después de 48 horas. ^f Después de 24 horas. ^g Después de 22 horas. ^h Después de 25 horas.

Ejemplo 11. Preparación de ⁿOctSnCl₃ a partir de ⁿOct₂SnCl₂ y SnCl₄

10 En este experimento, en un matraz de fondo redondo de 250 mL se hizo reaccionar ⁿOct₂SnCl₂ (50,03 g, 114,7 mmol), [Pt (μ-Cl) Cl ((Me₄Tet)₃P)]₂ (9,7 mg, 0,0115 mmol) y SnCl₄ (29,93 g, 114,9 mmol) a 88°C durante 22 h. Tras enfriar, la mezcla de reacción se filtró y se tomó y analizó una muestra de fase líquida mediante GC (tras etilación con EtMgCl en exceso) para determinar la cantidad de ⁿOctSnCl₃ presente (72,1 g, 213,0 mmol, rendimiento: 93%). Los sólidos restantes (SnCl₂) se lavaron con tolueno (10 mL) y heptano (10 mL), se secaron a vacío y se pesaron (2,30 g, 12,1 mmol, rendimiento 5%).

15 Ejemplo 12. Preparación de BuSnCl₃ a partir de Bu₂SnCl₂ y SnCl₄

La reacción se llevó a cabo de un modo similar al Ejemplo 3, con las siguientes diferencias:

- 20 a) Se usó Bu₂SnCl₂ (47,98 gramos, 142,6 mmol), [Pt(dvtms) (T4TP)] (9,8 mg, 0,0143 mmol de Pt) y SnCl₄ (37,15 gramos, 142,6 mmol).
 b) La reacción se llevó a cabo a 83 °C.
 c) Después de 22 h la fase líquida presentó la siguiente composición (% en peso): SnCl₄ 3,70 %; BuSnCl₃ 89,39 %; Bu₂SnCl₂ 4,00 %. La cantidad de SnCl₂ fue de 2,88 gramos (15,19 mmol). Conversión: 92 %; Selectividad: 94 %; Rendimiento de BuSnCl₃: 86 %.

La conversión de todos los ejemplos 1 a 12 según el proceso de la invención es superior al 90%.

La selectividad de la reacción en base a estaño de todos los ejemplos 1 a 12 según el proceso de la invención es al menos del 85%.

El rendimiento de todos los ejemplos 1 a 10 según el proceso de la invención es superior al 85%.

5 Los ejemplos 1 a 12 según el proceso de la invención tiene más del 85% de rendimiento y una selectividad de al menos el 90%.

REIVINDICACIONES

1. El proceso para la producción de trihaluros de monoalquilestaño que implica una reacción de redistribución entre tetraalquilestaños, haluros de trialquilestaño o dihaluros de dialquilestaño y tetrahaluros de estaño, comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de tetraalquilestaño, haluro de trialquilestaño o dihaluro de dialquilestaño con tetrahaluro de estaño en presencia de al menos un complejo de metal de transición, conteniendo dicho complejo solo un ligando de fósforo monodentado por centro metálico, para dar lugar a dichos trihaluros de monoalquilestaño, que se caracteriza porque el metal de dicho complejo de metal de transición se elige entre níquel (Ni), paladio (Pd) y/o platino (Pt).

2. El proceso según la reivindicación 1 que se caracteriza porque el metal de dicho complejo de metal de transición es Pt.

3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, que se caracteriza porque dicho complejo de metal de transición comprende la siguiente estructura proporcionada en la correspondiente siguiente fórmula (1)



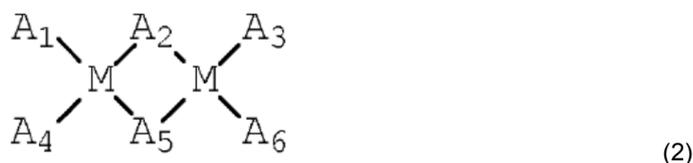
en donde M es el metal de transición, n es 2 o 3, A₁ y A son ligandos y el ligando A₁ es un ligando de fósforo monodentado.

4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza porque dicho complejo de metal de transición comprende la siguiente estructura proporcionada a través de la correspondiente siguiente fórmula (1a)



en donde M es el metal de transición y A₁, A₂, A₄ y A₅ son ligandos.

5. El proceso según las reivindicaciones 1 o 2, que se caracteriza porque dicho complejo de metal de transición es un complejo de metal de transición dimérico de la fórmula general (2)



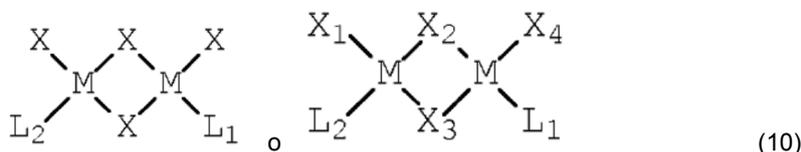
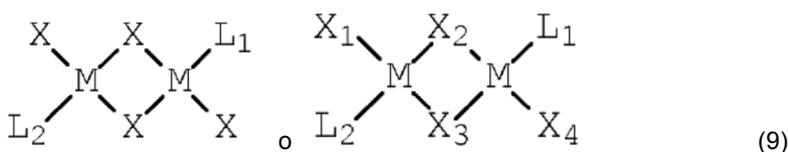
en donde M es el metal de transición y A₁ a A₆ son ligandos.

6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 5, que se caracteriza porque dicho complejo de metal de transición tiene la fórmula general (3)



en donde M es el metal de transición, L es un ligando de fósforo monodentado, X₁ es el anión de la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico y X₂ es el anión de la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico o un anión de tricloruro de estaño.

7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5 o 6, que se caracteriza porque dicho complejo de metal de transición es un catalizador de metal de transición dimérico como el proporcionado en las fórmulas (9) y (10)



en donde M es el metal de transición, L₁ y L₂ son un ligando de fósforo monodentado, los aniones X, X₂ y X₃ de la fórmula (9) o (10) son los aniones de Cl, Br o I y los aniones X₁ y X₄ de la fórmula (9) o (10) son los aniones de Cl, Br, I o SnCl₃.

- 5 **8.** El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza porque dicho complejo de metal de transición es un catalizador de metal de transición monomérico como el proporcionado en la fórmula (11)



en donde M es el metal de transición, L es un ligando de fósforo monodentado, S₁ es un ligando monodentado y X es el anión de la base conjugada de un ácido orgánico o inorgánico.

- 10 **9.** El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza porque dicho complejo de metal de transición comprende la siguiente estructura proporcionada en la correspondiente siguiente fórmula (1b)



en donde M es el metal de transición y A₁, A₂ y A₄ son ligandos.

- 15 **10.** El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o 9, que se caracteriza porque dicho complejo de metal de transición es un catalizador de metal de transición monomérico que contiene solo un ligando de fósforo monodentado, como el proporcionado en las fórmulas (12) o (13)



en donde Pt es el metal de transición, L es un ligando de fósforo monodentado, S₂ y S₃ son ligandos monodentados y S₄[^]S₅ es un ligando bidentado.

- 20 **11.** El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que se caracteriza porque la ratio molar de ligando de fósforo-a-metal M está entre 0,95:1 y 1:0,95.

12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que se caracteriza porque el ligando de fósforo monodentado el ligando monodentado se elige entre una fosfina orgánica de fórmula PR₁R₂R₃, en donde R₁, R₂ y R₃ son grupos orgánicos que pueden ser idénticos o diferentes.

- 25 **13.** El proceso según la reivindicación 12, que se caracteriza porque R₁, R₂ y R₃ se eligen entre grupos alquilo, grupos arilo o grupos alquilo o arilo sustituidos.

14. El proceso según la reivindicación 12, que se caracteriza porque R₁, R₂ y R₃ se eligen entre fenilo, grupos arilo sustituidos con (ciclo)alquilo, grupos arilo sustituidos con alcoxi, grupos arilos mixtos sustituidos con alquilo/alcoxi y grupos arilo sustituidos con arilo (opcionalmente sustituido).

- 30 **15.** El proceso según la reivindicación 13 o 14, que se caracteriza porque los grupos arilo se eligen entre grupos arilo sustituidos en 2,3, sustituidos en 2,6, sustituidos en 2,4,6, sustituidos en 3,4, sustituidos en 3,5 y sustituidos en 3,4,5.

- 35 **16.** El proceso según la reivindicación 15, que se caracteriza porque los grupos arilo son grupos arilo sustituidos con alquilo, los grupos alquilo preferidos son alquilos C_nH_{2n+1} con n entre 1 y 15, y más preferiblemente los grupos alquilo se eligen entre metilo, etilo, propilo, 2-propilo, n-butilo, 2-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, terc-pentilo, neo-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, 3-pentilo, n-hexilo o mezclas de los mismos.

17. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que se caracteriza porque la cantidad de catalizador de metal de transición, expresada en cantidad molar del metal de transición M en base a la cantidad total de Sn usado, es <5 %mol e incluso <0,1 %mol.

- 40 **18.** El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que se caracteriza porque el catalizador de metal de transición preferiblemente se emplea en el rango entre 1·10⁻⁵ y 1·10⁻¹ mol, más preferiblemente en el rango entre 1·10⁻⁵ y 1·10⁻² mol, lo más preferiblemente entre 1·10⁻⁵ y 1·10⁻³ mol de metal M del catalizador por mol de Sn total presente.

- 45 **19.** El uso de un complejo de metal de transición en un proceso según las reivindicaciones 1 a 18, conteniendo dicho complejo un ligando de fósforo monodentado ligando por centro metálico, para la producción de trihaluros de monoalquilestaño que implica una reacción de redistribución entre tetraalquilestaños, haluros de trialquilestaño o dihaluros de dialquilestaño y tetrahaluros de estaño, comprendiendo dicho proceso la puesta en contacto de tetraalquilestaño, haluro de trialquilestaño o dihaluro de dialquilestaño con tetrahaluro de estaño.