



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 777**

51 Int. Cl.:

C07F 19/00 (2006.01)

C07F 15/04 (2006.01)

C07F 13/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08775115 .2**

96 Fecha de presentación : **16.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2167517**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2010**

54 Título: **Sistemas catalíticos basados en carbonilamino fulvenos.**

30 Prioridad: **24.07.2007 EP 07290931**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.05.2011

73 Titular/es:
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, Feluy, BE
Centre National de la Recherche Scientifique
(CNRS)

72 Inventor/es: **Lansalot-Matras, Clément;**
Lavastre, Olivier y
Sirol, Sabine

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

DESCRIPCIÓN

Sistemas catalíticos basados en carbonilamino fulvenos

La presente invención describe componentes catalíticos basados en ligandos de carbonilamino fulveno, su procedimiento de preparación y su uso en la polimerización de etileno y alfa-olefinas.

Los complejos metálicos usados como catalizador o componente catalítico para la polimerización de olefinas se conocen en la técnica, por ejemplo, a partir del documento US 5880323.

Se han descrito diversos ligandos en la bibliografía, algunos de los cuales se ensayaron en complejación con metales, pero ninguno de ellos se había usado como catalizador para la polimerización de etileno o alfa-olefinas. Algunos ligandos se describen, por ejemplo, en Lloyd y Preston (D. Lloyd, N.W. Preston, J. Chem. Soc. C, 1969, 2464-2469,) o por Linn y Sharkey (W.J. Linn, W.G. Sharkey J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 4970-2,) o en Snyder et al. (C.A. Snyder, J.P. Selegue, N.C. Tice, C.E. Wallace, M.T. Blankenbuehler, S. Parkin, K.D.E. Allen, R.T. Beck, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 15010-11,) en Dong et al. (Y.B. Dong, Y. Geng, J.P. Ma y R.Q. Huang, Inorg. Chem. 2005, 44,1693-1703,) o en Dong et al. (Y.B. Dong, Dalton Transactions, (22), 4324-4330, 2003).

Hay una necesidad de desarrollar un nuevo sistema catalítico que tenga buena actividad y que sea capaz de producir polímeros adaptados a necesidades específicas.

Un objetivo de la presente invención es preparar nuevos componentes catalíticos que puedan usarse en la polimerización de etileno y alfa-olefinas.

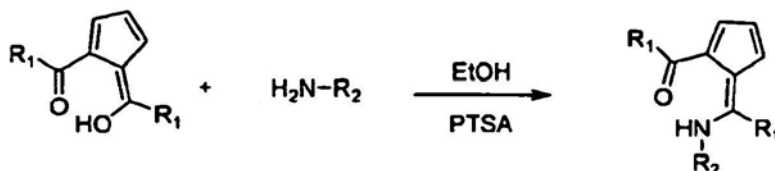
También es un objetivo de la presente invención proporcionar componentes catalíticos muy activos.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para polimerizar o copolimerizar etileno y alfa-olefinas.

La presente invención alcanza, al menos parcialmente, uno cualquiera de estos objetivos.

Por consiguiente, la presente invención describe un procedimiento para preparar un complejo metálico que comprende las etapas de:

a) reparar un ligando de carbonilamino fulveno mediante una reacción de condensación de un ligando de hidroxycarbonil fulveno con una amina primaria, en un disolvente polar y con un catalizador ácido



en las que R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo que tiene como máximo 20 átomos de carbono o grupos que contienen heteroátomos;

b) proporcionar un precursor metálico MZ_n en la que M es un metal del Grupo 6 a 11 de la Tabla Periódica, Z es un contra-anión negativo y n es la valencia de M;

c) complejar el precursor metálico de la etapa b) con el carbonilamino fulveno de la etapa a);

d) recuperar un complejo metálico.

Preferentemente, ambos R₁ son iguales, y se seleccionan entre alquilo, fenilo no sustituido o sustituido (Ph), CHPh₂ en la que Ph puede estar sustituido o no, o los grupos R₁ incluyen unidades que contienen heteroátomo(s). Más preferentemente R es CHPh₂ o ciclohexilo o parametoxifenilo. Más preferentemente R₁ es CHPh₂.

Preferentemente, R₂ es CH₂piridina o incluye unidades que contienen heteroátomos. Más preferentemente R₂ es CH₂piridina o furano.

Las realizaciones preferidas de acuerdo con la presente invención se caracterizan por los siguiente pares:

Ambos R₁ son CHPh₂ y R₂ es CH₂piridina,

Ambos R_1 son parametoxifenilo y R_2 es CH_2 piridina,

Ambos R_1 son ciclohexilo y R_2 es furano.

Más preferentemente, ambos R_1 son CHPh_2 y R_2 es CH_2 piridina.

Preferentemente, M es CrII, CrIII o Ni, más preferentemente, es CrII.

5 Preferentemente, Z es halógeno o acetato, más preferentemente, es Cl.

El disolvente polar preferido es etanol y el catalizador ácido preferido es ácido paratolueno sulfónico.

10 Pueden formarse diversos tipos de complejos metálicos, uno donde el metal está coordinado con un ligando y uno donde el metal está coordinado con dos ligandos. Las cantidades relativas de cada ligando y unidad metálica dependen de la naturaleza del ligando y del metal. La cantidad de ligando, por lo tanto, debe ser de al menos un equivalente de ligando por equivalente metálico. En una realización preferida de acuerdo con la presente invención, el metal es CrII y está coordinado con un ligando o con dos ligandos.

La presente invención desvela adicionalmente un sistema catalítico activo, que comprende el complejo metálico y un agente de activación que tiene una acción ionizante.

15 Los agentes de activación adecuados se conocen bien en la técnica. El agente de activación puede ser un aluminio alquilo representado por la fórmula $\text{AlR}^+\text{X}_{3-n}$, en la que R^+ es un alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y X es un halógeno. Los agentes de alquilación preferidos son triisobutil aluminio (TIBAL) o trietil aluminio (TEAL).

Como alternativa y preferentemente, es un aluminoxano y comprende aluminoxanos de alquilo oligoméricos, lineales y/o cíclicos, representados por la fórmula



para aluminoxanos oligoméricos, lineales, y por la fórmula



para aluminoxano oligomérico, cíclico,

30 en la que n es 1-40, preferentemente 10-20, m es 3-40, preferentemente 3-20 y R^* es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ y, preferentemente, metilo.

La cantidad de activación se selecciona para dar una proporción Al/M de 100 a 3000, preferentemente de aproximadamente 1000.

35 Los agentes de activación que contienen boro adecuados pueden comprender un trifenilcarbenio boronato, tal como tetraquis-pentafluorofenil-borato-trifenilcarbenio, como se describe en el documento EP-A-0427696, o aquellos de fórmula general $[\text{L}'\text{-H}] + [\text{B Ar}_1 \text{ Ar}_2 \text{ X}_3 \text{ X}_4]$ como se describe en el documento EP-A-0277004 (página 6, línea 30 a página 7, línea 7). La cantidad de agente de activación que contiene boro se selecciona dando una proporción B/M de 0,5 a 5, preferentemente de aproximadamente 1.

El agente de activación preferido es metilaluminoxano (MAO).

40 En otra realización, de acuerdo con la presente invención, el complejo metálico puede depositarse sobre un soporte convencional impregnado con un agente de activación.

Preferentemente, el soporte convencional es sílice impregnada con metilaluminoxano (MAO). Como alternativa, puede ser un soporte de activación, tal como alúmina sílice fluorada.

La presente invención desvela adicionalmente un procedimiento para preparar un sistema catalítico activo que comprende las etapas de:

- a) proporcionar un ligando de carbonilamino fulveno;
- b) complejar el ligando de la etapa a) con una sal metálica MZ_n en un disolvente con un catalizador ácido;
- 5 c) recuperar un componente catalítico;
- d) opcionalmente, depositar el componente catalítico de la etapa c) sobre un soporte;
- e) activar el componente catalítico de la etapa c) o etapa d) con un agente de activación que tiene una acción ionizante;
- f) opcionalmente, añadir un aceptor;
- 10 g) recuperar un sistema catalítico de oligomerización o polimerización activo.

Como alternativa, en la etapa d), el componente catalítico se deposita sobre un soporte impregnado con un agente de activación o sobre un soporte de activación. En ese caso, la etapa de activación e) no es necesaria.

El aceptor puede seleccionarse entre trietilaluminio, triisobutilaluminio, tris-n-octilaluminio, tetraisobutildialuminoxano o dietil cinc.

- 15 El sistema catalítico activo se usa en la oligomerización y en la polimerización de etileno y alfa-olefinas.

La presente invención desvela un procedimiento para la oligomerización o la homo- o copolimerización de etileno y alfa-olefinas que comprende las etapas de:

- a) inyectar el sistema catalítico activo en el reactor;
- b) inyectar el monómero y comonómero opcional;
- 20 c) mantener en condiciones de polimerización;
- d) recuperar los oligómeros y/o el polímero.

La presión en el reactor puede variar de 0,5 a 60 bar, preferentemente de 15 a 45 bar. La productividad del sistema catalítico aumenta con el aumento de la presión.

- 25 La temperatura de polimerización puede variar de 10 a 100°C, preferentemente de 25 a 55°C. La productividad del sistema catalítico disminuye con el aumento de la temperatura.

Preferentemente, el monómero y comonómero opcional se seleccionan entre etileno, propileno o 1-hexeno.

La presente invención describe también los polímeros obtenidos con los nuevos sistemas catalíticos.

Lista de figuras.

La Figura 1 representa ejemplos de ligandos preparados de acuerdo con la presente invención.

- 30 La Figura 2 representa la estructura molecular del ligando D obtenido por rayos X.

La Figura 3 representa la estructura molecular del compuesto metálico resultante de la complejación de $CrCl_2$ con el ligando L.

Ejemplos

Síntesis de ligandos.

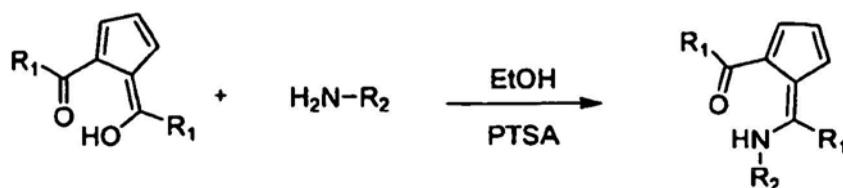
- 35 Los ligandos se prepararon siguiendo procedimientos similares a aquellos descritos, por ejemplo, en Lloyd y Preston (D. Lloyd, N.W. Preston, J. Chem. Soc. C, 2464-2469, 1969).

- 40 Todos los reactivos se adquirieron en fuentes disponibles en el mercado, y se usaron sin purificación y los disolventes se purificaron siguiendo procedimientos convencionales. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Brücker ARX 200, a 200 MHz para los espectros de 1H y a 50 MHz para los espectros de ^{13}C , o en un Brücker AC 300P a 300 MHz para los espectros de 1H y a 75 MHz para los espectros de ^{13}C . Los espectros de masas se obtuvieron con un espectrómetro de masas de alta resolución Varian MAT 311 y se realizaron

microanálisis en un Flash EA1112 CHNS/O Thermo Electron (Centre Régional de Mesures des Physiques de l'Ouest, Rennes, Francia). La recogida de datos cristalográficos, la constante de la celdilla unitaria y la determinación del grupo espacial se realizaron en un difractómetro 'Enraf Nonius FR590' NONIUS Kappa CCD automático, con radiación Mo-K α monocromatizada con grafito a 120 K. Los parámetros de la celdilla se obtienen con Denzo y Scalepack con 10 cuadros (rotación psi: 1° por cuadro). La estructura se resolvió con SIR-97. La estructura en su conjunto se refinó con SHELXL97 mediante técnicas de mínimos cuadrados de matriz completa.

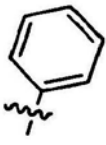
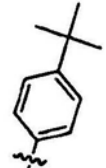
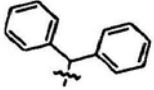
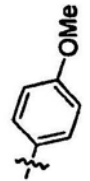
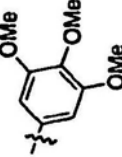
Síntesis paralela de ligandos de carbonilamino fulveno.

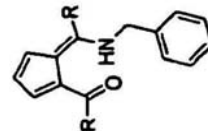
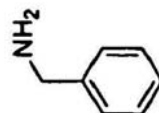
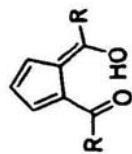
Se sintetizaron los ligandos de carbonilamino fulveno A, B, C, D, ... U en paralelo con un Büchi Syncore. En cada tubo, se introdujeron de 0,2 a 0,6 mmol de hidroxycarbonil fulveno con 1,1 equivalentes de amina, 0,5 mg de ácido paratolueno-sulfónico (PTSA) y 20 ml de etanol.



Las mezclas se calentaron durante un periodo de tiempo de 12 h a una temperatura de 80°C. Los ligandos A, B, C, J, K y L se calentaron durante 12 horas más a una temperatura de 110°C. Los ligandos D y H se cristalizaron en etanol. Por lo demás, el disolvente se evaporó al vacío durante 1 noche y los productos brutos se purificaron por cromatografía en columna sobre gel de sílice y se secaron sobre MgSO₄ dando nuevos ligandos de carbonilamino fulveno. Varios de los ligandos sintetizados de acuerdo con la presente invención se muestran en la Figura 1. Los resultados para las diferentes aminas se muestran en la TABLA I para bencilamina, en la TABLA II para furfurilamina y en la TABLAIII para picolilamina.

TABLA I. Síntesis con bencilamina.

R1 =								
M hidroxycarbonil fulveno		286,41	274,31	386,53	454,56	334,37	454,16	254,24
(g/mol)								
m hidroxycarbonil fulveno		165,6	168,2	218,5	109,7	200,0	167,6	105,1
(mg)								
n hidroxycarbonil fulveno		0,578	0,613	0,565	0,241	0,598	0,369	0,413
(mmol)								
V amina (μl)		69	74	68	29	72	44	50
n amina (mmol)		0,636	0,674	0,622	0,265	0,658	0,406	0,455
		<u>A</u>	<u>D</u>	<u>G</u>	<u>J</u>	<u>M</u>	<u>P</u>	<u>S</u>
Purificación		EtOAc/C7 1/1	EtOAc/C7 1/1	recristalización	DCM/C7	recristalización	EtOAc/C7 1/1	EtOAc/C7 1/1
				EtOH	2/1	EtOH		
M carbonilamino fulveno		375,56	363,46	475,68	543,71	423,52	543,31	343,39
(g/mol)								
m carbonilamino fulveno		144	200	230	68	208	108	136
(mg)								

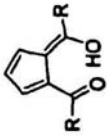
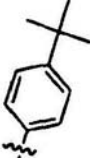
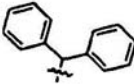
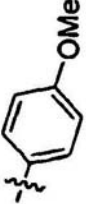
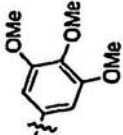
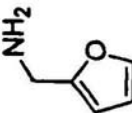
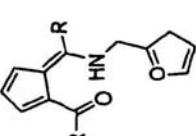


(continuación)

TABLA I. Síntesis con bencilamina. (continuación)

n carbonilamino fulveno (mmol)	0,383	0,550	0,484	0,125	0,491	0,199	0,396
Rendimiento (%)	66	90	86	52	82	54	96
Rendimiento (%)	66	90	86	52	82	54	96

TABLA II Síntesis con furfurilamina

R1 =									
 M hidroxycarbonil fulveno (g/mol) m hidroxycarbonil fulveno (mg) n hidroxycarbonil fulveno (mmol)									
	286,41	274,31	386,53	454,56	334,37	454,16	254,24		
	164,0	161,8	221,7	108,6	168,2	168,2	120,6		
	0,573	0,590	0,574	0,239	0,503	0,370	0,474		
 V amina (μl) n amina (mmol)	69	71	69	29	49	44	57		
	0,630	0,649	0,631	0,263	0,553	0,407	0,522		
 Purificación M carbonilamino fulveno (g/mol)	<u>B</u>	<u>E</u>	<u>H</u>	<u>K</u>	<u>N</u>	<u>Q</u>	<u>I</u>		
	EtOAc/C7 1/1	EtOAc/C7 1/1	EtOAc/C7 1/1	DCM/C7	EtOAc/C7 1/1	EtOAc/C7 1/1	EtOAc/C7 1/1		
	365,53	353,43	465,65	2/1	413,49	533,28	333,36		

(continuación)

TABLA II Síntesis con furfuralmina

m _{carbonilamino fulveno} (mg)	178,0	195,0	206,0	93,0	76,0	108,0	153,0
n _{carbonilamino fulveno} (mmol)	0,487	0,552	0,442	0,174	0,183	0,203	0,459
Rendimiento (%)	85	94	77	73	36	55	97

EtOAc = acetato de etilo, DCM = diclorometano, C7 = heptano, EtOH = etanol

TABLA III Síntesis con 2-picolilamina

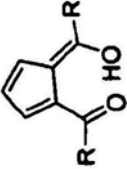
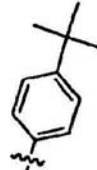
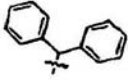
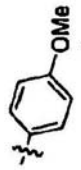
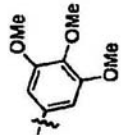
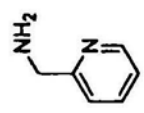
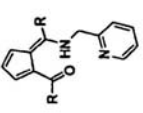
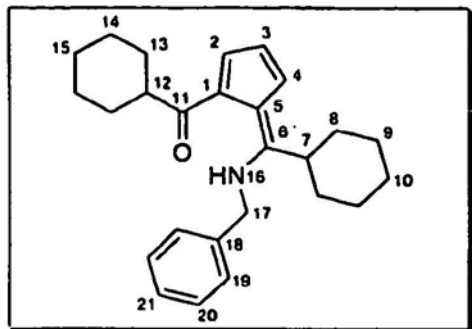
R1 =									
	M hidroxycarbonil fulveno (g/mol)								
	m hidroxycarbonil fulveno (mg)	286,41	274,31	386,53	454,56	334,37	454,16	254,24	
	n hidroxycarbonil fulveno (mmol)	174,7	158,1	223,7	205,6	170,3	161,8	114,3	
	V amina (μl)	73	69	70	54	61	43	54	
	n amina (mmol)	0,671	0,634	0,637	0,498	0,560	0,392	0,495	
	Purificación	EtOAc/C7 1/1	EtOAc/C7 1/1	EtOAc/C7 1/1	Éter/C7 1/1	EtOAc/C7 2/1	EtOAc/C7 2/1	EtOAc/C7 1/1	
	M carbonilamino fulveno (g/mol)	376,55	364,45	476,67	544,70	424,51	544,30	344,38	

TABLA III Síntesis con 2-picolilamina		(continuación)					
m carbonilamino fulveno	187	193	187	174	129	109	93
(mg)							
n carbonilamino fulveno	0,497	0,530	0,392	0,319	0,304	0,200	0,270
(mmol)							
Rendimiento (%)	81	92	68	71	60	56	60

EtOAc = acetato de etilo, DCM = diclorometano, C7 = heptano, EtOH = etanol

Ligando A: 1-(ciclohexanoil)-6-bencilamino-6-ciclohexil fulvenoC₂₆H₃₃NO Peso Mol.: 375,54632

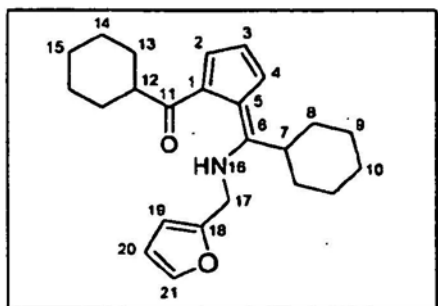
Sólido verde pálido. Rendimiento: 66%

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ: 14,87 (1 H, s, N¹⁶H), 7,31 (2 H, d, J = 0,03 Hz, C²H y C⁴H), 7,21 (5 H, m, C¹⁹H, C²⁰H y C²¹H), 6,19 (1 H, s, C³H), 4,63 (2 H, d, J = 0,23 Hz, C¹⁷H), 3,44-2,75 (2 H, m, C¹²H y C⁷H), 1,83-0,97 (20 H, m, C⁸H, C⁹H, C¹⁰H, C¹³H, C¹⁴H, C¹⁵H)

RMN de ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm) δ: 199,23 (C¹¹), 173,58 (C⁶), 137,93 (C¹⁸), 131,82 (C²), 130,60 (C⁴), 128,84 (C²⁰), 127,67 (C²¹), 127,14 (C¹⁹), 123,97 (C¹), 117,01 (C⁵), 116,03 (C³), 47,87 (C¹⁷), 47,04 (C¹²), 42,03 (C¹⁵), 32,26 (C⁸), 31,06 (C¹⁰), 26,99 (C¹³), 26,32 (C¹⁴), 26,21 (C⁹), 25,85 (C⁷).

EMAR: Calculado para M+ (C₂₆H₃₃NO) m/z = 375,25621, encontrado 375,2571 (2 ppm).

Anál. Calculado para C₂₆H₃₃NO: C: 83,15, H: 8,86, N: 3,73, O: 4,26 encontrado C: 82,71, H: 8,91, N: 4,00.

Ligando B: 1-(ciclohexanoil)-6-(furan-2-il metil)amino-6-ciclohexil fulvenoC₂₄H₃₁NO₂ Peso Mol.: 365,51

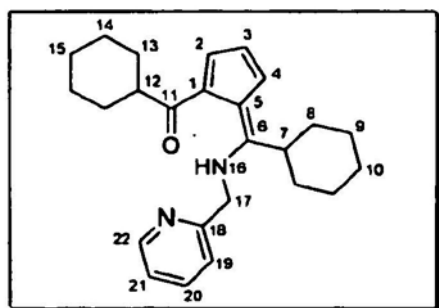
Sólido castaño pálido. Rendimiento: 85%

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ: 14,92 (1 H, s, N¹⁶H), 7,56 (1 H, d, J = 0,02 Hz, C²¹H) 7,43 (2 H, d, J = 0,025 Hz, C²H y C⁴H), 7,28 (1 H, m, C²⁰H), 6,34-6,40 (2 H, m, C³H y C¹⁹H), 4,78 (2 H, d, J = 0,24 Hz, C¹⁷H), 3,52-3,09 (2 H, m, C¹²H y C⁷H), 2,19-1,31 (20 H, m, C⁸H, C⁹H, C¹⁰H, C¹³H, C¹⁴H, C¹⁵H)

RMN de ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm) δ: 199,11 (C¹¹), 173,22 (C⁶), 150,40 (C¹⁸), 142,43 (C²¹), 132,02 (C²), 130,83 (C⁴), 124,01 (C¹), 117,06 (C⁵), 116,12 (C³), 110,68 (C²⁰), 107,90 (C¹⁹), 46,93 (C⁷), 41,74 (C¹¹), 40,95 (C¹⁷), 32,44 (C¹³), 30,98 (C¹⁵), 27,00 (C⁸), 26,28 (C⁹), 26,17 (C¹⁴), 25,87 (C¹²).

EMAR: Calculado para M+ (C₃₁H₃₁NO₂) m/z = 365,23548, encontrado 365,2344 (2 ppm).

Anál. Calculado para C₂₄H₃₁NO₂: C: 78,86, H: 8,55, N: 3,83, O: 8,75 encontrado C: 78,54, H: 8,60, N: 3,89.

Ligando C: 1-(ciclohexanoil)-6-(piridin-2-metil)amino-6-ciclohexil fulvenoC₂₅H₃₂N₂O Peso Mol.: 376,53438

Sólido castaño pálido. Rendimiento: 81%

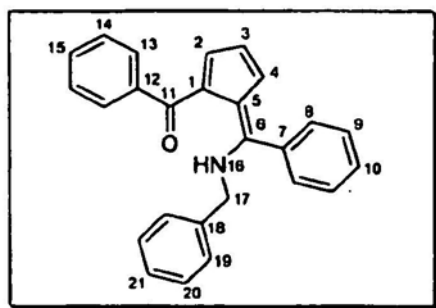
RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ : 15,01 (1 H, s, N^{16}H), 8,59 (1 H, d, $J = 0,01$ Hz, C^{22}H), 7,68 (1 H, t, $J = 0,025$ Hz, C^{20}H), 7,45-7,51 (2 H, m, C^2H y C^4H), 7,36 (1 H, s, C^{19}H), 7,22 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, C^{21}H), 6,34 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, C^3H), 4,92 (2 H, d, $J = 0,26$ Hz, C^{17}H), 3,60-2,95 (2 H, m, C^{12}H y C^7H), 1,96-1,31 (20 H, m, C^8H , C^9H , C^{10}H , C^{13}H , C^{14}H , C^{15}H)

5 **RMN de ^{13}C** (CDCl_3 , 50 MHz, ppm) δ : 199,72 (C^{11}), 173,84 (C^6), 157,76 (C^{18}), 149,35 (C^{22}), 137,09 (C^{19}), 135,48 (C^{20}), 132,15 (C^2), 130,88 (C^4), 124,03 (C^1), 122,59 (C^{21}), 117,06 (C^5), 116,28 (C^3), 49,88 (C^{17}), 46,95 (C^7), 41,86 (C^{10}), 32,38 (C^{13}), 31,02 (C^{15}), 26,82 (C^8), 26,26 (C^9), 26,17 (C^{14}), 25,76 (C^{12}).

EMAR: Calculado para M^+ . ($\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$) $m/z = 376,25146$, encontrado 376,2503 (3 ppm).

Anál. Calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$: C: 79,75, H: 8,57, N: 7,44, O: 4,25 encontrado C: 79,34, H: 8,67, N: 7,27.

10 **Ligando D:** 1-benzoil-6-bencilamino-6-fenil fulveno



$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}$ Peso Mol.: 363,45104

Sólido castaño Rendimiento: 90%

15 **RMN de ^1H** (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ : 15,28 (1 H, s, N^{16}H), 7,51 (2 H, m, C^{13}H), 7,20-6,88 (13 H, m, C^8H , C^9H , C^{10}H , C^{14}H , C^{15}H , C^{19}H , C^{20}H , C^{21}H), 6,74 (1 H, m, C^2H), 5,96 (1 H, m, C^4H), 5,75 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, C^3H), 3,68 (2 H, d, $J = 0,03$ Hz, C^{17}H)

20 **RMN de ^{13}C** (CDCl_3 , 50 MHz, ppm) δ : 191,13 (C^{11}), 166,39 (C^6), 142,42 (C^{12}), 139,71 (C^7), 137,05 (C^{18}), 135,80 (C^{15}), 134,04 (C^{10}), 129,94 (C^2), 129,72 (C^4), 128,94 (C^{20}), 128,92 (C^{13}), 128,40 (C^{14}), 128,32 (C^9), 127,87 (C^8), 127,82 (C^{21}), 127,47 (C^{19}), 125,35 (C^1), 119,98 (C^5), 118,20 (C^3), 49,76 (C^{17})

EMAR: Calculado para M^+ . ($\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}$) $m/z = 363,16231$, encontrado 363,1594 (1 ppm).

25 **Anál.** Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}$: C: 85,92, H: 5,82, N: 3,85, O: 4,40 encontrado C: 85,46, H: 6,06, N: 3,99.

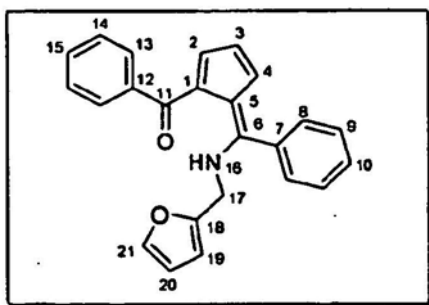
Cristalografía. Se obtuvieron monocristales del compuesto D adecuados para la determinación monocristalina por rayos X, por evaporación de una solución saturada en THF.

Fórmula empírica	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}$
Peso formula	363,44
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P 21/c
Dimensiones de la celdilla unitaria	$a = 6,22050(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,5271(3)$ Å $\beta = 91,6710(10)^\circ$ $c = 18,2524(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1989,16(6)$ Å ³
Z, Densidad calculada	4, 1,214 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	$0,073$ mm ⁻¹
F(000)	768

Tamaño del cristal	0,2 x 0,15 x 0,1 mm
Intervalo theta para recogida de datos	3,22 a 27,47 °
Índices limitantes	-8<=h<=8, -22<=k<=22, -23<=l<=23
Reflexiones recogidas / único	8885 / 4522 [R(int) = 0,0472]
Compleitud hasta theta =	27,47 99,3 %
Corrección de la absorción	ninguna
Procedimiento de refinado	Mínimos cuadrados matriz completa en F ²
Datos / restricciones / parámetros	4522 / 0 / 257
Bonanza del ajuste en F ²	1,078
Índices R finales [I>2sigma (I)]	R1 = 0,0607, wR2 = 0,1598
Índices R (todos los datos)	R1 = 0,0736, wR2 = 0,1702
Coeficiente de extinción	0,075(9)
Mayor dif. pico y valle	0,337 y -0,271 e.Å ⁻³

La estructura molecular del ligando D obtenida por rayos X se muestra en la figura 2.

Ligando E: 1-benzoil-6-(1-(furan-2-metil)amino)-6-fenil fulveno



C₂₄H₁₉NO₂ Peso Mol.: 353,41316

Aceite rojo Rendimiento: 94%

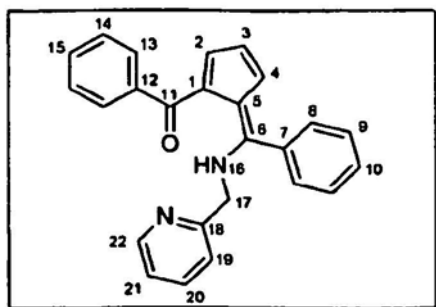
10 **RMN de ¹H** (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ: 14,36 (1 H, s, N¹⁶H), 7,83 (2 H, m, C¹³H), 7,59-7,50 (8 H, m, C⁸H, C⁹H, C¹⁰H, C¹⁴H, C¹⁵H), 7,43 (1 H, d, J = 0,01 Hz, C²H), 7,20 (1 H, m, C²¹H), 6,50 (1 H, t, J = 0,01 Hz, C²⁰H), 6,37 (1 H, m, C⁴H), 6,33-6,30 (2 H, m, C³H y C¹⁹H), 4,49 (2 H, d, J = 0,02 Hz, C¹⁷H)

15 **RMN de ¹³C** (COCl₂, 50 MHz, ppm) δ: 191,13 (C¹¹), 166,07 (C⁶), 149,82 (C¹⁸), 142,82 (C²¹), 142,30 (C¹²), 139,99 (C⁷), 135,95 (C¹⁵), 133,85 (C¹⁰), 129,95 (C²), 129,77 (C⁴), 128,92 (C¹³), 128,53 (C¹⁴), 128,35 (C⁹), 127,84 (C⁸), 125,48 (C¹), 119,92 (C⁵), 118,35 (C³), 110,64 (C²⁰), 108,22 (C¹⁹), 42,93 (C¹⁷).

EMAR: Calculado para M⁺.(C₂₄H₁₉NO₂) m/z = 353,14158, encontrado 353,1417 (0 ppm).

Anál. Calculado para C₂₄H₁₉NO₂: C: 81,56, H: 5,42, N: 3,96, O: 9,05 encontrado C: 80,35, H: 5,64, N: 4,13.

Ligando F: 1-benzoil-6-(1-(piridin-2-metil)amino)-6-fenil fulveno



C₂₅H₂₀N₂O Peso Mol.: 364,4391

Sólido castaño Rendimiento: 92%

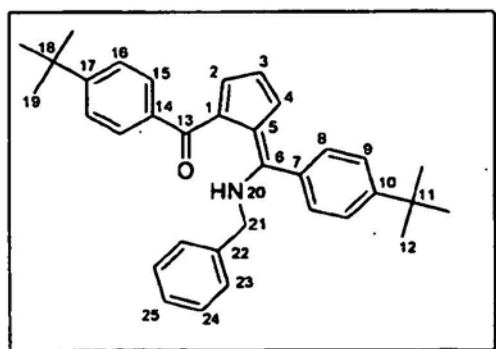
RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ : 14,49 (1 H, s, N^{16}H), 8,56 (1 H, d, $J = 0,01$ Hz, C^{22}H), 7,80 (2 H, m, C^{13}H), 7,70 (1 H, t, $J = 0,025$ Hz, C^{20}H), 7,54-7,42 (9 H, m, C^8H , C^9H , C^{10}H , C^{14}H , C^{15}H , y C^{19}H), 7,22-7,17 (2 H, m, C^2H , C^{21}H), 6,48 (1 H, m, C^4H), 6,28 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, C^3H), 4,67 (2 H, d, $J = 0,02$ Hz, C^{17}H)

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, ppm) δ : 191,14 (C^{11}), 166,69 (C^6), 156,79 (C^{18}), 149,59 (C^{22}), 142,27 (C^7), 139,99 (C^{12}), 137,13 (C^{20}), 136,02 (C^{10}), 133,89 (C^{15}), 129,95 (C^2), 129,72 (C^4), 128,92 (C^{13}), 128,31 (C^{14}), 128,30 (C^9), 127,81 (C^8), 125,50 (C^5), 122,60 (C^{19}), 121,31 (C^{21}), 119,97 (C^1), 118,33 (C^3), 51,41 (C^{17}).

EMAR: Calculado para $\text{M}^+(\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O})$ $m/z = 364,15756$, encontrado 364,1557 (5 ppm).

Anál. Calculado para: C: 82,39, H: 5,53, N: 7,69, O: 4,39 encontrado C: 82,53, H: 5,56, N: 7,61.

Ligando G: 1-(4-tercbutilbenzoil)-6-bencilamino-6-(4-tercbutilfenil) fulveno



$\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{NO}$ Peso Mol.: 475,66368

Sólido amarillo Rendimiento: 85%

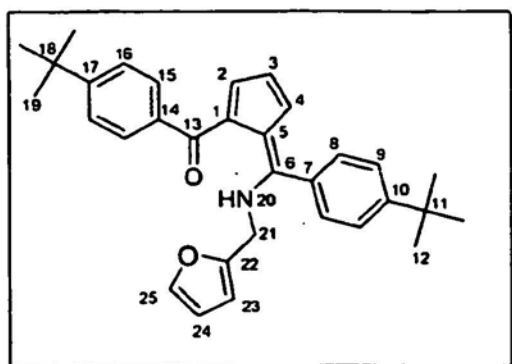
RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ : 14,32 (1 H, s, N^{20}H), 7,57 (2 H, m, C^{15}H), 7,40-7,13 (^{11}H , m, C^8H , C^9H , C^{16}H , C^{23}H , C^{24}H , C^{25}H), 6,34 (1 H, m, C^2H), 6,11 (1 H, m, C^4H), 5,17 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, C^3H), 4,38 (2 H, d, $J = 0,02$ Hz, C^{21}H), 1,30 (18 H, d, $J = 0,03$ Hz, C^{12}H_3 y C^{19}H_3).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, ppm) δ : 191,05 (C^{13}), 166,71 (C^6), 153,13 (C^{17}), 152,84 (C^{10}), 139,50 (C^{14}), 139,28 (C^7), 137,13 (C^{22}), 135,51 (C^2), 131,01 (C^4), 128,87 (C^{24}), 128,79 (C^8), 128,20 (C^9), 127,63 (C^{16}), 127,44 (C^{15}), 125,19 (C^{25}), 125,07 (C^{23}), 124,70 (C^1), 119,92 (C^5), 117,70 (C^3), 49,68 (C^{21}), 34,92 (C^{11} y C^{18}), 31,35 (C^{12} y C^{19})

EMAR: Calculado para $\text{M}^+(\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{NO})$ $m/z = 475,28752$, encontrado. 475,2899 (5 ppm)

Anál. Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{NO}$: C: 85,85, H: 7,84, N: 2,94, O: 3,36 encontrado C: 86,13, H: 7,99, N: 2,99.

Ligando H: 1-(4-tercbutilbenzoil)-6-(1-(furan-2-metil)amino)-6-(4-tercbutilfenil) fulveno



$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{NO}_2$ Peso Mol.: 465,6258

Sólido amarillo Rendimiento: 77%

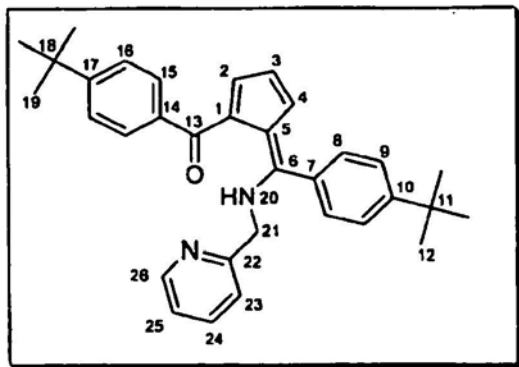
RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ : 14,14 (1 H, s, N^{20}H), 7,56 (2 H, d, $J = 0,03$ Hz, C^{15}H), 7,42-7,27 (6 H, m, C^8H , C^9H , C^{16}H), 7,23 (1 H, s, C^2H), 7,03 (1 H, d, $J = 0,01$ Hz, C^{25}H), 6,32 (1 H, t, $J = 0,01$ Hz, C^{24}H), 6,18-6,09 (1 H, m, C^3H , C^4H y C^{23}H), 4,32 (2 H, d, $J = 0,02$ Hz, C^{21}H), 1,26 (18 H, d, $J = 0,03$ Hz, C^{12}H_3 y C^{19}H_3)

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, ppm) δ : 191,09 (C^{13}), 166,41 (C^6), 153,17 (C^{17}), 152,91 (C^{10}), 149,98 (C^{22}), 142,66 (C^{25}), 139,62 (C^{14}), 139,46 (C^7), 135,72 (C^2), 130,88 (C^4), 128,93 (C^8), 128,38 (C^9), 125,39 (C^{16}), 125,15 (C^{15}), 124,71 (C^1), 119,93 (C^5), 117,92 (C^3), 110,58 (C^{24}), 108,08 (C^{23}), 42,99 (C^{21}), 34,88 (C^{11} y C^{18}), 31,39 (C^{12} y C^{19}).

EMAR: Calculado para $M^+ \cdot (C_{32}H_{35}NO_2)$ $m/z = 465,26678$, encontrado 465,2669 (0 ppm).

Anál. Calculado para $C_{32}H_{35}NO_2$: C: 82,54, H: 7,58, N: 3,01, O: 3,01 encontrado C: 81,98, H: 7,57, N: 3,14.

Ligando I: 1-(4-tercbutilbenzoil)-6-(1-(piridin-2-metil)amino)-6-(4-tercbutilfenil) fulveno



$C_{32}H_{36}NO_2$ Peso Mol.: 476,65174

Sólido amarillo Rendimiento: 68%

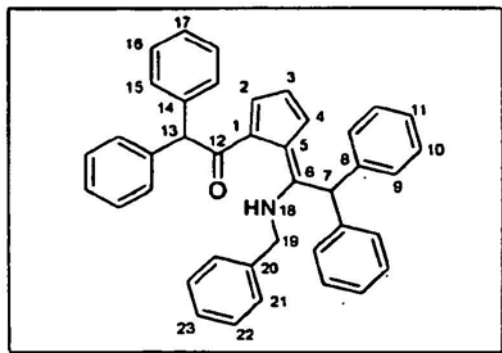
RMN de 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm) δ : 14,35 (1 H, s, $N^{20}H$), 8,37 (1 H, m, $C^{26}H$), 7,54 (2 H, m, $C^{15}H$), 7,48 (1 H, d, $C^{24}H$), 7,35-7,19 (7 H, m, C^8H , C^9H , $C^{16}H$, C^2H), 7,05 (1 H, m, $C^{23}H$), 7,01 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, $C^{25}H$), 6,34 (1 H, m, C^4H), 6,11 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, C^3H), 4,52 (2 H, d, $J = 0,02$ Hz, $C^{21}H$), 1,24 (18 H, s, $C^{12}H_3$ y $C^{19}H_3$)

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz, ppm) δ : 191,07 (C^{13}), 167,04 (C^6), 157,02 (C^{26}), 153,21 (C^{17}), 152,85 (C^{10}), 149,53 (C^{24}), 139,70 (C^7), 139,46 (C^{14}), 137,12 (C^{23}), 135,90 (C^2), 130,93 (C^4), 128,99 (C^8), 128,21 (C^9), 125,46 (C^{16}), 125,16 (C^{15}), 124,74 (C^1), 122,50 (C^{22}), 121,24 (C^{25}), 120,06 (C^5), 118,02 (C^3), 51,47 (C^{21}), 34,92 (C^{11} y C^{18}), 31,39 (C^{12} y C^{19}).

EMAR: Calculado para $M^+ \cdot (C_{33}H_{36}N_2O)$ $m/z = 476,28276$, encontrado 476,2830 (0 ppm).

Anál. Calculado para $C_{33}H_{36}N_2O$: C: 83,15, H: 7,61, N: 5,88, O: 3,36 encontrado C: 82,65, H: 7,77, N: 5,81.

Ligando J: 1-(difenilacetil)-6-bencilamino-6-(difenilmetil) fulveno



$C_{40}H_{33}NO$ Peso Mol.: 543,69612

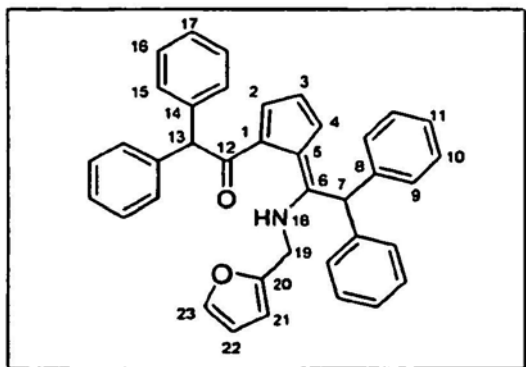
Sólido amarillo Rendimiento: 52%

RMN de 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm) δ : 14,95 (1 H, s, $N^{18}H$), 7,64 (1 H, m, C^2H), 7,38-7,10 (25 H, m, C^9H , $C^{10}H$, $C^{11}H$, $C^{15}H$, $C^{16}H$, $C^{17}H$, $C^{21}H$, $C^{22}H$ y $C^{23}H$), 7,04 (1 H, m, C^4H), 6,31 (1 H, s, $C^{13}H$), 6,25-6,22 (2 H, m, C^3H y C^7H), 4,54 (2 H, d, $J = 0,02$ Hz, $C^{19}H$).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz, ppm) δ : 193,03 (C^{12}), 167,51 (C^6), 141,30 (C^{14}), 138,85 (C^8), 136,42 (C^{20}), 134,93 (C^2), 133,10 (C^4), 129,27 (C^{16}), 128,95 (C^{15}), 128,92 (C^{10}), 128,58 (C^{22}), 128,39 (C^9), 127,31 (C^{17}), 126,96 (C^{21}), 126,65 (C^{11}), 125,92 (C^1), 120,39 (C^5), 117,60 (C^3), 58,95 (C^{13}), 52,10 (C^{19}), 49,46 (C^7).

EMAR: Calculado para $M^+ \cdot (C_{40}H_{33}NO)$ $m/z = 543,25621$, encontrado 543,2539 (4 ppm).

Anál. Calculado para $C_{40}H_{33}NO$: C: 88,36, H: 6,12, N: 2,58, O: 2,94 encontrado C: 87,74, H: 6,07, N: 2,52.

Ligando K: 1-(difenilacetil)-6-(1-(furan-2-metil)amino)-6-(difenilmetil) fulvenoC₃₈H₃₁NO₂ Peso Mol.: 533,65824

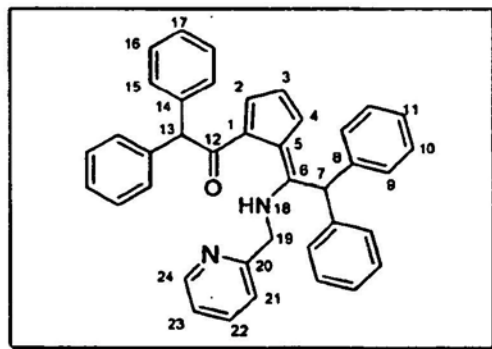
Sólido amarillo Rendimiento: 73%

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ: 14,80 (1 H, s, N¹⁸H), 7,64 (1 H, m, C²H), 7,45-7,27 (²¹H, m, C⁹H, C¹⁰H, C¹¹H, C¹⁵H, C¹⁶H, C¹⁷H y C²³H), 7,07 (1 H, m, C⁴H), 6,44 (1 H, s, C¹³H), 6,32 (1 H, m, C²²H), 6,25 (1 H, t, J = 0,02 Hz, C³H), 6,19 (1 H, s, C²¹H), 4,42 (2 H, d, J = 0,02 Hz, C¹⁹H).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm) δ: 192,99 (C¹²), 167,02 (C⁶), 149,35 (C²⁰), 142,34 (C²³), 141,27 (C¹⁴), 138,66 (C⁸), 135,22 (C²), 133,07 (C⁴), 129,27 (C¹⁶), 128,99 (C¹⁵), 128,93 (C¹⁰), 128,36 (C⁹), 127,36 (C¹⁷), 126,62 (C¹¹), 126,01 (C¹), 120,29 (C⁵), 117,74 (C³), 110,52 (C²²), 107,87 (C²¹), 58,94 (C¹³), 52,10 (C¹⁹), 43,26 (C⁷).

EMAR: Calculado para M⁺.(C₃₈H₃₁NO₂) m/z = 533,23548, encontrado 533,2349 (1 ppm).

Anál. Calculado para C₃₈H₃₁NO₂: C: 85,52, H: 5,86, N: 2,62, O: 6,00 encontrado C: 85,27, H: 5,95, N: 2,59.

Ligando L: 1-(difenilacetil)-6-(1-(piridin-2-metil)amino)-6-(difenilmetil) fulvenoC₃₉H₃₂N₂O Peso Mol.: 544,68418

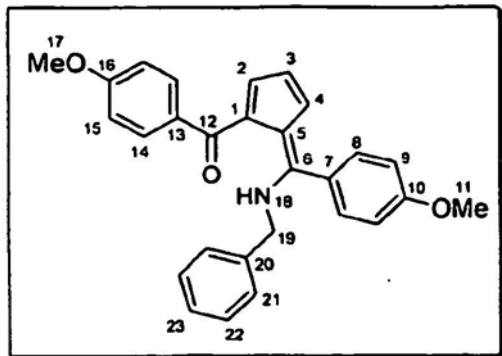
Sólido castaño Rendimiento: 70%

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ: 14,94 (1 H, t, J = 0,02 Hz, N¹⁸H), 8,45 (1 H, d, J = 0,02 Hz C²⁴H), 7,68 (1 H, m, C²H), 7,50 (1 H, t, J = 0,03 Hz C²²H), 7,46-7,27 (21 H, m, C⁹H, C¹⁰H, C¹¹H, C¹⁵H, C¹⁶H, C¹⁷H, C²¹H y C²³H), 7,09 (1 H, m, C⁴H), 6,39 (1 H, s, C¹³H), 6,27 (1 H, t, J = 0,02 Hz, C³H), 6,25 (1 H, s, C⁷H), 4,76 (2 H, d, J = 0,02 Hz, C¹⁹H).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm) δ: 193,22 (C¹²), 167,99 (C⁶), 156,45 (C²⁴), 149,16 (C²²), 141,25 (C¹⁴), 138,54 (C⁸), 136,60 (C²¹), 135,50 (C²), 133,42 (C⁴), 129,27 (C¹⁶), 129,00 (C¹⁵), 128,85 (C¹⁰), 128,42 (C⁹), 127,22 (C¹⁷), 126,68 (C¹¹), 126,06 (C¹), 122,20 (C²²), 120,8 (C²⁵), 120,38 (C⁵), 117,90 (C³) (C²²), (C²¹), 59,03 (C¹³), 52,06 (C¹⁹), 51,17 (C⁷).

EMAR: Calculado para M⁺.(C₃₉H₃₂N₂O) m/z = 544,25146, encontrado 544,2533 (3 ppm).

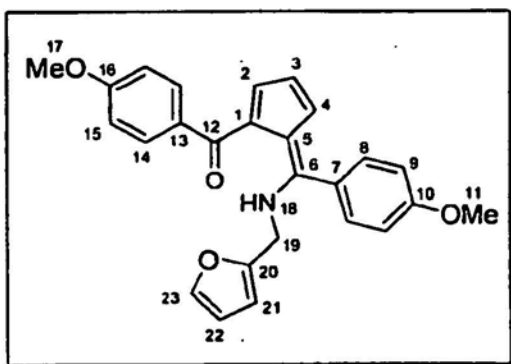
Anál. Calculado para C₃₉H₃₂N₂O: C: 86,00, H: 5,92, N: 5,14, O: 2,94 encontrado C: 86,08, H: 6,14, N: 4,80.

Ligando M: 1-(4-metoxibenzoil)-6-(bencilamino)-6-(4-metoxifenil) fulvenoC₂₈H₂₅NO₃ Peso Mol.: 423,503

Sólido amarillo Rendimiento: 82%

10 **RMN de ¹H** (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ: 14,26 (1 H, s, N¹⁸H), 7,64 (2 H, m, C¹⁴H), 7,22-7,12 (7 H, m, C⁸H, C²H, C²²H y C²³H), 7,03 (1 H, m, C²H), 6,90 (4 H, m, C⁹H y C¹⁵H), 6,12 (1 H, m, C⁴H), 3,77 (1 H, t, J = 0,02 Hz, C³H), 4,39 (2 H, d, J = 0,02 Hz, C¹⁹H), 3,78 (3 H, s, C¹⁷H), 3,77 (3 H, s, C¹¹H).

15 **RMN de ¹³C** (CDCl₃, 50 MHz, ppm) δ: 190,41 (C¹²), 166,52 (C⁶), 161,26 (C¹⁶), 160,56 (C¹⁰), 138,87 (C²⁰), 137,27 (C¹³), 135,20 (C²), 134,82 (C⁴), 131,06 (C¹⁵), 130,01 (C⁹), 128,81 (C²²), 127,61 (C²³), 127,28 (C²¹), 126,14 (C⁷), 125,19 (C¹), 120,09 (C⁵), 117,59 (C³), 113,56 (C¹⁴), 113,06 (C⁸), 55,42 (C¹⁷), 55,40 (C¹¹), 49,57 (C¹⁹).

EMAR: Calculado para M⁺.(C₂₈H₂₅NO₃) m/z = 423,18344, encontrado 423,1821 (3 ppm).**Anál.** Calculado para C₂₈H₂₅NO₃: C: 79,41, H: 5,95, N: 3,31, O: 11,33 encontrado C: 79,62, H: 5,95, N: 3,36.Ligando N: 1-(4-metoxibenzoil)-6-(1-(furan-2-metil)amino)-6-(4-metoxifenil) fulvenoC₂₆H₂₃NO₄ Peso Mol.: 413,46512

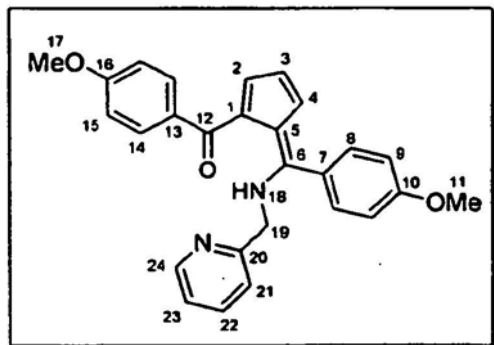
Sólido amarillo Rendimiento: 36%

20 **RMN de ¹H** (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ: 14,07 (1 H, s, N¹⁸H), 7,63 (2 H, d, J = 0,04 Hz, C¹⁴H), 7,29 (2 H, d, J = 0,04 Hz, C⁸H), 7,27 (1 H, m, C²³H), 7,03 (1 H, m, C²H), 6,92 (2 H, d, J = 0,04 Hz, C¹⁵H), 6,83 (2 H, d, J = 0,04 Hz, C⁹H), 6,33 (1 H, m, C⁴H), 6,22 (1 H, m, C²²H), 6,15 (1 H, d, J = 0,01 Hz, C²¹H), 6,12 (1 H, t, J = 0,02 Hz, C³H), 4,35 (2 H, D, J = 0,02 Hz, C¹⁹H), 3,80 (3 H, s, C¹⁷H), 3,78 (3 H, s, C¹¹H).

30 **RMN de ¹³C** (CDCl₃ 50 MHz, ppm) δ: 190,41 (C¹²), 166,52 (C⁶), 161,26 (C¹⁶), 160,56 (C¹⁰), 142,64 (C²³), 139,15 (C²⁰), 137,27 (C¹³), 135,35 (C²), 134,82 (C⁴), 131,07 (C¹⁵), 130,17 (C⁹), 126,14 (C⁷), 125,19 (C¹), 120,09 (C⁵), 117,74 (C³), 113,60 (C¹⁴), 113,02 (C⁸), 110,51 (C²²), 107,96 (C²¹), 55,40 (C¹⁷ y C¹¹), 42,84 (C¹⁹).

EMAR: Calculado para M⁺.(C₂₆H₂₃NO₄) m/z = 413,16271, encontrado 413,1614 (3 ppm)**Anál.** Calculado para: C: 75,53, H: 5,61, N: 3,39, O: 15,48 encontrado C: 74,96, H: 5,59, N: 3,36.

Ligando O: 1-(4-metoxibenzoil)-6-(1-(piridin-2-metil)amino)-6-(4-metoxifenil) fulveno



$C_{27}H_{24}N_2O_3$ Peso Mol.: 424,49106

Sólido amarillo Rendimiento: 60%

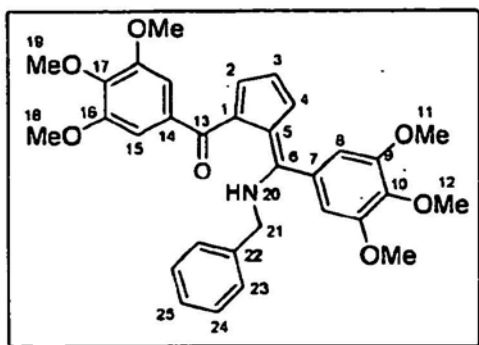
RMN de 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm) δ : 14,38 (1 H, s, $N^{18}H$), 8,53 (1 H, d, $J = 0,01$ Hz, $C^{24}H$), 7,80 (2 H, d, $J = 0,03$ Hz, $C^{14}H$), 7,70 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, $C^{22}H$), 7,42 (1 H, d, $J = 0,02$ Hz, $C^{21}H$), 7,33 (2 H, d, $J = 0,02$ Hz, C^8H), 7,22-7,17 (2 H, m, C^2H y $C^{23}H$), 6,96 (4 H, d, $J = 0,03$ Hz, $C^{15}H$ y C^9H), 6,47 (1 H, m, C^4H), 6,26 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, C^3H), 4,67 (2 H, d, $J = 0,03$ Hz, $C^{19}H$), 3,88 (3 H, s, $C^{17}H$), 3,87 (3 H, s, $C^{11}H$).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz, ppm) δ : 190,46 (C^{12}), 166,80 (C^6), 161,35 (C^{16}), 160,55 (C^{10}), 156,90 (C^{24}), 149,01 (C^{22}), 139,34 (C^{20}), 137,61 (C^{13}), 135,57 (C^2), 134,68 (C^4), 131,14 (C^{15}), 130,01 (C^9), 125,90 (C^7), 125,44 (C^1), 122,65 (C^2), 121,45 (C^{23}), 120,19 (C^5), 117,92 (C^3), 113,67 (C^{14}), 113,08 (C^8), 55,39 (C^{17} y C^{11}), 50,99 (C^{19}).

EMAR: Calculado para $M^+ \cdot (C_{27}H_{24}N_2O_3)$ $m/z = 424,17869$, encontrado 424,1775 (2 ppm).

Anál. Calculado para $C_{27}H_{24}N_2O_3$: C: 76,39, H: 5,70, N: 6,60, O: 11,31 encontrado C: 76,20, H: 5,73, N: 6,77.

Ligando P: 1-(3,4,5-trimetoxibenzoil)-6-(bencilamino)-6-(3,4,5-trimetoxifenil) fulveno



$C_{32}H_{33}NO_7$ Peso Mol.: 543,60692

Sólido amarillo Rendimiento: 54%

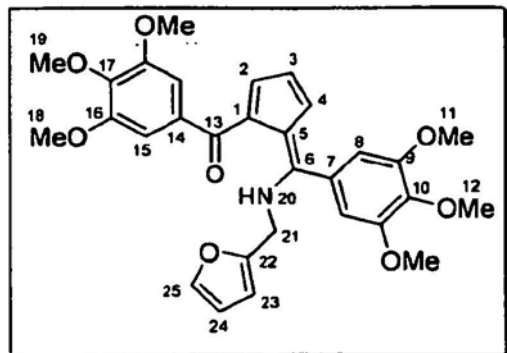
RMN de 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm) δ : 14,36 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, $N^{20}H$), 7,33-7,22 (6 H, m, C^2H , $C^{23}H$, $C^{24}H$ y $C^{25}H$), 7,03 (2 H, s, $C^{15}H$), 6,57 (1 H, m, C^4H), 6,51 (2 H, s, C^8H), 6,27 (1 H, t, $J = 0,01$ Hz, C^3H), 4,50 (2 H, d, $J = 0,02$ Hz, $C^{21}H$), 3,92 (12 H, s, $C^{11}H$ y $C^{18}H$), 3,74 (6 H, s, $C^{12}H$ y $C^{19}H$).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz, ppm) δ : 190,40 (C^{13}), 166,52 (C^6), 152,95 (C^{16}), 152,60 (C^9), 139,70 (C^{17}), 139,39 (C^{10}), 138,70 (C^{14}), 137,58 (C^{22}), 137,53 (C^2), 135,64 (C^4), 128,96 (C^7), 128,80 (C^{24}), 127,64 (C^{23}), 124,78 (C^1), 119,46 (C^5), 118,17 (C^3), 106,42 (C^{15}), 105,63 (C^8), 61,05 (C^{19}), 60,94 (C^{12}), 56,26 (C^{18}), 56,12 (C^{11}), 49,56 (C^{21}).

EMAR: Calculado para $M^+ \cdot (C_{32}H_{33}NO_7)$ $m/z = 543,22570$, encontrado 543,2273 (2 ppm).

Anál. Calculado para $C_{32}H_{33}NO_7$: C: 70,70, H: 6,12, N: 2,58, O: 20,60 encontrado C: 70,93, H: 6,21, N: 2,61.

Ligando Q: 1-(3,4,5-trimetoxibenzoil)-6-(1-(furan-2-metil)amino)-6-(3,4,5-trimetoxifenil) fulveno



$C_{30}H_{31}NO_8$ Peso Mol.: 533,56904

Sólido amarillo Rendimiento: 55%

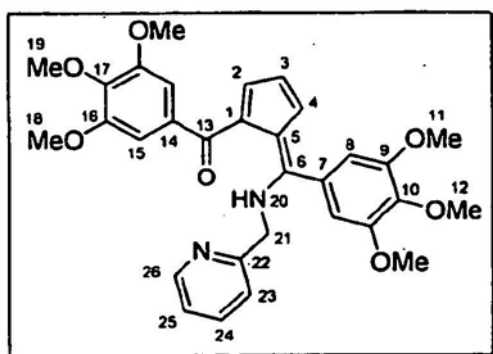
RMN de 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm) δ : 14,13 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, $N^{20}H$), 7,38 (1 H, m, $C^{25}H$), 7,21 (1 H, c, $J = 0,01$ Hz, $C^{24}H$), 7,00 (1 H, s, $C^{15}H$), 6,69 (1 H, s, $C^{18}H$), 6,58 (1 H, c, $J = 0,01$ Hz, $C^{14}H$), 6,34 (1 H, c, $J = 0,01$ Hz, $C^{24}H$), 6,29-6,25 (2 H, m, C^{3H} y $C^{23}H$), 4,47 (2 H, d, $J = 0,02$ Hz, $C^{21}H$), 3,96 (3 H, s, $C^{19}H$), 3,92 (3 H, s, $C^{12}H$), 3,91 (6 H, s, $C^{18}H$), 3,87 (6 H, s, $C^{11}H$).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz, ppm) δ : 190,37 (C^{13}), 166,03 (C^6), 153,08 (C^{16}), 152,57 (C^9), 149,95 (C^{25}), 142,65 (C^{22}), 139,70 (C^{17}), 139,63 (C^{17}), 138,82 (C^{14}), 137,44 (C^2), 135,86 (C^4), 128,82 (C^7), 124,92 (C^1), 119,39 (C^5), 118,31 (C^3), 110,61 (C^{22}), 108,12 (C^{15}), 105,85 (C^8), 61,06 (C^{19}), 60,93 (C^{12}), 56,27 (C^{18}), 56,25 (C^{11}), 42,92

EMAR: Calculado para $M^+ \cdot (C_{30}H_{31}NO_8)$ $m/z = 533,20497$, encontrado 533,2035 (2 ppm).

Anál. Calculado para $C_{30}H_{31}NO_8$: C: 67,53, H: 5,86, N: 2,63, O: 23,99 encontrado C: 67,82, H: 5,99, N: 4,94.

Ligando R: 1-(3,4,5-trimetoxibenzoil)-6-(1-(piridin-2-metil)amino)-6-(3,4,5-trimetoxifenil) fulveno



$C_{31}H_{32}N_2O_7$ Peso Mol.: 544,59498

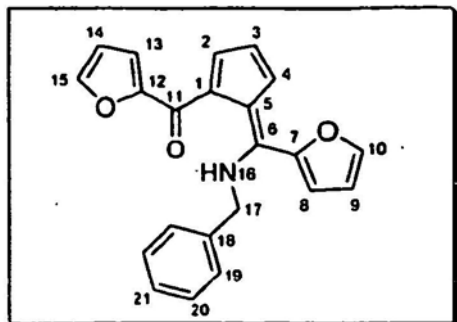
Sólido amarillo Rendimiento: 56%

RMN de 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm) δ : 14,30 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, $N^{20}H$), 8,55 (1 H, d, $J = 0,01$ Hz, $C^{26}H$), 7,70 (1 H, t, $J = 0,02$ Hz, $C^{24}H$), 7,38 (1 H, d, $J = 0,03$ Hz, $C^{23}H$), 7,24-7,18 (2 H, m, $C^{24}H$ y $C^{25}H$), 7,02 (1 H, s, $C^{15}H$), 6,62 (1 H, s, $C^{18}H$), 6,58 (1 H, c, $J = 0,02$ Hz, $C^{14}H$), 6,27 (1 H, t, $J = 0,01$ Hz, C^{3H}), 4,65 (2 H, d, $J = 0,02$ Hz, $C^{21}H$), 3,92 (12 H, s, $C^{11}H$ y $C^{18}H$), 3,75 (6 H, s, $C^{12}H$ y $C^{19}H$).

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz, ppm) δ : 190,38 (C^{13}), 166,68 (C^6), 157,03 (C^{26}), 152,98 (C^{16}), 152,56 (C^9), 149,60 (C^{25}), 139,62 (C^{17} y C^{10}), 138,82 (C^4), 137,46 (C^2), 137,01 (C^{22}), 135,94 (C^4), 128,89 (C^7), 124,96 (C^1), 122,58 (C^{25}), 121,36 (C^{23}), 119,50 (C^5), 118,31 (C^3), 106,48 (C^{15}), 105,80 (C^8), 61,01 (C^{19}), 60,93 (C^{12}), 56,24 (C^{18}), 56,15 (C^{11}), 51,27 (C^{21})

EMAR: Calculado para $M^+ \cdot (C_{31}H_{32}N_2O_7)$ $m/z = 544,22095$, encontrado 544,2181 (5 ppm).

Anál. Calculado para $C_{31}H_{32}N_2O_7$: C: 68,37, H: 5,92, N: 5,14, O: 20,56 encontrado C: 68,16, H: 6,02, N: 4,96.

Ligando S: 1-furanoil-6-bencilamino-6-furanil fulvenoC₂₂H₁₇NO₃ Peso Mol.: 343,38

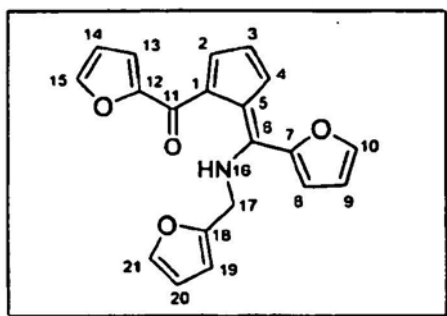
Sólido rojo Rendimiento: 96%

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ: 1,3,90 (1 H, s, N¹⁶H), 7,80 (1 H, c, J = 0,01 Hz, C¹⁵H), 7,68-7,67 (2 H, m, C¹⁰H y C¹³H), 7,35-7,21 (5 H, m, C¹⁹H, C²⁰H y C²¹H), 7,20 (1 H, m, C²H), 6,92 (1 H, c, J = 0,01 Hz, C¹⁴H), 6,76 (1 H, d, J = 0,01 Hz, C⁸H), 6,59-6,57 (2 H, m, C⁴H y C⁹H), 6,39 (1 H, t, J = 0,01 Hz, C³H), 4,65 (2 H, d, J = 0,02 Hz, C¹⁷H)

RMN de ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm) δ: 176,37 (C¹¹), 154,33 (C⁷), 153,95 (C¹²), 146,13 (C⁶), 145,32 (C¹⁵), 144,65 (C¹⁰), 137,64 (C²), 137,07 (C¹⁸), 134,91 (C⁴), 128,73 (C²⁰), 127,69 (C²¹), 127,44 (C¹⁹), 124,71 (C¹), 119,88 (C⁵), 118,83 (C³), 117,55 (C¹³), 117,34 (C¹⁴), 11,60 (C⁸), 111,45 (C⁹), 50,03 (C¹⁷).

EMAR: Calculado para M⁺.(C₂₂H₁₇NO₃) m/z = 343,12084, encontrado 343,1210 (0 ppm).

Anál. Calculado para C₂₂H₁₇NO₃: C: 76,95, H: 4,99, N: 4,08, O:13,98 encontrado C: 76,75, H: 5,15, N: 3,95.

Ligando T: 1-(furanoil)-6-(1-(furan-2-metil)amino)-6-(furanil) fulvenoC₂₀H₁₅NO₄ Peso Mol.: 333,34

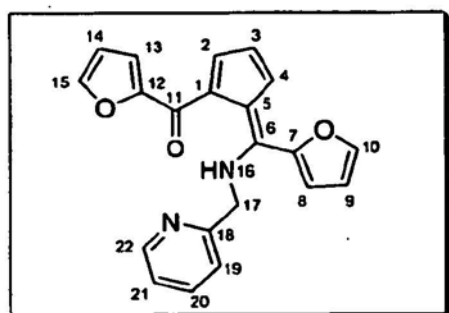
Aceite rojo Rendimiento: 97%

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ: 13,76 (1 H, s, N¹⁶H), 7,79 (1 H, c, J = 0,01 Hz, C¹⁵H), 7,70 (1 H, m, C¹⁰H), 7,66 (1 H, m, C¹³H), 7,36 (1 H, m, C¹⁹H), 7,19 (1 H, d, J = 0,01 Hz, C²H), 6,91 (1 H, c, J = 0,01 Hz, C¹⁴H), 6,84 (1 H, d, J = 0,01 Hz, C²¹H), 6,62 (1 H, c, J = 0,01 Hz, C²⁰H), 6,56 (1 H, c, J = 0,01 Hz, C⁴H), 6,38 (1 H, t, J = 0,01 Hz, C³H), 6,31 (1 H, m, C⁸H), 6,27 (1 H, m, C⁹H), 4,62 (2 H, d, J = 0,02 Hz, C¹⁷H)

RMN de ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, ppm) δ: 176,36 (C¹¹), 153,93 (C⁷), 153,85 (C¹²), 149,92 (C²¹), 146,01 (C⁶), 145,32 (C¹⁵), 144,80 (C¹⁰), 142,61 (C¹⁸), 137,94 (C²), 134,98 (C⁴), 124,84 (C¹), 119,83 (C⁵), 119,82 (C³), 117,59 (C¹³ y C¹⁴), 111,60 (C⁸), 111,52 (C⁹), 110,52 (C²⁰), 108,02 (C¹⁹), 43,07 (C¹⁷).

EMAR: Calculado para M⁺.(C₂₀H₁₅NO₄) m/z = 333,10011, encontrado 333,1008 (2 ppm).

Anál. Calculado para C₂₀H₁₅NO₄: C: 72,06, H: 4,54, N: 4,20, O: 19,20, encontrado C: 72,11, H: 4,55, N: 4,18.

Ligando U: 1-(furanoil)-6-(1-(piridin-2-metil)amino)-6-(furanil) fulvenoC₂₁H₁₆N₂O₃ Peso Mol.: 344,36

Sólido rojo Rendimiento: 60%

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ : 13,90 (1 H, s, N^{16}H), 8,54 (1 H, d, $J = 0,02$ Hz, C^{22}H), 7,80 (1 H, c, $J = 0,01$ Hz, C^{15}H), 7,70-7,60 (3 H, m, C^{10}H , C^{13}H y C^{24}H), 7,42 (1 H, d, $J = 0,03$ Hz, C^{19}H), 7,21-7,17 (2 H, m, C^{21}H y C^{2}H), 6,92 (1 H, q, $J = 0,01$ Hz, C^{14}H), 6,79 (1 H, d, $J = 0,01$ Hz, C^8H), 6,57-6,54 (2 H, m, C^4H y C^9H), 6,38 (1 H, t, $J = 0,01$ Hz, C^3H), 4,78 (2 H, d, $J = 0,02$ Hz, C^{17}H).

- 5 **RMN de ^{13}C** (CDCl_3 , 50 MHz, ppm) δ : 176,40 (C^{11}), 157,15 (C^{22}), 154,59 (C^7), 153,92 (C^{12}), 149,35 (C^{20}), 145,94 (C^6), 145,35 (C^{15}), 144,92 (C^{10}), 137,98 (C^2), 137,01 (C^{18}), 135,15 (C^4), 124,88 (C^1), 122,45 (C^{19}), 121,25 (C^{21}), 119,87 (C^5), 119,07 (C^3), 117,63 (C^{13}), 117,59 (C^{14}), 111,61 (C^8), 111,37 (C^9), 51,77 (C^{17}).

EMAR: Calculado para $\text{M}^+(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3)$ $m/z = 344,11609$, encontrado 344,1155 (1 ppm).

Anál. Calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$: C: 73,24, H: 4,68, N: 8,13, O: 13,94, encontrado C: 72,77, H: 4,73, N: 7,76.

10 Preparación de complejos metálicos a partir de carbonilamino fulvenos.

Complejo de CrCl_3 / ligando A.

Se introdujeron 7,51 mg (20 μmol) de ligando A y 3,75 mg (10 μmol) de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ en un Schlenk con 100 μl de tetrahidrofurano (THF). La mezcla se puso en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó al vacío durante una noche para producir un sólido castaño amarillento.

15 Complejo de CrCl_2 / ligando A.

Se introdujeron 7,51 mg (20 μmol) de ligando A y 1,23 (10 μmol) de CrCl_2 en un Schlenk con 100 μl de THF. La mezcla se puso en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó al vacío durante una noche para producir un sólido castaño amarillento.

Complejo de CrCl_3 / ligando D.

- 20 Se introdujeron 7,27 mg (20 μmol) de ligando D y 3,75 mg (10 μmol) de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ en un Schlenk con 100 μl de tetrahidrofurano (THF). La mezcla se puso en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó al vacío durante una noche para producir un sólido castaño amarillento.

Complejo de CrCl_3 / ligando H.

- 25 Se introdujeron 9,31 mg (20 μmol) de ligando H y 3,75 mg (10 μmol) de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ en un Schlenk con 100 μl de tetrahidrofurano (THF). La mezcla se puso en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó al vacío durante una noche para producir un sólido castaño amarillento.

Complejo de CrCl_3 / ligando E.

- 30 Se introdujeron 7,07 mg (20 μmol) de ligando E y 3,75 mg (10 μmol) de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ en un Schlenk con 100 μl de tetrahidrofurano (THF). La mezcla se puso en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó al vacío durante una noche para producir un sólido castaño rojizo.

Complejo de CrCl_3 / ligando C.

Se introdujeron 7,53 mg (20 μmol) de ligando C y 3,75 mg (10 μmol) de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ en un Schlenk con 100 μl de tetrahidrofurano (THF). La mezcla se puso en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó al vacío durante una noche para producir un sólido castaño amarillento.

35 Complejo de CrCl_3 / ligando B.

Se introdujeron 7,31 mg (20 μmol) de ligando B y 3,75 mg (10 μmol) de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ en un Schlenk con 100 μl de tetrahidrofurano (THF). La mezcla se puso en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó al vacío durante una noche para producir un sólido castaño amarillento.

Complejo de CrCl_3 / ligando O.

- 40 Se introdujeron 8,49 mg (20 μmol) de ligando O y 3,75 mg (10 μmol) de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ en un Schlenk con 100 μl de tetrahidrofurano (THF). La mezcla se puso en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó al vacío durante una noche para producir un sólido castaño amarillento.

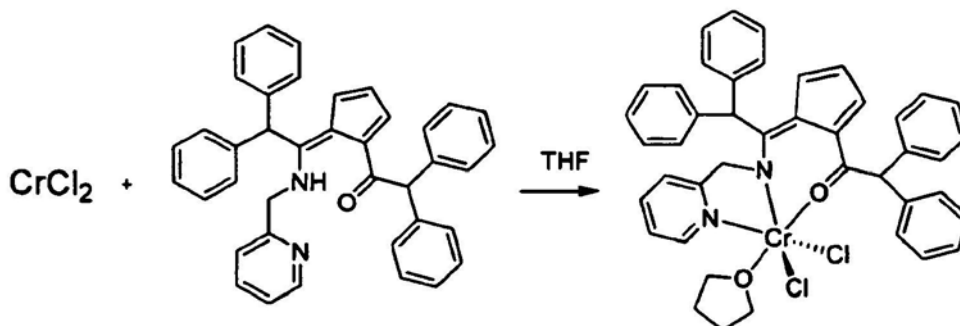
Complejo de CrCl_3 / ligando L.

- 45 Se introdujeron 10,89 mg (20 μmol) de ligando L y 3,75 mg (10 μmol) de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ en un Schlenk con 100 μl de tetrahidrofurano (THF). La mezcla se puso en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se

evaporó al vacío durante una noche para producir un sólido castaño amarillento.

Complejo de CrCl_2 / ligando L.

Se introdujeron 10,89 mg (20 μmol) de ligando L y 1,23 (10 μmol) de CrCl_2 en un Schlenk con 100 μl de THF. La mezcla se puso en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó al vacío durante una noche para producir un sólido castaño amarillento.



El complejo se recrystalizó por difusión lenta de pentano en una solución saturada del complejo en THF. Los cristales obtenidos eran adecuados para análisis por rayos X.

El complejo cristaliza en un entorno monoclínico con el grupo espacial P 21/c. El átomo de cromo está coordinado con una molécula de fulveno tridentado mediante su átomo de oxígeno y sus dos átomos de nitrógeno. El átomo de cromo está coordinado adicionalmente con dos átomos de cloro y una molécula de THF. Esto puede verse en la Figura 3. El complejo se caracteriza de la siguiente manera.

Fórmula empírica	C43 H39 C12 Cr N2 O2
Peso formula	738,66
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P 21/c
Dimensiones de la celdilla unitaria	a = 14,987(2) Å α = 90 ° b = 14,175(2) Å β = 99,485(9) ° c = 17,412(3) Å γ = 90 °
Volumen	3648,4(9) Å ³
Z, Densidad calculada	4, 1,345 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,500 mm ⁻¹
F(000)	1540
Tamaño del cristal	0,2 x 0,2 x 0,03 mm
Intervalo theta para recogida de datos	2,92 a 27,48 °
Índices limitantes	-19 ≤ h ≤ 19, -18 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 22
Reflexiones recogidas / único	38703/ 8296 [R(int) = 0,0659]
Complejidad hasta theta =	27,48 99,2%
Corrección de la absorción	Semi-empírico a partir de equivalentes
Procedimiento de refinado	0,985 y 0,885

Datos / restricciones / parámetros	Matriz completa mínimos cuadrados en F^2
Bonanza del ajuste en F^2	8296/0/451
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	1,030
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0,0423$, $wR2 = 0,0840$
Coefficiente de extinción	$R1 = 0,0728$, $wR2 = 0,0941$
Mayor dif. pico y valle	0,331 y -0,492 e.Å ⁻³

Polimerización homogénea de etileno.

Los componentes catalíticos metálicos se activaron con 1,625 ml de metilaluminoxano (MAO). La solución se agitó durante 5 minutos y después se diluyó con 3,375 ml de tolueno. El reactor se secó en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 90°C durante un periodo de tiempo de 30 minutos. El reactor se llevó a una temperatura de polimerización de 35°C y se añadieron 50 ml de tolueno al reactor en atmósfera de nitrógeno. Una solución de 5
aceptor, constituida por 0,5 ml de MAO (30%) y 4,5 ml de tolueno se añadió al reactor y la solución se agitó durante unos pocos minutos. La solución de catalizador activado se añadió al reactor en atmósfera de nitrógeno. El flujo de nitrógeno se interrumpió, el reactor se purgó y se puso a una presión de etileno de 15 bar. Se puso en agitación durante un periodo de tiempo de 1 h. el reactor se purgó y la polimerización se detuvo añadiendo una solución al 10% de MeOH/HCl. El polímero se lavó 3 veces con 30 ml de MeOH y 3 veces con 30 ml de acetona. El polímero se 10
secó al vacío durante una noche a temperatura ambiente. Los resultados se resumen en la Tabla IV para los sistemas catalíticos basados en cromo.

TABLA IV.

<i>MIL</i>	<i>mPE(g)</i>	<i>Actividad (kg_{PE}/(mol.h))</i>	<i>Mn</i>	<i>Tm (°C)</i>
CrCl ₃ /A	0,941	94,1	-	137
CrCl ₂ /A	0,976	97,6	insoluble	137
CrCl ₃ /D	0,995	99,5	infiltrable	119
CrCl ₃ /H	1,045	104,5	inalterable	135
CrCl ₃ /E	1,244	124,4	insoluble	129
CrCl ₃ /C	1,283	128,3	infiltrable	135
CrCl ₃ /B	2,895	289,5	infiltrable	133
CrCl ₃ /O	3,648	364,8	insoluble	136
CrClg/L	5,415	541,5	insoluble	135
CrCl ₂ /L	6,915	691,5	insoluble	136

Para todas las polimerizaciones, las condiciones fueron las siguientes: Cr 10 μmol, ligando 20 μmol, temperatura de polimerización 35°C, presión de etileno 15 bar, 1000 equiv. MAO, disolvente: tolueno, tiempo de polimerización 1 h. 15

Las mayores actividades se obtuvieron con los sistemas catalíticos basados en CrCl₃ / ligando L y CrCl₂ / ligando L. Como se expone en la Tabla V, el sistema basado en CrCl₂ es un catalizador selectivo, mientras que el sistema basado en CrCl₃ es un catalizador mixto polímero/oligómero.

TABLA V

<i>ML</i>	<i>mPE(g)</i>	<i>Actividad (kg_{PE}/(mol.h))</i>	<i>Consumo (kg_{C2H4}/(mol.h))</i>
CrCl ₂ /L	4,11	411	385
CrCl ₃ /L	3,38	338	590

Para todas las polimerizaciones, las condiciones fueron las siguientes: Cr 10 μmol, ligando 20 μmol, temperatura de polimerización 35°C, presión de etileno 15 bar, 1000 equiv. MAO disolvente: tolueno, tiempo de polimerización 1 h. 20

La actividad del sistema CrCl_2 / ligando L se ha estudiado como una función de la temperatura y de la presión de etileno. Los resultados se muestran en la Tabla VI. Puede concluirse que la actividad del sistema catalítico aumenta con el aumento de la presión y disminuye cuando la temperatura se eleva por encima de 35°C . Puede concluirse también que la actividad aumenta con una menor cantidad del catalizador.

5 **TABLA VI**

$\text{kg}_{\text{PE}}/(\text{mol.h})$	5 $\mu\text{mol Cr}$		2,5 $\mu\text{mol Cr}$
	15 bar	45 bar	45 bar
25°C	773	1722	3606
35°C	1016	1341	2790
55°C	619	806	1196

Para todas las polimerizaciones, las condiciones fueron las siguientes: 1000 equiv. MAO, disolvente: tolueno, tiempo de polimerización 1 h.

Los consumos se midieron también y los resultados se muestran en la Tabla VII.

TABLA VII

<i>Temp. ($^\circ\text{C}$)</i>	<i>mPE(g)</i>	<i>Actividad ($\text{kg}_{\text{PE}}/(\text{mol.h})$)</i>	<i>Consumo ($\text{kg}_{\text{C}_2\text{H}_4}/(\text{mol.h})$)</i>
35	7,49	2996	2729
25	10,77	4 308	5 738

10 Para todas las polimerizaciones, las condiciones fueron las siguientes: Cr 2,5 μmol , ligando L 5 μmol , presión de etileno 45 bar, 1000 equiv. MAO, disolvente: tolueno, tiempo de polimerización 1 h.

Polimerización de etileno con sistemas catalíticos soportados.

La actividad del sistema catalítico CrCl_2 / ligando L no soportado se evaluó en heptano. El sistema catalítico no era selectivo en polietileno, puesto que el consumo de etileno era mayor que la cantidad de etileno presente en el polietileno. Las condiciones de polimerización fueron las siguientes:

tiempo de complejación: 2 horas,

5 μmol de ligando con 2,5 μmol de Cr,

temperatura de polimerización: 25°C ,

presión de polimerización: 45 bar,

20 1000 equ. de MAO,

disolvente: heptano,

tiempo de polimerización: 1 hora.

Los resultados se muestran en la Tabla VIII.

TABLA VIII

<i>mPE(g)</i>	<i>Actividad ($\text{kg}_{\text{PE}}/(\text{mol.h})$)</i>	<i>Consumo ($\text{kg}_{\text{C}_2\text{H}_4}/(\text{mol.h})$)</i>	<i>TM ($^\circ\text{C}$)</i>
6,77	1708	6768	137

25 **Impregnación del catalizador sobre sílice/MAO.**

Se disolvieron 5 μmol de complejo CrCl_2/L en 600 μl de tolueno y después se introdujeron en un Schlenk con 100 mg de sílice/MAO (50 $\mu\text{mol}_{\text{Cr}}/\text{g}_{\text{Si}}$) en agitación durante un periodo de tiempo de 30 minutos. La sílice impregnada se filtró y se lavó una vez con 600 μl de tolueno y tres veces con 600 μl de heptano (condición 1) o tres veces con 600 μl de heptano (condición 2).

Polimerización de etileno con sílice impregnada/MAO.

- 5 El reactor se secó en atmósfera de nitrógeno durante un periodo de tiempo de 30 minutos y a una temperatura de 90°C. Después, se introdujeron 50 ml de heptano en el reactor con 100 ml de aceptor, MAO (30%) diluido en 5 ml de heptano, a una temperatura de 25°C. Se introdujeron 50 mg de sílice, que contiene aproximadamente 2,5 μmol de catalizador activado ($50 \mu\text{mol}_{\text{Cr}}/\text{g}_{\text{SiO}_2}$) en el reactor con 5 ml de heptano. La reacción de polimerización se realizó a una temperatura de 25°C a una presión de etileno de 45 bar y durante un periodo de tiempo de 1 hora para las condiciones 1 y 2. Los resultados se muestran en la Tabla IX.

10 **TABLA IX**

<i>mPE(g)</i>	<i>Actividad. (kg_{PE}/(mol.h))</i>	<i>Consumo (kg_{C₂H₄}/(mol.h))</i>	<i>Actividad (g_{PE}/(g_{Si}.h))</i>	<i>Consumo (g_{C₂H₄}/(g_{Si}.h))</i>	<i>Tm (°C)</i>
Cond. 1 ~ 0	0	4836	0	242	-
Cond.2 0,77	308	5061	15,4	253	138

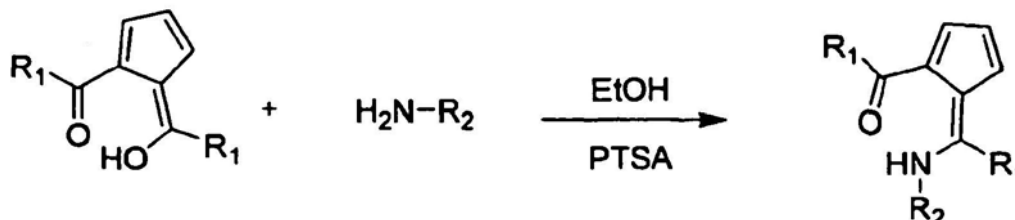
Polimerización de alfa-olefinas.

El sistema catalítico no soportado CrCl_2/L se usó para la polimerización de hexeno con las siguiente condiciones: $\text{CrCl}_2/\text{L} / \text{MAO} / \text{hexeno} = 1/100 / 2000$. Después un periodo de tiempo de 24 horas y una temperatura de polimerización de 30°C el rendimiento fue de aproximadamente el 4,5%.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un complejo metálico que comprende las etapas de:

a) preparar un ligando de carbonilamino fulveno mediante una reacción de condensación de un ligando de hidroxycarbonil fulveno con una amina primaria;



10 en las que R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo que tiene como máximo 20 átomos de carbono o grupos que contienen heteroátomos;

b) proporcionar un precursor metálico MZ_n en la que M es un metal del Grupo 6 a 11 de la Tabla Periódica, Z es un contra-anión negativo y n es la valencia de M;

15 c) complejar el precursor metálico de la etapa b) con el carbonilamino fulveno de la etapa a);

d) recuperar un complejo metálico.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que R₁ es alquilo, un grupo fenilo sustituido o no sustituido, CHPh₂ en la que el grupo fenilo Ph está sustituido o no sustituido o un grupo que contiene un heteroátomo.

3. El procedimiento de la reivindicación 2 en el que R₁ es CHPh₂ o parametoxifenilo o ciclohexilo.

20 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que R₂ es CH₂piridina o furano.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que R₁ es CHPh₂ y R₂ es CH₂piridina, o en el que R₁ es parametoxifenilo y R₂ es CH₂piridina, o en el que R₁ es ciclohexilo y R₂ es furano.

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que M es CrII, CrIII o Ni.

7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que Z es halógeno o acetato.

25 8. Un complejo metálico obtenible por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Un catalizador activo que comprende el complejo metálico de la reivindicación 8, un agente de activación que tiene una acción ionizante y, opcionalmente, un soporte.

10. El sistema catalítico activo de la reivindicación 9 en el que el agente de activación es metilaluminoxano.

30 11. Un procedimiento para preparar un sistema catalítico activo de la reivindicación 9 o la reivindicación 10 que comprende las etapas de:

a) proporcionar un ligando de carbonilamino fulveno;

b) complejar el ligando de la etapa a) con una sal metálica MZ_n en un disolvente;

c) recuperar un componente catalítico;

d) opcionalmente, depositar el componente catalítico de la etapa c) sobre un soporte;

35 e) activar el componente catalítico de la etapa c) o de la etapa d) con un agente de activación que tiene una acción ionizante;

f) opcionalmente, añadir un aceptor;

g) recuperar un sistema catalítico de oligomerización o polimerización activo.

12. Un procedimiento para oligomerizar o para homo- o co-polimerizar etileno y alfa-olefinas que comprende las etapas de:

a) inyectar el sistema catalítico activo de la reivindicación 9 o la reivindicación 10 en el reactor,

b) inyectar el monómero y comonómero opcional;

5 c) mantener en condiciones de polimerización;

d) recuperar los oligómeros y/o el polímero.

13. El procedimiento de la reivindicación 12 en el que el monómero y el comonómero se seleccionan entre etileno, propileno o 1-hexeno.

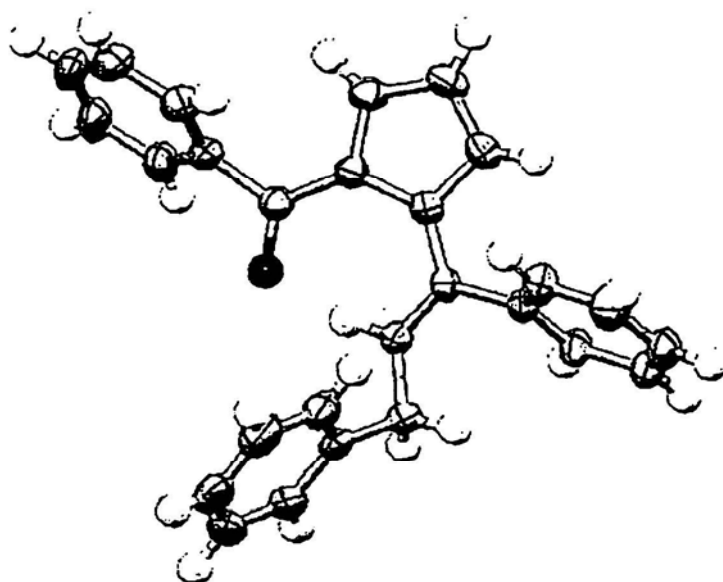


FIGURA 1

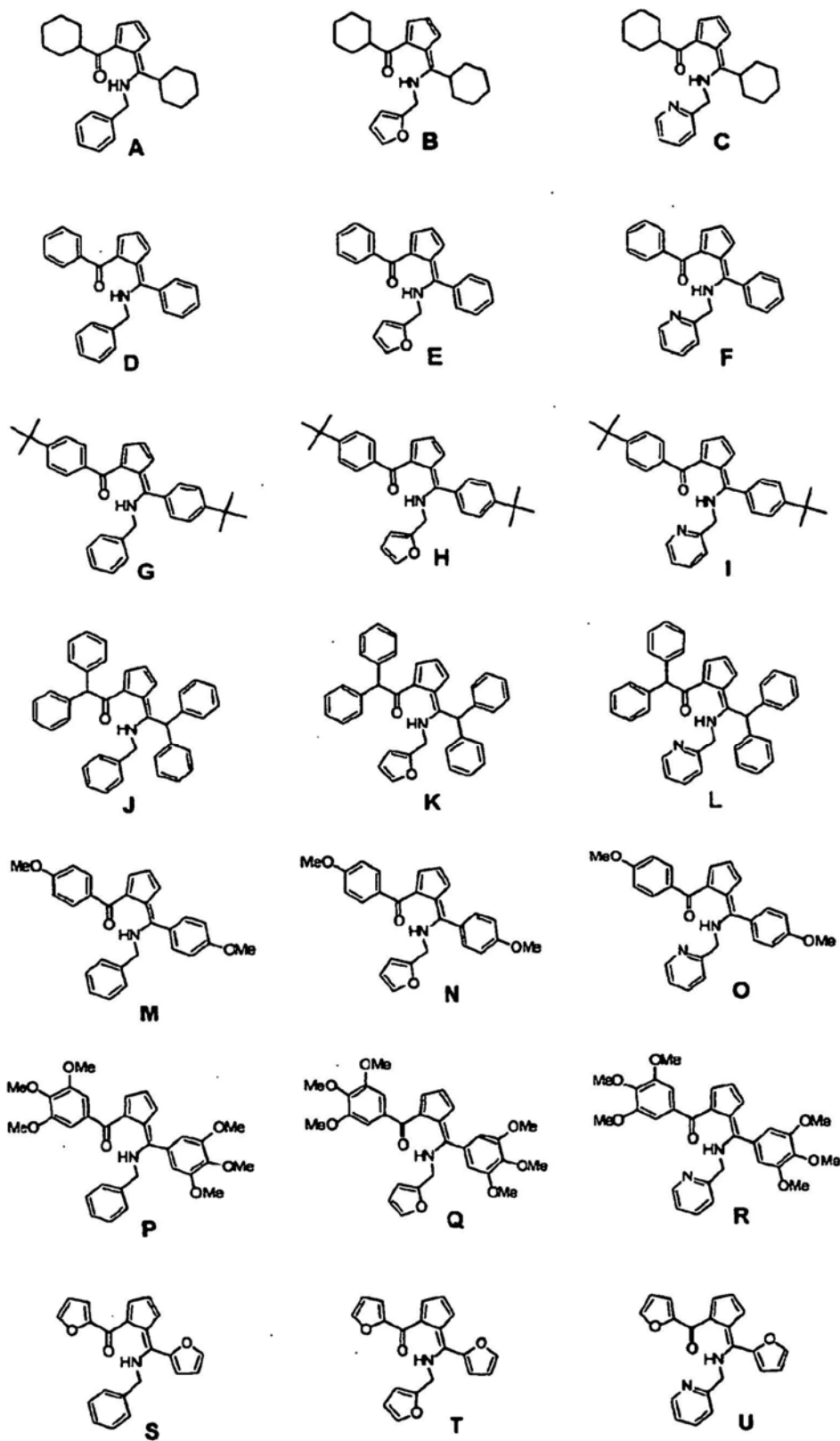


FIGURA 2

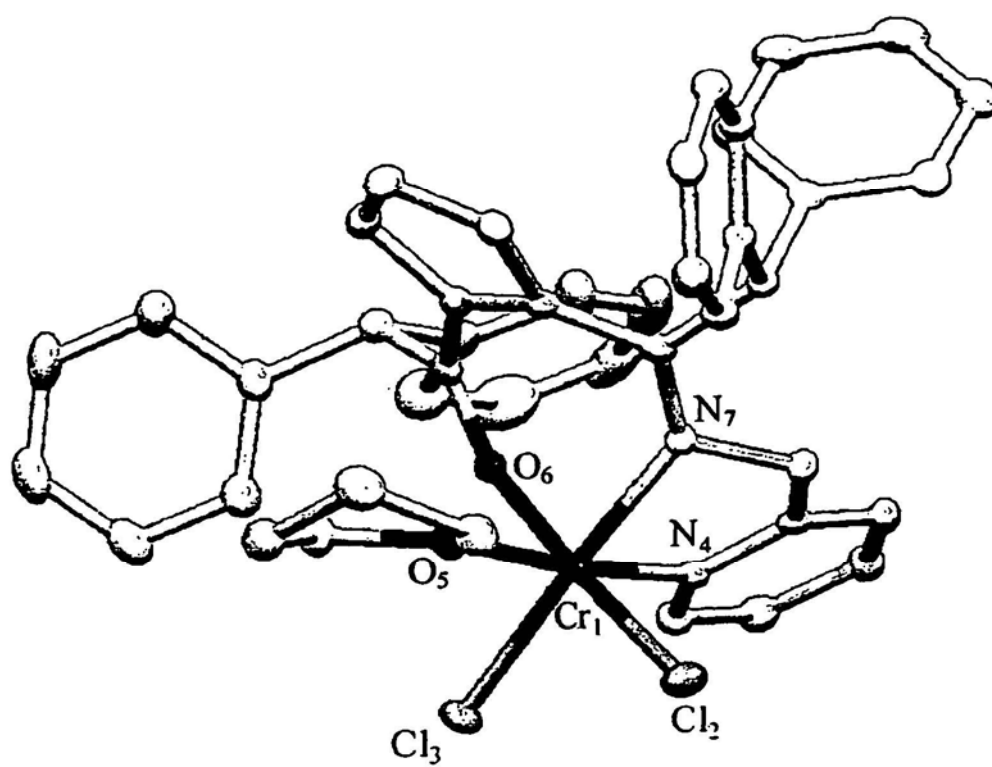


FIGURA 3