



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0511007-6 B1



(22) Data do Depósito: 13/06/2005

(45) Data de Concessão: 16/03/2021

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR UM PRODUTO OLIGOMÉRICO CONTENDO OCTENO

(51) Int.Cl.: C07C 2/36; C07C 11/02.

(30) Prioridade Unionista: 18/06/2004 ZA 2004/4841.

(73) Titular(es): SASOL TECHNOLOGY (PTY) LTD.

(72) Inventor(es): JOHN THOMAS DIXON; DAVID HEDLEY MORGAN; ESNA KILLIAN; ANNETTE BOLLMANN; RICHARD NEIL WALSH; MATTHEW JAMES OVERETT; KEVIN BLANN.

(86) Pedido PCT: PCT IB2005051940 de 13/06/2005

(87) Publicação PCT: WO 2005/123633 de 29/12/2005

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/12/2006

(57) Resumo: OLIGOMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS OLEFÍNICOS EM UM MEIO ALIFÁTICO. A presente invenção refere-se a um processo para produzir um produto oligomérico pela oligomerização de pelo menos um composto olefinico contatando-se o pela menos um composto olefinico com um catalisador de oligomerização em um meio líquido alifático em uma temperatura de reação de pelo menos 50198>C. O catalisador compreende a combinação de uma fonte de um metal de transição; e um composto de ligação da fórmula (R¹)_m-X¹(Y)X²(R²)_n.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"PROCESSO PARA PRODUZIR UM PRODUTO OLIGOMÉRICO
CONTENDO OCTENO".**

CAMPO TÉCNICO

[0001] A presente invenção refere-se a oligomerização de compostos olefínicos em um meio líquido alifático para produzir oligômeros.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0002] Tecnologias de oligomerização de etileno convencionais produzem uma faixa de α -olefinas seguindo uma distribuição de produto Schulz-Flory ou Poisson. Por definição, estas distribuições matemáticas limitam a % em massa do tetrâmero que pode ser formado e prepara uma distribuição de produtos. Neste respeito, é conhecido a partir da técnica anterior (patente US 6.184.428) que um catalisador de níquel compreendendo um ligando quelação, preferivelmente ácido benzóico de 2-difenil fosfino (DPPBA), um precursor de níquel, preferivelmente $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e um ativador de catalisador, preferivelmente tetrafenilborato de sódio, catalisa a oligomerização de etileno para produzir uma mistura de olefinas lineares contendo 1-octeno. A seletividade com respeito a C_8 -olefinas lineares é reivindicada ser 19%. Similarmente o Shell Higher Olefins Process (processo de SHOP, patentes US 3.676.523 e 3.635.937) empregando um sistema de catalisador similar é relacionado para tipicamente produzir 11% em massa de 1-octeno em sua mistura de produto (Chem Systems PERP relata 90 - 1, 93 - 6 e 94/95S12). Tecnologias tipo Ziegler com base em catalisadores de triálquilalumínio, independentemente desenvolvido por Gulf Oil Chemicals Company (Chevron-Phillips, por exemplo, patente DE 1.443.927) e Ethyl Corporation (BP-Amoco, por exemplo, patente US 3.906.053), são da mesma forma comercialmente empregados para

oligomerizar etileno a misturas de olefinas que segundo notícias contém 13 - 25% em massa de 1-octeno (Chem Systems PERP relata 90 - 1, 93 - 6, e 94/95S12).

[0003] A técnica anterior da mesma forma ensina que catalisadores com base em cromo contendo ligandos heteroatômicos com ambos os heteroátomos de fósforo e nitrogênio seletivamente catalisa a trimerização de etileno para 1-hexeno. Exemplos de tal ligandos heteroatômicos para trimerização de etileno incluem bis(2-dietilfosfino-etil) amina (WO 03/053891) bem como (o-metoxifenil)₂PN(metil)P(o-metoxifenil)₂ (WO 02/04119). Ambos estes sistemas de catalisador e processos são muito específicos para a produção de 1-hexeno.

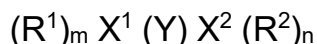
[0004] Processos em que metais de transição e ligandos heteroatômicos são combinados para formar catalisadores para trimerização, tetramerização, oligomerização e polimerização de compostos olefínicos da mesma forma foi descrito em WO 03/053890, WO 03/053891, WO 04/056479, WO 04/056477, WO 04/056478, WO 04/056480 e pedido de patente provisório da África do Sul número 2004/3805. Foi agora constatado que a oligomerização de compostos olefínicos por catalisadores contendo um metal de transição e um ligando pode ser aumentada realizando-se a reação em um meio alifático. Em processos de acordo com os solventes alifáticos da presente invenção tal como cicloexano forneceram sistemas de reação mais ativos comparados a solventes aromáticos, que podem reduzir o consumo de catalisador significativamente. Em pelo menos alguns casos foi da mesma forma constatado que solventes alifáticos tal como cicloexano tem o efeito que os catalisadores foram menos propensos a desativação em temperaturas acima de 45°C comparado a reações onde solventes aromáticos foram empregados nas mesmas temperaturas. Certos ativadores tal como MMAO tem da mesma forma

mostrado atividade e estabilidade melhoradas do catalisador quando empregado em solventes alifáticos tal como cicloexano. Pressões aumentadas da mesma forma realçaram a reação.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0005] De acordo com a presente invenção é fornecido um processo para produzir um produto oligomérico pela oligomerização de pelo menos um composto olefínico na forma de uma olefina ou um composto incluindo uma parte olefínica contatando-se o pelo menos um composto olefínico com um catalisador de oligomerização em um meio líquido alifático em uma temperatura de reação de pelo menos 50°C, em que o catalisador compreende a combinação de

- i) uma fonte de um metal de transição; e
- ii) um composto de ligação da fórmula



em que: X^1 e X^2 são independentemente selecionados do grupo consistindo em N, P, As, Sb, Bi, O, S e Se;

Y é um grupo de ligação entre X^1 e X^2 ;

m e n são independentemente 0, 1 ou um número inteiro maior; e

R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, um grupo de hidrocarbila ou um grupo de heteroidrocarbila, e R^1 sendo o mesmo ou diferente quando $m > 1$, e R^2 sendo o mesmo ou diferente quando $n > 1$.

[0006] Nesta especificação um meio líquido alifático é pelo menos um composto alifático líquido, que é um composto orgânico cíclico ou acíclico, incluindo um composto de carbono insaturado e/ou um saturado, porém excluindo um composto aromático.

Produto Oligomérico

[0007] O produto oligomérico pode ser uma olefina, ou um composto incluindo uma parte olefínica. Preferivelmente o produto oligomérico compreende uma olefina, mais preferivelmente uma

olefina contendo uma única ligação dupla de carbono-carbono, e preferivelmente compreende uma -olefina. O produto de olefina pode compreender hexeno, preferivelmente 1-hexeno, porém mais preferivelmente compreende octeno, preferivelmente 1-octeno. O produto oligomérico pode compreender uma mistura de hexeno e octeno, preferivelmente uma mistura de 1-hexeno e 1-octeno.

[0008] Em uma modalidade preferida da invenção o processo de oligomerização é um processo seletivo para produzir um produto contendo mais do que 30% em massa de um único produto de olefina, preferivelmente octeno, e mais preferivelmente 1-octeno. Preferivelmente o produto contém pelo menos 35% da olefina, preferivelmente -olefina, preferivelmente 1-octeno, porém pode ser mais do que 40%, 50%, 60% ou ainda 70% em massa.

[0009] O produto olefínico pode ser ramificado, porém preferivelmente não-ramificado.

Oligomerização

[00010] O processo de oligomerização pode compreender um processo de trimerização, porém preferivelmente compreende um processo de tetramerização.

[00011] O processo pode ser oligomerização de duas ou mais unidades olefínicas diferentes para produzir um oligômero contendo o produto de reação das duas ou mais unidades olefínicas diferentes. Preferivelmente entretanto, a oligomerização (preferivelmente tetramerização) compreende a oligomerização de unidades olefínicas de monômero idênticas.

[00012] Em uma modalidade preferida da invenção o processo de oligomerização é oligomerização de uma única olefina para produzir uma olefina oligomérica. Preferivelmente compreende a tetramerização e/ou trimerização de etileno, preferivelmente para 1-hexeno e/ou 1-octeno.

Composto Olefínico

[00013] O composto olefínico pode compreender um único composto olefínico ou uma mistura de compostos olefínicos. Em uma modalidade da invenção pode compreender uma única olefina.

[00014] A olefina pode incluir ligações duplas de carbono-carbono múltiplas, porém preferivelmente compreende uma única ligação dupla carbono-carbono. A olefina pode compreender uma olefina com 2 a 30 átomos de carbono, preferivelmente 2 a 10 átomos de carbono. O composto olefínico pode ser selecionado a partir do grupo consistindo em etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, e 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, estireno, p-metil estireno, 1-dodeceno ou combinações destes. Preferivelmente compreende etileno ou propeno, preferivelmente etileno. O etileno pode ser empregado para produzir hexeno, preferivelmente 1-hexeno, e/ou octeno, preferivelmente 1-octeno.

Meio Líquido alifático

[00015] O meio líquido alifático pode compreender pelo menos um composto acíclico, porém preferivelmente compreende pelo menos um composto cíclico. O composto cíclico pode incluir um ou mais heteroátomos (isto é, átomos exceto H e C), porém preferivelmente é um hidrocarboneto cíclico, incluindo um hidrocarboneto cíclico em que uma ligação de átomo de hidrogênio a um átomo de anel do hidrocarboneto cíclico é substituído com um hidrocarbila, incluindo uma alquila. O hidrocarboneto cíclico pode incluir uma ou mais ligações de carbono a carbono insaturadas, porém preferivelmente compreende um hidrocarboneto cíclico saturado. A estrutura de anel definida pelo hidrocarboneto cíclico saturado pode consistir em 3 a 12 átomos de carbono, preferivelmente 5 a 8 átomos de carbono. Em uma modalidade da invenção a estrutura de anel definida pelo

hidrocarboneto cíclico saturado pode consistir em 6 átomos de carbono.

[00016] Em uma modalidade preferida da invenção o meio líquido alifático pode compreender cicloexano. O último composto mencionado é especialmente adequado a partir de um ponto de vista de separação de produto / reciclagem de solvente em trimerização de etileno.

[00017] Alternativamente, o meio líquido alifático pode compreender um cicloexano substituído em que pelo menos um (preferivelmente apenas um) átomo de hidrogênio de cicloexano é substituído com uma parte de substituição que não é H. A parte de substituição pode compreender uma organila, preferivelmente um alquila. Em uma modalidade da invenção o meio líquido alifático pode compreender metilcicloexano. O último composto mencionado é especialmente adequado a partir de um ponto de vista de separação de produto/reciclagem de solvente em tetramerização de etileno.

[00018] Foi constatado que os meios líquidos alifáticos tal como cicloexano fornecem taxas de reação mais altas e estabilidade de catalisador (comparado a meios líquidos aromáticos) que pode reduzir o uso de catalisador. Meios líquidos alifáticos (por exemplo cicloexanos) são normalmente da mesma forma mais ambientalmente amigavelmente do que compostos aromáticos.

[00019] O meio líquido alifático pode compreender um composto acíclico saturado tal como uma ou mais isoparafinas ou misturas de isoparafinas e parafinas lineares, ou parafinas lineares, preferivelmente compreende os produtos conhecidos no comércio como, Norpar, e Isopar, e mais preferivelmente compreende Isopar C devido à facilidade de separação de produtos do solvente.

[00020] Preferivelmente o meio líquido é um meio líquido inerte.

[00021] Em uma modalidade preferida da invenção o meio líquido alifático é um solvente do composto olefínico e/ou catalisador de

oligomerização, preferivelmente de ambos.

[00022] O meio líquido alifático pode compreender uma combinação de um ou mais compostos alifáticos.

Temperatura de reação

[00023] A temperatura de reação é pelo menos 50°C, e preferivelmente é pelo menos 60°C. A temperatura de reação pode ser pelo menos 80°C e pelo menos 85°C e ainda tão alto quanto 100°C ou mais alta e ainda 125°C. A temperatura de reação pode ser de 50°C a 125°C.

[00024] Foi constatado que se reações de oligomerização deste tipo fossem realizadas em solventes aromáticos a temperatura de reação teve que estar limitada a 45°C ou abaixo como as temperaturas mais altas resultam em desativação mais rápida de catalisador de oligomerização. Foi constatado agora que se a reação é realizada em um solvente alifático o catalisador é menos propenso a desativação em temperaturas acima de 45°C e atividade de catalisador ainda é aceitável, ainda mais alta em pelo menos alguns casos, nas temperaturas mais altas.

[00025] Uma desvantagem de ter que limitar a temperatura de reação a um máximo de 45°C é que a remoção de calor torna-se muito cara, requerendo refrigeração ou realçadores de água de resfriamento muito grandes para remoção da exotermia de reação de oligomerização.

[00026] Mais surpreendentemente foi da mesma forma constatado que em pelo menos alguns casos em temperaturas mais altas o processo de oligomerização foi mais seletivo a produtos de oligomerização de valores altos tal como 1-hexeno e 1-octeno.

Pressão

[00027] A reação é preferivelmente realizada em uma pressão acima de 1000 kPa, mais preferivelmente em pelo menos 4500 kPa,

porém ainda pelo menos 5000 kPa, ainda pelo menos 6000 kPa e ainda pelo menos 8000 kPa ou ainda mais alta.

Ativação de Catalisador

[00028] Em uma modalidade preferida da invenção o catalisador da mesma forma inclui um ou mais ativadores. Um tal ativador pode ser um composto que gera um catalisador ativo quando o ativador é combinado com a fonte de metal de transição e o composto de ligação.

[00029] Ativadores adequados incluem compostos de alumínio, compostos de organoboro, sais orgânicos, tal como metil lítio e brometo de magnésio de metila, ácidos inorgânicos e sais, tal como eterato de ácido tetrafluorobórico, tetrafluoroborato de prata, hexafluoroantimonato de sódio e similares.

[00030] Compostos de alumínio adequados incluem compostos da fórmula $Al(R^9)_3$ (R^9 sendo o mesmo ou diferente), onde cada R^9 é independentemente uma C_1 - C_{12} alquila, um oxigênio contendo parte ou um haleto, aluminoxanos, e compostos tal como $LiAlH_4$ e similares. Aluminoxanos são bem-conhecidos na técnica como tipicamente compostos oligoméricos que podem ser preparados pela adição controlada de água a um composto de alquilalumínio, por exemplo trimetilalumínio. Tais compostos podem ser lineares, cíclicos, gaiolas ou misturas destes. Exemplos de compostos de alumínio adequados na forma de ativadores de organoalumínio incluem trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), triisobutilalumínio (TIBA), tri-n-octilalumínio, dicloreto de metilalumínio, dicloreto de etilalumínio, cloreto de dimetilalumínio, cloreto de dietilalumínio, isopropóxido de alumínio, etilalumíniosesquicloreto, metilaluminiosesquicloreto, metilaluminoxano (MAO), etilaluminoxano (EAO), isobutilaluminoxano (iBuAO), alquilaluminoxanos modificados tal como metilaluminoxano modificado (MMAO), e mistura destes.

[00031] Exemplos de compostos de organoboro adequados são

boroxinas, NaBH_4 , trietilborano, tris(pentafluorofenil)borano, tetrakis(pentafluorofenil) borato de trietila, tetrakis(pentafluorofenil) borato de dimetilanilínio, borato de tributila e similares.

[00032] O ativador pode da mesma forma ser ou conter um composto que age como um agente de oxidação ou redução, tal como metal de zinco ou sódio e similares, ou hidrogênio ou oxigênio e similares.

[00033] O ativador pode ser selecionado a partir de alquilaluminóxanos tal como metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano de estabilidade alta (MAO HS), etilaluminóxano (EAO), isobutilaluminóxano (iBuAO) bem como alquilaluminóxanos modificados tal como metilaluminóxano modificado (MMAO). MMAO é descrito depois neste relatório descritivo.

[00034] A fonte de metal de transição e o aluminóxano podem ser combinados em proporções para fornecer Al/relações molares de metal de transição de cerca de 1:1 a 10 000:1, preferivelmente de cerca de 1:1 a 1000:1, e mais preferivelmente de 1:1 a 500:1.

[00035] O processo pode incluir a etapa de adicionar ao sistema de catalisador um composto de trialquilalumínio em quantidades dentre 0,01 a 1000 moles por mol de alquilaluminóxano.

[00036] Deveria ser notado que aluminóxanos geralmente da mesma forma contêm quantidades consideráveis dos compostos de trialquilalumínio correspondentes empregadas na sua preparação. A presença destes compostos de trialquilalumínio em aluminóxanos pode ser atribuída a sua hidrólise incompleta com água: Qualquer quantidade de um composto de trialquilalumínio citada nesta descrição é adicional a compostos de alquilalumínio contidas dentro dos aluminóxanos.

[00037] Foi constatado que metilaluminóxano modificado (MMAO) é especialmente adequado como um ativador que pode resultar em

atividade melhorada do catalisador incluindo menos desativação do catalisador. MMAO é aluminoxano de metila em que um ou mais, porém não todos os grupos de metila foram substituídos por uma ou mais partes de não-metila. Preferivelmente a porção de não-metila é uma organila, preferivelmente uma hidrocarbila ou uma heteroidrocarbila. Preferivelmente é um alquila, preferivelmente isobutila ou n-octila. Pode ser um produto fornecido por Akzo Nobel.

Fonte de Metal de Transição

[00038] Preferivelmente a fonte de metal de transição é uma fonte de um metal de transição do Grupo IV a VI. Preferivelmente é uma fonte de Cr, Ti, V, Ta ou Zr. Preferivelmente é uma fonte de Cr, Ta ou Ti. Mais preferivelmente é uma fonte de Cr.

[00039] A fonte do metal de transição do Grupo IV para VI pode ser um sal inorgânico, um sal orgânico, um composto de coordenação ou um complexo organometálico.

[00040] Preferivelmente a fonte de metal de transição é uma fonte de cromo e preferivelmente é selecionado do grupo consistindo em complexo de tris-tetraidrofurano de tricloreto de cromo; cromo de (benzeno)tricarbonila; octanoato de cromo (III); hexacarbonila de cromo; acetilacetato de cromo (III), e 2-etilhexanoato de cromo (III). Preferivelmente é selecionado dentre acetilacetato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), e complexo de tris-tetraidrofurano de tricloreto de cromo.

Composto de ligação

[00041] X^1 e/ou X^2 pode ser um doador de elétron potencial para coordenação com o metal de transição.

[00042] Um doador de elétron é definido como uma entidade que doa elétrons empregados em química, incluindo formação de ligação covalente dativa.

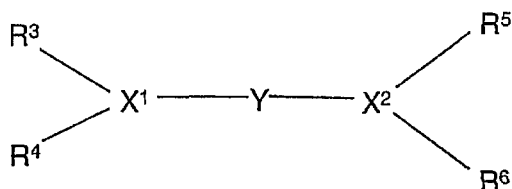
[00043] X^1 e/ou X^2 pode ser independentemente oxidado por S, Se,

N ou O.

[00044] X^1 e/ou X^2 pode ser independentemente fósforo ou fósforo oxidado por S ou Se ou N ou O. preferivelmente X^1 e X^2 são os mesmos, e preferivelmente ambos são P.

[00045] Será apreciado que m e n são dependentes em fatores tal como a valência e estado de oxidação de X^1 e X^2 , formação de ligação de Y com X^1 e X^2 respectivamente, e formação de ligação de R^1 e R^2 com X^1 e X^2 respectivamente. Preferivelmente ambos o m um n não são 0.

[00046] Preferivelmente o composto de ligação é da fórmula



em que Y é como definido acima; X^1 e X^2 são independentemente selecionados do grupo consistindo em N, P, As, Sb e Bi; e R^3 a R^6 são cada independentemente um grupo de hidrocarbila ou um grupo de heteroidrocarbila.

[00047] Preferivelmente X^1 e X^2 são independentemente selecionados do grupo consistindo em P e N. Preferivelmente X^1 e X^2 são os mesmos. Preferivelmente X^1 e X^2 são P.

[00048] Um ou mais dentre R^3 a R^6 pode ser um grupo de hidrocarbila substituído ou um grupo de heteroidrocarbila substituído, que pelo menos um substituinte é ligado ao grupo de hidrocarbila ou o grupo de heteroidrocarbila. Neste relatório descritivo, um substituinte é uma parte (excluindo H) que é ligada a uma estrutura linear ou uma ligação de estrutura cíclica a X^1 ou X^2 , porém não forma parte da estrutura linear ou cíclica.

[00049] A estrutura linear ou cíclica pode ser selecionada do grupo consistindo em uma hidrocarbila linear, uma hidrocarbila cíclica e um

grupo de heteroidrocarbila cíclica. Hidrocarbila linear pode incluir etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila, nonila, decila, etenila, propenila, butenila, pentenila, hexenila, heptenila, octenila, nonenila, decenila, etinila, propinila, butinila, pentinila, hexinila, heptinila, octinila, noninila e decinila. Hidrocarbila cíclica pode incluir ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclohexila, cicloheptila, ciclooctila, ciclonoila, ciclodecila, ciclopentenila, ciclohexenila, ciclo-octenila, fenila, ciclopentadienila, naftaleneila, norbornila, adamantila, fenantreneila, antraceneila, fenaleneila, tetraidronaftaleneila, decalinila, indenila e tetraidroindenila. Heteroidrocarbila cíclica pode incluir tetraidrofurana, tetraidrotiofeneila, pirrolideneila, piperidineila, pirrolineila, oxazolila, tiazolila, furanila, tiofeneila, pirazolinila, pirazolila, imidazolila, benzofuranila, coumaranila e indolila. De acordo com a definição anterior e para o propósito de clareza, benzila é considerada como uma estrutura linear de metila com um substituinte de fenila e tolila é considerado ser uma estrutura cíclica de fenila com um substituinte de metila.

[00050] Da mesma forma será apreciado que um grupo tal como H_2CIC- é, em termos deste relatório descritivo considerada como um grupo de heteroidrocarbila e não um grupo de hidrocarbila substituído.

[00051] R^3 a R^6 pode da mesma forma ser selecionado a partir de um grupo de metalocenos tal como um grupo de ferroceneila, zirconoceneila e titanoceneila.

[00052] Preferivelmente nenhum dentre R^3 a R^6 são aromáticos com um átomo de anel da ligação de estrutura de anel aromático a X^1 e X^2 e com um substituinte polar como uma ligação de átomo de não-anel a um átomo de anel da estrutura de anel aromático adjacente à ligação de átomo de anel a X^1 ou X^2 .

[00053] Neste relatório descritivo um substituinte polar é um substituinte com um momento de dipolo induzido ou elétrico

permanente.

[00054] Preferivelmente, se dois ou mais dentre R^3 a R^6 são aromáticos com um átomo de anel da ligação da estrutura de anel aromático a X^1 ou X^2 , não mais do que dois dos referidos R^3 a R^6 aromáticos têm um substituinte como uma ligação de átomo de não-anel a um átomo de anel da estrutura de anel aromático adjacente a ligação de átomo de anel a X^1 ou X^2 .

[00055] Em uma modalidade da invenção R^3 a R^6 são os mesmos ou diferente e cada é um grupo de hidrocarbila, ou um grupo de heteroidrocarbila, que não contém substituinte ou contém um substituinte não-polar. Preferivelmente cada dentre R^3 a R^6 não tem qualquer substituinte polar. Em uma modalidade da invenção pelo menos dois dentre (mas preferivelmente todos dentre) R^3 a R^6 são aromáticos com um átomo de anel da ligação de estrutura de anel aromático a X^1 ou X^2 , porém preferivelmente não mais do que dois dentre os referidos R^3 a R^6 aromático têm um substituinte não-polar de outra maneira H como uma ligação de átomo de não-anel a um átomo de anel da estrutura de anel aromático adjacente a ligação de átomo de anel a X^1 ou X^2 . Preferivelmente nenhum dos R^3 a R^6 aromáticos tem um substituinte não-polar como uma ligação de átomo de não-anel a um átomo de anel da estrutura de anel aromático adjacente a ligação de átomo de anel a X^1 ou X^2 . Preferivelmente todos dos R^3 a R^6 aromáticos são compostos aromáticos não-substituídos. R^3 a R^6 podem ser independentemente selecionados do grupo consistindo em um composto não-aromático; um composto aromático; e um composto heteroaromático. Preferivelmente cada dentre R^3 a R^6 é um composto aromático ou heteroaromático, mais preferivelmente um composto aromático (incluindo um composto aromático substituído). O composto aromático (ou composto aromático substituído) pode compreender fenila ou uma fenila substituída.

[00056] Neste relatório descritivo um substituinte não-polar é um substituinte sem um momento de dipolo induzido ou elétrico permanente.

[00057] Exemplos de substituintes não-polares adequados incluem, porém não são limitados a, metila, etila, etenila, propila, isopropila, ciclopropila, propenila, propinila, butila, sec-butila, butila terciária, ciclobutila, butenila, butinila, pentila, isopentila, neopentila, ciclopentila, pentenila, pentinila, hexila, sec-hexila, cicloexila, 2-metilcicloexila, 2-etilcicloexila, 2-isopropilcicloexila, cicloexenila, hexenila, hexinila, octila, ciclooctila, ciclooctenila, decila, benzila, fenila, tolila, xilila, *o*-metilfenila, *o*-etilfenila, *o*-isopropilfenila, *o*-*t*-butilfenila, cumila, mesitila, bifenila, naftila, antracenila, e similares.

[00058] Qualquer dentre R^3 a R^6 pode ser independentemente ligado a um ou mais de cada outro, ou para Y formar uma estrutura cíclica.

[00059] R^3 e R^4 podem ser os mesmos e R^5 e R^6 podem ser os mesmos. R^3 a R^6 podem todos ser os mesmos.

[00060] Em outra modalidade da invenção R^3 a R^6 são os mesmos ou diferentes e cada é um grupo de hidrocarbila, ou um grupo de heteroidrocarbila, contanto que pelo menos um dentre R^3 a R^6 contenha um substituinte polar em um átomo de carbono, porém nenhum dentre R^3 a R^6 contém um substituinte polar em um átomo de carbono dentre R^3 a R^6 adjacente a uma ligação de átomo de carbono a X^1 ou X^2 . Um ou mais ou todos dentre R^3 a R^6 podem ser independentemente selecionados do grupo consistindo em um composto não-aromático substituído; um composto aromático substituído; e um composto heteroaromático substituído. Preferivelmente cada dentre R^3 a R^6 é um composto heteroaromático substituído ou aromático substituído, mais preferivelmente um composto aromático substituído. O composto aromático substituído

pode compreender uma fenila substituída. Em uma modalidade da invenção pelo menos dois dentre (mas preferivelmente todos dentre) R^3 a R^6 são aromáticos com um átomo de anel da ligação de estrutura de anel aromático a X^1 ou X^2 , porém preferivelmente não mais do que dois dentre os referidos R^3 a R^6 aromáticos têm um substituinte como uma ligação de átomo de não-anel a um átomo de anel da estrutura de anel aromática adjacente a ligação de átomo de anel a X^1 ou X^2 .

[00061] Qualquer substituinte polar em um ou mais dentre R^3 , R^4 , R^5 e R^6 podem ser doadores de elétron.

[00062] Substituintes polares adequados podem ser um metóxi, etóxi, isopropóxi, C_3 - C_{20} alcóxi, fenóxi, metoximetila, metiltiometa, 1,3-oxazolila, metoximetóxi, hidroxila, amino, pentafluorofenóxi, tosila, metilsulfanila, trimetilsilóxi, dimetilamino, sulfato, haletos de nitro ou similares.

[00063] Y pode ser selecionado do grupo consistindo em um grupo de ligação orgânico tal como uma hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heteroidrocarbila e um heteroidrocarbila substituída; um grupo de ligação inorgânico tal como uma única ligação de átomo (isto é X^1 e X^2 são ligados ao mesmo átomo); metileno; dimetilmetileno; 1,2-etano; 1,2-eteno; 1,1-ciclopropano; 1,1-ciclobutano; 1,1-cicloexano; 1,1-ciclopentano; 1,2-ciclopentano; 1,2-cicloexano; 1,2-fenileno; 1,8-naftila; 9,10-fenantreno; 4,5-fenanterno; 1,3-propano; 1,2-catecol e 1,2-dialquilidrazina; $-B(R^7)-$, $-Si(R^7)_2-$, $-P(R^7)-$ e $-N(R^7)-$ onde R^7 é hidrogênio, um hidrocarbila ou heterocarbila ou halogênio. Preferivelmente, Y pode ser $-N(R^7)-$ e R^7 pode ser selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, alquila, alquila substituída, arila, arila substituída, arilóxi, arilóxi substituído, halogênio, nitro, alcóxicarbonila, carbonilóxi, alcóxi, aminocarbonila, carbonilamino, dialquilamino, grupos de silila ou derivados destes, e arila substituída com quaisquer destes substituintes. Preferivelmente R^7 pode ser um grupo de

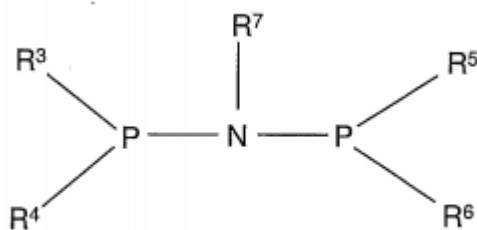
hidrocarbila ou hidrocarbila substituída. R⁷ pode ser metila, etila, propila, isopropila, ciclopropila, alila, butila, butila terciária, sec-butila, ciclobutila, pentila, isopentila, neopentila, ciclopentila, cicloexila, cicloeptila, ciclo-octila, decila, ciclodecila, 1,5-dimetileptila, 2-naftiletila, 1-naftilmetila, adamantilmetila, adamantila, 2-isopropilcicloexila, 2,6-dimetilcicloexila, ciclododecila, 2-metilcicloexila, 3-metilcicloexila, 4-metilcicloexila, 2-etilcicloexila, 2-isopropilcicloexila, 2,6-dimetilcicloexila, *exo*-2-norbornanila, isopinocanfenila, dimetilamino, ftalimido, pirrolila, trimetilsilila, dimetil-terciária-butilsilila, 3-trimetoxilsilano-propila, indanila, cicloexanometila, 2-metoxifenila, 3-metoxifenila, 4-metoxifenila, 4-terciária-butilfenila, 4-nitrofenila, (1,1'-bis(cicloexil)-4,4'-metileno), 1,6-hexileno, 1-naftila, 2-naftila, N-morfolina, difenilmetila, 1,2-difenil-etila, feniletila, 2-metilfenila, 3-metilfenila, 4-metilfenila, 2,6-dimetil-fenila, 1,2,3,4-tetraidronaftila, ou um grupo de 2-octila.

[00064] Y pode excluir (CH₂)_xZ(CH₂)_y onde Z é -P(R⁸)-, -N(R⁸)-, -As(R⁸)-, -Sb(R⁸)- ou -S- e x e y são individualmente 1 - 15 e em que R⁸ é hidrogênio ou um halogênio ou um grupo de nitro ou um grupo de hidrocarbila ou hidrocarbila substituída.

[00065] Y pode incluir uma primeira ligação de átomo a X¹ e uma ligação de átomo diferente a X².

[00066] Preferivelmente Y inclui ou é uma única ligação de átomo a ambos X¹ e X².

[00067] Preferivelmente o composto de ligação é da fórmula



com R³ a R⁷ como definido acima.

[00068] Preferivelmente cada dentre R³ a R⁶ é uma alquila (preferivelmente metila, etila ou isopropila) ou aromático (preferivelmente fenila ou fenila substituída).

[00069] Preferivelmente o composto de ligação é um ligando bidentado.

[00070] Exemplos não limitantes do composto de ligação são (fenil)₂PN(metil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(etil)P(fenil)₂;

[00071] (fenil)₂PN(propil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(butil)P(fenil)₂;

[00072] (fenil)₂PN(pentil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(hexil)P(fenil)₂;

[00073] (fenil)₂PN(heptil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(octil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(nonil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(decil)P(fenil)₂;

[00074] (fenil)₂PN(ciclopropil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ciclobutil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(ciclopentil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(cicloexil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(cicloeptil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ciclooctil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(ciclodecil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(ciclododecil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(isobutil)P(fenil)₂; (fenil)₂

PN(secbutil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(butilterciário)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(neopentil) P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1,2-dimetil-propil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(alil)P(fenil)₂; (fenil)₂ PN(metileptil)P(fenil)₂;

[00075] (fenil)₂PN(1,5-dimetil-heptil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(2-

etilexil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN (adamantil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(adamantilmetil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(3-trimetoxissilano-

propil)P(fenil)₂;

[00076] (fenil)₂PN(indanil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(cicloexiletil)P(fenil)₂;

[00077] (fenil)₂PN(2-metilcicloexil)P(fenil)₂;

[00078] (fenil)₂PN(cicloexanometil)P(fenil)₂;

(fenil)₂PN(benzil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN((4-metóxi)-fenil)P(fenil)₂;

[00079] (fenil)₂PN((3-metóxi)-fenil)P(fenil)₂;

- [00080] (fenil)₂PN((2-metóxi)fenil)P(fenil)₂;
- [00081] (fenil)₂PN((4-*t*-butil)-fenil)P(fenil)₂;
- [00082] (fenil)₂PN((4-nitro)-fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1-naftil)P(fenil)₂;
- [00083] (fenil)₂PN(2-naftil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(4-piridil)P(fenil)₂
- [00084] (fenil)₂PN(3-(N-morfolina)-propil)P(fenil)₂;
- [00085] (fenil)₂PN(2-naftil-etil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(1-naftilmetil)P(fenil)₂;
- [00086] (fenil)₂PN(difenilmetil)P(fenil)₂;
- [00087] (fenil)₂PN(1,2-difenil-etil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(feniletal)P(fenil)₂;
- [00088] (fenil)₂PN((2-metil)fenil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN((3-metil)fenil)P(fenil)₂;
- [00089] (fenil)₂PN((4-metil)fenil)P(fenil)₂;
- [00090] (fenil)₂PN((2,6-dimetil)fenil)P(fenil)₂;
- [00091] (fenil)₂PN((2-etil)-fenil)P(fenil)₂;
- [00092] (fenil)₂PN(1,2,3,4-tetraidronaftil)P(fenil)₂;
- [00093] (fenil)₂PN((2-metil)cicloexil)P(fenil)₂;
- [00094] (fenil)₂PN((3-metil)cicloexil)P(fenil)₂;
- [00095] (fenil)₂PN((4-metil)cicloexil)P(fenil)₂;
- [00096] (fenil)₂PN((2-etil)cicloexil)P(fenil)₂;
- [00097] (fenil)₂PN((2-isopropil)cicloexil)P(fenil)₂;
- [00098] (fenil)₂PN((2,6-dimetil)cicloexil)P(fenil)₂;
- [00099] (fenil)₂PN(*exo*-2-norbomanil)P(fenil)₂;
- [000100] (fenil)₂PN(isopinocamfeil)P(fenil)₂;
- [000101] (fenil)₂PN(dimetilamino)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(ftalimido)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(pirrolil)P(fenil)₂;
(fenil)₂PN(trimetilsilil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(dimetilterciaributilsilil) P(fenil)₂;
- [(fenil)₂P]₂N(1,1'-bis(cicloexil)-4,4'-metileno))N[P(fenil)₂]₂;
- [000102] ([[fenil)₂P]₂N(1,6-hexileno-)N[P(fenil)₂]₂;
- [000103] (2,2',2"-trietilamino)[N[P(fenil)₂]₂]₃; (4-bifenil)PN(metil)P(4-

bifenil)₂;
 [000104] (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftil)₂;
 [000105] (4-metilfenil)₂PN(metil)P(4-metilfenil)₂;
 [000106] (3-metilfenil)₂PN(metil)P(3-metilfenil)₂;
 [000107] (2-naftil)₂PN(metil)P(fenil)₂;
 [000108] (2-naftil)(fenil)PN(metil)P(2-naftil)(fenil);
 [000109] (2-naftil)₂PN(metil)P(2-naftil)(fenil);
 [000110] (2-naftil)(fenil)PN(metil)P(fenil)₂;
 [000111] (2-metilfenil)₂PN(metil)P(2-metilfenil)₂;
 [000112] (2-etilfenil)₂PN(metil)P(2-etilfenil)₂;
 [000113] (2-isopropilfenil)₂PN(metil)P(2-isopropilfenil)₂;
 [000114] (2-metilfenil)₂PN(etil)P(2-metilfenil)₂;
 [000115] (2-metilfenil)₂PN(metil)P(2-metilfenil)(fenil);
 [000116] (2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metilfenil)(fenil);
 [000117] (2-metilfenil)₂PN(metil)P(fenil)₂;
 [000118] (2-metilfenil)(fenil)PN(isopropil) P(fenil)₂;
 [000119] (etil)₂PN(metil)P(etil)₂; (etil)₂PN(isopropil)P(etil)₂;
 (etil)₂PN(terciaributil)P (etil)₂; (metil)₂PN(isopropil)P(metil)₂;
 (isopropil)₂PN(metil)P(isopropil)₂; (etil)₂PN(isopropil)P(etil)(fenil);
 (etil)(fenil)PN(isopropil)P(etil)(fenil); (etil)₂PN(isopropil) P(fenil)₂;
 (etil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂;
 [000120] (2-tiofenil)₂PN(isopropil)P(2-tiofenil)₂;
 (difenilfosfonita)N(isopropil)(difenilfosfonita);
 (dibenzotiafosfonina)N(isopropil)(dibenzotiafosfonina);
 (dibenzooxafosfonina)N(isopropil)(dibenzooxafosfonina); (fenil)₂PN(metil)
 N(metil)P(fenil)₂; (fenil)₂PN(etil)N(etil)P(fenil)₂;
 (fenil)₂PN(fenil)N(fenil)P(fenil)₂;
 [000121] (fenil)₂PN(isopropil)N(isopropil)P(fenil)₂;
 (fenil)₂PN(isopropil)N(metil)P(fenil)₂;
 [000122] (fenil)₂PN(isopropil)N(metil)P(fenil)₂;

- [000123] (4-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metilfenil)₂;
- [000124] (3-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(3-metilfenil)₂;
- [000125] (2-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-metilfenil)₂;
- [000126] (2-etilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-etilfenil)₂;
- [000127] (2-isopropilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-isopropilfenil)₂;
- [000128] (2-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-metilfenil)(fenil);
- [000129] (2-metilfenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂; (etil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(etil)₂; (metil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(metil)₂; (isopropil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(isopropil)₂; (etil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(etil)(fenil);
- [000130] (etil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(etil)(fenil);
- [000131] (etil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂; (etil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂;
- [000132] (2-tiofeneil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-tiofeneil)₂;
- [000133] (2-naftil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-naftil)₂;
- [000134] (4-bifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-bifenil)₂; (fenil)₂P-1,8-naftil-P(fenil)₂; (fenil)₂P-9,10-fenantreno-P(fenil)₂;
- [000135] (fenil)₂P-4,5-fenantreno-P(fenil)₂; (fenil)₂P-C(CH₃)₂-P(fenil)₂;
- [000136] (fenil)₂P-C(CH₂)₂-P(fenil)₂; (fenil)₂P-1,2-benzeno-P(fenil)₂;
- [000137] (4-metilfenil)₂P-1,2-benzeno-P(4-metilfenil)₂;
- [000138] (3-metilfenil)₂P-1,2-benzeno-P(3-metilfenil)₂;
- [000139] (2-metilfenil)₂P-1,2-benzeno-P(2-metilfenil)₂;
- [000140] (2-etilfenil)₂P-1,2-benzeno-P(2-etilfenil)₂;
- [000141] (2-isopropilfenil)₂P-1,2-benzeno-P(2-isopropilfenil)₂;
- [000142] (2-metilfenil)₂P-1,2-benzeno-P(2-metilfenil)(fenil);
- [000143] (2-metilfenil)₂P-1,2-benzeno-P(fenil)₂; (etil)₂P-1,2-benzeno-P(etil)₂;
- [000144] (metil)₂P-1,2-benzeno-P(metil)₂; (isopropil)₂P-1,2-benzeno-P(isopropil)₂; (etil)₂P-1,2-benzeno-P(etil)(fenil);
- [000145] (etil)(fenil)P-1,2-benzeno-P(etil)(fenil);
- [000146] (etil)₂P-1,2-benzeno-P(fenil)₂; (etil)(fenil)P-1,2-benzeno-

P(fenil)₂;
 [000147] (2-tiofeneil)₂P-1,2-benzeno-P(2-tiofeneil)₂;
 [000148] (2-naftil)₂P-1,2-benzeno-P(2-naftil)₂;
 [000149] (4-bifenil)₂P-1,2-benzeno-P(4-bifenil)₂; (fenil)₂P-CH₂CH₂-
 P(fenil)₂;
 [000150] (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)₂;
 [000151] (3-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(3-metilfenil)₂;
 [000152] (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)(fenil);
 [000153] (4-metilfenil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(4-metilfenil)(fenil);
 [000154] (4-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂;
 [000155] (4-metilfenil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(fenil)₂;
 [000156] (2-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-metilfenil)₂;
 [000157] (2-etilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-etilfenil)₂;
 [000158] (2-isopropilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-isopropilfenil)₂;
 [000159] (2-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(2-metilfenil)(fenil);
 [000160] (2-metilfenil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂; (etil)₂P-CH₂CH₂-P(etil)₂;
 [000161] (metil)₂P-CH₂CH₂-P(metil)₂; (isopropil)₂P-CH₂CH₂-
 P(isopropil)₂;
 [000162] (etil)₂P-CH₂CH₂-P(etil)(fenil); (etil)(fenil)P-CH₂CH₂-
 P(etil)(fenil);
 [000163] (etil)₂P-CH₂CH₂-P(fenil)₂; (etil)(fenil)P-CH₂CH₂-P(fenil)₂;
 [000164] (2-tiofeneil)₂P-CH₂CH₂-P(2-tiofeneil)₂;
 (fenil)₂PB(fenil)P(fenil)₂; (fenil)₂ PP(fenil)P(fenil)₂;
 (fenil)₂PSi(metil)₂P(fenil)₂; (fenil)₂AsN(isopropil)As(fenil)₂; (fenil)
 SN(isopropil)S(fenil); (fenil)₂PN(isopropil)S(fenil);
 (fenil)₂PN(isopropil)As(fenil)₂; (fenil)₂PN(isopropil)P(=O)(fenil)₂;
 [000165] (fenil)₂P(=O)N(isopropil)P(=O)(fenil)₂;
 [000166] (fenil)₂PN(isopropil)P(=S)(fenil)₂;
 (fenil)₂P(=S)N(isopropil)P(=S)(fenil)₂;
 [000167] (fenil)₂ P(=O)N(isopropil)P(=S)(fenil)₂;

- [000168] (4-trifluorometilfenil)₂PN(isopropil)P(4-trifluorometilfenil)₂;
- [000169] (4-clorofenil)₂PN(isopropil)P(4-clorofenil)₂;
- [000170] (4-metoxifenil)₂PN(metil)P(4-metoxifenil)₂;
- [000171] (4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(4-metoxifenil)₂;
- [000172] (3-metoxifenil)₂PN(metil)P(3-metoxifenil)₂;
- [000173] (4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(4-metoxifenil)(fenil);
- [000174] (4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(4-metoxifenil)(fenil);
- [000175] (4-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂;
- [000176] (4-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂;
- [000177] (4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)₂;
- [000178] (3-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(3-metoxifenil)₂;
- [000179] (4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)(fenil);
- [000180] (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(4-metoxifenil)(fenil);
- [000181] (4-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂;
- [000182] (4-metoxifenil)(fenil)P-N(CH₃)N(CH₃)-P(fenil)₂;
- [000183] (4-metoxifenil)₂P-1,2-benzeno-P(4-metoxifenil)₂;
- [000184] (3-metoxifenil)₂P-1,2-benzeno-P(3-metoxifenil)₂;
- [000185] (4-metoxifenil)₂P-1,2-benzeno-P(4-metoxifenil)(fenil);
- [000186] (4-metoxifenil)(fenil)P-1,2-benzeno-P(4-metoxifenil)(fenil);
- [000187] (4-metoxifenil)₂P-1,2-benzeno-P(fenil)₂;
- [000188] (4-metoxifenil)(fenil)P-1,2-benzeno-P(fenil)₂;
- [000189] (3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)₂;
- [000190] (3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenil);
- [000191] (3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenil);
- [000192] (3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(3-metoxifenil)(fenil);
- [000193] (3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(3-metoxifenil)(fenil);
- [000194] (3-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- [000195] (3-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- [000196] (4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)₂;
- [000197] (4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil);

- [000198] (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil);
- [000199] (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil);
- [000200] (4-metoxifenil) (fenil)P(CH₂)P(4-metoxifenil)(fenil);
- [000201] (4-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- [000202] (4-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- [000203] (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenil)₂;
- [000204] (2-metoxifenil)₂PN(etil)P(2-metoxifenil)₂;
- [000205] (2-metoxifenil)₂PN(fenil)P(2-metoxifenil)₂;
- [000206] (2-metoxifenil)₂PN(metil)N(metil)P(2-metoxifenil)₂;
- [000207] (2-metoxifenil)₂P(CH₂)P(2-metoxifenil)₂;
- [000208] (2-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)₂;
- [000209] tri(2-metoxifenil)fosfano; tri(2-metoximetoxifenil)fosfano;
- [000210] (2-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- [000211] (2-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- [000212] (2-metoxifenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂;
- [000213] (2-metoxifenil)(fenil)PN(isopropil)P(fenil)₂;
- [000214] (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- [000215] (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- [000216] (2-metloxifenil)₂PN(metil)P(fenil)₂;
- [000217] (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(fenil)₂;
- [000218] (2-etoxifenil)₂PN(metil)P(2-etoxifenil)₂;
- [000219] (2-isopropoxifenil)₂PN(metil)P(2-isopropoxifenil)₂;
- [000220] (2-hidroxifenil)₂PN(metil)P(2-hidroxifenil)₂;
- [000221] (2-nitrofenil)₂PN(metil)P(2-nitrofenil)₂;
- [000222] (2-(dimetilamino)fenil)₂PN(metil)P(2-(dimetilamino)fenil)₂;
- [000223] (2,3-dimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,3-dimetoxifenil)₂;
- [000224] (2,4-dimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,4-dimetoxifenil)₂;
- [000225] (2,6-dimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,6-dimetoxifenil)₂;
- [000226] (2,4,6-trimetoxifenil)₂PN(metil)P(2,4,6-tri-nnetoxifenil)₂;
- [000227] (2-metoxifenil)(2-metilfenil)PN(metil)P(2-metilfenil)₂;

- [000228] (2-metoximetoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoximetoxifenil)₂;
- [000229] (2-metoxifenil)₂PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- [000230] (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(2-metoxifenil)(fenil);
- [000231] (2-metloxifenil)₂PN(metil)P(fenil)₂;
- [000232] (2-metoxifenil)(fenil)PN(metil)P(fenil)₂;
- [000233] (2-metoxifenil)₂P-N(CH₃)N(CH₃)-P(2-metoxifenil)₂;
- [000234] (2-metoxifenil)₂P-1,2-benzeno-P(2-metoxifenil)₂;
- [000235] (2-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)₂;
- (2-metoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil);
- [000236] (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil);
- [000237] (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil);
- [000238] (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(2-metoxifenil)(fenil);
- [000239] (2-metloxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- [000240] (2-metoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- [000241] (2-etoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)₂;
- [000242] (2-etoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil);
- [000243] (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil);
- (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil);
- [000244] (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(2-etoxifenil)(fenil);
- [000245] (2-etoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- [000246] (2-etoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- [000247] (2-isopropoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)₂;
- [000248] (2-isopropoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil);
- [000249] (2-isopropoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil);
- [000250] (2-isopropoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil);
- [000251] (2-isopropoxifenil)(fenil)P(CH₂)P(2-isopropoxifenil)(fenil);
- [000252] (2-isopropoxifenil)₂P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- [000253] (2-isopropoxifenil)(fenil)P(CH₂CH₂)P(fenil)₂;
- (fenil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(fenil)₂; (etil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(etil)₂;

(fenil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(etil)₂;

[000254] (fenil)(etil)PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(fenil)₂;

[000255] (fenil)SCH₂CH₂NHCH₂CH₂S(fenil);

(etil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(etil)₂; (decil)₂

PCH₂CH₂NHCH₂CH₂P(decil)₂; (fenil)₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂S(etil);

(fenil)₂

[000256] PCH₂CH₂P(fenil)CH₂CH₂P(fenil)₂ e

(fenil)₂PCH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂P(fenil)₂.

[000257] O composto de ligação pode incluir uma parte polimérica para render o produto de reação da fonte de metal de transição e o referido composto de ligação para ser solúvel em temperaturas mais altas e insolúvel a temperaturas mais baixas por exemplo 25°C. Esta abordagem pode permitir a recuperação do complexo da mistura de reação para reuso e foi empregado para outro catalisador como descrito por D.E. Bergbreiter e outros, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 177 - 179. Em uma veia similar estes catalisadores de metal de transição podem da mesma forma ser imobilizados ligando-se o composto de ligação em sílica, sílica-gel, polissiloxano ou cadeia principal de alumina como, por exemplo, demonstrado por C. Yuaniin e outros, *Chinese J. React. Pol.*, 1992, **1(2)**, 152 - 159 para complexos de platina de imobilização.

[000258] O composto de ligação pode incluir unidades de ligação múltiplas ou derivados destes. Exemplos não-limitantes de tais ligandos incluem ligandos dendriméricos bem como ligandos onde as unidades de ligação individuais são acopladas por meio de um ou mais dos grupos de R ou por meio do grupo de ligação Y. Mais específico, porém não limitando, exemplos de tais ligandos podem incluir 1,2-di-(N(P(fenil)₂)₂)-benzeno, 1,4-di-(N(P(fenil)₂)₂)-benzeno, N(CH₂CH₂N(P(fenil)₂)₂)₃, 1,4-di-(P(fenil)N(metil) P(fenil)₂)-benzeno, 1,2-di-(N(P(*p*-metoxifenil)₂)₂)-benzeno, 1,4-di-(N(P(*p*-metoxifenil)₂)₂)-

benzeno, $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{P}(\textit{p}\text{-metoxifenil})_2)_2)_3$ e 1,4-di-($\text{P}(\textit{p}\text{-metoxifenil})\text{N}(\text{metil})\text{P}(\textit{p}\text{-metoxifenil})_2$)-benzeno.

[000259] Os compostos de ligação podem ser preparados empregando procedimentos conhecidos por alguém versado na técnica e procedimentos formando parte do estado da técnica.

[000260] O catalisador de oligomerização pode ser preparado *in situ*, isto é na mistura de reação em que a reação de oligomerização acontece. A mistura de reação será entendida para incluir um médio de reação, reagentes (composto olefínico), produtos de reação e componentes de catalisador. Tipicamente o catalisador de oligomerização será preparado *in situ*. Entretanto é previsto que o catalisador pode ser preformado ou em parte preformado.

[000261] A fonte de metal de transição e composto de ligação pode ser combinada (*in situ* ou *ex situ*) para fornecer qualquer relação molar adequada, preferivelmente um metal de transição para relação de molar de composto de ligando, de cerca de 0,01 : 100 a 10 000 : 1, preferivelmente de cerca de 0,1 : 1 a 10 : 1.

[000262] O processo pode da mesma forma incluir combinar uma ou mais fontes diferentes de metal de transição com um ou mais compostos de ligação diferentes.

[000263] O catalisador de oligomerização ou seus componentes individuais, de acordo com a invenção, podem da mesma forma ser imobilizados sustentando-se em um material de suporte, por exemplo, sílica, alumina, MgCl_2 , zircônia, hectorita artificial ou argilas de esmectorita tal como LaponiteTM RD ou misturas destes, ou em um polímero, por exemplo polietileno, polipropileno, poliestireno, ou poli(aminoestireno). O catalisador pode ser formado *in situ* na presença do material de suporte, ou o suporte pode ser pré-saturado ou pré-misturado, simultaneamente ou sequencialmente, com um ou mais dos componentes de catalisador ou o catalisador de oligomerização. Em

alguns casos, o material de suporte pode da mesma forma agir como um componente do ativador. Esta abordagem da mesma forma facilitaria a recuperação do catalisador da mistura de reação para reuso.

Processo

[000264] O composto olefínico ou mistura deste para ser oligomerizado de acordo com esta invenção pode ser introduzido no processo de uma maneira contínua ou de grupo.

[000265] Preferivelmente, as condições de reação do processo são escolhidas para produzir oligômeros (especialmente trímeros e tetrâmeros) em rendimento alto por seletividade convertendo uma carga de alimentação etilênica tal como etileno.

[000266] O processo pode incluir um processo para a oligomerização (especialmente tri- e/ou tetramerização) de etileno ou propileno ou uma mistura de olefinas para produzir um produto seletivamente oligomerizado.

[000267] Os componentes individuais constituindo o catalisador de oligomerização descritos aqui podem ser combinados simultaneamente ou seqüencialmente combinados em qualquer ordem para produzir um catalisador de oligomerização ativo. A presença de um composto olefínico durante a mistura dos componentes de catalisador geralmente fornece um efeito protetor que pode resultar em desempenho de catalisador melhorado.

[000268] Os produtos de reação derivados da reação de oligomerização como descrito aqui, podem ser preparados empregando o catalisador descrito por uma reação de fase líquida homogênea.

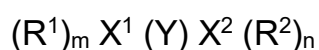
[000269] Os produtos de reação derivados da reação de oligomerização como descrito aqui, podem ser preparados empregando o catalisador descrito por uma reação de fase líquida

homogênea na presença ou ausência de um solvente inerte, e/ou por reação de suspensão onde o catalisador está em uma forma que exhibe pequena ou nenhuma solubilidade, e/ou uma reação de duas fases líquidas/líquidas, e/ou uma reação de fase de carga em que reagente limpo e/ou olefinas de produto servem como o meio dominante, e/ou reação de fase de gás, empregando equipamento convencional e técnicas de contatção.

[000270] A reação de oligomerização pode ser realizada em uma planta que inclui tipos de reator conhecidos na técnica. Exemplos de tais reatores incluem, porém não são limitados a, reatores de batelada, reatores de semibatelada e reatores contínuos. A planta pode incluir, em combinação a) pelo menos um sistema de reator, b) pelo menos uma linha de entrada neste reator para reagente de olefina e o sistema de catalisador, c) linhas efluentes deste reator para produtos de reação de oligomerizados, e d) pelo menos um separador para separar os produtos de reação oligomerizados desejados que podem incluir uma volta de reciclo para solventes e/ou reagentes e/ou produtos que podem da mesma forma servir como um mecanismo de controle de temperatura.

[000271] De acordo com outro aspecto da presente invenção é fornecido o uso de um meio líquido alifático em um processo para produzir um produto oligomérico pela oligomerização de pelo menos um composto olefínico na forma de uma olefina ou um composto incluindo uma parte olefínica contatando-se pelo menos um composto olefínico com um catalisador de oligomerização no meio líquido alifático em uma temperatura de reação de pelo menos 50°C, em que o catalisador compreende a combinação de

- i) uma fonte de um metal de transição; e
- ii) um composto de ligação da fórmula



em que: X^1 e X^2 são independentemente selecionados do grupo consistindo em N, P, As, Sb, Bi, O, S e Se;

Y é um grupo de ligação entre X^1 e X^2 ;

m e n são independentemente 0, 1 ou um número inteiro maior; e

R^1 e R^2 são independentemente hidrogênio, um grupo de hidrocarbila ou um grupo de heteroidrocarbila, e R^1 sendo o mesmo ou diferente quando $m > 1$, e R^2 sendo o mesmo ou diferente quando $n > 1$.

[000272] A invenção será agora também descrita por meio dos seguintes exemplos não limitantes.

Exemplos

[000273] Os componentes individuais dos exemplos podem concebivelmente ser omitidos ou substituídos e, embora não necessariamente ideal, a invenção pode ser concebivelmente ainda realizada e estes componentes não serão levados como essenciais ao processamento da invenção.

[000274] Nos exemplos que seguem todos os procedimentos foram realizados sob condições inertes, empregando reagentes pré-secados. Químicas foram obtidas de Sigma-Aldrich ou Strem Chemicals a menos que de outra maneira declarado. Os solventes isopar E e isopar C foram obtidos de ExxonMobila, eles são misturas de compostos alifático saturados. O solvente C7-C8 n-parafinas foi obtido de Sasol, é uma mistura de parafinas lineares (92,4% de n-parafinas) contendo 41,4% de C7 hidrocarbonetos e 52,1% de C8 hidrocarbonetos. Todos os compostos de triálquilalumínio e aluminoxano e soluções destes foram obtidas de Crompton GmbH, Akzo Nobel e Albemarle Corporation. Em todos os exemplos, a massa molar de metilaluminoxano (MAO e MAO-HS) foi tirada para ser 58,016 g/mol, correspondendo a (CH_3-Al-O) unidade a fim de calcular as quantidades molares de MAO e MAO-HS empregadas na preparação dos

catalisadores descritos nos exemplos abaixo. Similarmente a massa molar de metilaluminoxano modificado preparada a partir de uma mistura de 70:30 de trimetilalumínio e triisobutilalumínio foi tomada como 70,7 g/mol correspondendo a $(\text{Me}_{0,70}\text{isoBu}_{0,30}\text{-Al-O})$ unidade. Produtos de oligomerização de etileno foram analisados por GC-MS e GC-FID.

[000275] Os compostos de ligação e complexos de coordenação de cromo empregados foram preparados de acordo com os procedimentos descritos em WO 2004/056479 e *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 14712 e referências citadas desta maneira.

Exemplo 1 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MAO em tolueno a 45°C/ 4500 kPa.

[000276] Uma solução de 12,8 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,03 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada em uma solução de 7,2 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,02 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 4 mmoles) a 40°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 12 minutos, descontinuando-se o alimento de etileno ao reator e resfriando o reator para abaixo de 10°C. Depois de liberar o excesso de etileno do autoclave, o líquido contido no autoclave foi extinguido com etanol seguido por 10% de ácido hidrolórico em água. Nonano foi adicionado como um padrão interno para a análise da fase líquida por GC-FID. Uma amostra pequena da camada orgânica foi secada em sulfato de sódio anidro e em seguida analisada por GC-FID. O restante da camada orgânica

foi filtrado para isolar os produtos sólidos. Estes produtos sólidos foram secados durante a noite em um forno a 100°C e em seguida pesados. A massa do produto foi 62,98 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 2 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MAO em etilbenzeno a 45°C/4500 kPa.

[000277] Uma solução de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) em 10 ml de etilbenzeno foi adicionada a uma solução de 7,2 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) em 10 ml de etilbenzeno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi transferida em seguida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de etilbenzeno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 4 mmoles) a 40°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois de que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 10 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 70,60 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 3 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MAO em o-xileno a 45°C/ 4500 kPa.

[000278] Uma solução de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) em 10 ml de o-xileno foi adicionada a uma solução de 7,2 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) em 10 ml de o-xileno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de o-xileno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 4 mmoles) a 40°C. O reator de pressão foi

carregado com etileno depois de que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 17 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 61,05 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 4 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MAO em p-xileno a 45°C/ 4500 kPa.

[000279] Uma solução de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) em 10 ml de p-xileno foi adicionada a uma solução de 7,2 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) em 10 ml de p-xileno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de p-xileno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 4 mmoles) a 40°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois de que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 73,14 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 5 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MAO em m-xileno a 45°C/ 4500 kPa.

[000280] Uma solução de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) em 10 ml de m-xileno foi adicionada a uma solução de 7,2 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) em 10 ml de m-xileno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de m-xileno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 4 mmoles) a 40°C. O reator de pressão foi

carregado com etileno depois de que a temperatura de reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 15 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 78,47 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 6 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MAO em dietilbenzeno a 45°C/4500 kPa.

[000281] Uma solução de 12,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,03 mmol) em 10 ml de dietilbenzeno foi adicionada a uma solução de 7,2 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) em 10 ml de dietilbenzeno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de dietilbenzeno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 4 mmoles) a 40°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois de que a temperatura de reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 12 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 82,60 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 7 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MAO em cumeno a 45°C/ 4500 kPa.

[000282] Uma solução de 12,0 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,028 mmol) em 10 ml de cumeno foi adicionada a uma solução de 7,4 mg de Cr (acetilacetonato)₃ (0,021 mmol) em 10 ml de cumeno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução e uma solução de MAO (metilaluminoxano, 4,0 mmoles) foi adicionada por meio de uma bureta

em um reator de pressão de 1000 ml (autoclave) contendo cumeno (180 ml) a 45°C e sendo pressurizada a 4000 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa e a temperatura controladas a 45°C. A reação foi terminada depois de 75 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa de produto total foi 320,16 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 8 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{Cr}(\text{acetilacetonato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MAO em cumeno a 60°C/ 4500 kPa.

[000283] Uma solução de 12,0 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,028 mmol) em 10 ml de cumeno foi adicionada a uma solução de 7,4 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetonato})_3$ (0,021 mmol) em 10 ml de cumeno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução e uma solução de MAO (metilaluminoxano, 4,0 mmoles) foi adicionada por uma bureta em um reator de pressão de 1000 ml (autoclave) contendo cumeno (180 ml) a 60°C e sendo pressurizada a 4000 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa e a temperatura controlada a 60°C. A reação foi terminada depois de 75 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto total foi 115,07 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 9 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MAO em tolueno a 85°C/3000 kPa.

[000284] Uma solução de 30,9 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução e uma solução de MAO (metilaluminoxano, 9,9

mmoles) foi adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo tolueno (70 ml) a 85°C e sendo pressurizada a 3000 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa e a temperatura controlada a 85°C. A reação foi terminada depois de de 60 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 28,87 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 10 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MAO em tolueno a 85°C/3000 kPa.

[000285] Uma solução de 29,8 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 12,5 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução e uma solução de MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) foram adicionadas em um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo tolueno (70 ml) a 85°C e sendo pressurizada a 3000 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa e a temperatura controlada a 85°C. A reação foi terminada depois de 60 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 22,35 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 11: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MAO em cicloexano a 60°C/ 4500 kPa.

[000286] Uma solução de 5,8 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,014 mmol) em 10 ml de cicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,01 mmol) em 10 ml de cicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução e uma solução de MAO

(metilaluminoxano, 2,0 mmoles) foi adicionada por meio de uma bureta em um reator de pressão de 1000 ml (autoclave) contendo cicloexano (180 ml) a 60°C e sendo pressurizada a 4000 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa e a temperatura controlada a 60°C. A reação foi terminada depois de 60 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 337,04 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 12: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MMAO em cicloexano a 60°C/ 4500 kPa.

[000287] Uma solução de 5,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,014 mmol) em 10 ml de cicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) em 10 ml de cicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução e uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,0 mmoles) foi adicionada por meio de uma bureta em um reator de pressão de 1000 ml (autoclave) contendo cicloexano (180 ml) a 60°C e sendo pressurizada a 4000 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa e a temperatura controlada a 60°C. A reação foi terminada depois de 40 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 328,70 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 13: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MMAO em isopar C a 65°C/ 4500 kPa.

[000288] Uma solução de 2,1 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) em 5 ml de isopar C foi adicionada a uma solução de 1,8 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,005 mmol) em 5 ml de isopar C em um vaso Schlenk. MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,4 mmoles)

foi adicionado e a mistura foi imediatamente transferida em um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo isopar C (90 ml) a 65°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois de que a temperatura do reator foi controlada a 65°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 32 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa de produto foi 80,5 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 14: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MMAO em isopar E a 60°C/ 4500 kPa.

[000289] Uma solução de 4,2 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,01 mmol) em 5 ml de isopar E foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) em 5 ml de isopar E em um vaso Schlenk. MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,8 mmoles) foi adicionado e a mistura foi imediatamente transferida em um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo isopar E (90 ml) a 55°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois de que a temperatura do reator buscou controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 8,25 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 70,63 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 15: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MMAO Em C7-C8 n-parafinas (produto comercial de Sasol) a 60°C/4500 kPa.

[000290] Uma solução de 4,2 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,01 mmol) em 5 ml de n-parafinas de C7-C8 foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) em 5 ml de C7-C8 n-parafinas em um vaso Schlenk. MMAO-3A (metilaluminoxano

modificado, 2,8 mmoles) foi adicionado e a mistura foi imediatamente transferida em um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo C7-C8 n-parafinas (90 ml) a 55°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura de reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 16,5 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 69,3 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 16: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MMAO em metilcicloexano a 80°C/4500 kPa.

[000291] Uma solução de 5,8 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,014 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução e uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,0 mmol) foi adicionada por meio de uma bureta em um reator de pressão de 1000 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (180 ml) a 80°C e sendo pressurizada a 4000 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa e a temperatura controlada a 80°C. A reação foi terminada depois de 60 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 161,57 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 17: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MMAO em metilcicloexano a 60°C/4500 kPa.

[000292] Uma solução de 2,14 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) em 10 ml de cicloexano foi adicionada a uma solução de 1,8 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,005 mmol) em 10 ml de

metilcicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,4 mmol) e imediatamente adicionada por meio de uma bureta a um reator de pressão de 1000 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (180 ml) a 60°C e sendo pressurizada a 4000 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa e a temperatura controlada a 60°C. A reação foi terminada depois de 60 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 307,86 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 18: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MMAO em metilcicloexano/tolueno a 60°C/4500 kPa.

[000293] Uma solução de 2,14 mg de (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) em 10 ml de cicloexano foi adicionada a uma solução de 1,8 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,005 mmol) em 8 ml de metilcicloexano e 2 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução estava misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,4 mmol) e imediatamente adicionada por meio de uma bureta em um reator de pressão de 1000 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (180 ml) a 60°C e sendo pressurizada a 4000 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa e a temperatura controlada a 60°C. A reação foi terminada depois de 60 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 170,16 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 19: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MMAO em metilcicloexano a 80°C/8000 kPa.

[000294] Uma solução de 11,5 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,027 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 7 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,02 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de metilcicloexano (80 ml) e MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4 mmoles) a 75°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 80°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 8000 kPa. A reação foi terminada depois de 5 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 80,68 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 20: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MMAO em metilcicloexano a 60°C/ 8000 kPa.

[000295] Uma solução de 11,5 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{isopropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,027 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 7 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,02 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de metilcicloexano (80 ml) e MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4 mmoles) a 55°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 8000 kPa. A reação foi terminada depois de 5,5 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 57,83 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 21.1: Preparação dos complexos $[(\text{fenil}_2\text{P})_2\text{N}(\text{R})\text{CrCl}_3]_2$

[000296] Os complexos $[(\text{fenil}_2\text{P})_2\text{N}(\text{R})\text{CrCl}_3]_2$ (R = isopropila, 1,2-dimetilpropila, 2-metilcicloexila) foram preparados de acordo com a preparação de $[(\text{fenil}_2\text{P})_2\text{N}(\text{fenil})\text{CrCl}_3]_2$ como descrito em *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126(45)**, 14712.

Exemplo 21: Reação de tetramerização de etileno empregando $[(\text{fenil}_2\text{P})_2\text{N}(\text{isopropil})\text{CrCl}_3]_2$ e MMAO em metilcicloexano a $100^\circ\text{C}/5000\text{ kPa}$.

[000297] Uma suspensão de 11,7 mg de $[(\text{fenil}_2\text{P})_2\text{N}(\text{isopropil})\text{CrCl}_3]_2$ (0,010 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi transferida para a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de metilcicloexano (90 ml) e MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 3,8 mmoles) a 100°C . O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 100°C , enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 12 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 71,5 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 22: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(1,2\text{-dimetilpropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MMAO-3A em tolueno a $45^\circ\text{C}/4500\text{ kPa}$.

[000298] Uma solução de 4,6 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(1,2\text{-dimetilpropil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,01 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,01 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo tolueno (80 ml) a 45°C . O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada 45°C , enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento

do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 17,2 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 23: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(1,2-dimetilpropil)P(fenil)₂ e MMAO em metilcicloexano a 60°C/7000 kPa.

[000299] Uma solução de 2,3 mg de (fenil)₂PN(1,2-dimetilpropil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) em 10 ml de cicloexano foi adicionada a uma solução de 1,8 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,005 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,4 mmol) e imediatamente adicionada por meio de uma bureta em um reator de pressão de 1000 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (180 ml) a 60°C e sendo pressurizada a 6500 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 7000 kPa e a temperatura controlada a 60°C. A reação foi terminada depois de 13 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 349,4g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 24: Reação de tetramerização de etileno empregando [(fenil₂P)₂N(1,2-dimetilpropil)CrCl₃]₂ e MMAO em metilcicloexano a 80°C/5000 kPa.

[000300] Uma suspensão de [(fenil₂P)₂N(1,2-dimetilpropil)CrCl₃]₂ (1,2 mg, 0,002 mmol de Cr) em 10 ml de metilcicloexano foi transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de metilcicloexano (90 ml) e MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,9 mmol) a 80°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 80°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 20 minutos, e o procedimento do Exemplo 1

acima foi empregado. A massa do produto foi 59,69 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 25: Reação de tetramerização de Etileno empregando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(2\text{-metilcicloexil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MMAO-3A em tolueno a $60^\circ\text{C}/5000\text{ kPa}$.

[000301] Uma solução de 2,4 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(2\text{-metilcicloexil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,005 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 1,8 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,005 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,4 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo tolueno (80 ml) a 60°C . O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C , enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 2,2 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 26: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(2\text{-metilcicloexil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MMAO em metilcicloexano a $60^\circ\text{C}/7000\text{ kPa}$.

[000302] Uma solução de 2,4 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(2\text{-metilcicloexil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,005 mmol) em 10 ml de cicloexano foi adicionada a uma solução de 1,8 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,005 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,4 mmol) e imediatamente adicionada por meio de uma bureta a um reator de pressão de 1000 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (180 ml) a 60°C e sendo pressurizada a 6500 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 7000 kPa e a

temperatura controlada a 60°C. A reação foi terminada depois de 27 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 313,5g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 27: Reação de tetramerização de etileno empregando [(fenil₂P)₂N(2-metilcicloexil)CrCl₃]₂ e MMAO em metilcicloexano a 80°C/5000 kPa.

[000303] Uma suspensão de 12,8 mg de [(fenil₂P)₂N(2-metilcicloexil)CrCl₃]₂ (0,010 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de metilcicloexano (90 ml) e MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 3,8 mmoles) a 80°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 80°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 45 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 72,9 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 28: Reação de tetramerização de etileno empregando CrCl₃(THF)₃, (fenil)₂PN(cicloexiletil)P(fenil)₂ e MAO em tolueno a 45°C/3000 kPa.

[000304] Uma solução de 32,5 mg de (fenil)₂PN(cicloexiletil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 12,6 mg CrCl₃(THF)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (70 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 45°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 60 minutos, e o procedimento

do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 15,6 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 29: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(cicloexiletil)P(fenil)₂ e MMAO em metilcicloexano a 80°C/5700 kPa.

[000305] Uma solução de 6,7 mg de (fenil)₂PN(cicloexiletil)P(fenil)₂ (0,014 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução e uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 2,0 mmoles) foi adicionada por meio de uma bureta a um reator de pressão de 1000 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (180 ml) a 80°C e sendo pressurizada a 5700 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 5700 kPa e a temperatura controlada a 80°C. A reação foi terminada depois de 40 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 257,2 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 30: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(i-propil)P(fenil)₂ e MAO-HS em metilcicloexano a 60°C/4500 kPa.

[000306] Uma solução de 5,8 mg de (fenil)₂PN(i-propil)P(fenil)₂ (0,014 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução e uma solução de MAO-HS (metilaluminoxano HS de Albemarle, 2,5 mmoles) foi adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (180 ml) a 60°C e sendo pressurizada a 4500 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa e a

temperatura controlada a 60°C. A reação foi terminada depois de 45 minutos e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto total foi 165,39 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 31 (Comparativo): Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetonato)₃, (fenil)₂PN (i)propilP(fenil)₂ e MAO-HS em tolueno a 45°C/4500 kPa.

[000307] Uma solução de 11,5 mg de (fenil)₂PN(i)propilP(fenil)₂ (0,028 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 7,0 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,02 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente. Esta solução e uma solução de MAO-HS (metilaluminoxano HS de Albemarle, 5 mmoles) foi adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo tolueno (80 ml) a 45°C e sendo pressurizada a 4500 kPa. Depois da adição, a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa e a temperatura controlada a 45°C. A reação foi terminada depois de 14 minutos e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto total foi 70,02 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 32: Reação de tetramerização de etileno empregando CrCl₃(THF)₃, (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂ e MAO em tolueno a 85°C/3000 kPa.

[000308] Uma solução de 30,5 mg de (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 12,6 mg CrCl₃(THF)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (70 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 80°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi

controlada a 85°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 60 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 15,05 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 33: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂ e MMAO-3A em metilcicloexano a 60°C/5000 kPa.

[000309] Uma solução de 4,6 mg de (fenil)₂PN(fenil)P(fenil)₂ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (80 ml) a 60°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 12 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 79,7 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 34: Reação de tetramerização de etileno empregando CrCl₃(THF)₃, (fenil)₂PN(p-NO₂-fenil)P(fenil)₂ e MAO em tolueno a 65°C/3000 kPa.

[000310] Uma solução de 33,4 mg de (fenil)₂PN(p-NO₂-fenil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 12,6 mg de CrCl₃(THF)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (70 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. O reator de pressão foi

carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 65°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 120 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 15,3 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 35: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-NO}_2\text{-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MAO em tolueno a 85°C/3000 kPa.

[000311] Uma solução de 33,4 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-NO}_2\text{-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (70 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 80°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 85°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 60 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 10,4 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 36: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-NO}_2\text{-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MMAO-3A em metilcicloexano a 60°C/5000 kPa.

[000312] Uma solução de 5,1 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-NO}_2\text{-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (80 ml) a 60°C. O reator de

pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 13 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 105,1g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 37: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-}^t\text{butil-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MAO em tolueno a 65°C/3000 kPa.

[000313] Uma solução de 34,2 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{4-}^t\text{butil-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (70 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 65°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 180 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 62,2 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 38: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-}^t\text{butil-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MAO em tolueno a 85°C/3000 kPa.

[000314] Uma solução de 34,2 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{p-}^t\text{butil-fenil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (70 ml) e MAO

(metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 80°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 85°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 180 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 9,2 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 39: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(p-^tbutil-fenil)P(fenil)₂ e MMAO-3A em metilcicloexano a 60°C/5000 kPa.

[000315] Uma solução de 5,2 mg de (fenil)₂PN(p-^tbutil-fenil)P(fenil)₂ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (80 ml) a 60°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 9 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 89,5g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 40: Reação de tetramerização de etileno empregando CrCl₃(THF)₃, (fenil)₂PN(benzil)P(fenil)₂ e MAO em tolueno a 65°C/3000 kPa.

[000316] Uma solução de 31,4 mg de (fenil)₂PN(benzil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 12,6 mg de CrCl₃(THF)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de

300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (70 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 65°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 180 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 22,1 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 41: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{benzil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MAO em tolueno a 85°C/3000 kPa

[000317] Uma solução de 31,4 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{benzil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 12,6 mg de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (70 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 80°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 85°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 60 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 13,0 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 42: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{benzil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MMAO-3A em metilcicloexano a 60°C/5000 kPa.

[000318] Uma solução de 4,8 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{benzil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmoles)

e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (80 ml) a 60°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 9 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 83,1 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 43: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (p-bifenil)₂PN(metil)P(p-bifenil)₂ e MAO em tolueno a 65°C/ 3000 kPa.

[000319] Uma solução de 47,0 mg de (p-bifenil)₂PN(metil)P(p-bifenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 65°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 26,4 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 44: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (p-bifenil)₂PN(metil)P(p-bifenil)₂ e MMAO-3A em metilcicloexano a 60°C/5000 kPa.

[000320] Uma solução de 4,0 mg de (p-bifenil)₂PN(metil)P(p-bifenil)₂ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) em 10 ml de

metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (80 ml) a 60°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 28 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 12,2g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 45: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (p-metoxifenil)₂PN(metil)P(p-metoxifenil)₂ e MAO em tolueno a 65°C/3000 kPa.

[000321] Uma solução de 30,0 mg de (p-metoxifenil)₂PN(metil)P(p-metoxifenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 60°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 65°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 38,7 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 46: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (p-metoxifenil)₂PN(metil)P(p-metoxifenil)₂ e MMAO-3A em metilcicloexano a 65°C/3000 kPa.

[000322] Uma solução de 5,2 mg de (p-metoxifenil)₂PN(metil)P(p-me-

toxilfenil)₂ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (80 ml) a 65°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 65°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3000 kPa. A reação foi terminada depois de 40 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 60,8 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 47: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetonato)₃, (o-etilfenil)₂PN(metil)P(o-etilfenil)₂ e MAO em tolueno a 45°C/ 4500 kPa.

[000323] Uma solução de 33,7 mg de (o-etilfenil)₂PN(metil)P(o-etilfenil)₂ (0,066 mmol) em 5 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 11,5 mg de Cr(acetilacetonato)₃ (0,033 mmol) em 15ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 4,95 mmoles) a 45°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 10 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 17,7 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 48: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetonato)₃, (o-etilfenil)₂PN(metil)P(o-etilfenil)₂ e MMAO em

metilcicloexano a 55°C/2000 kPa.

[000324] Uma solução de 1,28 mg de (o-etilfenil)₂PN(metil)P(o-etilfenil)₂ (0,0025 mmol) em 5 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 0,88, mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,0025 mmol) em 5 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 0,7 mmol) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (80 ml) a 55°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois de que a temperatura do reator foi controlada a 55°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 2000 kPa. A reação foi terminada depois de 12 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 91,6 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 49: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (o-metoxifenil)₂PN(metil)P(o-metoxifenil)₂ e MAO em tolueno a 45°C/4500 kPa.

[000325] Uma solução de 30,0 mg de (o-metoxifenil)₂PN(metil)P(o-metoxifenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmol) a 45°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 68,7 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 50: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(ace-

tilacetato)₃, (o-metoxifenil)₂PN(metil)P(o-metoxifenil)₂ e MMAO-3A em metilcicloexano a 90°C/3500 kPa.

[000326] Uma solução de 5,2 mg de (o-metoxifenil)₂PN(metil)P(o-metoxifenil)₂ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 3,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,01 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 4,8 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (80 ml) a 90°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 90°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 3500 kPa. A reação foi terminada depois de 5 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 103,2 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 51: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(2-etilhexanoato)₃, (etil)₂PN(metil)P(etil)₂ e MAO em tolueno a 45°C/4000 kPa.

[000327] Uma solução de Cr(2-etilhexanoato)₃ (0,002M em tolueno, 10 ml, 0,02 mmol) e uma solução de (etil)₂PN(metil)P(etil)₂ (0,005M em tolueno, 4,1 ml, 0,0205 mmol) foram adicionadas a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (100 ml) e MAO (metilaluminoxano, 6,0 mmoles) a 45°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 2,3 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 52: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(ace-

tilacetato)₃, (etil)₂PN(metil)P(etil)₂ e MMAO-3A em metilcicloexano a 60°C/ 5000 kPa.

[000328] Uma solução de 13,7 mg de (etil)₂PN(metil)P(etil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 11,7 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 9,9 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (70 ml) a 60°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 12,7 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 53: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(2-etilexanoato)₃, (etil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MAO em tolueno a 45°C/4000 kPa.

[000329] Uma solução de Cr(2-etilexanoato)₃ (0,002M em tolueno, 10 ml, 0,02 mmol) e uma solução de (etil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,004M em tolueno, 5 ml, 0,02 mmol) foram adicionadas a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (100 ml) e MAO (metilaluminoxano, 6,0 mmoles) a 45°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 10,8 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 54: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(ace-

tilacetato)₃, (etil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ e MMAO-3A em metilcicloexano a 60°C/5000 kPa.

[000330] Uma solução de 21,8 mg de (etil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 11,7 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 9,9 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (70 ml) a 60°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 39,4 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 55: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenil)₂ e MAO em tolueno a 45°C/4000 kPa.

[000331] Uma solução de 26,3 mg de (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 45°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 21,23 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 56: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(ace-

tilacetato)₃, (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenil)₂ e MMAO-3A em metilcicloexano a 80°C/4000 kPa.

[000332] Uma solução de 26,3 mg de (fenil)₂PCH₂CH₂P(fenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 11,7 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (70 ml) a 80°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 80°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 50,6 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 57: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂ e MAO em tolueno a 45°C/4500 kPa.

[000333] Uma solução de 29,4 mg de (fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 11,5 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 45°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 60 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 64,73 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na

Tabela 1.

Exemplo 58: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂ e MMAO-3A em metilcicloexano a 80°C/4000 kPa.

[000334] Uma solução de 26,3 mg de (fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂ (0,066 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 11,7 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,033 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. Esta solução foi misturada com uma solução de MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) e imediatamente adicionada a um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo metilcicloexano (70 ml) a 80°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 80°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4000 kPa. A reação foi terminada depois de 45 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 90,5. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 59,1: Preparação do complexo {[(fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂] CrCl₃ }₂

[000335] O complexo {[(fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂] CrCl₃ }₂ foi preparado de acordo com a síntese de [(fenil₂P)₂N(fenil)CrCl₃]₂ como descrito em J. Am. Chem. Soc. 2004, **126(45)**, 14712.

Exemplo 59: Reação de tetramerização de etileno empregando {[(fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂] CrCl₃ }₂ e MAO em tolueno a 80°C/5000 kPa.

[000336] Uma suspensão de 3,02 mg de {[(fenil)₂P(1,2-fenileno)P(fenil)₂] CrCl₃ }₂ (0,0025 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de metilcicloexano (90 ml) e MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1 mmol) a 80°C. O reator de pressão foi carregado com

etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 80°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 6 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 76,4 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 60: Reação de tetramerização de etileno empregando $\{[(\text{fenil})_2\text{P}(1,2\text{-fenileno})\text{P}(\text{fenil})_2]\text{CrCl}_3\}_2$ e MAO em tolueno a 100°C/5600 kPa.

[000337] Uma suspensão de 6,04 mg de $\{[(\text{fenil})_2\text{P}(1,2\text{-fenileno})\text{P}(\text{fenil})_2]\text{CrCl}_3\}_2$ (0,005 mmol) em 10 ml de metilcicloexano foi transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de metilcicloexano (90 ml) e MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,5 mmol) a 100°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 100°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5600 kPa. A reação foi terminada depois de 5,5 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 94,9 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 61: Reação de tetramerização de etileno empregando $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$, $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{N}(\text{metil})\text{P}(\text{fenil})_2$ e MAO em tolueno a 45°C/ 4500 kPa.

[000338] Uma solução de 28,3 mg de $(\text{fenil})_2\text{PN}(\text{metil})\text{N}(\text{metil})\text{P}(\text{fenil})_2$ (0,066 mmol) em 15 ml de tolueno foi adicionada a uma solução de 11,5 mg de $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ (0,033 mmol) em 10 ml de tolueno em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (75 ml) e MAO (metilaluminoxano, 9,9 mmoles) a 40°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 45°C, enquanto a pressão de

etileno foi mantida a 4500 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 22,5 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 62: Reação de tetramerização de etileno empregando Cr(acetilacetato)₃, (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenil)₂ e MMAO em metilcicloexano a 60°C/5000 kPa.

[000339] Uma solução de 2,23 mg de (fenil)₂PN(metil)N(metil)P(fenil)₂ (0,005 mmol) em 15 ml de metilcicloexano foi adicionada a uma solução de 1,7 mg de Cr(acetilacetato)₃ (0,005 mmol) em 10 ml de metilcicloexano em um vaso Schlenk. A mistura foi agitada durante 5 minutos em temperatura ambiente e foi em seguida transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de metilcicloexano (80 ml) e MMAO-3A (metilaluminoxano modificado, 1,5 mmol) a 55°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 5000 kPa. A reação foi terminada depois de 35 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 63,1 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 63.1: Preparação de [(propil₂PCH₂CH₂propil₂)CrCl₃]₂

[000340] CrCl₃(THF)₃ (225 mg, 0,60 mmol) foi suspenso em THF (5 ml) e uma solução de THF (5 ml) de 1,2-bis(di-iso-propilfosfino)etano (157 mg, 0,59 mmol) foi adicionada. Dentro de 30 segundos a solução tornou-se azul marinho e foi permitida agitar durante a noite. O solvente foi removido em vácuo deixando um sólido azul escuro que foi lavado com éter de petróleo 40 - 60 até que as lavagens foram incolores. O pó foi secado em vácuo para produzir o complexo título (128 mg, 50%). Calculado para C₂₈H₆₄Cl₆Cr₂P₄ (encontrado): C 39,67

(39,97), H 7,93 (7,67).

Exemplo 63: Reação de tetramerização de etileno empregando [(propil₂PCH₂CH₂propil₂)CrCl₃]₂ e MAO em tolueno a 45°C/4000 kPa

[000341] Uma suspensão de 33,4 mg de [(propil₂PCH₂CH₂propil₂)CrCl₃]₂ (0,04 mmol) em 20 ml de tolueno foi transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de tolueno (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 12,0 mmoles) a 55°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 11,5 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Exemplo 64: Reação de tetramerização de etileno empregando [(propil₂PCH₂CH₂propil₂)CrCl₃]₂ e MAO em cicloexano a 45°C/4000 kPa.

[000342] Uma suspensão de 16,7 mg de [(propil₂PCH₂CH₂propil₂)CrCl₃]₂ (0,02 mmol) em 20 ml de cicloexano foi transferida para um reator de pressão de 300 ml (autoclave) contendo uma mistura de cicloexano (80 ml) e MAO (metilaluminoxano, 6,0 mmoles) a 55°C. O reator de pressão foi carregado com etileno depois que a temperatura do reator foi controlada a 60°C, enquanto a pressão de etileno foi mantida a 4000 kPa. A reação foi terminada depois de 30 minutos, e o procedimento do Exemplo 1 acima foi empregado. A massa do produto foi 9,6 g. A distribuição do produto deste exemplo está resumida na Tabela 1.

Tabela 1

Ex.	Solvente	T	P	Atividade	C-6	1-hex.	C-8	1-oct.
		°C	kPa	g/g Cr/h	%	%	%	%
1	Tolueno	45	4500	285900	25,4	69,9	69	99

2	Etilbenzeno	45	4500	384600	16,4	70,9	71,4	99
3	o-Xileno	45	4500	198300	18,2	69,5	71,1	98,9
4	p-Xileno	45	4500	132800	18,4	79,1	69,9	99
5	m-Xileno	45	4500	292900	16,4	67	68,1	98,9
6	Dietilbenzeno	45	4500	380100	28,2	69	61,8	98,9
7	Cumeno	45	4500	234600	16	67,7	69,4	98,8
8	Cumeno	60	4500	88600	21,7	79,3	68,9	99,1
9	Tolueno	85	3000	16500	34,1	92,7	33,7	98,9
10	Tolueno	85	3000	12900	36,6	74,5	55,5	97,5
11	Cicloexano	60	4500	720200	20	77,2	65,6	99
12	Cicloexano	60	4500	948200	18,4	74	66,2	98,9
13	Isopar C	65	4500	580200	20	76,7	68,1	99,1
14	Isopar E	60	4500	987800	29,7	70,3	66,7	89,8
15	C7-C8 n-parafinas	60	4500	484800	19	76,2	67,3	99,1
16	Metilcicloexano	60	4500	354100	31,3	87,8	56,9	98,7
17	Metilcicloexano	60	4500	1220000	19,3	76,4	65,9	99,0
18	Metilcicloexano +2m1 tolueno	60	4500	654500	18	75,5	68,2	99,0
19	Metilcicloexano	80	8000	928800	24,5	79,7	66,4	99,0
20	Metilcicloexano 60	60	8000	573800	16,8	69,4	74,2	98,8
21	Metilcicloexano	100	5000	687200	45,2	94	37,5	98,8
22	Tolueno	45	4500	66100	22,7	60,5	68,2	98,9
23	Metilcicloexano	60	7000	6202800	21,7	82,9	66,3	99,4
24	Metilcicloexano	80	5000	1718700	41,6	94,5	48,9	99,6
25	Tolueno	60	5000	16600	25,4	87,5	58,5	98,6
26	Metilcicloexano	60	7000	2679300	24,8	83,6	64,4	99,4
27	Metilcicloexano	80	5000	323000	44,4	95,3	41,2	99,3
28	Tolueno	45	3000	8300	26,8	83,1	69,1	99,5
29	Metilcicloexano	80	5700	993000	35,6	91,9	52,5	98,8
30	Metilcicloexano	60	4500	424000	20,2	79,3	64,9	99,1
31	Tolueno	45	4500	288600	17,2	68,8	67,8	98,9
32	Tolueno	85	3000	8540	31,6	83	45,3	98
33	Metilcicloexano	60	5000	765900	16,6	54,2	61,8	97,1
34	Tolueno	65	3000	4500	18,9	75	36,5	97,1
35	Tolueno	85	3000	6070	20	84,4	29,2	97,6
36	Metilcicloexano	60	5000	932800	14,8	53,5	53,3	96,9
37	Tolueno	65	3000	12000	26,6	67,2	61,8	97,8
38	Tolueno	85	3000	5150	35,2	82,4	48,7	98,1

39	Metilcicloexano	60	5000	1147200	17,7	53,5	62,3	96,9
40	Tolueno	65	3000	4300	28	61,7	60,2	98,1
41	Tolueno	85	3000	6680	42,1	80	43,4	98,1
42	Metilcicloexano	60	5000	1065300	18,8	46,5	63,5	97,2
43	Tolueno	65	3000	30800	22,9	38,6	56,1	95,3
44	Metilcicloexano	65	5000	50300	14,2	38	40	94,3
45	Tolueno	65	3000	45200	26	46,6	50,1	93,5
46	Metilcicloexano	60	3000	175300	28,3	54,7	53,4	94,7
47	Tolueno	45	4500	61800	93	99,6	6,4	>99,9
48	Metilcicloexano	55	2000	3524400	89,9	99,8	2,2	>99,9
49	Tolueno	45	4500	159600	82,2	99,7	13	>99,9
50	Metilcicloexano	90	3500	2381800	88,4	98,6	2,1	98,6
51	Tolueno	45	4000	4400	16,8	64,6	45,2	97,4
52	Metilcicloexano	60	5000	14800	40,5	84,9	40,3	96,3
53	Tolueno	45	4000	20800	20,2	69,0	69,0	99,6
54	Metilcicloexano	60	5000	46000	16,9	62,3	74,0	98,4
55	Tolueno	45	4000	24800	19,7	38,2	39,2	96,6
56	Metilcicloexano	80	4000	62800	39,5	76,9	29,3	98,0
57	Tolueno	45	4500	37700	28,8	38,3	31,1	94,8
58	Metilcicloexano	80	4000	70500	39,4	75,9	43,6	97,8
59	Metilcicloexano	80	5000	5876000	39,0	72,7	51,8	97,5
60	Metilcicloexano	100	5600	3985000	48,1	86,4	34,2	98,0
61	Tolueno	45	4500	26200	25,2	69,6	58,8	98,4
62	Metilcicloexano	60	5000	416000	30,8	83,7	60,9	99,4
63	Tolueno	60	4000	11100	88,9	99,1	5,7	>99,9
64	Cicloexano	60	4000	18400	89,0	99,8	6,0	>99,9

% são porcentagens em massa

[000343] Uma comparação dos resultados dos Exemplos 1 - 10 (todos os ciclos catalíticos em uma variedade de solventes aromáticos) com Exemplos 11 - 17, 19 - 20 e 30 - 31 (todos os ciclos em uma variedade de solventes alifáticos) indicam que, independente do solvente aromático empregado, todos os grupos catalíticos com o sistema de catalisador de Cr(acetilacetato)₃/(fenil)₂PN(isopropil)P(fenil)₂/aluminoxano em solventes alifáticos exibiram taxas de reação significativamente mais altas. Esta

tendência está da mesma forma evidente quando um complexo de coordenação de cromo contendo o mesmo composto de ligação é empregado (veja Exemplo 21). De fato, comparando o Exemplo 18 com o Exemplo 17 indica que a presença apenas 1 tolueno de % em volume em metilcicloexano resultou dentro em uma redução de quase 50 na taxa de reação.

[000344] A influência positiva de solventes alifáticos igualmente na taxa de reação e estabilidade de catalisador está particularmente evidente na Figura 1 que mostra as curvas de captação de etileno cumulativas para os Exemplos 8 e 12. No caso do Exemplo 8 (um ciclo catalítico em cumeno, um solvente aromático), a taxa de captação de etileno diminuiu significativamente durante os primeiros 500 segundos de tempo do ciclo enquanto no caso do Exemplo 12 (um ciclo catalítico em cicloexano, um solvente alifático) a taxa de captação de etileno aumentou gradualmente durante os primeiros 1500 segundos de tempo do ciclo sem sinais visíveis de desativação de catalisador depois disso.

A Figura 1 do presente pedido de patente representa as curvas de captação de etileno cumulativas para Exemplos 8 e 12.

[000345] Os exemplos 22 - 29 e 32 - 64 indicam que este fenômeno é capaz de uma variedade de sistemas de catalisador de oligomerização de olefina (os grupos catalíticos em solventes alifáticos sempre exibiram taxas significativamente mais altas).

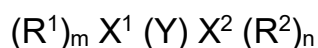
REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir um produto oligomérico contendo octeno, caracterizado pelo fato de ser através da tetramesização de um composto olefínico na forma de etileno compreendendo o contato etileno com um catalisador de tetramerização em um meio líquido alifático a uma temperatura de reação de 50° C a 100° C, em que

o catalisador compreende a combinação de

i) uma fonte de um metal de transição; e

ii) um composto de ligação de fórmula



em que X¹ e X² são independentemente selecionados do grupo que consiste em N, P, As, Sb e Bi;

Y é um grupo de ligação entre X¹ e X²;

m e n são independentemente 0, 1 ou um número inteiro maior; e

R¹ e R² são independentemente hidrogênio, um grupo hidrocarbila ou um grupo heterohidrocarbila, e R¹ sendo o mesmo ou diferente quando m>1, e R² sendo o mesmo ou diferente quando n>1; e

o produto produzido inclui mais do que 30% em massa de octeno.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto compreende uma mistura de hexeno e octeno.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o meio líquido alifático compreende pelo menos um composto acíclico.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o meio líquido alifático compreende um composto cíclico.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o composto cíclico é um hidrocarboneto cíclico saturado.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a estrutura de anel definida pelo hidrocarboneto cíclico saturado consiste em 3 a 12 átomos de carbono.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o meio líquido alifático compreende ciclohexano.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o meio líquido alifático compreende um ciclohexano substituído, em que o átomo de hidrogênio de ciclohexano é substituído com uma porção de substituição que não é H.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a porção de substituição compreende uma organila.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o meio líquido alifático compreende metilciclohexano.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a temperatura de reação é de pelo menos 60° C.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada em uma pressão acima de 1000 kPa.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a pressão é de pelo menos 4500 kPa.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que inclui um ou mais ativadores.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que inclui um ativador na forma de um

composto de alumínio.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o ativador é um alquilaluminoxano.

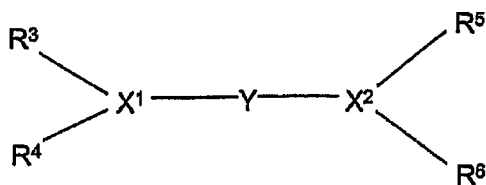
17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o alquilaluminoxano é selecionado do grupo que consiste em metilaluminoxano, metilaluminoxano de alta estabilidade, etilaluminoxano, isobutilaluminoxano e metilaluminoxano modificado.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o alquilaluminoxano é metilaluminoxano modificado.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que a fonte de metal de transição é uma fonte de metal de transição do Grupo IV ao VI.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a fonte de metal de transição é uma fonte de Cr.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de que o composto de ligação é de fórmula



em que Y é como definido na reivindicação 1; X¹ e X² são independentemente selecionados do grupo que consiste em N, P, As, Sb e Bi; e R³ a R⁶ são, cada qual independentemente, um grupo de hidrocarbila ou um grupo de heterohidrocarbila.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que ambos X¹ e X² são P.

23. Processo de acordo com a reivindicação 21 ou 22, caracterizado pelo fato de que cada de R^3 a R^6 não tem qualquer substituinte polar e pelo menos dois de R^3 a R^6 são aromáticos com um átomo de anel da estrutura de anel aromático ligado a X^1 ou X^2 , porém não mais do que dois dos referidos R^3 a R^6 aromáticos têm um substituinte não-polar como um átomo de não anel ligado a um átomo de anel da estrutura de anel aromático adjacente ao átomo de anel ligado a X^1 ou X^2 .

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que todos de R^3 a R^6 são aromáticos e nenhum dos R^3 a R^6 aromáticos tem um substituinte não polar como um átomo de não anel ligado a um átomo de anel da estrutura de anel aromático adjacente ao átomo de anel ligado a X^1 ou X^2 .

25. Processo de acordo com a reivindicação 21 ou 22, caracterizado pelo fato de que R^3 a R^6 são iguais ou diferentes e cada qual é um grupo de hidrocarbila, ou um grupo de heterohidrocarbila, contanto que pelo menos um de R^3 a R^6 contenha um substituinte polar sobre um átomo de carbono, porém nenhum de R^3 a R^6 contenha um substituinte polar sobre um átomo de carbono de R^3 a R^6 adjacente a um átomo de carbono ligado a X^1 ou X^2 .

26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizado pelo fato de que Y é selecionado do grupo que consiste em um grupo de ligação orgânico; um grupo de ligação inorgânico; metileno; dimetilmetileno; 1,2-etano; 1,2-eteno; 1,1-ciclopropano; 1,1- ciclobutano; 1,1-cicloexano; 1,1-ciclopentano; 1,2-ciclopentano; 1,2-cicloexano; 1,2-fenileno; 1,8-naftila; 9,10-fenantreno; 4,5-fenantreno; 1,3-propano; 1,2-catecol; 1,2-dialquilidrazina; $-B(R^7)-$, $-Si(R^7)_2$, $-P(R^7)-$ e $-N(R^7)-$, onde R^7 é hidrogênio, uma hidrocarbila ou heterocarbila, ou halogênio.

27. Processo de acordo com a reivindicação 26,

caracterizado pelo fato de que Y é N(R⁷)- e R⁷ é uma hidrocarbila ou um grupo de hidrocarbila substituída.

28. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que Y o grupo de ligação orgânico é uma hidrocarbila, uma hidrocarbila substituída, uma heterohidrocarbila ou uma heterohidrocarbila substituída; e o grupo de ligação inorgânico é uma ligação de único átomo ao X¹ e X².

FIG. 1

