



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0613481-5 A2**

(22) Data de Depósito: 11/07/2006
(43) Data da Publicação: 12/07/2011
(RPI 2114)



(51) *Int.Cl.:*
C07F 7/22 2006.01

(54) Título: **PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE TRI-HALOGENETOS DE MONOALQUILESTANHO E DE DI-HALOGENETOS DE DIALQUILESTANHO**

(30) Prioridade Unionista: 12/07/2005 EP 05076591.6, 04/10/2005 US 60/723592, 04/10/2005 US 60/723592, 12/07/2005 EP 05076591.6

(73) Titular(es): ARKEMA VLISSINGEN BV

(72) Inventor(es): BERTH-JAN DEELMAN, ERIKA MONIKA WAGNER, GERARD VAN KOTEN, MAARTEN BOELE

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006064098 de 11/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/006783 de 18/01/2007

(57) Resumo: PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE TRI-HALOGENETOS DE MONOALQUILESTANHO E DE DI-HALOGENETOS DE DIALQUILESTANHO A presente invenção relaciona-se com um processo para a produção de tri-halogenetos de monoalquilestanho da fórmula $R\text{SnHal}_3$, na qual R alquila ou cicloalquila e Hal Cl, Br ou I. O referido processo compreende o contato do alceno ou cicloalceno correspondente, halogeneto estano SnHal_2 , halogeneto de hidrogênio 1-11-lal e opcionalmente Sn metálico, na presença de pelo menos um catalisador à base de metal de transição, isolando em seguida os tri-halogenetos de monoalquilestanho a partir do meio. A presente invenção também se relaciona com um processo para a produção de di-halogenetos de dialquilestanho da fórmula $R_2\text{SnHal}_2$ a partir de tri-halogenetos de monoalquilestanho da fórmula $R\text{SnHal}_3$, na qual R - alquila ou cicloalquila e Hal Cl, Br ou I. O referido processo compreende o contato de tri-halogenetos de monoalquilestanho $R\text{SnHal}_3$ e Sn metálico, opcionalmente isolando em seguida os di-halogenetos de dialquilestanho $R_2\text{SnHal}_2$ a partir do meio.



PI0613481-5

PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE TRI-HALOGENETOS DE MONOALQUILESTANHO E DE DI-HALOGENETOS DE DIALQUILESTANHO

[Campo da invenção]

5 Tri-halogenetos de monoalquilestano, a título de exemplo, tricloreto de monoalquilestano $R\text{SnCl}_3$ (R sendo $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), particularmente tricloreto de metil-, butil- e octilestano, são importantes industrialmente como intermediários para estabilizadores de PVC, produtos químicos para revestimento de vidro e catalisadores. Foi descoberta uma nova via para
10 produzir tri-halogenetos de monoalquilestano com $n \geq 2$. O método utiliza os correspondentes alceno, di-halogeneto de estano e halogeneto de hidrogênio como materiais de partida e um complexo de metal de transição como o catalisador. A reação decorre suavemente e seletivamente sob condições moderadas. Os tri-halogenetos de monoalquilestano quer isolados do meio
15 reacional quer provenientes de outra fonte são reagidos com estano metálico para obter uma mistura de di-halogeneto de estano e di-halogenetos de dialquilestano.

[A arte antecedente e o problema técnico]

20 Tricloreto de monoalquilestano e dicloreto de dialquilestano são atualmente preparados através de processos de múltiplas etapas. Nestes processos, os tricloreto de monoalquilestano e dicloreto de dialquilestano são formados como uma mistura por desproporção do composto de tetraalquilestano R_4Sn correspondente com SnCl_4 . O composto de tetraalquilestano é preparado por reação de trialkylaluminum ou reagentes
25 de alkyl-Grignard com SnCl_4 . Esta via sofre dos custos particularmente elevados dos materiais de partida. Além disso, a composição do produto depende do comprimento da cadeia de alkyl e das condições reacionais, e é portanto dificilmente ajustável à procura atual. Fracionamento por destilação pode ser requerido mas torna-se praticamente impossível para cadeias de

alquila superiores ($n = 8$ ou maiores). Portanto, são altamente desejáveis métodos alternativos para a produção seletiva de tricloreto de monoalquilestano e dicloreto de dialquilestano.

Métodos alternativos para preparar dicloreto de dialquilestano incluem a dialquilação seletiva de tetra-halogeneto de estanho utilizando reagentes de alquilalumínio (ver Patente GB 923179, Patente DE 1157617), ou reação de cloreto orgânico com estanho metálico. A última reação requer habitualmente um catalisador, por exemplo magnésio, cobre (ver Patente US 3 085 102) ou triamida hexametilfosfórica (HMPT, ver Patentes US 4 049 689, 4 044 035). Os baixos rendimentos para cloretos de alquila superiores e as grandes quantidades de catalisador necessárias tornam estes métodos geralmente não atrativos de um ponto de vista comercial.

É conhecido que a reação de SnCl_4 com compostos de eterato de trialquilalumínio $\text{R}_3\text{Al}(\text{OR}')_2$ / amida $\text{R}_3\text{Al}(\text{NR}')_3$ ou alcoolatos $\text{R}_2\text{Al}(\text{OR}')$ permite a formação de RSnCl_3 . Semelhantemente, misturas de tricloreto de monoalquilestano e dicloreto de dialquilestano foram preparadas num único etapa a partir de SnCl_4 utilizando R_3Al e um excesso de éter. Isto é descrito nas patentes seguintes US 3 894 066, US 3 994 944, e pedido de patente US 2004/0133022A1. A desvantagem destes procedimentos é o excesso de alquilalumínios requerido freqüentemente para se atingir bons rendimentos.

A patente EP 1 225 177 descreve um processo para a produção de tri-halogenetos de monoalquilestano da fórmula RSnX_3 , em que $\text{R} =$ alquila ou cicloalquila e $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I , envolvendo uma reação de redistribuição entre tetraorganoestanos, halogenetos de triorganoestano ou halogenetos de diorganoestano e tetrahalogenetos de estanho, o referido processo compreendendo o contato de halogenetos de tetra- (R_4Sn), tri- (R_3SnX) ou di-organoestano (R_2SnX_2) com SnX_4 para originar os referidos tri-halogenetos de monoorganoestano na presença de pelo menos um

complexo de metal de transição, o referido complexo compreendendo pelo menos um metal de transição, M, selecionado do Grupo VIII da tabela periódica dos elementos, pelo menos um ligando monodentado ou ligando bidentado, L, L' ou L'', e opcionalmente um ou mais ânions, X, de um ácido orgânico ou inorgânico, como um catalisador ou precursor de catalisador. Esta reação requer ainda a produção dos tetraorganoestanhos, halogenetos de triorganoestanho ou halogenetos de diorganoestanho iniciais a partir do tetrahalogeneto de estanho e sofre da formação de di-halogeneto de estanho como subproduto.

10 Uma via alternativa para tricloreto de monoalquilestanho é a reação do halogeneto de alquila correspondente com SnCl_2 utilizando um catalisador. Catalisadores úteis são halogenetos de fosfônio, aminas ou fosfinas, dissulfuretos, Se(II) ou sais metálicos do grupo 1-3, (e.g. LiCl ou MgCl_2), ou Mg metálico com I_2 . Estas reações requerem geralmente
15 temperaturas elevadas. Isto é descrito nas patentes seguintes US 3 519 667, US 3 340 283, CA 1069129, GB 1 146 435, US 4 046 791. Foi descoberto que os compostos de trialquilantimônio são efetivos como catalisadores no caso de tribrometos de alquilestanho, mas a falta de reatividade para os tricloreto de alquilestanho e a toxicidade dos catalisadores de
20 trialquilantimônio tornou esta via pouco útil (E. J. Bulten, *J. Organomet. Chem.* 1975, 97, 167).

Foi relatada a reação de α -olefinas com estanano SnH_4 utilizando um catalisador de radical livre (e.g. peróxidos de alquila e naftenato de cobalto). As condições criogênicas e os rendimentos baixos
25 tornam este procedimento não atrativo de um ponto de vista industrial. Isto foi descrito na Patente GB 1 255 859. A adição de alcenos não ativados a HSnX_3 originando RSnX_3 foi descrita ocorrer através de um mecanismo semelhante, mas estas produzem os tri-halogenetos de monoalquiestanho substituídos secundariamente em rendimentos baixos. Isto foi descrito na Patente US

3.607.893. As hidroestanilações são conhecidas ocorrer quando hidretos de trialquilestanho reagem com substratos contendo ligações múltiplas sob condições radicalares. Existem também exemplos onde complexos de ródio e paládio são aplicados para catalisar com sucesso a adição de hidretos de trialquilestanho a alcinos e alcenos para originar compostos de tetraorganoestanho mistos (M. Lautens, W. Klute, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 442 e suas referências).

A preparação de compostos de organoestanho diretamente a partir de SnCl_2 (ou, alternativamente, de Sn metálico), HCl e do alceno correspondente representa uma via alternativa atrativa para os tricloreto de monoalquilestanho. As suas principais vantagens derivam dos baixos custos do material de partida e da capacidade de produzir o cloreto de alquilestanho desejado seletivamente numa etapa. Esta reação foi descrita antes para substratos contendo carbonila α,β -insaturado onde ela ocorre sem um catalisador sob condições moderadas. A funcionalidade carbonila atua como um grupo ativador da conversão nestes substratos. Foram produzidos ambos os tri-halogenetos de monoorganoestanho e di-halogenetos de diorganoestanho ou suas misturas. Foi descrito nas patentes US 4 105 684, EP 0 011 280, US 4 080 362, US 4 130 573, J. W. Burley, P. Hope, R. E. Hutton, C. J. Groenenboom, *J. Organomet. Chem.* 1979, 170, 21, Patente US 4 202 830, J. W. Burley, P. Hope, A. G. Mack, *J. Organomet. Chem.* 1984. No entanto, os alcenos não ativados não são reativos sob estas condições. A reação de 1-octeno com $\text{HSnCl}_3(\text{Et}_2\text{O})_2$ supostamente resulta apenas em quantidades de traço ($< 1\%$) de tricloreto de *sec*-octilestanho (277, 37, R. E. Hutton, J. W. Burley, *J. Organomet. Chem.* 1978, 156, 369). O tricloreto de *n*-octilestanho foi formado com até 81% de rendimento quando $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ e uma quantidade estequiométrica de 1-octeno foram feitos reagir com 0,5 equivalentes de SnCl_4 à temperatura ambiente. Obviamente, a necessidade de maiores quantidades de reagente de zircônio torna esta via

industrialmente pouco atrativa (V. G. Kumar Das, O. Ghee Chee, *J. Organomet. Chem.* 1987, 321, 335).

Foi descoberto um novo processo para a preparação direta e seletiva de tri-halogenetos de monoalquilestanho a partir do alceno correspondente não ativado (*e.g.* 1-octeno), halogeneto estanoso (*e.g.* SnCl_2) e halogeneto de hidrogênio (*e.g.* HCl) numa reação de um único etapa na presença de um complexo de metal de transição como um catalisador. A reação decorre seletivamente, sendo o único produto secundário significativo alceno isomerizado. Os di-halogenetos de dialquilestanho são seguidamente produzidos a partir dos tri-halogenetos de monoalquilestanho.

[Breve descrição da invenção]

A presente invenção compreende um processo para a produção de tri-halogenetos de monoalquilestanho da fórmula RSnHal_3 , em que R = alquila ou cicloalquila e Hal = Cl, Br ou I, o referido processo compreendendo o contato de alceno, halogeneto estanoso e halogeneto de hidrogênio na presença de pelo menos um complexo de metal de transição como um catalisador ou precursor de catalisador; opcionalmente em seguida isolando os tri-halogenetos de monoalquilestanho a partir do meio. Numa concretização preferida da invenção o referido complexo compreende pelo menos um metal de transição M, pelo menos um ligando monodentado ou ligando bidentado, L ou L', e opcionalmente um ou mais ânions, X, sendo definido como (i) a base conjugada de um ácido orgânico ou inorgânico, (ii) um hidreto ou (iii) um fragmento hidrocarbila. Noutra concretização preferida da invenção o referido complexo é um sal de metal de transição constituído por um metal de transição M, e opcionalmente um ou mais ânions, X, sendo definido como a base conjugada de um ácido orgânico ou inorgânico, e opcionalmente um ou mais cátions de metal alcalino.

Vantajosamente M é selecionado a partir do Grupo VIII da Tabela Periódica dos elementos. A reação pode ser levada a cabo com ou sem

um solvente.

5 A reação decorre seletivamente, sendo o único produto secundário significativo isômeros de alceno resultantes da isomerização do alceno inicial. O alceno é correntemente aplicado em excesso relativamente aos outros reagentes. O halogeneto de hidrogênio ácido poderá ser empregado como um gás ou em solução. A reação decorre suavemente à temperatura ambiente ou acima. Pode ser utilizada uma variedade de solventes orgânicos, em particular, solventes tais como álcoois, éteres e solventes apolares aromáticos e alifáticos e suas misturas. Pequenas quantidades de água não
10 perturbam a reação.

A invenção também compreende um processo para fazer di-halogenetos de dialquilestanho. Os tri-halogenetos de monoalquilestanho (i) quer isolados a partir do reacional acima (ii) quer provenientes de outra fonte são feitos reagir com estanho metálico para se obter uma mistura de di-
15 halogeneto de estanho e di-halogenetos de dialquilestanho. Opcionalmente em opção (i) o estanho metálico pode ser adicionado durante a reação ao tri-halogeneto de monoalquilestanho. Nesse sentido o di-halogeneto de estanho formado pode ser consumido para produzir tri-halogeneto de monoalquilestanho.

20 A invenção também se relaciona com a utilização destes tri-halogenetos de monoalquilestanho, di-halogenetos de dialquilestanho e suas misturas preparados de acordo com o processo aqui acima como intermediários para estabilizadores de PVC, produtos químicos para revestimento de vidro e catalisadores. A invenção também se relaciona com
25 os estabilizadores de PVC, produtos químicos para revestimento de vidro e catalisadores que foram preparados a partir dos tri-halogenetos de monoalquilestanho e di-halogenetos de dialquilestanho preparados pelo processo da presente invenção.

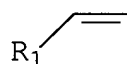
[Descrição detalhada da invenção]

A presente invenção relaciona-se com um processo para a produção de tri-halogenetos de monoalquilestanho da fórmula $R\text{SnHal}_3$, em que R = alquila ou cicloalquila e Hal = Cl, Br ou I. O referido processo compreende o contato do correspondente alceno ou cicloalceno, halogeneto estanoso SnHal_2 , halogeneto de hidrogênio HHal e opcionalmente Sn metálico, na presença de pelo menos um catalisador à base de metal de transição, em seguida isolando os tri-halogenetos de monoalquilestanho a partir do meio.

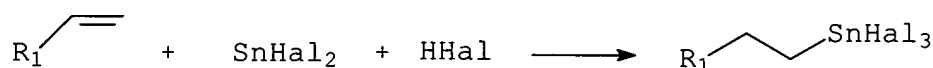
Vantajosamente, R é uma alquila, linear ou ramificado, na faixa de C2-C20 e preferencialmente selecionado entre C2, C3, C4, C5, C6, C7 e C8.

Com respeito aos tri-halogenetos de monoalquilestanho, numa concretização específica Hal é cloreto. Isto significa que o halogeneto estanoso é SnCl_2 e o halogeneto de hidrogênio é HCl . Na fórmula $R\text{SnHal}_3$ o grupo R é preferencialmente definido como uma alquila (linear ou ramificada) ou cicloalquila possuindo desde 2 a 20 átomos de carbono. Preferencialmente são usados *n*-butila, butila, *n*-hexila, hexila, *n*-octila e octila.

Com respeito ao alceno (por vezes chamado olefina), pode ser descrito, em termos de exemplo, como a fórmula seguinte:



e a via reacional como se segue (eq 1):



(eq. 1)

em que R_1 é H ou é definido como uma alquila (linear ou ramificada ou substituída), possuindo de 1 a 18 átomos de carbono.

O alceno, mas também o cicloalceno, tem vantajosamente de 2 a 20 átomos de carbono. Numa concretização específica o alceno pode também ser descrito como $\text{R}_1(\text{R}_2)\text{C}=\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$ com $\text{R}_1\text{-R}_4$ sendo qualquer

grupo alquila (ramificada ou linear ou substituída) ou hidrogênio, R_1 , R_2 , R_3 e/ou R_4 estando opcionalmente ligado a qualquer um dos outros grupos R, por exemplo R_1 ou R_2 estando ligado a R_3 ou R_4 , ou R_1 estando ligado a R_2 , e o número de átomos de carbono em R_1 - R_4 variando de 0 a 18.

5 A olefina pode conter funções e/ou substituintes. Vantajosamente este hidrocarboneto possui 4 a 8 átomos de carbono. Especialmente o 1-buteno e o 1-octeno são relevantes para produzir organoestanhos industrialmente importantes.

10 Com respeito ao halogeneto estanoso, pode ser SnHal_2 ou qualquer precursor. Poderá ser feita menção, em termos de exemplos, a misturas Sn/SnHal_4 e HHal/Sn . O precursor também se relaciona com misturas $\text{SnHal}_2/\text{Sn}/\text{SnHal}_4$. O halogeneto estanoso é preferencialmente anidro mas também podem ser utilizados os seus aquo-complexos. O halogeneto estanoso SnHal_2 pode ser produzido *in situ*. De acordo com uma
15 concretização específica, o SnHal_2 pode ser parcialmente ou totalmente substituído por uma mistura Sn/SnHal_4 (razão 1/1) produzindo SnHal_2 *in situ*.

20 Com respeito ao halogeneto de hidrogênio, pode ser o próprio halogeneto de hidrogênio como um gás ou uma solução num solvente ou qualquer precursor ou qualquer sua mistura. O precursor pode ser $[\text{HN}(\text{alquil})_3]\text{Hal}$, outro sal de amônio ou outro aduto de base de Lewis de halogeneto de hidrogênio. Quando utilizado como gás o halogeneto de hidrogênio poderá ser diluído com outro gás. Numa concretização preferida da invenção o halogeneto de hidrogênio pode ser HCl ou $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$. Noutra concretização preferida, Hal é cloreto, o halogeneto estanoso é SnCl_2 e
25 o halogeneto de hidrogênio é HCl .

Com respeito ao catalisador, na sua forma mais ampla é um catalisador à base de metal de transição.

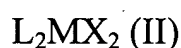
De acordo com uma primeira concretização da invenção, o referido catalisador à base de metal de transição pode ser um complexo, o

referido complexo compreendendo pelo menos um metal de transição M, pelo menos um ligando monodentado L ou ligando bidentado L', e opcionalmente um ou mais ânions X, sendo X definido como (i) a base conjugada de um ácido orgânico ou inorgânico, (ii) um hidreto ou (iii) um fragmento hidrocarbila.

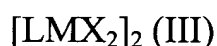
Vantajosamente, o catalisador é um complexo possuindo a fórmula



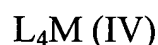
em que L' é um ligando bidentado, ou



ou



ou



em que L é um ligando monodentado.

Preferencialmente, o complexo é $M(PPh_3)_4$.

De acordo com uma segunda concretização da invenção, o catalisador à base de metal de transição pode ser um sal de metal de transição constituído por metal de transição M, e opcionalmente um ou mais ânions, X, sendo definido como a base conjugada de um ácido orgânico ou inorgânico, e opcionalmente um ou mais cátions de metal alcalino.

Mais preferencialmente, o catalisador à base de metal de transição pode ser um sal, o referido sal constituído por metal de transição M, um ou mais ânions X, sendo X definido como a base conjugada de um ácido orgânico ou inorgânico, e opcionalmente um ou mais cátions de metal alcalino M', tal como Li^+ , Na^+ ou K^+ , e/ou um ou mais prótons.

Vantajosamente, o sal é escolhido do grupo constituído por MX_2 , M'_2MX_4 e H_2MX_4 . Por exemplo, pode ser empregado $M(Hal)_2$ ou K_2MX_4 .

De acordo com uma terceira concretização da invenção, o

catalisador à base de metal de transição pode ser um metal de transição M suportado no seu estado de oxidação de valência zero.

Preferencialmente, o referido suporte é carbono.

Com respeito ao tipo de catalisador à base de metal de transição utilizado na estrutura da presente invenção, i.e. um complexo, um sal ou um metal de transição M suportado, o metal de transição M a ser usado é vantajosamente um metal do Grupo VIII (também chamado das colunas 8-10), e os metais preferidos são Pt, Pd e/ou Ni. Os grupos X poderão ser ânions de natureza orgânica e/ou inorgânica, hidrogênio ou um fragmento de hidrocarbila. Nas espécies de catalisador contendo dois X (a título de exemplo tal como $L_2M(R)Cl$) os dois X podem ser mutuamente diferentes. É preferido utilizar Cl, Br, I, acetato, triflato, tosilato, hidreto ou alquila. Numa concretização preferida da invenção L na fórmula (II) ou (III) é selecionado dentre fosfina, alceno, amina, piridina, sulfureto orgânico, nitrila e imidazolino-2-ilideno. L' é selecionado dentre fosfina contendo ligando com ligandos O ou N adicionais, difosfina, dialceno, diamina e bis(imidazolino-2-ilideno). Mais em particular L é trifenilfosfina ou $L' = N,N,N',N'$ -tetrametiletilenodiamina (TMEDA), ou bipyridina (opcionalmente substituída), M é Pd ou Pt e para o catalisador (I), X é Cl. Numa concretização específica os catalisadores são escolhido entre $Pd(PPh_3)_4$ e $Pt(PPh_3)_4$.

Com respeito ao solvente, em geral são preferidos solventes orgânicos, apróticos ou mesmo próticos, especialmente solventes aromáticos, solventes cloroaromáticos, alcanos, éteres e álcoois. Em particular foi descoberto que o tetraidrofurano (THF), etanol e 1,2-dimetoxietano (DME) são solventes apropriados.

Com respeito às condições operacionais e às proporções, a reação é feita continuamente ou em batelada. O processo em batelada é preferido. A temperatura pode ser, em termos de exemplo, desde a ambiente

até 200°C. É vantajoso uma faixa de 20 a 130°C. Com respeito à pressão, nenhuma pressão é necessária exceto para manter o alceno, quando ele possui um ponto de ebulição baixo, e existe halogeneto de hidrogênio no meio reacional. Contudo, para acelerar a reação poderão ser vantajosas pressões superiores. Os tempos reacionais preferidos variam desde alguns segundos até 48 horas. A razão molar de olefina para SnHal_2 cai na faixa de 0,1/1 até 200/1, mais vantajosamente de 1/1 a 100/1. A razão molar de HHal para SnHal_2 cai na faixa de 0,01/1 a 100/1. O carregamento de catalisador (percentagem molar de M) baseado no número de moles de SnHal_2 pode ser 0,001 a 5%, mais preferido de 0,1 a 1,5%. Se for necessário utilizar um solvente, qualquer proporção é conveniente. A reação é levada a cabo em qualquer aparelho usual. A reação pode ser verificada pela tomada de amostras e análise convencional. Os tri-halogenetos de monoalquilestanho podem ser separados do meio reacional por quaisquer meios tais como, a título de exemplos, destilação, extração com solventes, cristalização.

Acerca do rendimento baseado na olefina:

a1 é o número de moles de olefina presente originalmente no início da reação,

a2 é o número de moles de olefina convertida,

a3 é o número de moles de olefina convertida em tri-halogeneto de monoalquilestanho,

o rendimento baseado na olefina é definido como a razão $a3/a1$ e tipicamente está na faixa de 1-80%. A seletividade baseada na olefina é definida como $a3/a2$ e tipicamente está na faixa de 10-80%.

Acerca do rendimento de Sn:

b1 é o número de moles de Sn (presente como Sn, SnHal_2 ou SnHal_4) no início da reação,

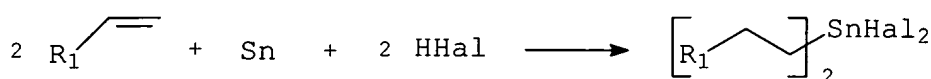
b2 é o número total de moles de Sn (presente como Sn, SnHal_2 e SnHal_4) convertido,

b3 é o número de moles de tri-halogeneto de monoalquilestanho produzido.

A seletividade de Sn é definida como a razão de b3/b2 e está na faixa 95-100%.

5 O rendimento de Sn é definido como b3/b1. A conversão é definida como b2/b1.

Podem também ser utilizadas razões de $\text{Sn}/\text{SnHal}_4 > 1$. Opcionalmente o Sn pode ser adicionado à mistura reacional no decurso da reação. Neste caso o excesso de Sn metálico origina o aumento de di-
10 halogeneto de dialquilestanho e SnHal_2 de acordo com a seguinte estequiometria reacional global:



(eq. 2)

Na eq 2 o alceno é só um exemplo, é claro que a eq 2 diz respeito a qualquer alceno como descrito acima.



15 O SnHal_2 entra na reação da eq. 1 originando outro equivalente de RSnHal_3 .

Com respeito à conversão, aos rendimentos e às seletividades:

a4 é uma quantidade de olefina em moles convertida em di-halogeneto de dialquilestanho,

20 b4 é o número de moles de di-halogeneto de dialquilestanho produzido.

A conversão, os rendimentos e as seletividades são agora definidas como se segue:

O rendimento da olefina é definido como $(a3+a4)/a1$.

25 A seletividade da olefina é definida como $(a3+a4)/a2$.

O rendimento de Sn é definido como $(b3+b4)/b1$. A conversão é definida como acima.

A seletividade de Sn é definida como a razão $(b_3+b_4)/b_2$.

Finalmente as duas reações da eq 1 e eq 3 podem também ser levadas a cabo como duas reações consecutivas. Neste caso o tri-halogeneto de monoalquilestanho $RSnHal_3$ é produzido primeiro. A etapa seguinte é então realizado por adição de Sn metálico à mistura reacional. O halogeneto estanoso que é deixado após o isolamento dos produtos $RSnHal_3$ e R_2SnHal_2 pode ser reciclado para a primeira etapa. Escolhendo a $Sn/RSnHal_3$ estequiométrica pode ser escolhida qualquer razão $R_2SnHal_2/RSnHal_3$ na mistura do produto.

A presente invenção também se relaciona com um processo para a produção de di-halogenetos de dialquilestanho de fórmula R_2SnHal_2 de tri-halogenetos de monoalquilestanho de fórmula $RSnHal_3$, em que R = alquila ou cicloalquila e Hal = Cl, Br ou I, o referido processo compreendendo o contato de tri-halogenetos de monoalquilestanho $RSnHal_3$ e Sn metálico, opcionalmente em seguida isolando os di-halogenetos de dialquilestanho R_2SnHal_2 a partir do meio.

Vantajosamente, R é uma alquila, linear ou ramificado, na faixa de C1-C20 e selecionado preferencialmente dentre C2, C3, C4, C5, C6, C7 e C8.

Numa concretização preferida, os tri-halogenetos de monoalquilestanho $RSnHal_3$ são produzidos pelo processo acima descrito.

Com respeito ao processo para fabricar di-halogenetos de dialquilestanho a partir de estanho e tri-halogenetos de monoalquilestanho, os tri-halogenetos de monoalquilestanho (i) quer isolados a partir do meio reacional acima (ii) quer provenientes de outra fonte são feitos reagir com estanho metálico para originar uma mistura de di-halogeneto de estanho e di-halogenetos de dialquilestanho, de acordo com a seguinte reação:



A reação prossegue tipicamente numa faixa de temperatura de

20 a 150°C com ou sem um catalisador e pode ser efetuada com ou sem solvente. Se for aplicado solvente, os solventes preferidos são solventes orgânicos apolares alifáticos ou solventes aromáticos ou solventes próticos ou suas misturas. A água tem um efeito benéfico na reação. Vantajosamente, o

5 SnCl_2 formado poderá ser isolado e reciclado, por exemplo por extração com água seguida de secagem, e aplicado como o material de partida para o processo de produção de tri-halogenetos de monoalquilestanho como descrito acima. Escolhendo a $\text{Sn}/\text{RSnHal}_3$ estequiométrica, pode ser escolhida qualquer razão $\text{R}_2\text{SnHal}_2/\text{RSnHal}_3$ na mistura de produtos. Em outras

10 palavras, por simples ajuste da quantidade de Sn, podem ser preparadas diferentes misturas de tri-halogenetos de monoalquilestanho e di-halogenetos de dialquilestanho.

Particularmente, se uma quantidade de Sn metálico for adicionada em deficiência, ocorre uma conversão parcial dos tri-halogenetos de monoalquilestanho RSnHal_3 e conseqüentemente é obtida uma mistura que

15 contém ambos os tri-halogenetos de monoalquilestanho e os di-halogenetos de dialquilestanho. Na prática, uma tal mistura "pronta para seguir" é correntemente usada para fabricar estabilizantes.

Claro que, o processo da presente invenção poderá

20 compreender adicionalmente uma etapa de isolamento dos di-halogenetos de dialquilestanho R_2SnHal_2 a partir do meio, em particular a partir da mistura de tri-halogenetos de monoalquilestanho e di-halogenetos de dialquilestanho.

[Exemplos]

Exemplo 1

25 Um vaso reacional equipado com agitação magnética foi colocado sob atmosfera inerte e carregado com 62 mg de $\text{Pt}(0)(\text{PPh}_3)_4$ e 138 mg de HNEt_3Cl (1,0 mmol). Esta mistura foi em seguida suspensa por adição de 0,5 ml de THF, seguida de 1,0 ml de 1-octeno e 0,5 ml de uma solução 0,4 M de SnCl_2 anidro em THF (0,20 mmol). O recipiente foi colocado num

banho de óleo e aquecido a 80°C e agitado durante 16 horas.

Após resfriamento até à temperatura ambiente, a fase líquida foi etilada com EtMgCl em excesso, e analisada por CGL utilizando um padrão interno. O rendimento é 10,5 mg (0,031 mmol; b3/b1 = 16%) de triclureto de monooctilestanho.

Exemplo 2

Um vaso reacional equipado com agitação magnética foi colocado sob atmosfera inerte e carregado com 5,0 mg de Pd(PPh₃)₄. A seguir, foi adicionado 1,0 ml de uma solução 0,8 M de SnCl₂ anidro em THF (0,80 mmol), seguido por 2,0 ml de 1-octeno (12,5 mmol). O recipiente foi colocado num banho de óleo e aquecido a 60°C. Subsequentemente, foram adicionados lentamente 1,5 ml de uma solução de HCl 0,25 M em THF (0,375 mmol) e a solução amarelo pálida resultante foi agitada durante 1 h. a 60°C.

Após a reação, o solvente e o excesso de 1-octeno foram removidos *in vacuo* para originar um resíduo laranja/vermelho. Este resíduo foi suspenso em 3,0 ml de tolueno e a suspensão resultante agitada vigorosamente durante alguns minutos. A fase líquida foi analisada por CGL após etilação com EtMgCl em excesso. O rendimento é 112 mg (0,33 mmol; b3/b1 = 41%) de triclureto de monooctilestanho.

Exemplo 3

Um vaso reacional equipado com agitação magnética foi colocado sob atmosfera inerte e carregado com 9,5 mg de Pd(PPh₃)₄ e 172 mg SnCl₂ (0,91 mmol). A seguir, foram adicionados 4 ml de THF. O recipiente foi colocado num banho de óleo e aquecido a 50°C, enquanto foi borbulhado propileno através da solução. Subsequentemente, foram adicionados lentamente 4,0 ml de uma solução de HCl 0,20 M em THF (0,80 mmol) e a solução amarela pálida resultante foi agitada durante 1,5 h. a 50°C com borbulhamento de propileno através da solução.

Após a reação, o borbulhamento de propileno foi parado e o

solvente foi removido *in vacuo* para originar um resíduo laranja/vermelho. Este resíduo foi suspenso em 3,0 ml de tolueno e a suspensão resultante agitada vigorosamente durante vários minutos. A fase líquida foi analisada por CGL, utilizando um padrão interno, após etilação com excesso de EtMgCl. O rendimento é 12,6 mg (0,047 mmol; b3/b1 = 6%) de tricloreto de monopropilestanho.

Exemplo 4

Num vaso pressurizado equipado com uma entrada para permitir a purga de dinitrogênio e uma barra de agitação, foram pesados no seu interior 15,0 mg de Pd(PPh₃)₄. O tubo foi colocado sob atmosfera inerte e subsequentemente resfriado até -10°C. A seguir, foram adicionados 4 ml de 1-butenos líquido, seguidos por 1,0 ml de uma solução de SnCl₂ 0,8 M em THF e adição gota a gota de 3,0 ml de uma solução de HCl 0,25 M em THF. O recipiente foi seguidamente selado e o banho de resfriamento removido. Quando o vaso tinha atingido a temperatura ambiente, a válvula foi aberta durante alguns segundos para remover a pressão excessiva que se tinha formado. A mistura foi subsequentemente agitada à temperatura ambiente durante 64 horas.

Após a reação, a mistura reacional amarela ligeiramente turva foi transferida para um segundo balão. O resíduo resultante foi tratado, etilado e analisado por CGL como descrito para Exemplo 2. A análise mostrou a formação de 45 mg de tricloreto de butilestanho (0,16 mmol; b3/b1 = 20%).

Exemplo 5

Um vaso reacional com agitação magnética foi colocado sob atmosfera inerte e carregado com 15,0 mg de Pd(PPh₃)₄ e 38 mg SnCl₂. Foi adicionado THF (1 ml), seguido pela adição de 3,0 ml de ciclo-hexeno. Finalmente, 0,8 ml de uma solução 0,20 M de HCl em THF foram adicionados gota a gota por meio de uma seringa. Após a adição estar completa, a mistura resultante foi aquecida a 60°C e agitada durante 24 h. a

esta temperatura.

Após resfriamento até à temperatura ambiente, os voláteis foram evaporados sob pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado, etilado e analisado por CGL como descrito para o Exemplo 2. O rendimento da reação foi determinado ser 4,0 mg (0,013 mmol; $b_3/b_1 = 5\%$) de tricloreto de monociclo-hexilestanho.

Exemplo 6

Um vaso reacional equipado com agitação magnética foi colocado sob atmosfera inerte e carregado com 1 ml de uma solução de THF contendo 4,5 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ e 75,1 mg de SnCl_2 (0,40 mmol). O vaso reacional foi aquecido a 50 °C, após o que foram adicionados 1,5 ml de estireno (13,1 mmol). Subsequentemente, foram adicionados lentamente 2,0 ml de uma solução de HCl 0,20 M em THF (0,40 mmol) e a solução amarela pálida resultante foi agitada durante 16 h. a 50°C.

Após a reação, o solvente e o excesso de alceno foram removidos *in vacuo* para originar um resíduo laranja/vermelho. Este resíduo foi suspenso em 3,0 ml de tolueno e a suspensão resultante agitada vigorosamente durante vários minutos. A fase líquida foi analisada por CGL, utilizando um padrão interno, após etilação com EtMgCl em excesso. O rendimento é 5,9 mg (0,018 mmol; $b_3/b_1 = 5\%$) de tricloreto de mono(feniletil)estanho.

Exemplo 7

Um vaso reacional equipado com agitação magnética foi colocado sob atmosfera inerte e carregado com 1,7 mg de PdCl_2 e 634 mg de SnCl_2 . Foi adicionado etanol (2 ml), seguido pela adição de 4,4 ml de 1-octeno. A mistura foi aquecida a 50°C e foram adicionados por meio de uma seringa 0,91 ml de uma solução 2,75 M de HCl em etanol. Após a adição estar completa, a mistura reacional foi agitada durante 44 h a 50°C.

Após resfriamento até à temperatura ambiente, os voláteis

foram evaporados sob pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado, etilado e analisado por CGL como descrito para o Exemplo 2. O rendimento da reação foi determinado ser 500 mg (1,48 mmol; $b_3/b_1 = 44\%$) de tricloreto de monooctilestanho.

5 Exemplo 8

Um vaso reacional equipado com uma barra de agitação magnética foi carregado com 10,8 mg de Pd sobre carvão ativado (Pd 10%) e colocado sob atmosfera inerte. O catalisador foi seguidamente suspenso por adição de 2,0 ml de acetona. A mistura foi aquecida até 50 °C e foram
10 adicionados 4,7 ml de 1-octeno. Num vaso reacional separado, foi preparada uma mistura de 671 mg de SnCl_2 , 0,66 ml de uma solução de HCl 4 M em água (2,65 mmol) e 10,5 ml de acetona, que foi adicionada por meio de uma seringa à mistura reacional inicial. A mistura resultante foi agitada durante 20 h a 50 °C.

15 Após resfriamento até à temperatura ambiente, os voláteis foram evaporados sob pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado como descrito para o Exemplo 2. Um rendimento de 98 mg (0,29 mmol; $b_3/b_1 = 8\%$) de tricloreto de monooctilestanho foi calculado a partir dos resultados das medições de CGL.

20 Exemplo 9

Um vaso reacional equipado com agitação magnética foi carregado com 1,00 g de Sn em pó (8,42 mmol) e tornado inerte. A seguir, foram adicionados 5,0 ml de tolueno, seguido por 2,55 g de tricloreto de monobutilestanho (9,04 mmol). Esta mistura foi agitada a 105°C durante 24
25 h.

Após a reação, a suspensão cinza claro resultante foi resfriada até à temperatura ambiente e filtrada. Os sólidos restantes foram extraídos três vezes com 5 ml de tolueno, e as frações orgânicas combinadas foram evaporadas até à secura. Isto resultou em 1,31 g de material cristalino branco

como o produto. A identificação por RMN de ^1H e ^{119}Sn , CGL (após etilação com EtMgCl) e pf confirmou ser o produto > 98% de pureza de dicloreto de dibutilestanho (4,31 mmol).

Exemplo 10

5 Um vaso reacional equipado com agitação magnética foi carregado com 485 mg de Sn em pó e colocado sob atmosfera inerte. A seguir, foram adicionados 4,0 ml de tolueno, seguidos por 1,41 g de tricloreto de octilestanho. Esta mistura foi agitada a 105°C durante 24 h.

10 Após a reação, a suspensão creme resultante foi resfriada até à temperatura ambiente e filtrada. Os sólidos restantes foram extraídos com tolueno, e as frações orgânicas combinadas foram evaporadas até à secura. Isto resultou em 0,80 g (1,92 mmol; $(b_3+b_4)/b_1 = 47\%$) de dicloreto de dioctilestanho.

Exemplo 11

15 Um vaso reacional equipado com agitação magnética foi colocado sob atmosfera inerte e carregada com 15 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. A seguir, foram adicionados 238 mg de Sn em pó, seguidos por 3 ml de THF e 5,0 ml de 1-octeno. O vaso foi colocado num banho de óleo e aquecido a 50°C. Subsequentemente, foram adicionados lentamente 3 ml de uma solução de
20 HCl 0,3 M em THF e a solução amarela pálida resultante foi agitada durante 40 h sob refluxo suave.

O solvente e o excesso de 1-octeno foram removidos *in vacuo* para originar um resíduo laranja/vermelho. Este resíduo foi suspenso em 3,0 ml de tolueno e a suspensão resultante foi agitada vigorosamente durante
25 vários minutos. A fase líquida foi analisada por CGL após etilação com EtMgCl em excesso. O rendimento foi 50 mg (0,12 mmol; $(b_3+b_4)/b_1 = 6\%$) de dicloreto de dioctilestanho.

Os tri-halogenetos de monoalquilestanho, di-halogenetos de dialquilestanho e suas misturas feitas de acordo com os processos descritos

aqui acima são correntemente utilizados como intermediários para estabilizantes de PVC, produtos químicos de revestimento de vidro e catalisadores.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de tri-halogenetos de monoalquilestanho da fórmula $R\text{SnHal}_3$, na qual R = alquila ou cicloalquila e $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I , o referido processo caracterizado pelo fato de que

5 compreende o contato do alceno ou cicloalceno correspondente, halogeneto estanoso SnHal_2 , halogeneto de hidrogênio HHal e opcionalmente Sn metálico, na presença de pelo menos um catalisador à base de metal de transição, isolando em seguida os tri-halogenetos de monoalquilestanho a partir do meio.
- 10 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido pelo menos um catalisador baseado num metal de transição é um complexo, o referido complexo compreendendo pelo menos um metal de transição M , pelo menos um ligando monodentado L ou um ligando bidentado L' , e opcionalmente um ou mais ânions X , sendo X

15 definido como (i) a base conjugada de um ácido orgânico ou inorgânico, (ii) um hidreto ou (iii) um fragmento hidrocarbila.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o complexo é escolhido a partir do grupo constituído por L_2MX_2 , $[LMX_2]_2$, L_4M e $L'MX_2$.
- 20 4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o complexo é $M(\text{PPh}_3)_4$.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido pelo menos um catalisador à base de metal de transição é um sal, o referido sal constituído por um metal de transição M , um

25 ou mais ânions X , sendo X definido como a base conjugada de um ácido orgânico ou inorgânico, e opcionalmente um ou mais cátions de metal alcalino M' , tais como Li^+ , Na^+ ou K^+ , e/ou um ou mais prótons.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o sal é escolhido a partir do grupo constituído por MX_2 ,

M'_2MX_4 e H_2MX_4 .

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o sal é $M(Hal)_2$.

5 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido pelo menos um catalisador à base de metal de transição é um metal de transição M suportado no seu estado de oxidação de valência zero.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o suporte é carbono.

10 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o metal de transição M é um metal do Grupo VIII e é preferencialmente selecionado dentre Pt, Pd e Ni.

15 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o halogeneto estanoso $SnHal_2$ é produzido *in situ*.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o halogeneto estanoso $SnHal_2$ é parcialmente ou totalmente substituído por uma mistura de Sn e $SnHal_4$, preferencialmente numa razão 1/1.

20 13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que R é uma alquila, linear ou ramificada, na gama C2-C20 e preferencialmente selecionado dentre C2, C3, C4, C5, C6, C7 e C8.

25 14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a reação é levada a cabo num solvente, preferencialmente escolhido dentre solventes orgânicos, apróticos ou próticos.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o solvente é escolhido dentre os solventes aromáticos, cloroaromáticos, alcanos, éteres e álcoois e é, por exemplo, tetraidrofurano

(THF), etanol ou 1,2-dimetoxietano (DME).

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que Hal é cloreto, o halogeneto estanoso é SnCl_2 e halogeneto de hidrogênio é HCl.

5 17. Processo para a produção de di-halogenetos de dialquilestanho da fórmula R_2SnHal_2 a partir de tri-halogenetos de monoalquilestanho da fórmula RSnHal_3 , na qual R = alquila ou cicloalquila e Hal = Cl, Br ou I, o referido processo caracterizado pelo fato de que compreende o contato de tri-halogenetos de monoalquilestanho RSnHal_3 e Sn
10 metálico, opcionalmente isolando em seguida os di-halogenetos de dialquilestanho R_2SnHal_2 a partir do meio.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que R é uma alquila, linear ou ramificada, na gama C1-C20 e preferencialmente selecionado dentre C2, C3, C4, C5, C6, C7 e C8.

15 19. Processo de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que os referidos tri-halogenetos de monoalquilestanho RSnHal_3 são produzidos pelo processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16.

20 20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 19, caracterizado pelo fato de que a quantidade de Sn metálico é adicionada em deficiência, o referido processo compreendendo adicionalmente uma etapa opcional de isolar os di-halogenetos de dialquilestanho R_2SnHal_2 a partir do meio.

RESUMO

“PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE TRI-HALOGENETOS DE MONOALQUILESTANHO E DE DI-HALOGENETOS DE DIALQUILESTANHO”

5 A presente invenção relaciona-se com um processo para a produção de tri-halogenetos de monoalquilestanho da fórmula $R\text{SnHal}_3$, na qual R = alquila ou cicloalquila e Hal = Cl, Br ou I. O referido processo compreende o contato do alceno ou cicloalceno correspondente, halogeneto estanoso SnHal_2 , halogeneto de hidrogênio HHal e opcionalmente Sn

10 metálico, na presença de pelo menos um catalisador à base de metal de transição, isolando em seguida os tri-halogenetos de monoalquilestanho a partir do meio. A presente invenção também se relaciona com um processo para a produção de di-halogenetos de dialquilestanho da fórmula $R_2\text{SnHal}_2$ a partir de tri-halogenetos de monoalquilestanho da fórmula $R\text{SnHal}_3$, na qual R

15 = alquila ou cicloalquila e Hal = Cl, Br ou I. O referido processo compreende o contato de tri-halogenetos de monoalquilestanho $R\text{SnHal}_3$ e Sn metálico, opcionalmente isolando em seguida os di-halogenetos de dialquilestanho $R_2\text{SnHal}_2$ a partir do meio.