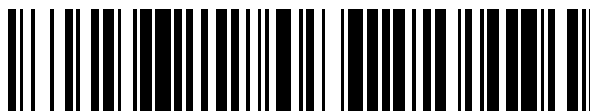


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 695**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/36** (2006.01)

**C07C 11/02** (2006.01)

**C07C 11/107** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2014 PCT/IB2014/061237**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14181250**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2014 E 14727249 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2994446**

54 Título: **Tetramerización de etileno**

30 Prioridad:

**09.05.2013 ZA 201303363**

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

**26.08.2020**

73 Titular/es:

**SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED  
(100.0%)**

**Sasol Place, 50 Katherine Street  
Sandton, 2196, ZA**

72 Inventor/es:

**MOKHADINYANA, MOLISE STEPHEN;  
MAUMELA, MUNAKA CHRISTOPHER;  
MOGOROSI, MOSES MOKGOLELA;  
OVERETT, MATTHEW JAMES;  
VAN DEN BERG, JAN-ALBERT;  
JANSE VAN RENSBURG, WERNER y  
BLANN, KEVIN**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 780 695 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

Tetramerización de etileno

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un proceso para la tetramerización de etileno, el proceso incluye poner en contacto etileno con un catalizador en condiciones de oligomerización de etileno, dicho catalizador comprende una fuente de cromo y compuestos de ligación novedosos.

10

**Antecedentes de la invención**

Se sabe que los sistemas catalizadores basados en cromo con ligandos difosfina catalizan la conversión selectiva de etileno a 1-hexeno y/o 1-octeno, dependiendo de las condiciones de reacción y la elección de la estructura del ligando. En particular, la naturaleza y posición de cualquier sustituyente en los anillos arilo conectados a las fosfinas son influencias cruciales en la división de selectividad entre 1-hexeno y 1-octeno. De interés particular para la industria son los catalizadores para la tetramerización de etileno, ya que estos catalizadores son relativamente raros. El octeno es un comonomero valioso para la producción de polietilenos de baja densidad lineales de alto rendimiento y elastómeros, y en la industria se conocen pocas rutas selectivas a propósito hacia esta sustancia química. En comparación, los catalizadores para la trimerización de etileno son relativamente comunes, y varias empresas los usan de forma industrial. Mediante tetramerización se quiere decir que se produce al menos el 30% de 1-octeno en el proceso.

15

20

25

30

35

Los ejemplos no limitantes de sistemas catalizadores selectivos de tetramerización de etileno incluyen los sistemas ubicuos Cr/bis(fosfina)amina (es decir 'PNP'), particularmente del tipo  $(Ar^1)(Ar^2)PN(R)P(Ar^3)(Ar^4)$ , donde  $Ar^1$  a  $Ar^4$  son grupos arilo tal como fenilo y R es un grupo hidrocarbilo o un heterohidrocarbilo, empezando con ligandos PNP que no contienen sustituyentes en los anillos fenilo unidos a los átomos de P (por ejemplo, como se describe en el documento WO 2004/056479) y esos con grupos m o p-metoxi en los anillos fenilo (por ejemplo, como se describe en el documento WO 2004/056480). Además de esto, los sistemas PNP que contienen grupos o-fluoro en los anillos fenilo se describen en los documentos US 2008/024811 y US 2010/0081777, y los sistemas PNP que llevan átomos donantes colgantes en el enlazador de nitrógeno se describen en el documento WO 2007/088329. Los ligandos PNP multisitio se discuten en el documento US 2008/0027188. Además de los sistemas Cr/PNP, se pueden usar sistemas de cromo que tienen ligandos N,N-bidentados (por ejemplo, como se describe en el documento US 2006/0247399). Los ligandos PNP con grupos alquilamina o fosfinaamina unidos a una de las fosfinas de PNP (es decir, ligandos 'PNPNH' y 'PNPNP') se describen en el documento WO 2009/006979. Por último, se describen difosfina en puente con carbono (es decir, ligandos 'PCCP') en los documentos WO 2008/088178 y WO 2009/022770.

40

Se pueden obtener catalizadores de trimerización de etileno relacionados con alta selectividad para 1-hexeno usando ligandos PNP con sustituyentes orto-metoxi u orto-alquilo en los anillos de fenilo unidos a los átomos de P (por ejemplo, como se describe en los documentos WO2002/04119, WO2004/056477 y WO2010/034101).

45

Cuando se lleva a cabo un proceso para la tetramerización de etileno, el fin es elegir un sistema catalizador y ajustar las condiciones del proceso para producir la máxima cantidad de 1-octeno, en oposición a procesos de trimerización donde los catalizadores y las condiciones del proceso se ajustan para producir la máxima cantidad de 1-hexeno. El 1-hexeno también se coproduce típicamente en un proceso de tetramerización. Por consiguiente, son muy deseables nuevos sistemas catalizadores de tetramerización que aumenten la selectividad del catalizador hacia 1-octeno al tiempo que reducen la selectividad hacia coproductos. Alternativamente, también serían deseables nuevos catalizadores de tetramerización que produzcan cantidades similares de 1-octeno que los catalizadores conocidos en técnica, pero que produzcan más 1-hexeno (es decir, oligómeros de C4 y C10+ reducidos).

50

55

60

En varias investigaciones de relaciones estructura-selectividad para ligandos de tetramerización, se ha estudiado el efecto de varios patrones de orto-sustitución en los anillos de fenilo del ligando  $(Ar^1)(Ar^2)PN(R)P(Ar^3)(Ar^4)$  (donde  $Ar^1$ - $Ar^4$  son grupos fenilo opcionalmente sustituidos y R es un grupo hidrocarbilo). Por ejemplo, se ha descrito el efecto de grupos orto-alquilo (Blann et al, Chem. Commun. 2005, 620), grupos orto-metoxi (Overett et al. Chem Commun 2005, 622) y grupos orto-flúor (documento US 2010/0081777) sobre la selectividad. Estas orto-sustituciones pueden producir beneficios significativos de selectividad en términos de coproductos reducidos (por ejemplo, productos secundarios de C10-C14 o cíclicos de C6 reducidos). Sin embargo, en todos los casos el efecto de la orto-sustitución es reducir la proporción 1-octeno:1-hexeno relativa al ligando PNP sin sustituir. Por consiguiente, los motivos de ligandos que actúan para aumentar la selectividad intrínseca de 1-octeno y que se pueden usar en combinación con un motivo de orto-sustitución beneficioso en la misma estructura de ligandos PNP pueden ser particularmente beneficiosos.

65

La formación de un coproducto polímero de alto peso molecular por el catalizador de tetramerización de etileno basado en Cr puede presentar un desafío técnico importante cuando se comercializa un proceso de tetramerización de etileno. Las incrustaciones de polímero del reactor o secciones posteriores reducirán el tiempo de carrera de la planta y necesitará paradas debido a obstrucciones y pérdida de enfriamiento de la reacción debido al recubrimiento de las superficies intercambiadoras de calor. Cuando se corren procesos de tetramerización a temperaturas de reacción en

el intervalo de 40 a 80°C, como se enseña en la técnica, la mayor parte del coproducto polímero precipita en el reactor, lo que puede producir incrustaciones del equipo de proceso. Para asegurar la fiabilidad del proceso y tiempos de carrera adecuados en tales condiciones de reacción, puede ser necesario utilizar características de diseño de proceso caras o intensivas en energía.

Correr un proceso de tetramerización en condiciones de proceso en las que el coproducto polímero permanece predominantemente disuelto en el medio de reacción líquido en el reactor (es decir, un proceso en fase solución) reduciría sustancialmente la posibilidad de incrustaciones en el reactor o después. Además, un beneficio adicional de tal proceso podría ser que se pudiera usar un diseño de proceso más barato o más eficiente en energía, debido a la posibilidad reducida de incrustaciones en el equipo de proceso.

Se podría lograr un proceso en fase solución usando temperaturas de reacción más altas que las típicamente enseñadas en la técnica, específicamente temperaturas de por encima de 80°C. Sin embargo, la técnica desaconseja correr a temperaturas mayores debido a efectos indeseables incluyendo mala actividad del catalizador, formación de polímero aumentada y selectividad aumentada hacia 1-hexeno. Se sabe bien en la técnica de la invención que temperaturas de reacción más altas desplazan la selectividad de 1-octeno hacia 1-hexeno. Se han desarrollado nuevos catalizadores de tetramerización que muestran rendimiento mejorado a altas temperaturas, pero estas modificaciones reducen más la proporción octeno:hexeno. En este contexto, son muy deseables estructuras de catalizadores de tetramerización novedosas que aumenten la selectividad intrínseca hacia 1-octeno

### Compendio de la invención

Según un aspecto de la invención se proporciona un proceso para la tetramerización de etileno, el proceso incluye poner en contacto etileno con un catalizador en condiciones de oligomerización de etileno, dicho catalizador comprende:

- i) una fuente de cromo;
- ii) un compuesto de ligación de la fórmula



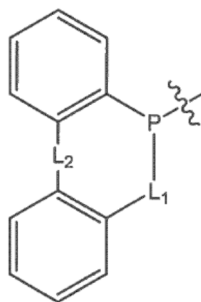
en donde P es un átomo de fósforo;

X es un grupo enlazador entre P e Y, en donde X se selecciona de dimetilmetileno, etano-1,2-diilo, eteno-1,2-diilo, propano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, butano-2,3-diilo,  $-N(R^5)-$ ,  $-N(R^5)-N(R^6)-$ ,  $=C(R^7)-N(R^5)-$ , o  $-N(R^5)-C(R^7)(R^8)-$ , donde  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo,  $R^7$  y  $R^8$  son independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo;

$R^1$  y  $R^2$  son ambos independientemente grupos aromático, incluyendo heteroaromáticos, directamente unidos a P;

e

Y es un grupo opcionalmente sustituido que se representa como



de modo que P es un átomo de fósforo que se une a X; y

$L_1$  y  $L_2$  son enlazadores seleccionados del grupo que consiste en un enlace covalente,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR_3-$ ,  $-CR^3R^4-$ ,  $-C(=O)-$ , donde  $R^3$  y  $R^4$  son independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo;

y

- iii) opcionalmente un activador de catalizador o combinación de activadores de catalizador.

### Descripción detallada de formas de realización de la invención

La invención se refiere a un proceso para la tetramerización de etileno, el proceso incluye poner en contacto etileno con un catalizador en condiciones de oligomerización de etileno, dicho catalizador comprende una fuente de cromo, un compuesto de ligación, compuesto que incluye al menos una fosfina que forma parte de una estructura cíclica, y un activador.

5 En la especificación, se aplican las siguientes definiciones:

Un "grupo hidrocarbilo" según la IUPAC incluye un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo;

10 Un "grupo heterohidrocarbilo" como se define en el presente documento es un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono de un heterohidrocarburo, que es un compuesto hidrocarburo que incluye al menos un heteroátomo (es decir, que no es H o C), y grupo que se une covalentemente con otra fracción a través de la valencia libre resultante en ese átomo de carbono;

15 Un "grupo organoheterilo" según la IUPAC incluye grupos univalentes que contienen carbono, que son por tanto orgánicos, pero que tienen su valencia libre en un átomo diferente de carbono;

20 Un "grupo hidrocarbilenilo" según la IUPAC incluye grupos divalentes formados por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, cuyas valencias libres no participan en un doble enlace;

25 Un "grupo heterohidrocarbilenilo" como se define en el presente documento es un grupo divalente formado por la eliminación de dos átomos de hidrógeno de uno o dos átomos de carbono de una molécula orgánica que contiene al menos un heteroátomo, cuyas valencias libres no participan en un doble enlace.

#### **Fuente de cromo (i):**

Se puede usar cualquier fuente de cromo que permita que se desarrolle la oligomerización. La fuente de cromo puede ser una sal inorgánica, una sal orgánica, un compuesto de coordinación o un complejo organometálico.

30 En algunas formas de realización la fuente de cromo se selecciona del grupo que consiste en complejo tricloruro de cromo tris-tetrahidrofurano, (benceno)tricarbonil cromo, octanoato de cromo (III), cromo hexacarbonilo, acetilacetato de cromo (III), naftenato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), acetato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptadionato de cromo (III) y cloruro de cromo (III). En algunas formas de realización es acetilacetato de cromo (III) o 2-etilhexanoato de cromo (III).

40 La fuente de cromo se puede introducir al proceso como un complejo de coordinación del compuesto de ligación. Sin embargo, por razones de coste y operabilidad comercial, en algunas formas de realización el compuesto de ligación y la fuente de cromo se añaden como componentes separados al proceso. Los sistemas catalizadores que dan buen rendimiento catalizador solo cuando se usa un complejo de coordinación cromo-ligando aislable, por tanto, padecen una desventaja respecto a sistemas catalizadores que se pueden preparar mezclando una fuente de cromo y un ligando en el proceso.

#### **Compuesto de ligación (ii):**

45 *Grupo enlazador X*

X es un grupo enlazador entre P e Y, en donde X se selecciona de dimetilmetileno, etano-1,2-diilo, eteno-1,2-diilo, propano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, butano-2,3-diilo,  $-N(R^5)-$ ,  $-N(R^5)-N(R^6)-$ ,  $=C(R^7)-N(R^5)-$ , o  $-N(R^5)-C(R^7)(R^8)-$ , donde  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo,  $R^7$  y  $R^8$  son independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo donde = indica un doble enlace.

55 En una forma de realización preferida X es un  $-N(R^5)-$ ,  $-N(R^5)-N(R^6)-$ ,  $=C(R^7)-N(R^5)-$ , o  $-N(R^5)-C(R^7)(R^8)-$ , donde  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo,  $R^7$  y  $R^8$  son independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo.

60 X, en algunas formas de realización, es  $-N(R^9)-$ , donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo. En algunas formas de realización  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo, o un grupo heterohidrocarbilo. En algunas formas de realización  $R^9$  es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo. En algunas formas de realización preferidas  $R^9$  es un grupo alquilo o cicloalquilo. En algunas formas de realización  $R^9$  es un grupo alquilo de la forma  $-CH_2R^{10}$ , donde  $R^{10}$  es hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo cicloalquilo. En algunas formas de realización  $R^9$  es metilo o un grupo alquilo lineal.

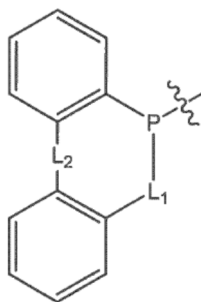
65 *Naturaleza de los grupos  $R^1$  y  $R^2$*

Según la invención tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> son grupos aromáticos, incluyendo heteroaromáticos, directamente unidos a P. En algunas formas de realización, tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> son grupos fenilo opcionalmente sustituidos. En algunas formas de realización, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se pueden seleccionar independientemente de un grupo que consiste en fenilo, 2-metilfenilo, 2-fluorfenilo, 2-metoxifenilo, 2-trifluorometoxifenilo, y 1-benzofuran-7-ilo.

5

*Naturaleza del grupo Y*

Y es un grupo opcionalmente sustituido que se representa como



10

de modo que P es un átomo de fósforo que se une a X; y

15

L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> son enlazadores seleccionados del grupo que consiste en un enlace covalente, -O-, -S-, -NR<sub>3</sub>-, -C(=O)-, -CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-, donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo.

En algunas formas de realización, L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> son o bien un enlace covalente o -O-.

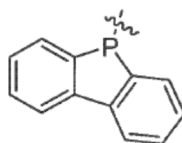
20

En algunas formas de realización, al menos uno de L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> es un enlace covalente.

En algunas formas de realización, cualquiera de L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> son enlaces covalentes; o L<sub>1</sub> es -O- y L<sub>2</sub> es un enlace covalente; o L<sub>1</sub> es un enlace covalente y L<sub>2</sub> es -O-.

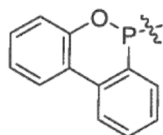
25

En algunas formas de realización, tanto L<sub>1</sub> como L<sub>2</sub> son enlaces covalentes. En este caso, Y (que formalmente se llama dibenzofosfol-5-ilo o 5H-benzo[b]fosfoindol) tiene la siguiente estructura:



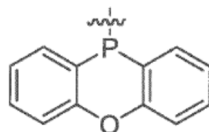
30

En algunas formas de realización L<sub>1</sub> es -O- y L<sub>2</sub> es un enlace covalente. En este caso, Y (que formalmente se llama 9-oxa-10-fosfofenantren-10-ilo o 6H-dibenzo[c.e][1,2]oxafosforina) tiene la siguiente estructura:



35

En algunas formas de realización, L<sub>1</sub> es un enlace covalente y L<sub>2</sub> es -O-. En este caso, Y (que formalmente se llama fenoxafosfin-10-ilo o 10H-fenoxafosfina) tiene la siguiente estructura:



40

Y puede estar opcionalmente sustituido en una o más de las posiciones del anillo aromático con grupos diferentes de hidrógeno. En algunas formas de realización, los sustituyentes pueden ser grupos hidrocarbilo, grupos heterohidrocarbilo u organoheterilo o sustituyentes de átomos de halógeno. En algunas formas de realización, Y no

está sustituido, estando todas las posiciones del anillo diferentes de las unidas a P, L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub>, unidas a átomos de hidrógeno.

#### Otras consideraciones

5 Se apreciará que un compuesto difosfinoimina de la forma R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P<sup>1</sup>-P<sup>2</sup>(=NR<sup>9</sup>)R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> ('P-P=N') es un isómero reorganizado del compuesto difosfinoamina R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P<sup>1</sup>N(R<sup>9</sup>)P<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> ('P-N-P') como mostraron Dyson et al en Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 2635-2643. De forma similar, puede ser posible que un compuesto de ligación de la forma R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>PXY, donde Y se define como en la presente invención y donde X es -N(R<sup>9</sup>)-, exista en su forma isomérica 'P-P=N'. Independientemente de la formulación estructural del compuesto de ligación en su forma pura y aislada, su uso

10 estará dentro de la presente invención si existe en la forma 'P-N-P' cuando se usa en un proceso de tetramerización.

En algunas formas de realización el compuesto de ligación puede ser uno de:

- 15 (Dibenzofosfol-5-il)N(n-butyl)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(n-butyl)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)(fenil);  
 20 (Dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-etilfenil)(fenil);  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(n-butyl)P(1-benzofuran-7-il)(fenil);  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(n-butyl)P(1-benzofuran-7-il)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(n-butyl)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(n-butyl)P(2-metoxifenil)(fenil);  
 25 (Dibenzofosfol-5-il)N(n-butyl)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(n-butyl)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(Me)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 30 (Dibenzofosfol-5-il)N(Me)N(Me)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-trifluorometoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-trifluorometoxifenil)(fenil);  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(Me)N(n-butyl)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(n-butyl)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 35 (Dibenzofosfol-5-il)N(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (Dibenzofosfol-5-il)N(H)C(i-propil)=N(2,6-dimetilfenil);  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(n-butyl)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(n-butyl)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 40 (Fenoxafosfin-10-il)N(i-propil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)(fenil);  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(i-propil)P(2-etilfenil)(fenil);  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(n-butyl)P(1-benzofuran-7-il)(fenil);  
 45 (Fenoxafosfin-10-il)N(n-butyl)P(1-benzofuran-7-il)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(n-butyl)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(n-butyl)P(2-metoxifenil)(fenil);  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(n-butyl)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(n-butyl)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 50 (Fenoxafosfin-10-il)N(i-propil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(i-propil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(Me)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(Me)N(Me)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(Me)N(n-butyl)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 55 (Fenoxafosfin-10-il)N(n-butyl)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (Fenoxafosfin-10-il)N(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(n-butyl)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(n-butyl)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 60 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(i-propil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)(fenil);  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(i-propil)P(2-etilfenil)(fenil);  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(n-butyl)P(1-benzofuran-7-il)(fenil);  
 65 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(n-butyl)P(1-benzofuran-7-il)<sub>2</sub>;  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(n-butyl)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>;

- (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(n-butil)P(2-metoxifenil)(fenil);  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(n-butil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(i-propil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>;  
 5 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(i-propil)P(2-fluorofenil)(fenil);  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(Me)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(Me)N(Me)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>;  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(Me)N(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(n-butil)N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>;  
 10 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)P(fenil)<sub>2</sub>; y  
 (9-oxa-10-fosfa-fenantren-10-il)N(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>.

### Activador/aditivos (iii):

- 15 El proceso anterior puede incluir un activador para activar el catalizador. Tal activador es un compuesto que genera un catalizador activo cuando el activador se combina con el catalizador. Estos activadores pueden ser iguales o similares a los encontrados que son útiles para activar catalizadores de polimerización de olefinas basados en metales de transición, una revisión de los cuales está proporcionada por Marks [*Chem Rev.* **2000**, 100, 1391-1994]. También se pueden usar mezclas de activadores.

- 20 Los compuestos adecuados incluyen compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro y ácidos y sales inorgánicas, tal como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de plata, hexafluoroantimonato de sodio y similares. Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de fórmula AlR<sub>3</sub>, donde cada R es independientemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, oxígeno o haluro, y compuestos tal como LiAlH<sub>4</sub> y similares. Los ejemplos  
 25 incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-isobutilaluminio (TIBA), tri-n-octilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, y aluminóxanos. Los aluminóxanos se conocen bien en la técnica como compuestos típicamente oligoméricos que se pueden preparar por la adición controlada de agua a un compuesto alquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio. Tales compuestos pueden ser lineales, cíclicos, jaulas o mezclas de los  
 30 mismos. En general se cree que los aluminóxanos comercialmente disponibles son mezclas de compuestos lineales y cíclicos. Los aluminóxanos cíclicos se pueden representar por la fórmula [R<sup>11</sup>AlO]<sub>s</sub> y los aluminóxanos lineales por la fórmula R<sup>12</sup>(R<sup>13</sup>AlO)<sub>s</sub> en donde s es un número desde aproximadamente 2 a 50, y en donde R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> representan grupos hidrocarbilo, típicamente grupos alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, por ejemplo, grupos metilo, etilo o butilo. Los alquilaluminóxanos, especialmente metilaluminóxano (MAO) son particularmente adecuados. (MAO también se  
 35 denomina metalumoxano y metilalumoxano en la bibliografía).

- Los expertos en la materia reconocerán que los alquilaluminóxanos comercialmente disponibles pueden contener una proporción de trialquilaluminio. Por ejemplo, MAO comercial habitualmente contiene aproximadamente el 10% en peso de trimetilaluminio (TMA), y "MAO modificado" comercial (o "MMAO") contiene tanto TMA como TIBA. Las cantidades  
 40 de alquilaluminóxanos generalmente se citan en el presente documento en una base molar de aluminio (e incluyen tal trialquilaluminio "libre"). El alquilaluminóxano y/o alquilaluminio se pueden añadir al medio de reacción (es decir, etileno y/o diluyente y/o solvente) antes de la adición del catalizador o al mismo tiempo que se añade el catalizador. Tales métodos se conocen en la técnica de oligomerización y se divulgan en más detalle, por ejemplo, en las patentes en EE UU No. 5.491.272; 5.750.817; 5.856.257; 5.910.619; y 5.919.996, así como en los documentos WO 2008/146215 y WO 2007/007272.

- En la preparación de los sistemas catalizadores usados en la presente invención, la cantidad óptima de compuesto activador que se va a emplear se determina fácilmente por ensayo sencillo, por ejemplo, por la preparación de  
 50 pequeñas muestras de prueba que se pueden usar para oligomerizar pequeñas cantidades de etileno y, por tanto, para determinar la actividad del catalizador producido. En general se encuentra para activadores o coactivadores basados en alquilaluminio y aluminóxano que una cantidad empleada adecuada es de 0,5 a 2000 moles de aluminio por mol de cromo.

- Los ejemplos de compuestos activadores de organoboro adecuados son boroxinas, NaBH<sub>4</sub>, trimetilboro, trietilboro, trifenilboro, tetra(fenil)borato de dimetilfenilaluminio, tetra(fenil)borato de tritilo, tetrakis(pentafluorfenil)borato de dimetilfenilamonio, tetrakis(pentafluorfenil)borato de tritilo, tris(pentafluorfenil)boro, tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de sodio, tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de dimetilfenilamonio y tetrakis[(bis-3,5-trifluorometil)fenil]borato de tritilo.

- 60 Los expertos en la materia reconocerán que los activadores que contienen boro se usan comúnmente en combinación con activadores de aluminio alquilo.

- En algunas formas de realización los activadores de organoboro, como se describe en el documento WO 2010/092554, incluyen un catión y un anión no coordinador de la fórmula general

- 65 [(R)<sub>x</sub>L<sup>+</sup>-H]<sup>+</sup> [B(R<sup>14</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

en donde:

- 5 L\* es un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, S y P;  
 el catión [(R)<sub>x</sub>L\*-H]<sup>+</sup> es un ácido de Bronsted;  
 x es un número entero 1, 2 o 3;  
 cada R es el mismo o diferente y cada uno es un -H, un grupo hidrocarbilo o un grupo heterohidrocarbilo;  
 siempre que al menos uno de R comprenda al menos 6 átomos de carbono y siempre además que el número total de  
 10 átomos de carbono en (R)<sub>x</sub> colectivamente sea mayor de 12;  
 R<sup>14</sup> independientemente en cada aparición se selecciona del grupo que consiste en hidruro, dialquilamido, haluro,  
 alcóxido, arilóxido, hidrocarbilo, radicales hidrocarbilo sustituidos con halo, alcóxido sustituido con halo, arilóxido  
 sustituido con halo y una fracción aromática sustituida con halo con al menos un sustituyente haluro en la fracción  
 aromática.
- 15 Ejemplos ilustrativos, no limitantes de estos activadores de organoboro incluyen tetrakis(pentafluorofenil) borato de  
 metildi(octadecil)amonio y tetrakis(pentafluorofenil) borato de trioctilamonio.

La fuente de cromo y el activador de organoboro se pueden combinar en proporciones para proporcionar relaciones  
 20 molares compuesto de organoboro/cromo desde aproximadamente 0,1 a 50 organoboro respecto a 1 cromo, o desde  
 aproximadamente 0,8 a 20 organoboro respecto a 1 cromo, o desde 1 a 10 organoboro respecto a 1 cromo.

En algunas formas de realización los activadores, como se describe en el documento WO 2007/039851, incluyen un  
 catión y un componente anión, y se pueden representar por la siguiente fórmula:



donde L es una base de Lewis neutra; H es hidrógeno; (L-H)<sup>d+</sup> es un ácido de Bronsted; A<sup>d-</sup> es un anión no coordinador  
 que tiene la carga d<sup>-</sup>; y d es un número entero desde 1 a 3.

30 En estos compuestos activadores, A<sup>d-</sup> puede ser un grupo aluminato fluorado. Los ejemplos ilustrativos, pero no  
 limitantes del componente anión A<sup>d-</sup> son [Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>4</sub><sup>-</sup>; [Al(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Al(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [AlF{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>3</sub><sup>-</sup>;  
 [Al<sub>2</sub>F{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>6</sub><sup>-</sup>; y [Ta(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

35 El compuesto activador puede opcionalmente ser un material sólido, o estar apoyado en un material sólido insoluble.  
 Por ejemplo, aluminoxanos tal como MAO y activadores de borato pueden estar apoyados sobre óxidos inorgánicos  
 tal como alúmina, sílice, MgCl<sub>2</sub> o similares.

40 El proceso puede incluir además el uso de compuestos que pueden actuar como un agente reductor u oxidante, tal  
 como metal sodio o cinc y similares, o un compuesto que contiene oxígeno, por ejemplo, oxígeno y similares. Además,  
 se pueden usar hidrógeno (H<sub>2</sub>) y/o silanos y similares en la composición catalítica o añadir de otra manera al proceso.  
 El proceso también puede incluir el uso de una especie de cinc como un aditivo, como se describe en el documento  
 WO 2011/048527. Las especies de cinc preferidas serían reactivos de dialquilocinc tal como dimetilcinc o dietilcinc.

#### 45 **Preparación del catalizador:**

El cromo (i) y el ligando (ii) pueden estar presentes en cualquier relación molar que produzca oligómero, y en algunas  
 formas de realización es entre 100:1 y 1:100, o desde 10:1 a 1:10, o desde 3:1 a 1:3. En general, las cantidades de (i)  
 y (ii) son aproximadamente iguales, es decir, una relación de entre 1,5:1 y 1:1,5.

50 El ligando, el cromo y los activadores del sistema catalizador utilizado en la presente invención se pueden añadir juntos  
 simultáneamente o secuencialmente, en cualquier orden, y en presencia o ausencia de etileno en cualquier solvente  
 adecuado a cualquier concentración adecuada, de modo que produzca un catalizador activo. Por ejemplo, el ligando,  
 el cromo, los activadores y el etileno se pueden poner en contacto juntos simultáneamente; o el ligando, el cromo y  
 55 los activadores se pueden añadir juntos simultáneamente o secuencialmente en cualquier orden y después poner en  
 contacto con el etileno; o el cromo y el ligando se pueden añadir juntos para formar un complejo metal-ligando aislable  
 y después añadir al activador y poner en contacto con el etileno; o el ligando, el cromo y los activadores/coactivadores  
 se pueden añadir juntos para formar un complejo metal-ligando aislable y después poner en contacto con el etileno.

60 Cualquiera o todos de la fuente de cromo, compuesto de ligación y componentes activadores utilizados en la presente  
 invención pueden estar no apoyados o apoyados sobre un material soporte, por ejemplo, sílice, alúmina, MgCl<sub>2</sub> o  
 ziconia, o sobre un polímero, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno o poli(aminoestireno).

#### **Diluyente:**

65 El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un diluyente añadido. En  
 algunas formas de realización de la invención los diluyentes incluyen productos de oligomerización, por ejemplo, 1-



octeno y/o 1-hexeno, solventes hidrocarbonados alifáticos y aromáticos y solventes aromáticos halogenados tal como clorobenceno, diclorobenceno, fluorobenceno y similares. En algunas formas de realización los diluyentes son solventes hidrocarbonados alifáticos incluyendo, pero no limitados a, Isopar™, isooctano, ciclohexano, ciclopentano, metilciclohexano, propano, isobutano, isopentano, neopentano, 2-metilpentano, o 3-metilpentano.

Alternativamente, el proceso se puede realizar como un proceso en bloque en el que esencialmente reactivos puros y/o olefinas producto sirven como el medio dominante.

#### Condiciones del proceso:

La reacción de oligomerización puede tener lugar a cualquier temperatura adecuada que permita que se produzca la oligomerización. Las temperaturas adecuadas pueden ser desde 0°C a 200°C. Las temperaturas preferidas dependen de las condiciones de proceso utilizadas.

En una forma de realización, la oligomerización se realiza en condiciones de fase suspensión, que en el presente documento se toma que significa que una porción sustancial de cualquier coproducto polímero está presente en la fase sólida, y no predominantemente disuelto en el medio de reacción líquido en las condiciones de reacción elegidas. Las temperaturas adecuadas para alcanzar esto varían desde 0°C hasta aproximadamente 80°C. Tales condiciones de proceso se pueden elegir para actividad del catalizador y selectividad óptimas.

En otra forma de realización, la oligomerización se realiza en condiciones de fase solución, que en el presente documento se toma que significa que cualquier coproducto polímero permanece sustancialmente disuelto en el medio de reacción líquido en las condiciones de reacción elegidas. Las temperaturas adecuadas para alcanzar esto varían desde por encima de 80°C hasta aproximadamente 130°C. En algunas formas de realización, el intervalo de temperatura es entre 85°C y 130°C, mientras que en otras formas de realización el intervalo de temperatura es entre 90°C y 110°C. Tales condiciones de proceso se pueden elegir para reducir las incrustaciones del reactor u otro equipo de proceso.

Las presiones de reacción adecuadas son de atmosférica a 800 atmósferas (bar), o desde 5 atmósferas a 100 atmósferas, o desde 40 a 100 atmósferas o desde 60 a 100 atmósferas.

Existe un número de opciones para el reactor de tetramerización incluyendo operación por lotes, semicontinua y continua. En algunas formas de realización, el proceso es un proceso continuo, en cuyo caso se pueden considerar reactores que utilizan tanto CSTR como comportamiento de flujo de pistón. Hay diferentes configuraciones potenciales como un subconjunto de estos dos tipos de reactores. Por ejemplo, los reactores de tipo CSTR incluyen columnas de burbujas, tanques de agitación, reactores en bucle con fase única o dos fases mientras que los reactores de flujo de pistón incluyen tipo de lecho fijo y tubular homogéneo de tiempos de residencia variables. Como un subconjunto adicional, los reactores se pueden configurar con diferentes opciones de enfriamiento tal como intercambiadores de calor internos o externos, refrigeradores intermedios, y eliminación de calor alimentado por frío entre otros. Todas las configuraciones se pueden correr en modo continuo o por lotes, y hay una oportunidad para configurar el mismo reactor varias veces en serie o usar combinaciones de diferentes tipos de reactores y técnicas de enfriamiento juntas para alcanzar el resultado deseado.

Para sistemas donde la tetramerización tiene lugar en la fase líquida, existen diferentes oportunidades de transferencia de masa incluyendo mezclado en bucle a chorro, borboteo en columna de burbujas, inyecciones múltiples en reactor tubular y presaturación del material de alimentación entre otros.

El tipo de reactor seleccionado puede depender de factores tal como eliminación de calor, robustez mecánica con respecto a incrustaciones, distribuciones de tiempos de residencia, efectos de la composición del producto como resultado de reacciones secundarias e implicaciones de costes del equipo mecánico. En un proceso en fase suspensión donde el polímero precipita del medio de reacción, se debe esperar que los criterios de selección de eliminación de calor y robustez mecánica con respecto a incrustaciones dominen y muchas configuraciones de reactores se pueden, por tanto, excluir. En un proceso en fase solución, se puede considerar e implementar una gama más amplia de configuraciones de reactor para optimizar factores tales como distribuciones de tiempos de residencia, efectos de la composición del producto como resultado de reacciones secundarias e implicaciones de costes del equipo mecánico. En particular, el uso de reactores en donde el enfriamiento de la reacción se realiza por medio de intercambiadores de calor en contacto con el medio de reacción puede ser práctico en un proceso en fase solución, mientras que la susceptibilidad de tales intercambiadores de calor a incrustaciones puede descartar tales opciones para un proceso en fase suspensión.

#### Ejemplos

Las siguientes abreviaturas se usan en los ejemplos:

PCI	clorofosfina, es decir, R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> PCI, donde R <sup>1</sup> y R <sup>2</sup> son grupos hidrocarbilo o grupos heterohidrocarbilo
n-butilo	butilo normal

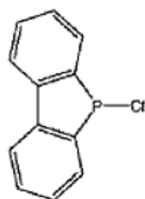
	n-hexilo	hexilo normal
	i-propilo	isopropilo
	Et	etilo
	NEt <sub>3</sub>	triethylamina
5	RT	temperatura ambiente (del orden de 20 a 25°C)
	iPrMgBr.LiCl	bromuro de isopropilmagnesio cloruro de litio
	Ph	fenilo
	PNH	fosfinoamina, por ejemplo, Ar <sub>2</sub> PN(R)H, donde Ar es un arilo, y R es un grupo hidrocarbilo
10	PNP	bis fosfinoamina, por ejemplo, Ar <sub>2</sub> PN(R)PAr <sub>2</sub> , donde Ar es un arilo, y R es un grupo hidrocarbilo
	Et <sub>2</sub> O	éter dietílico
	DCM	diclorometano
	THF	tetrahidrofurano
	TMP	2,2,4-trimetilpentano
15	MMAO	un producto aluminoxano

#### Condiciones experimentales generales para síntesis de ligandos

20 Todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera de argón usando una línea dual de vacío/nitrógeno y técnicas de Schlenk estándares. Los solventes se purificaron a través de un sistema de purificación de solventes M-Braun. Todos los reactivos comprados de suministradores comerciales se usaron sin purificación adicional. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Varian 400 MHz usando CDCl<sub>3</sub>. Los compuestos PNP posteriores se prepararon mediante modificación del procedimiento descrito en *Synthesis*, 2007, 24, 3863.

#### Preparación de 5-clorodibenzofosfol

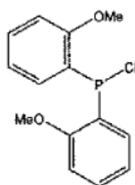
25



30 A una solución enfriada (0°C) de 2,2'-dibromobifenilo (4 g, 12,8 mmol) en Et<sub>2</sub>O (40 ml), se añadió n-butil litio (11,3 ml, 28,2 mmol, solución 2,5 M en Et<sub>2</sub>O) gota a gota. Después de la adición completa el baño de refrigeración se eliminó y la solución amarilla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. La solución se congeló después con nitrógeno líquido (-196°C). Posteriormente, se añadió PCl<sub>3</sub> (6,7 ml, 76,9 mmol) y la mezcla de reacción se dejó calentar a -110°C. Cuando la mezcla de reacción empezó a descongelarse, se homogenizó rápidamente con movimiento. La solución homogénea se dejó calentar a temperatura ambiente con agitación y se formó un precipitado blanco. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad, y el residuo se redisolvió en Et<sub>2</sub>O y se filtró a través de un lecho de celite para dar el producto. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 68,341 (br. s.).

35

#### Preparación de cloruro de cloruro de (2-metoxifenil)<sub>2</sub>fosfina



40

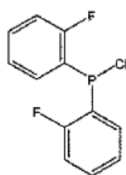
Se añadió 1-bromo-2-metoxibenceno (1,3 ml, 10,7 mmol) a una mezcla de virutas de magnesio (0,3 g, 12,8 mmol) en THF anhidro (20 ml). Se produjo una reacción vigorosa. Se siguió agitando a temperatura ambiente hasta que todo el magnesio se había disuelto. Una vez se había disipado el exotermo de la reacción, la mezcla de reacción se usó para la siguiente etapa.

45

El reactivo de Grignard (separado del exceso de magnesio) se añadió incrementalmente a una solución de PCl<sub>3</sub> (0,4 ml, 5,3 mmol) en THF anhidro (30 ml) a -78°C. Después de completar la adición, la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 15 min adicionales después de lo cual la reacción estaba completa juzgado por <sup>31</sup>P RMN. El producto se usó en la siguiente etapa sin aislamiento. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 69,89 y 63,06 (2x s, correspondiente a P-Cl y P-Br).

50

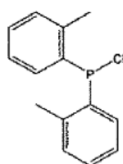
#### Preparación de cloruro de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>fosfina



5 A una solución enfriada (0°C) de 1-bromo-2-fluorobenceno (2,5 ml, 22,9 mmol) en THF (20 ml), se añadió gota a gota iPrMgBr.LiCl (21 ml, 2,75 mmol, solución 1,3 M en THF). Después de la adición completa el baño de refrigeración se eliminó y la solución gris se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. La solución se añadió posteriormente gota a gota a una solución enfriada de PCl<sub>3</sub> (1 ml, 11,5 mmol) en THF (-78°C) y la reacción de dejó agitar durante un periodo de 10 min. La solución homogénea se dejó después calentar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad, y el residuo se redisolvió en Et<sub>2</sub>O y se filtró a través de un lecho de celite para dar el producto, que se usó en la siguiente etapa sin aislamiento. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 60,29 (t, 1P, J = 65,97 Hz).

10

#### Preparación de cloruro de (2-metilfenil)<sub>2</sub>fosfina

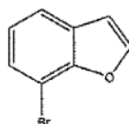


15 Se añadió 1-bromotolueno (1,3 ml, 10,7 mmol) a una mezcla de virutas de magnesio (0,3 g, 12,8 mmol) en THF anhidro (20 ml). Se produjo una reacción vigorosa. Una vez se había disipado el exotermo de la reacción, la mezcla de reacción se usó para la siguiente etapa.

20 El reactivo de Grignard (separado del exceso de magnesio) se añadió incrementalmente a una solución de PCl<sub>3</sub> (0,4 ml, 5,3 mmol) en THF anhidro (30 ml) a -78°C. Después de completar la adición, la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 15 min adicionales después de lo cual la reacción estaba completa juzgado por <sup>31</sup>P RMN. El producto se usó en la siguiente etapa sin aislamiento. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 71,3 (s).

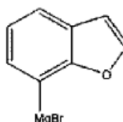
#### Preparación de bromuro de 7-bromobenzofurano

25



30 Se preparó 7-bromobenzofurano como se describe en Heterocycl. Commun., Vol. 16(4-6), pp. 249-252, 2010 por Klenk. J. et. al.

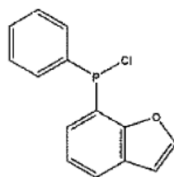
#### Preparación de bromuro de 1-benzofuran-7-il magnesio



35 A virutas de magnesio (450 mg, 18,8 mmol) en THF (5 ml) se añadió 1 cristal de yodo y unas pocas gotas de 7-bromobenzofurano. Se produjo una reacción vigorosa. Se añadió gota a gota el 7-bromobenzofurano restante (3,6 g, 18,4 mmol) en THF (10 ml). La mezcla de reacción se dejó a reflujo por sí misma. Una vez el exotermo de la reacción se hubo disipado, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante aproximadamente 15 minutos para dar el reactivo de Grignard requerido.

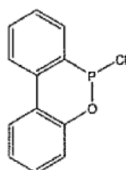
40

#### Preparación de cloruro de (1-benzofuran-7-il)(fenil)fosfina



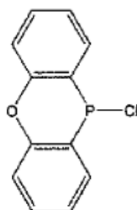
5 El reactivo de Grignard bromuro de benzofuril magnesio (preparado como se ha descrito anteriormente) (10,8 mmol) se añadió lentamente a una solución preenfriada de  $\text{PhPCl}_2$  (1,5 ml, 10,8 mmol) en THF anhidro (20 ml) a RT. Después de completar la adición, la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 1 h adicional después de lo cual la reacción estaba completa juzgado por  $^{31}\text{P}$  RMN. El producto se usó en la siguiente etapa sin aislamiento.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  79,4 (s), 67,0 (s).

10 Preparación de 10-cloro-9-oxa-10-fosfa-fenantreno



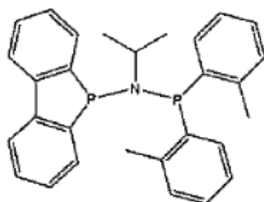
15 Una mezcla de  $\text{PCl}_3$  (20 ml, 31,5 g, 0,23 mol) y 2-fenilfenol (31,2 g, 0,18 mol) se calentó gradualmente a  $150^\circ\text{C}$  durante un periodo de 5 horas con agitación continua. Se mantuvo un lento barrido de nitrógeno para facilitar la eliminación fácil del cloruro de hidrógeno desarrollado. La mezcla de reacción se enfrió a  $25^\circ\text{C}$ , seguido por la adición de 0,20 g de  $\text{ZnCl}_2$  anhidro. La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a  $160^\circ\text{C}$  durante un periodo de 3 horas y después se enfrió a  $25^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción se extrajo 3 veces con 250 ml de éter dietílico y el solvente se eliminó al vacío para dar el producto puro.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  133,41 (s).

20 Preparación de 10-clorofenoxafosfina



25 A una solución de éter difenílico (3 g, 17,6 mmol) en THF (30 ml) se añadió una solución de n-BuLi (15,5 ml, 38,7 mmol, 2,5 M en hexano) a  $-40^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 24 h. La mezcla de reacción se enfrió a  $-78^\circ\text{C}$  y se añadió lentamente  $\text{Et}_2\text{NPCl}_2$  (4,3 ml, 21,1 mmol) en THF (10 ml). La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante otras 3 h. Los solventes se eliminaron al vacío y el aceite amarillo se disolvió en 50 ml de éter dietílico. Se añadió HCl anhidro en éter dietílico a la solución a temperatura ambiente y la reacción se agitó con un flujo de nitrógeno durante 15 min adicionales. La sal de amonio se eliminó por filtración sobre una almohadilla de celite. El solvente se eliminó al vacío para dejar el producto como un aceite amarillo.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  33,86 (s).

30 Preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metilfenil) $_2$

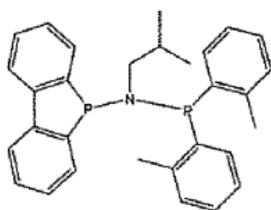


35 Formación de PNH: Se añadieron isopropilamina (0,52 ml, 6,0 mmol) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (0,83 ml, 6,0 mmol) al 5-clorodibenzofosfol crudo (1,1 g, 5,0 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] en éter dietílico (30 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta la formación completa del intermedio PNH juzgado por análisis de  $^{31}\text{P}$  RMN.

Los volátiles se eliminaron al vacío. Se añadió éter (50 ml) y la mezcla resultante se filtró para dar la solución en éter del producto PNH deseado en pureza razonable [(por análisis de  $^{31}\text{P}$  RMN]. El solvente se eliminó al vacío para dar el compuesto PNH, (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)H.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  33,39 (s).

- 5 Formación de PNP: El PNH (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)H (0,58 g, 2,4 mmol) se redisolvió en DCM (10 ml). Se añadió  $\text{Et}_3\text{N}$  (0,68 ml, 4,9 mmol), seguido por la adición incremental de cloruro de (2-metilfenil) $_2$ fosfina (0,72 g, 2,9 mmol) [preparada como se ha descrito anteriormente] a temperatura ambiente. Después de la conversión completa del PNH (juzgado por análisis de  $^{31}\text{P}$  RMN) al PNP, el solvente se eliminó al vacío de la mezcla tras la reacción. Se añadió éter (100 ml) y la mezcla resultante se filtró a través de una columna de alúmina activada corta. La filtración se repitió hasta  
10 que se obtuvo un compuesto puro. El solvente se evaporó para dar el producto PNP deseado.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  47,18 (s, br), 22,84 (s, br).

Preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(i-butil)P(2-metilfenil) $_2$

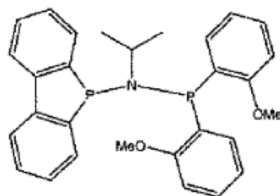


- 15 Formación de PNH: Se preparó (dibenzofosfol-5-il)N(i-butil)H como se ha descrito anteriormente para (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)H excepto que se usó isobutilamina en lugar de isopropilamina.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  37,21 (s).

- 20 Formación de PNP: El compuesto PNP se preparó de la reacción de (dibenzofosfol-5-il)N(i-butil)H (1,0 g, 3,9 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (1,08 ml, 7,8 mmol) y cloruro de (2-metilfenil) $_2$ fosfina (1,2 g, 4,7 mmol) según el procedimiento típico descrito para la preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metilfenil) $_2$  anteriormente.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  73,41 (s), 65,58 (s).

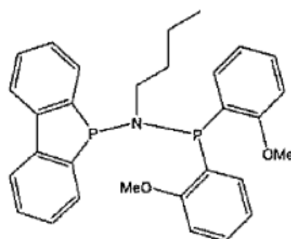
Preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-meroxifenil) $_2$

- 25 Formación de PNH: Se preparó (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)H como se ha descrito anteriormente.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  33,39 (s).



- 30 Formación de PNP: El compuesto PNP se preparó de la reacción de (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)H (1,0 g, 3,9 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (1,08 ml, 7,8 mmol) y cloruro de (2-metoxifenil) $_2$ fosfina (1,3 g, 4,7 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] según el procedimiento típico descrito para la preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metilfenil) $_2$  anteriormente.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  48,052 (br. s), 17,19 (br. s).

Preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)P(2-metoxifenil) $_2$

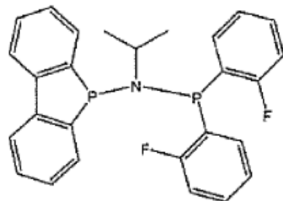


- 40 Formación de PNH: Se preparó (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)H como se ha descrito anteriormente para (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)H excepto que se usó n-butilamina en lugar de isopropilamina.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  37,2 (s).

Formación de PNP: El compuesto PNP se preparó de la reacción de (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)H (1,0 g, 3,9 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (1,08 ml, 7,8 mmol) y cloruro de (2-metoxifenil) $_2$ fosfina (1,3 g, 4,7 mmol) [preparado como se ha descrito

anteriormente] según el procedimiento típico descrito para la preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> anteriormente. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 53,8 (d, J = 142,00 Hz), 48,8 (d, J = 140,55 Hz).

5 Preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>

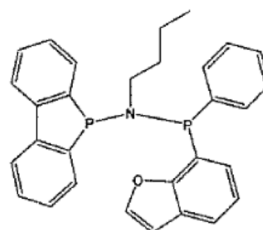


Formación de PNH: Se preparó (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)H como se ha descrito anteriormente. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 33,39 (s).

10 Formación de PNP: El compuesto PNP se preparó de la reacción de (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)H (1,5 g, 7,0 mmol), Et<sub>3</sub>N (1,5 ml, 10,5 mmol) y cloruro de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>fosfina (2 g, 7,7 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] según el procedimiento típico descrito para la preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> anteriormente. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 49,64 (br s), 15,92 (br s).

15 Preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)P(1-benzofuran-7-il)(fenil)

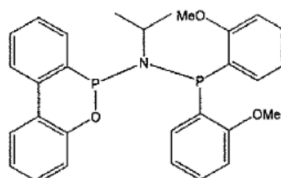
20 Formación de PNH: Se preparó (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)H como se ha descrito anteriormente para (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)H butilamina en lugar de isopropilamina. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ



butil)H como se ha descrito anteriormente para (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)H butilamina en lugar de isopropilamina. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 37,2 (s).

25 Formación de PNP: El compuesto PNP se preparó de la reacción de (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)H (1,5 g, 5,9 mmol), Et<sub>3</sub>N (1,1 ml, 8,3 mmol) y cloruro de (1-benzofuran-7-il)(fenil)-fosfina (1,8 g, 7,1 mmol) según el procedimiento típico descrito para la preparación de (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> anteriormente. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 55,85 (d, J = 93,5 Hz), 53,92 (d, J = 94,2 Hz)

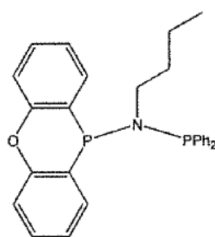
30 Preparación de (9-oxa-10-fosfafenantren-10-il)N(i-propil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>



35 Formación de PNH: Se añadieron isopropilamina (0,7 ml, 7,7 mmol) y Et<sub>3</sub>N (1,1 ml, 7,7 mmol) al 10-cloro-9-oxa-10-fosfafenantreno crudo (1,5 g, 6,4 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] en éter dietílico (30 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta la formación completa del intermedio PNH juzgado por análisis de <sup>31</sup>P RMN. Los volátiles se eliminaron al vacío. Se añadió éter (50 ml) a la mezcla resultante filtrada para dar la solución en éter del producto PNH deseado en pureza razonable [por análisis de <sup>31</sup>P RMN]. El solvente se eliminó al vacío para dar el compuesto PNH, (9-oxa-10-fosfafenantren-10-il)N(i-propil)H. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 75,20 (s).

40 Formación de PNP: El PNH (9-oxa-10-fosfafenantren-10-il)N(i-propil)H (1,6 g, 6,4 mmol) se redisolvió en DCM (10 ml). Se añadió Et<sub>3</sub>N (1,5 ml, 7,7 mmol), seguido por la adición incremental de cloruro de (2-metoxifenil)<sub>2</sub>fosfina (2,2 g, 7,7 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] a temperatura ambiente. Después de la conversión completa del PNH (juzgado por análisis de <sup>31</sup>P RMN) al PNP, el solvente se eliminó al vacío de la mezcla post-reacción. Se añadió éter (100 ml) y la mezcla resultante se filtró a través de una columna corta de alúmina activada. Se repitió la filtración hasta que se obtuvo un compuesto puro. El solvente se evaporó para dar el producto PNP deseado. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 93,36 (s), 20,06 (s).

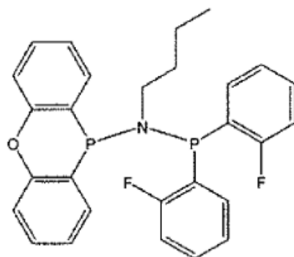
50 Preparación de (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>



5 Formación de PNH: Se añadieron n-butilamina (1,1 ml, 10,2 mmol) y Et<sub>3</sub>N (1,8 ml, 12,8 mmol) al 10-clorofenoxafosfina crudo (2 g, 8,5 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] en éter dietílico (30 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta la formación completa del intermedio PNH juzgado por análisis de <sup>31</sup>P RMN. Los volátiles se eliminaron al vacío. Se añadió éter (50 ml) y la mezcla resultante se filtró para dar una solución en éter del producto PNH deseado en pureza razonable [por análisis de <sup>31</sup>P RMN]. El solvente se eliminó al vacío para dar el compuesto PNH, (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)H. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): -3,44 (s).

10 Formación de PNP: El PNH (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)H (1,5 g, 5,5 mmol) se redisolvió en DCM (10 ml). Se añadió Et<sub>3</sub>N (1,2 ml, 8,3 mmol) seguido por la adición incremental de Ph<sub>2</sub>PCI (1,2 ml, 6,6 mmol) a temperatura ambiente. Después de la conversión completa del PNH (juzgado por análisis de <sup>31</sup>P RMN) al PNP, el solvente se eliminó al vacío. Se añadió éter (100 ml) y la mezcla resultante se filtró a través de una columna de alúmina activada corta. La filtración se repitió hasta que se obtuvo un compuesto puro. El solvente se evaporó para dar el producto PNP deseado. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 76,32 (d, J = 30,5 Hz), 50,36 (d, J = 29,8 Hz).

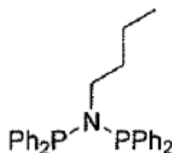
Preparación de (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>



20 Formación de PNH: Se preparó (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)H como se ha descrito anteriormente. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ -3,44 (s).

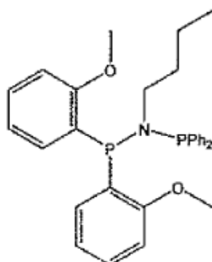
25 Formación de PNP: El compuesto PNP se preparó de la reacción de (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)H (1,7 g, 6,4 mmol), Et<sub>3</sub>N (1,2 ml, 8,3 mmol) y cloruro de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>fosfina (1,6 g, 6,4 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] según el procedimiento típico descrito para la preparación de (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub> anteriormente. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 44,09 (dt, J = 233,7 Hz y J = 46,5 Hz), 15,25 (d, J = 233,7 Hz).

30 Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>



35 Este compuesto se preparó de la reacción de n-butilamina (1,0 g, 13,7 mmol), Et<sub>3</sub>N (5,54 g, 54,7 mmol), Ph<sub>2</sub>PCI (7,59 g, 41,0 mmol), según un procedimiento descrito en *Synthesis*, 2007, 24, 3863. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 62,5 (s).

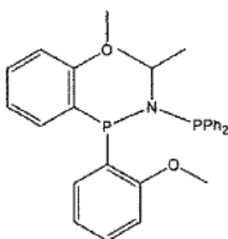
Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>



5 Formación de PNH: Una solución etérea de n-butilamina (1,5 g, 20,1 mmol) y Et<sub>3</sub>N (2 g, 20,1 mmol) a ~0°C se añadió a una solución etérea de (2-metoxifenil)<sub>2</sub>PCl (5,6 g, 20,1 mmol) [preparada como se ha descrito anteriormente]. Un precipitado blanco se formó inmediatamente. La mezcla de reacción se dejó agitar durante 1 h seguido por filtración del precipitado y eliminación del solvente al vacío para dar (2-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)H. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 26,37 (s).

10 Formación de PNP: A una solución en DCM (3 ml) de (2-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)H (2,4 g, 8,5 mmol) y Et<sub>3</sub>N (1,4 ml, 10,2 mmol) se añadió ClPPh<sub>2</sub> (1,58 g, 8,5 mmol). La reacción se dejó agitar durante la noche. El solvente se eliminó después al vacío y el residuo se volvió a dispersar en éter (100 ml), seguido por filtración de los sólidos y eliminación del solvente al vacío para dar el producto PNP deseado. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 57,74 (br s), 43,85 (d, J = 49,89 Hz).

Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>

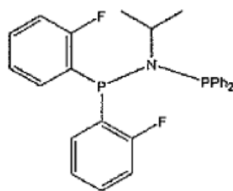


15 Formación de PNH: Se preparó (2-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)H como se ha descrito anteriormente para (2-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)H excepto que se usó i-propilamina en lugar de n-butilamina. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 19,02 (s).

20 Formación de PNP: El compuesto PNP se preparó de la reacción de (2-metoxifenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)H (1,5 g, 4,9 mmol), Et<sub>3</sub>N (1,4 ml, 9,9 mmol) y ClPPh<sub>2</sub> (0,9 ml, 4,9 mmol) según el procedimiento típico descrito para la preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> anteriormente. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 54,66 (br s), 21,79 (br s).

Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>

25 Formación de PNH: Una solución etérea de isopropilamina (0,5 g, 8,46 mmol) y Et<sub>3</sub>N (2,3 ml, 16,9 mmol) a ~0°C se añadió a una solución etérea de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PCl (1,81 g, 7,1 mmol) [preparada como se ha descrito anteriormente]. Un precipitado blanco se formó inmediatamente. La mezcla de reacción se dejó agitar durante 1 h seguido por filtración del precipitado y eliminación del solvente al vacío para dar (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)H. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 15,7 (t, J = 33,4 Hz).

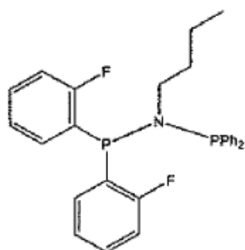


35 Formación de PNP: a una solución en DCM (3 ml) de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)H (0,8 g, 2,9 mmol) y Et<sub>3</sub>N (0,56 g, 5,9 mmol) se añadió ClPPh<sub>2</sub> (0,54 ml, 2,9 mmol). La reacción se dejó agitar durante la noche. El solvente se eliminó después al vacío y el residuo se volvió a dispersar en éter (100 ml), seguido por filtración de los sólidos y eliminación del solvente al vacío para dar el producto PNP deseado. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 52,5 (br s), 22,6 (br s).

Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>

40

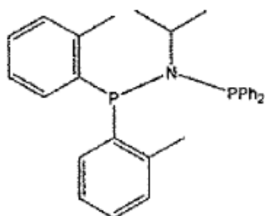




Formación de PNH: Se preparó (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)H como se ha descrito anteriormente para (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)H excepto que se usó n-butilamina en lugar de isopropilamina.

5 Formación de PNP: El compuesto PNP se preparó de la reacción de (2-fluorofenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)H (1,5 g, 4,8 mmol), Et<sub>3</sub>N (1,3 ml, 9,5 mmol) y ClPPh<sub>2</sub> (0,9 ml, 4,8 mmol) según el procedimiento típico descrito para la preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub> anteriormente. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 63,2 (d, J = 41,6 Hz), 39,0 (m).

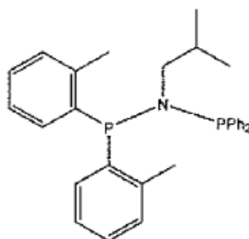
10 Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>



15 Formación de PNH: Una solución etérea de isopropilamina (1,5 g, 25,4 mmol) y Et<sub>3</sub>N (2,0 g, 30,5 mmol) a ~0°C se añadió a una solución etérea de (2-metilfenil)<sub>2</sub>PCl (6,3 g, 25,4 mmol) [preparada como se ha descrito anteriormente]. Un precipitado blanco se formó inmediatamente. La mezcla de reacción se dejó agitar durante 1 h seguido por filtración del precipitado y eliminación del solvente al vacío para dar (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)H.

20 Formación de PNP: A una solución en DCM (3 ml) de (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)H (2,4 g, 8,5 mmol) y Et<sub>3</sub>N (1,4 ml, 10,2 mmol) se añadió ClPPh<sub>2</sub> (1,58 g, 8,5 mmol). La reacción se dejó agitar durante la noche. El solvente se eliminó después al vacío y el residuo se volvió a dispersar en éter (100 ml), seguido por filtración de los sólidos y eliminación del solvente al vacío para dar el producto PNP deseado. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 52,9 (br s), 26,2 (br s).

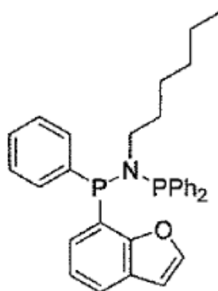
25 Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(i-butil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub>



30 Formación de PNH: Se preparó (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(i-butil)H como se ha descrito anteriormente para (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(i-butil)H excepto que se usó isobutilamina en lugar de isopropilamina.

Formación de PNP: El compuesto PNP se preparó de la reacción de (2-metilfenil)<sub>2</sub>PN(i-butil)H (1,5 g, 4,7 mmol), Et<sub>3</sub>N (0,9 ml, 6,6 mmol) y ClPPh<sub>2</sub> (0,9 ml, 4,7 mmol) según el procedimiento típico descrito para la preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> anteriormente. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 62,5 (br s), 54,9 (br s).

35 Preparación de (fenil)<sub>2</sub>PN(n-hexil)P(1-benzofuran-7-il)(fenil)



5 Formación de PNH: Se añadieron n-hexilamina (0,95 ml, 7,2 mmol) y Et<sub>3</sub>N (1,0 ml, 7,2 mmol) al cloruro de (1-benzofuran-7-il)(fenil)fosfina crudo (0,90 g, 3,6 mmol) [preparado como se ha descrito anteriormente] en éter dietílico (30 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta la formación completa del intermedio PNH juzgado por análisis de <sup>31</sup>P RMN. Los volátiles se eliminaron al vacío. Se añadió éter (50 ml) y la mezcla resultante se filtró para dar la solución en éter del producto PNH deseado en pureza razonable [por análisis de <sup>31</sup>P RMN]. El solvente se eliminó al vacío para dar el compuesto PNH (1-benzofuran-7-il)(fenil)PN(n-hexil)H.

10 Formación de PNP. El PNH (1-benzofuran-7-il)(fenil)PN(n-hexil)H (0,80 g, 2,4 mmol) se redisolvió en DCM (10 ml). Se añadió Et<sub>3</sub>N (0,5 g, 4,9 mmol), seguido por la adición incremental de Ph<sub>2</sub>PCl (1,1 g, 4,9 mmol) a temperatura ambiente. Después de la conversión completa del PNH (juzgado por análisis de <sup>31</sup>P RMN) al PNP, el solvente se eliminó de la mezcla post reacción. Se añadió éter (100 ml) y la mezcla resultante se filtró a través de una columna de alúmina activada corta. La filtración se repitió hasta que se obtuvo un compuesto puro. El solvente se evaporó para dar el producto PNP deseado. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 62,9 (d, J = 37,6 Hz), 50,5 (d, J = 37,6).

15

Ejemplo 1: Tetramerización de etileno con (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

20 Un reactor de acero inoxidable de 600 ml se calentó a 120°C durante 30 minutos al vacío, se rellenó con N<sub>2</sub> y después se enfrió a 60°C. El reactor se cargó con 2,2,4-trimetilpentano (TMP) (100 ml) y se calentó a 60°C. Por separado, se añadió MMAO-3A (2,4 mmol Al) a una mezcla de Cr(acac)<sub>3</sub> (2,5 μmol) y dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> (2,5 μmol) en ciclohexano (5 ml). Esta mezcla se transfirió después al reactor. El reactor se presurizó con etileno (45 baros), y se agitó (1300 r.p.m.) con un agitador con arrastre de gas. La temperatura en el reactor aumentó a 62-65°C, punto en el que el reactor se enfrió por medio de una hélice refrigeradora interna para mantener una temperatura constante de 60°C a lo largo de la carrera. La presión de reacción se mantuvo constante a lo largo de la carrera alimentado etileno a demanda, y el consumo de etileno se siguió a través de un caudalímetro. Al final de la carrera después de 34,3 minutos y absorción total de etileno de 160 g (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor), el reactor se enfrió rápidamente a 5°C, y se despresurizó. Se añadió una masa pesada de nonano como un estándar interno, y se tomó una pequeña muestra para análisis por GC-FID. El subproducto polímero se recogió por filtración, se secó durante la noche y se pesó. La selectividad y actividad se calcularon entonces a partir de los datos de GC y la masa de polímero. Los resultados se muestran en la tabla 1.

25

30

Ejemplo 2: Tetramerización de etileno con (dibenzofosfol-5-il)N(i-butil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

35 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (dibenzofosfol-5-il)N(i-butil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 61 minutos y absorción de 160 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3: Tetramerización de etileno con (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

40 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 58 minutos y absorción de 160 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 4: Tetramerización de etileno con (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

45 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 67 minutos y absorción de 160 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

50

Ejemplo 5: Tetramerización de etileno con (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> a 100°C y 45 baros

55 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>, se usaron 200 ml de TMP, la temperatura de reacción se mantuvo a 100°C y la reacción se terminó después de 76 minutos y absorción de 150 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 6: Tetramerización de etileno con (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub> a 100°C y 45 baros

5 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (dibenzofosfol-5-il)N(i-propil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>, se usaron 200 ml de TMP, la temperatura de reacción se mantuvo a 100°C y la reacción se terminó después de 54 minutos y absorción de 150 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 7: Tetramerización de etileno con (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)P(1-benzofuran-7-il)(fenil) a 100°C y 45 baros

10 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (dibenzofosfol-5-il)N(n-butil)P(1-benzofuran-7-il)(fenil), se usaron 200 ml de TMP, la temperatura se mantuvo a 100°C y la reacción se terminó después de 42 minutos y absorción de 150 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 8: Tetramerización de etileno con (9-oxa-10-fosfenantren-10-il)N(i-propil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

15 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando fosfenantren-10-il)N(i-propil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>, y la reacción se terminó después de 77,4 minutos y absorción de 160 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 9: Tetramerización de etileno con (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

20 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>, y la reacción se terminó después de 92 minutos y absorción de 150 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo 10: Tetramerización de etileno con (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

25 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>, y la reacción se terminó después de 24 minutos y absorción de 160 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo 11: Tetramerización de etileno con (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub> a 100°C y 45 baros

30 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenoxafosfin-10-il)N(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>, se usaron 200 ml de TMP, la temperatura de reacción se mantuvo a 100°C y la reacción se terminó después de 25 minutos y absorción de 97 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 1: Tetramerización de etileno con (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

35 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 18 minutos y absorción de 160 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2: Tetramerización de etileno con (fenil)<sub>2</sub>PN(i-butil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

40 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(i-butil)P(2-metilfenil)<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 11 minutos y absorción de 160 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3: Tetramerización de etileno con (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

45 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 78 minutos y absorción de 160 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 4: Tetramerización de etileno con (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

50 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> y la reacción se terminó después de 60 minutos y absorción de 88 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 5: Tetramerización de etileno con (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub> a 100°C y 45 baros

55 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-metoxifenil)<sub>2</sub>, se usaron 200 ml de TMP, la temperatura de reacción se mantuvo a 100°C y la reacción se terminó después de 27,1 minutos y absorción de 153 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 6: Tetramerización de etileno con (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub> a 100°C y 45 baros

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(i-propil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>, se usaron 200 ml de TMP, la temperatura de reacción se mantuvo a 100°C y la reacción se terminó después de 15 minutos y absorción de 150 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

5 Ejemplo comparativo 7: Tetramerización de etileno con (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(1-benzofuran-7-il)(fenil)<sub>2</sub> a 100°C y 45 baros

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(1-benzofuran-7-il)(fenil)<sub>2</sub>, se usaron 200 ml de TMP, la temperatura de reacción se mantuvo a 100°C y la reacción se terminó después de 11 minutos y absorción de 150 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 1.

10

Ejemplo comparativo 8: Tetramerización de etileno con (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(fenil)<sub>2</sub>, y la reacción se terminó después de 46 minutos y absorción de 160 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 3.

15

Ejemplo comparativo 9: Tetramerización de etileno con (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub> a 60°C y 45 baros

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>, y la reacción se terminó después de 21,5 minutos y absorción de 160 g de etileno. Los resultados se muestran en la tabla 3.

20

Ejemplo comparativo 10: Tetramerización de etileno con (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub> a 100°C y 45 baros

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se usó el ligando (fenil)<sub>2</sub>PN(n-butil)P(2-fluorofenil)<sub>2</sub>, se usaron 200 ml de TMP, la temperatura de reacción se mantuvo a 100°C y la reacción se terminó después de solo 45 minutos y absorción de 200 g de etileno (incluyendo el etileno requerido para presurizar el reactor). Los resultados se muestran en la tabla 3.

25

Tabla 1.

Ejemplo	Ligando	Temp. (°C), Pres. (bar)	Actividad (x10 <sup>6</sup> g/dCr/h)	Selectividad de producto líquido (% en peso de productos oligómeros)					Razón 1- octeno:1- hexeno	Selectividad de producto total (% en peso) % de polímero
				1-hexeno %	cíclicos C <sub>6</sub> %	1-octeno %	1-hexeno + 1-octeno %	C <sub>10-30</sub> %		
1	(dibenzofosfol-5-il)N(i- propil)P(2-MePh) <sub>2</sub>	60, 45	1,65	15,6	2,3	68,1	83,6	13,0	4,40	1,68
Comp. 1	Ph <sub>2</sub> PN(i-propil)P(2-MePh) <sub>2</sub>	60, 45	2,70	35,9	1,4	54,8	90,9	7,4	1,52	1,1
2	(dibenzofosfol-5-il)N(i- butil)P(2-MePh) <sub>2</sub>	60, 45	1,00	10,8	3,5	65,9	76,6	17,9	6,08	13,06
Comp. 2	Ph <sub>2</sub> PN(i-butil)P(2-MePh) <sub>2</sub>	60, 45	5,03	30,0	3,4	61,0	88,0	8,3	2,26	0,49
3	(dibenzofosfol-5-il)N(n- butil)P(2-OMePh) <sub>2</sub>	60, 45	0,57	22,3	1,2	59,1	81,5	13,0	2,65	3,48
Comp. 3	Ph <sub>2</sub> PN(n-butil)P(2- OMePh) <sub>2</sub>	60, 45	0,73	41,8	2,1	40,4	82,3	12,6	0,96	1,65
4	(dibenzofosfol-5-il)PN(i- propil)P(2-OMePh) <sub>2</sub>	60, 45	0,56	34,2	0,6	53,0	87,2	10,2	1,55	1,16
Comp. 4	Ph <sub>2</sub> PN(i-propil)P(2- OMePh) <sub>2</sub>	60, 45	0,31	53,5	1,0	31,5	85,0	12,6	0,59	7,90
5	(dibenzofosfol-5-il)PN(n- butil)P(2-OMePh) <sub>2</sub>	100, 45	0,63	59,5	1,2	31,9	91,4	6,2	0,54	1,00
Comp. 5	Ph <sub>2</sub> PN(n-butil)P(2- OMePh) <sub>2</sub>	100, 45	1,72	75,1	0,8	15,6	90,8	6,7	0,21	0,71
6	(dibenzofosfol-5-il)N(i- propil)P(2-FPh) <sub>2</sub>	100, 45	0,88	26,5	2,7	56,3	82,7	12,9	2,13	5,1
Comp. 6	Ph <sub>2</sub> PN(i-propil)P(2-FPh) <sub>2</sub>	100, 45	3,72	47,1	1,1	33,8	81,0	17,1	0,72	1,41
7	(dibenzofosfol-5-il)N(n- butil)P(1-benzofuran-7- il)(fenil)	100, 45	1,11	43,9	1,9	44,9	88,8	7,4	1,02	1,51
Comp. 7	(fenil) <sub>2</sub> PN(n-hexil)P(1- benzofuran-7-il)(fenil)	100, 45	2,29	56,0	3,0	33,3	89,3	6,7	0,59	0,63

Tabla 2.

Ejemplo	Ligando	Temp. (°C), Pres. (bar)	Actividad (x10 <sup>6</sup> g/dCr/h)	Selectividad de producto líquido (% en peso de productos oligómeros)					Razón 1- octeno:1- hexeno	Selectividad de producto total (% en peso) % de polímero
				1-hexeno %	cíclicos C <sub>6</sub> %	1-octeno %	1-hexeno + 1-octeno %	C <sub>10-30</sub> %		
8	(9-oxa-fosofenantren-10- il)N(i-propil)P(2-OMePh) <sub>2</sub>	60, 45	0,60	39,6	0,5	49,6	89,3	9,1	2,61	
Comp. 4	Ph <sub>2</sub> PN(i-propil)P(2- OMePh) <sub>2</sub>	60, 45	0,31	53,5	1,0	31,5	85,0	12,6	7,90	

Tabla 3.

Ejemplo	Ligando	Temp. (°C), Pres. (bar)	Actividad (x10 <sup>5</sup> g/dC/r/h)	Selectividad de producto líquido (% en peso de productos oligómeros)					Razón 1- octeno:1- hexeno	Selectividad de producto total (% en peso) % de polimero
				1-hexeno %	cíclicos C <sub>6</sub> %	1-octeno %	1-hexeno + 1-octeno %	C <sub>10-30</sub> %		
9	(fenoxafosfin-10-ii)N(n-butil)PPh <sub>2</sub>	60, 45	0,43	11,0	4,7	66,7	77,6	14,8	6,05	1,58
Comp. 8 10	Ph <sub>2</sub> PN(n-butil)PPh <sub>2</sub> (fenoxafosfin-10-ii)N(n-butil)P(2-FPh) <sub>2</sub>	60, 45 60, 45	1,23 2,32	6,7 10,0	9,2 2,4	60,8 66,8	67,5 76,9	19,3 19,5	9,07 6,7	1,69 4,85
Comp. 9 11	Ph <sub>2</sub> PN(n-butil)P(2-FPh) <sub>2</sub> (fenoxafosfin-10-ii)N(n-butil)P(2-FPh) <sub>2</sub>	60, 45 100, 45	3,07 1,28	8,3 41,6	4,3 2,0	56,0 48,0	64,3 89,5	25,8 7,5	6,8 1,11	4,61 6,46
Comp. 10	Ph <sub>2</sub> PN(n-butil)P(2-FPh) <sub>2</sub>	100, 45	1,37	34,7	3,8	46,8	81,5	13,4	1,35	3,98

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la tetramerización de etileno, el proceso incluye poner en contacto etileno con un catalizador en condiciones de oligomerización de etileno, dicho catalizador comprende:

- i) una fuente de cromo;  
ii) un compuesto de ligación de la fórmula



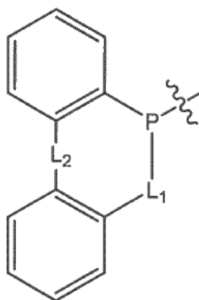
en donde P es un átomo de fósforo;

X es un grupo enlazador entre P e Y, en donde X se selecciona de dimetilmetileno, etano-1,2-diilo, eteno-1,2-diilo, propano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, butano-2,3-diilo,  $-N(R^5)-$ ,  $-N(R^5)-N(R^6)-$ ,  $=C(R^7)-N(R^5)-$ , o  $-N(R^5)-C(R^7)(R^8)-$ , donde  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo,  $R^7$  y  $R^8$  son independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo organoheterilo o un grupo heterohidrocarbilo;

$R^1$  y  $R^2$  son ambos independientemente grupos aromático, incluyendo heteroaromáticos, directamente unidos a P;

e

Y es un grupo opcionalmente sustituido que se representa como



de modo que P es un átomo de fósforo que se une a X; y

$L_1$  y  $L_2$  son enlazadores seleccionados del grupo que consiste en un enlace covalente,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR_3-$ ,  $-CR^3R^4-$ ,  $-C(=O)-$ , donde  $R^3$  y  $R^4$  son independientemente un hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo heterohidrocarbilo o un grupo organoheterilo; y

- iii) opcionalmente un activador de catalizador o combinación de activadores de catalizador.

2. El proceso como se reivindica en la reivindicación 1, en donde tanto  $R^1$  como  $R^2$  son grupos fenilo opcionalmente sustituidos.

3. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde  $L_1$  y  $L_2$  son o bien un enlace covalente u  $-O-$ .

4. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde tanto  $L_1$  como  $L_2$  son enlaces covalentes.

5. El proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde Y está sustituido en una o más posiciones del anillo aromático con grupos diferentes de hidrógeno, los grupos se seleccionan de grupos hidrocarbilo, grupos heterohidrocarbilo u organoheterilo o sustituyentes de átomos de halógeno.