



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 887**

51 Int. Cl.:

C07F 7/00 (2006.01)

C07C 251/08 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07820227 .2**

96 Fecha de presentación : **14.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2064218**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **Componentes catalizadores de alcoxi-imino fluorado.**

30 Prioridad: **15.09.2006 EP 06120743**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2011

73 Titular/es: **Total Petrochemicals Research Feluy
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, Feluy, BE**

72 Inventor/es: **Carpentier, Jean-François;
Kirillov, Evgueni;
Thomas, Christophe y
Razavi, Abbas**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 887 T3

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

DESCRIPCIÓN

Componentes catalizadores de alcoxi-imino fluorado

La presente invención divulga componentes catalizadores basados en ligandos de alcoxi-imino fluorados, su procedimiento de preparación y su uso en la polimerización de olefinas.

- 5 En los últimos años, las investigaciones para sustituir los ligandos ubicuos de tipo ciclopentadienilo en la química de coordinación moderna de los primeros metales de transición han pasado a ser muy populares. Los ligandos duros, donantes de π electronegativos, tales como arilóxidos/alcóxidos, son atractivos porque ofrecen fuertes enlaces oxígeno-metal que cabe esperar que establezcan los complejos de estos metales electropositivos. Asimismo, la gran variedad de estos ligandos obtenidos de forma conveniente a partir de alcoholes permite abundantes variaciones estereo-electrónicas. De acuerdo con esto, los complejos de metales del grupo 4 del tipo $[MX_2(OZ)_2]$ y $[MX_2(OZZO)]$, en los que OZ- y OZZO²⁻ son ligandos monoaniónicos y dianiónicos quelantes respectivamente, han atraído una atención considerable. Los desarrollos con más éxito en términos de química organometálica sintética y catálisis han aparecido usando ligandos *arilóxido* (fenolato), con contribuciones significativas de los grupos de Fujita, tales como, por ejemplo, Matsui y col. (S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabar, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, en J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6847-6856) o Kojoh y col. (S. Kojoh, T. Matsugi, J. Saito, M. Mitani, T. Fujita, N. Kashiwa, Chem. Lett. 2001, 822-823) o Saito y col. (J. Saito, M. Mitani, S. Matsui, J. Y. Mohri, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 2918-2920; Angew. Chem. 2001, 113, 3002-3004) o Mitani y col. (M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S.-I. Kojoh, T. Matsugi, N. Kashiwa, T. Fujita, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 3327-3336) o Saito y col. (J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, S. Ishii, Y. Yoshida, T. Matsugi, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, T. Chem. Lett. 2001, 576-577) o Mitani y col. (M. Mitani, R. Furuyama, J.-I. Mohri, J. Saito, S. Ishii, H. Terao, N. Kashiwa, T. Fujita, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7888-7889) o del grupo de Coates, tales como, por ejemplo, Tian y Coates (J. Tian, G. W. Coates, Angew. Chem., Int. Ed. 2000, 39, 3626-3629; Angew. Chem. 2000, 112, 3772-3775) o Tian y col. (J. Tian, P. D. Hustad, G. W. Coates, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5134-5135) o Mason y Coates (A. F. Mason, G. W. Coates, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 16326-16327).

- Comparativamente, los complejos de metales del grupo 4 del tipo $[MX_2(OZ)_2]$ y $[MX_2(OZZO)]$ que incorporan ligandos simples de (amino-)alcóxido se han estudiado mucho menos. Esto se debe, principalmente, a la agregación de problemas que tradicionalmente se encuentran con estos ligandos relativamente más básicos (en comparación con los arilóxidos). Un valioso enfoque para superar este problema consiste en introducir grupos CF_3 aceptores de electrones α de los alcóxidos; esto genera mayores repulsiones intra e intermoleculares y un átomo O de alcóxido mucho menos básico y, a su vez, mucha menor capacidad para formar puentes. Sobre este principio, Jordan y col. han desarrollado complejos "fluorosos" del grupo 4 con dos ligandos piridina-alcóxido tal como, por ejemplo en Tsukahara y col. (T. Tsukahara, D. C. Swenson, R. F. Jordan, Organometallics 1997, 16, 3303-3313). Recientemente se han preparado ligandos de tetradentato diamino-dialcóxido $\{ON^iNO\}_2$ - con un etileno ($n=2$), propileno ($n=3$) o estructura de 1,2-ciclohexildiamina quiral flanqueado por dos alcóxidos terciarios fluorados, así como complejos con metales neutros de los grupos 3, 4 y 13 derivados de los mismos. Se describen en, por ejemplo, Lavanant y col. (L. Lavanant, T.-Y. Chou, Y. Chi, C. W. Lehmann, L. Toupet, J.-F. Carpentier, Organometallics 2004, 23, 5450-5458) o en Amgoune y col. (A. Amgoune, L. Lavanant, C. M. Thomas, Y. Chi, R. Welter, S. Dagome, J.-F. Carpentier, Organometallics, 2005, 24, 6279-6282) o en Kirillov y col. (E. Kirillov, L. Lavanant, C. M. Thomas, T. Roisnel, Y. Chi, J.-F. Carpentier, Chem. Eur. J. 2007, 13, 923-935).

El documento DE 10107045 divulga complejos que contienen ligandos que tienen una estructura cercana a la de la presente invención, pero no incluyen sustituyentes de alquilo perfluorado.

Existe una demanda de nuevos sistemas catalizadores que tengan buena actividad y capaces de producir polímeros y oligómeros ajustados para necesidades específicas.

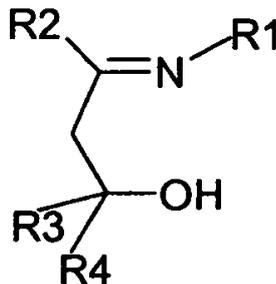
- 45 Es un objetivo de la presente invención preparar nuevos componentes catalizadores que se puedan usar en la polimerización u oligomerización de olefinas.

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

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para polimerizar o copolimerizar u oligomerizar olefinas.

- 50 La presente invención consigue, al menos parcialmente, uno cualquiera de estos objetivos.

De acuerdo con esto, la presente invención trata de una clase de proligando de alcohol-imina fluorado de fórmula



en la que

R^1 es alquilo, cicloalquilo, alilo, bencilo o un grupo aromático, todos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo fluorados, o un grupo heteroaromático que tiene, como máximo, 20 átomos de carbono;

- 5 R^2 es un grupo hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene como máximo, 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo fluorados, R^1 y R^2 puede estar unidos para formar un anillo;

R^3 y R^4 se seleccionan, cada uno de forma independiente, de grupos alquilo perfluorados CF_3 , C_nF_{2n+1} , en los que n es un número entero entre 1 y 10, o de arilo o alquilo, sustituido o insustituido, con la condición de que al menos uno de R^3 y R^4 es un grupo alquilo perfluorado.

- 10 El grupo alquilo perfluorado actúa como grupo fuertemente aceptor de electrones. Esta propiedad desempeña dos papeles importantes:

1) disminuye la basicidad del grupo alcohol OH y, por tanto, inhibe la formación de agregados alrededor de O^- .

2) disminuye la electrofilicidad del metal y, por tanto, su actividad en la polimerización de olefinas.

- 15 Los grupos alquilo perfluorados preferidos se seleccionan de CF_3 o C_nF_{2n+1} , en la que n es un número entero entre 1 y 10.

Preferentemente, M se selecciona de Zr o Ti.

- 20 Preferentemente, R^1 es fenilo, insustituido o sustituido. Los sustituyentes, si están presentes, se pueden seleccionar de H, F, CF_3 o isopropilo. Si los sustituyentes son H, F, CF_3 , se localizan, preferentemente, en las posiciones 2 y/o 3 y/o 4 y/o 5 y/o 6. Si son isopropilo, preferentemente ocupan las posiciones 2 y 6.

R^2 puede ser, por ejemplo, un grupo metilo o un grupo fenilo, sustituido o insustituido.

Preferentemente, R^3 y R^4 son iguales y son CF_3 , C_nF_{2n+1} , más preferentemente CF_3 .

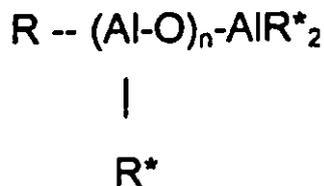
- 25 La invención divulga un complejo metálico obtenido mediante metalación del proligando de alcohol-imina fluorado con una sal metálica o un precursor de fórmula MX_4 , en la que M es un metal del grupo 4 de la Tabla Periódica, en la que cada X es igual o diferente y es halógeno o un grupo alquilo o bencilo. Preferentemente, X es cloro, metilo o bencilo.

El disolvente para la síntesis se puede seleccionar de diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) o un hidrocarburo y la finalización de la reacción se lleva a cabo a reflujo.

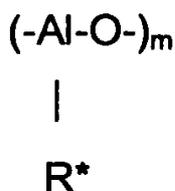
- 30 Normalmente, se pueden formar varios tipos de complejos metálicos, dependiendo de las cantidades relativas de ligando alcoxi-imino y unidad de metal. La proporción preferida es dos ligandos alcoxi-imino fluorados por unidad de metal.

La presente invención además divulga un sistema de catalizador activo que comprende el complejo metálico y un agente de activación que tiene una acción ionizante.

- 35 El agente de activación puede ser aluminóxano y comprender aluminóxanos de alquilo. Los aluminóxanos preferidos comprenden aluminóxanos de alquilo lineales y/o cíclicos oligoméricos representados por la fórmula



para aluminos lineales oligoméricos y por la fórmula



para aluminos cíclicos oligoméricos,

- 5 en la que n es 1-40, preferentemente 10-20, m es 3-40, preferentemente 3-20 y R* es un grupo alquilo C₁-C₈ y, preferentemente, metilo.

La cantidad del activador se selecciona para dar una proporción AIM de 100 a 3000, preferentemente de aproximadamente 1000.

- 10 Cuando X es un grupo alquilo o bencilo se pueden usar agentes de activación adecuados que contengan boro. Comprenden un boronato de trifenilcarbenio, tal como tetrakis-pentafluorofenil-borato-trifenilcarbenio como se describe en el documento EP-A- 0427696 o los de la fórmula general [L'-H] + [B Ar₁ Ar₂ X₃ X₄]- como se describe en el documento EP-A-0277004 (página 6, línea 30 a página 7, línea 7). La cantidad del agente de activación que contiene boro se selecciona para dar una proporción B/M de 0,5 a 5, preferentemente de aproximadamente 1.

- 15 En otra forma de realización, de acuerdo con la presente invención, el complejo metálico se puede depositar sobre un soporte convencional impregnado con un agente de activación. Preferentemente, el soporte convencional es sílice impregnado con metilaluminos (MAO).

Como alternativa, puede ser un soporte de activación tal como sílice de alúmina fluorada.

La presente invención divulga además un procedimiento para preparar un sistema catalizador activo que comprende las etapas de:

- 20 a) proporcionar un prolígando de alcohol-imina fluorado;
- b) formar un complejo del prolígando de la etapa a) con una sal metálica o MX₄ precursor en un disolvente;
- c) recuperar un componente catalizador;
- d) activar el componente catalizador con un agente de activación que tiene una acción de ionización;
- e) añadir opcionalmente un cocatalizador;
- 25 f) recuperar un sistema de catalizador para oligomerización o polimerización activa.

Como alternativa, en la etapa d), el componente catalizador se deposita sobre un soporte impregnado con un agente de activación o sobre un soporte de activación fluorado.

El cocatalizador se puede seleccionar de trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-octilaluminio, tetraisobutilaluminos o dietil-cinc.

- 30 El sistema de catalizador activo se usa en la oligomerización y en la homo o copolimerización del etileno y las alfa-olefinas.

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

- a) inyectar el sistema de catalizador activo en el reactor;
- b) inyectar el monómero y el(los) comonómero(s) opcionales de forma simultánea o después de la etapa a),
- c) mantener en condiciones de polimerización;
- d) recuperar los oligómeros y/o el polímero.

5 La presión en el reactor puede variar de 0,05 MPa a 5 MPa, preferentemente de 0,5 a 2,5 MPa.

La temperatura de polimerización puede variar de 10 a 100°C, preferentemente de 50 a 85°C.

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

La presente invención también divulga los polímeros obtenidos con los nuevos sistemas catalizadores.

10 Lista de figuras

La Figura 1 representa la estructura de cristal del proligando **3**.

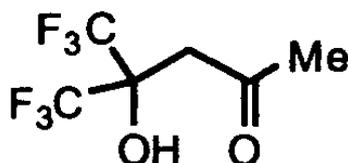
La Figura 2 representa la estructura de cristal del complejo **6**.

La Figura 3 representa la estructura de cristal del complejo **7**.

Ejemplos.

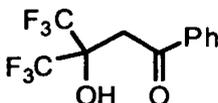
15 Síntesis de 4,4,4-trifluoro-3-hidroxi-3-(trifluorometil)butan-2-ona (1).

La síntesis se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Lay y col. (E. Lay, Y.-H. Song, Y.-C. Chiu, Y.-M. Lin, Y. Chi, A. J. Carty, S.-M. Peng, G.-H. Lee, en Inorg. Chem. 2005, vol. 44, 7226).



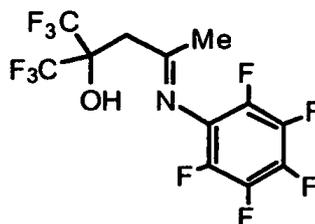
20 Una autoclave de acero inoxidable se cargó con 12,5 g (75,0 mmol) de hexafluoroacetona sesquihidrato y 45 ml de acetona. La autoclave se selló y se calentó a una temperatura de 140°C durante de 85 a 100 horas. El exceso de acetona y de agua formados se eliminó a presión reducida y el residuo se transfirió al vacío para dar 5,71 g de (1) en forma de un líquido viscoso incoloro con un rendimiento del 34%. El espectro RMN fue el siguiente: RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, 298K): δ (ppm) 2,34 (s, 3H, CH₃), 2,96 (s, 2H, CH₂), 6,81 (s, 1H, OH). RMN de ¹⁹F (188 MHz, CDCl₃, 298K): δ (ppm) -78,7.

25 Síntesis de 3,3,3-trifluoro-2-hidroxi-1-fenil-2-(trifluorometil)propan-1-ona (2).



30 Una autoclave de acero inoxidable se cargó con 13,5 g (70,0 mmol) de hexafluoroacetona sesquihidrato y 7,8 ml (66,7 mmol) de acetofenona. La autoclave se selló y se calentó a una temperatura de 160°C durante 120 horas. La mezcla de reacción se sometió a evaporación rotatoria para eliminar el agua. Después, el residuo se transfirió al vacío a un condensador, para dar un líquido viscoso incoloro que rápidamente cristalizó a temperatura ambiente para dar 15,5 g de **2** en forma de un sólido cristalino blancuzco con un rendimiento del 86%.

El espectro RMN fue el siguiente: RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, 298K): δ (ppm) 3,50 (s, 2H, CH₂), 7,23 (s, 1H, OH), 7,58 (t, ³J = 7,5 Hz, 2H, *m*-H), 7,74 (t, ³J = 7,5 Hz, 1H, *p*-H), 7,99 (d, ³J = 7,5 Hz, 1H, *o*-H). RMN de ¹⁹F (188 MHz, CDCl₃, 298K): δ (ppm) -78,4. Anal. Calculado para C₁₀H₆F₆O₂: C, 44,13; H, 2,22. Hallado: C, 45,01; H, 2,48.

Síntesis de 1,1,1-trifluoro-3-[(pentafluorofenil)imino]-2-(trifluorometil)butan-2-ol (3).

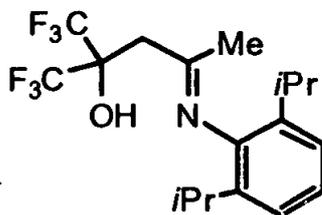
5 En un matraz de 50 ml, una mezcla de 0,81 g (3,61 mmol) de **1** y 0,66 g (3,60 mmol) de pentafluoroanilina en 40 ml de tolueno, en presencia de una cantidad catalítica de ácido paratoluenosulfónico (PTSA) se sometió a reflujo durante 12 horas usando un receptor Dean-Stark. La mezcla de reacción se evaporó al vacío y el residuo se destiló en un aparato de Kugelrohr para dar 0,65 g de producto oleoso incoloro que cristalizó rápidamente a temperatura ambiente con un rendimiento del 46%.

10 Los resultados de RMN fueron los siguientes: RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , 298K): δ (ppm) 2,13 (s, 3H, CH_3), 3,09 (s, 2H, CH_2), 7,60 (s, 1H, OH). RMN de ^{19}F (188 MHz, CDCl_3 , 298K): δ (ppm) -162,0 (m, 2F, *m*-F), -160,0 (t, $^3J = 22,0$ Hz, 1 F, *p*-F), -151,0 (d, $^3J = 22,0$ Hz, 2F, *o*F), -78,4 (s, 6F, CF_3). Anal. Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_{11}\text{NO}$: C, 37,04; H, 1,55. Hallado: C, 37,41; H, 2,04.

La estructura de cristal del ligando **3** se representa en la Figura 1

Síntesis de 3-[(2,6-diisopropilfenil)imino]-1,1,1-trifluoro-2-(trifluorometil)butan-2-ol (4).

15



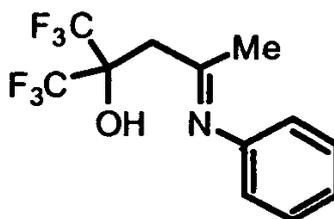
20

En un matraz de 50 ml, una mezcla de 4,5 g (20,08 mmol) de **1** y 3,8 ml (20,15 mmol) de 2,6-diisopropilanilina en 40 ml de tolueno, en presencia de una cantidad catalítica de PTSA se sometió a reflujo durante 15 horas usando un receptor Dean-Stark. La mezcla de reacción se evaporó al vacío y al residuo se destiló en un aparato Kugelrohr para dar 0,74 g de **4** en forma de un producto oleoso amarillo claro con un rendimiento del 10%.

25 Los resultados de RMN fueron los siguientes: RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 298K): δ (ppm) 1,15 (d, 6H, *iPr*), 1,19 (d, 6H, *iPr*), 1,86 (s, 3H, CH_3), 2,69 (m, 2H, *iPr*), 2,97 (s, 2H, CH_2), 7,18 (m, 3H, arom.), 9,68 (s, 1H, OH). RMN de ^{19}F (188 MHz, CDCl_3 , 298K): δ (ppm) -79,1. Anal. Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{NO}$: C, 56,39; H, 6,05. Hallado: C, 56,43; H, 5,84.

Síntesis de 1,1,1-trifluoro-3-[(pentafluorofenil)imino]-2-(trifluorometil)butan-2-ol (5).

30



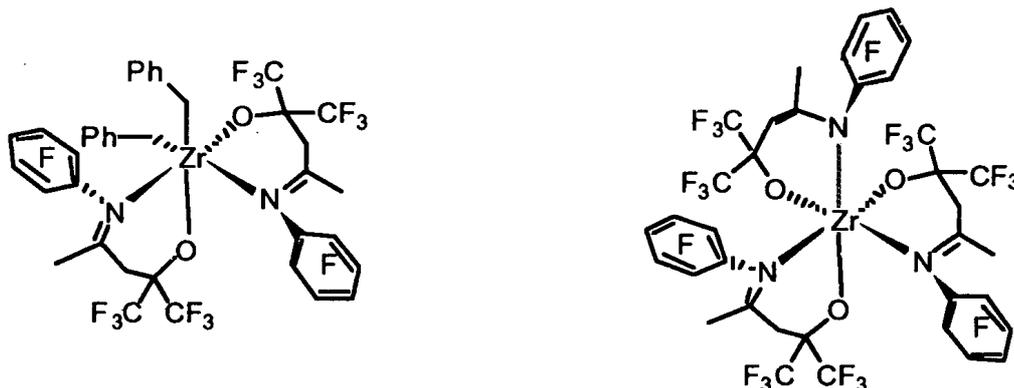
En un matraz de 50 ml, una mezcla de 2,10 g (9,37 mmol) de **1** y 1,0 ml (10,97 mmol) de anilina en 40 ml de tolueno, en presencia de una cantidad catalítica de PTSA se sometió a reflujo durante 12 horas usando un receptor Dean-Stark. La mezcla de reacción se evaporó al vacío y al residuo se destiló en un aparato Kugelrohr para dar

1,35 g de **5** en forma de un producto oleoso incoloro que cristalizó rápidamente a temperatura ambiente con un rendimiento del 48%.

Los resultados de RMN fueron los siguientes:

5 RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , 298K): δ (ppm) 2,00 (s, 3H, CH_3), 2,94 (s, 2H, CH_2), 6,79 (d, $^3J = 7,3$ Hz, 2H, *o*-H), 7,23 (t, $^3J = 7,3$ Hz, 1H, *p*-H), 7,39 (t, $^3J = 7,3$ Hz, 3H, *m*-H), 9,04 (s, 1H, OH). RMN de ^{19}F (188 MHz, CDCl_3 , 298K): δ (ppm) -78,3. Anal. Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}$: C, 48,17; H, 3,71. Hallado: C, 48,10; H, 3,56.

Reacción de **3** y $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$. Síntesis de $[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)]_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (**6**) y $[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)]_2\text{Zr}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**7**).



10 Un tubo para RMN con válvulas de teflón se cargó con 68,3 mg (175,5 μmol) de **3**, 40,0 mg (87,8 μmol) de y $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ y aproximadamente 0,5 ml de tolueno seco- d_8 al vacío. El tubo se mantuvo durante un periodo de tiempo de 3 a 4 horas a una temperatura de -30°C y después se registró la espectroscopia RMN. La formación del complejo **6** procedió con un rendimiento de aproximadamente el 80% de acuerdo con la RMN de ^1H . Se obtuvieron cristales verde-amarillo de **6** adecuados para rayos X enfriando la solución a una temperatura de -30°C durante un periodo de tiempo de 20 horas.

Los resultados de RMN para **6** fueron los siguientes:

RMN de ^1H (500 MHz, tolueno- d_8 , 298K): δ (ppm) 1,23 (s, 6H, CH_3), 2,42 (s, 4H, ZrCH_2Ph), 2,78 (s, 4H, $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2$), 6,9-7,2 (m, 10H, Ph). RMN de ^{19}F (188 MHz, tolueno- d_8 , 298K): δ (ppm) -167,0 (m, 4F, *m*-F), -163,0 (t, 2F, *p*-F), -167,0 (s ancho, 4F, *o*F), -82,0 (s, 12F, CF_3).

20 Debido a la inestabilidad de **6** a temperatura ambiente en solución de tolueno, no se registraron los espectros RMN de ^{13}C y HETCOR.

La solución en tolueno del complejo **6** se mantuvo en la campana de temperatura y atmósfera controlada a temperatura ambiente durante un día, periodo de tiempo tras el cual crecieron 36,3 mg (28,9 μmol) de cristales de color amarillo claro y se recuperaron con un rendimiento del 33%.

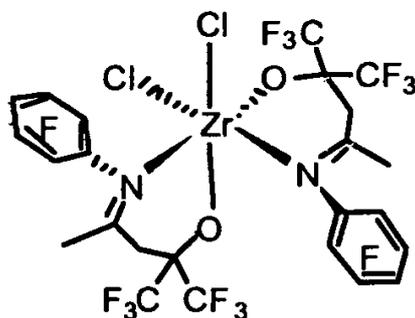
25 Los resultados de RMN para **7** fueron los siguientes:

30 RMN de ^1H (500 MHz, benceno- d_6 , 298K): δ (ppm) 1,14 (s, 3H, CH_3), 1,16 (s, 6H, CH_3), 3,28 (s, 4H, $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2$), 4,93 (s, 1H, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, benceno- d_6 , 298 K): δ (ppm) 22,3 ($\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 26,0 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 39,8 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 81,3 ($\text{CF}_3)_2\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$, 99,3 ($\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 150,0 ($\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 193,3 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), las resonancias restantes no se observaron mediante los procedimientos HMQC y HMBC. RMN de ^{19}F (188 MHz, benceno- d_6 , 298K): δ (ppm) -164,9 (m, 2F), -161,6 (m, 4F), -155,9 (m, 2F), -149,7-147,3 (m ancho, 7F), -82,6 (s, 6F, CF_3), -82,2 (s, 12F, CF_3). Anal. Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{14}\text{F}_{33}\text{N}_3\text{O}_3\text{Zr}$: C, 34,46; H, 1,12. Hallado: C, 35,10; H, 1,50.

La estructura de cristal del complejo **6** se representa en la Figura 2 y la estructura de cristal del complejo **7** se representa en la Figura 3.

35

Síntesis de $[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (**8**).



A una solución de 0,70 g (1,79 mmol) de **3** en 30 ml de Et₂O mantenido a una temperatura de -78°C se añadió, gota a gota, 0,72 ml de una solución 2,5M en hexanos (1,79 mmol) de *n*-butilitio. La mezcla de reacción se agitó durante un periodo de tiempo de 3 horas a una temperatura de -78°C y después se dejó calentar hasta la temperatura ambiente durante 1 hora. Los volátiles se eliminaron al vacío y se añadieron 0,21 g (0,90 mmol) de ZrCl₄ sólido en la campana de temperatura y atmósfera controlada. A la mezcla de reacción se transfirieron al vacío 30 ml Et₂O y se agitó durante un periodo de tiempo de 12 horas a temperatura ambiente. Los volátiles se eliminaron al vacío y se transfirieron al vacío 30 ml de diclorometano al residuo. La solución resultante se filtró, la solución de color rosa claro se concentró hasta aproximadamente 5-7 ml y se añadieron 5 ml de hexano. Después de un periodo de tiempo de 10 horas a una temperatura de -30°C precipitó un sólido microcristalino de color rojo. Se separó y se secó al vacío para dar 0,10 g de **8** en forma de un sólido blanco con un rendimiento del 12%.

Los resultados de RMN para **8** fueron los siguientes:

RMN de ¹H (200 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ (ppm) 2,12 (s, 6H, CH₃), 3,12 (s, 4H, CH₂).

RMN de ¹⁹F (188 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ (ppm) -163,2 (m, 4F, *m*-F), -160,7 (t, ³J = 25,6 Hz, 2F, *p*-F), -151,4 (d, 3J = 25,6 Hz, 4F, *o*-F), -78,4 (s, 12F, CF₃).

Debido a la mala solubilidad de **8**, no se registraron las RMNA DE ¹³C ni de HETCOR.

Anal. Calculado para C₂₄H₁₀C₁₂F₂₂N₂O₂Zr: C, 30,72; H, 1,07. Hallado: C, 30,50; H, 1,01.

Polimerización de etileno.

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo en 50 ml de tolueno a una temperatura de 50°C y durante un periodo de tiempo de 30 minutos. Las condiciones de polimerización y los resultados se resumen en las Tablas I y II.

TABLA I.

Catalizador	Cantidad	Activador (eq.)	Presión de etileno (MPa)	Actividad (kg.mol ⁻¹ .h ⁻¹)	T _m (°C)	¿Oligómeros formados?
	11,5 mg 13,03 μmol	MAO 1190 eq.	0,8	44	133	n.d.

Cont.

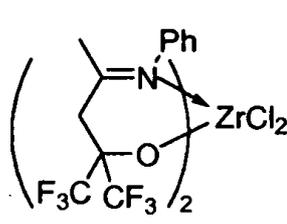
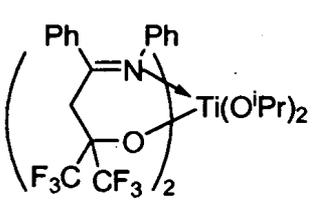
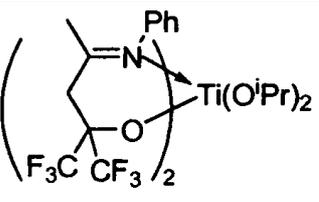
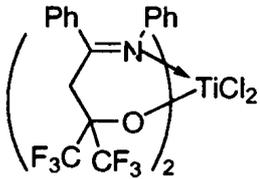
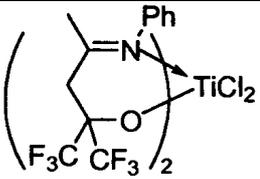
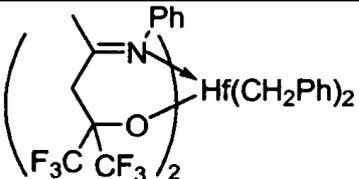
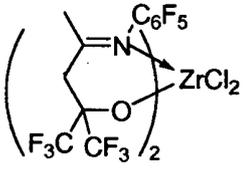
Ídem	10,09 mg 12,35 μmol	MAO 1256 eq.	0,66	46		Posible
Ídem	11 mg 12,5 μmol	TIBAL: 40 eq. BF ₂₀ Titilo: 3 eq.	0,8	1,4		n.d.
	11 mg 14,5 μmol	MAO 1355 eq.	0,8	53	140	n.d.
	10,5 mg 11,8 μmol	MAO 1446 eq.	0,8	58	136	n.d.
	10 mg 13,1 μmol	MAO 1500 eq.	0,8	65	135	n.d.
Ídem	10,6 13,9 μmol	MAO 1116 eq.	0,66	33		posible

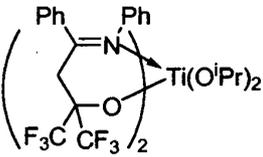
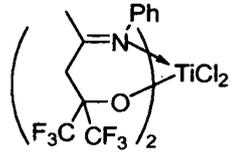
TABLA II.

Catalizador	Cantidad	Activador (eq.)	Presión de etileno (atm)	Actividad (kg.mol ⁻¹ .h ⁻¹)	T _m (°C)	¿Oligómeros formados?
	10,5 mg 12,5 μmol	MAO 1240 eq.	0,66	74	136	Sin oligómero
	10,1 mg 14,1 μmol	MAO 1098 eq.	0,66	67	137	Sin oligómero
	12 mg 12,5 μmol	TIBAL: 48 eq. BF ₂₀ Tritilo: 2,2 eq.	0,66	Sin polímero	-	posible
	12 mg	TIBAL: BF ₂₀ Tritilo:	0,5	10	144	n.d.
Ídem*	12 mg	MAO 500 eq.	0,1	7	141	n.d.

Polimerización de estireno.

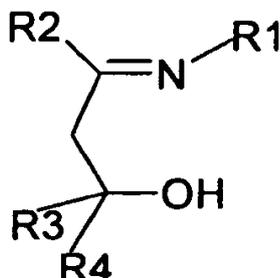
5 Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo en 50 ml de tolueno a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) y durante un periodo de tiempo de 2 horas. Las condiciones de polimerización y los resultados se resumen en la Tabla III.

TABLA III.

Catalizador	Cantidad	Estireno (eq.)	MAO (eq.)	Actividad (kg.mol ⁻¹ .h ⁻¹)	Conversión	Tacticidad
	10 mg 11,3 μmol	1006	298	11,6	22%	Atáctico
Ídem	10 mg 11,3 μmol	1006	1009	12,0	23%	Atáctico
	12 mg 16,8 μmol	832	832	10,5	24%	Atáctico

REIVINDICACIONES

1.- Un complejo metálico resultante de la reacción de metalación de una sal metálica o un precursor de fórmula MX_4 , en la que M es un metal del grupo 4 de la Tabla Periódica, y en la que cada X es igual o diferente y es halógeno o un grupo alquilo o bencilo con un prolígando de alcohol-imina fluorado de fórmula general



5

en la que

R^1 es alquilo, cicloalquilo, alilo, bencilo o un grupo aromático, todos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo fluorados, o un grupo heteroaromático que tiene, como máximo, 20 átomos de carbono,

10 R^2 es un grupo hidrógeno o alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene, como máximo, 20 átomos de carbono y opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo fluorados,

R^3 y R^4 se seleccionan, cada uno de forma independiente, de grupos alquilo perfluorados o un grupo de arilo o alquilo, sustituido o insustituido, con la condición de que al menos uno de R^3 y R^4 es un grupo alquilo perfluorado.

15 2.- El complejo metálico de la reivindicación 1, en el que los grupos alquilo perfluorados se seleccionan de CF_3 o C_nF_{2n+1} , en el que n es un número entero entre 1 y 10.

3.- El complejo metálico de la reivindicación 2, en el que R^3 y R^4 son iguales y son CF_3 .

4.- El complejo metálico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R^1 es un grupo fenilo insustituido o sustituido.

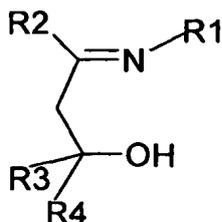
20 5.- El complejo metálico de la reivindicación 4, en el que el grupo fenilo está sustituido con H, F, CF_3 en las posiciones 2, 3, 4, 5 y 6, o con isopropilo en las posiciones 2 y 6.

6.- El complejo metálico de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que X es cloro, metilo o bencilo.

7.- El complejo metálico de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que M es Zr o Ti.

25 8.- Un procedimiento para preparar el complejo metálico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, mediante las etapas de:

a) proporcionar un prolígando de alcohol-imina fluorado de fórmula general



en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;

30 b) formar un complejo con éste y la sal metálica o precursor de fórmula MX_4 en la que M y X son como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 6 o 7.

9.- Un sistema catalizador activo que comprende el complejo metálico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, un agente de activación que tiene una acción de ionización y, opcionalmente, un cocatalizador.

10.- El catalizador activo de la reivindicación 9, en el que el agente de activación es aluminoxano o un soporte de activación.

5 11.- Un procedimiento para oligomerizar u homo o copolimerizar etileno o alfa-olefinas, que comprende las etapas de:

- a. inyectar el sistema de catalizador activo de la reivindicación 9 o la reivindicación 10 en el reactor;
- b. inyectar el monómero y el(los) comonómero(s) opcionales de forma simultánea o después de la etapa a);
- c. mantener en condiciones de polimerización;
- d. recuperar un oligómero o un polímero.

10

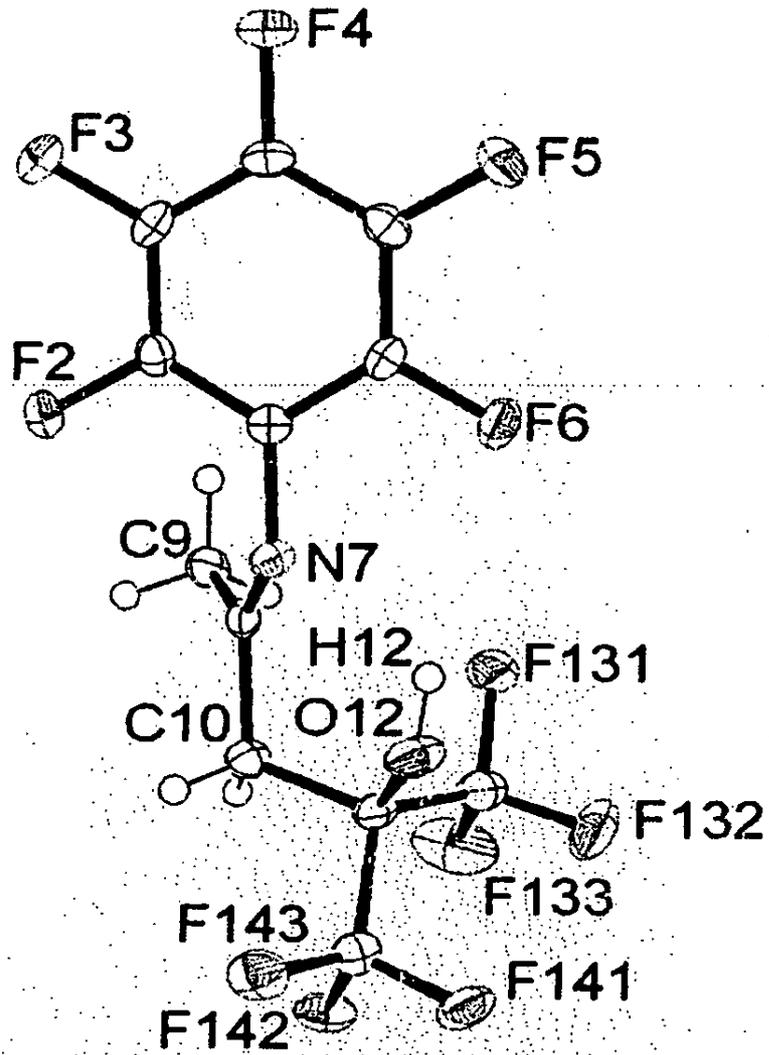


FIGURA 1

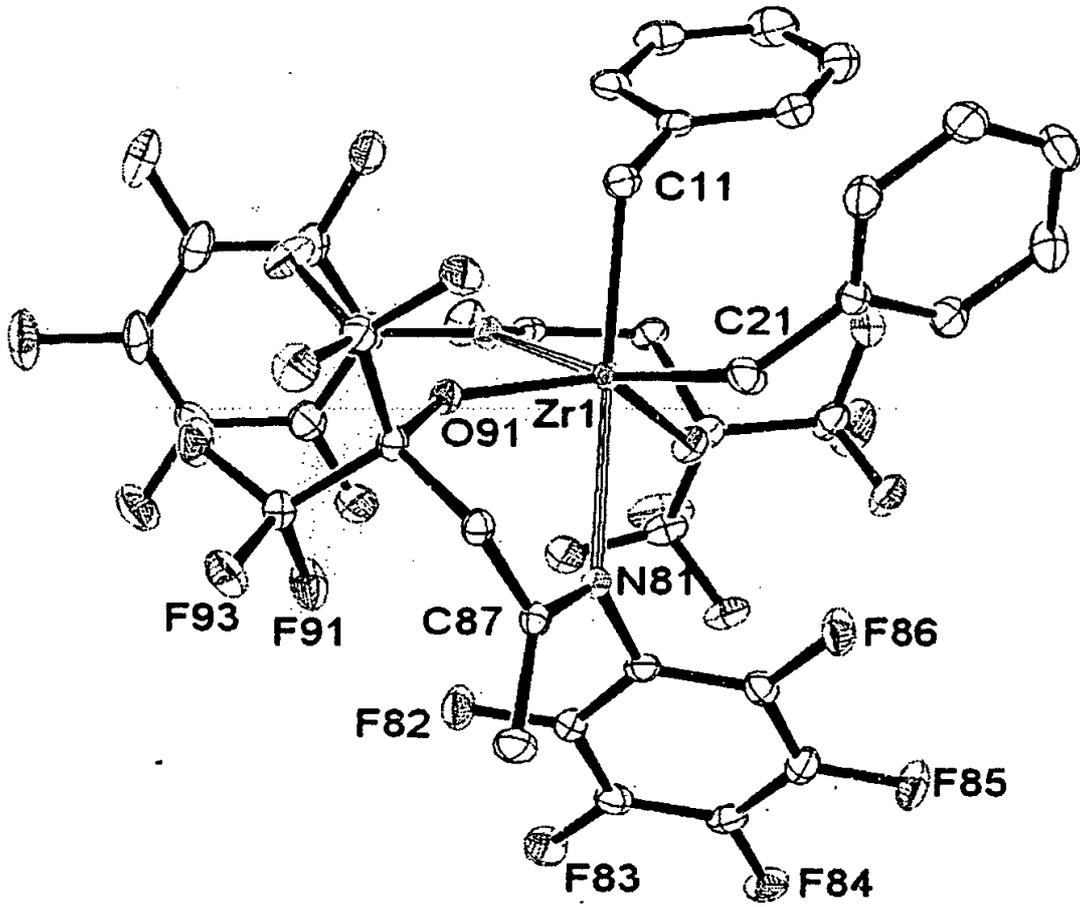


FIGURA 2

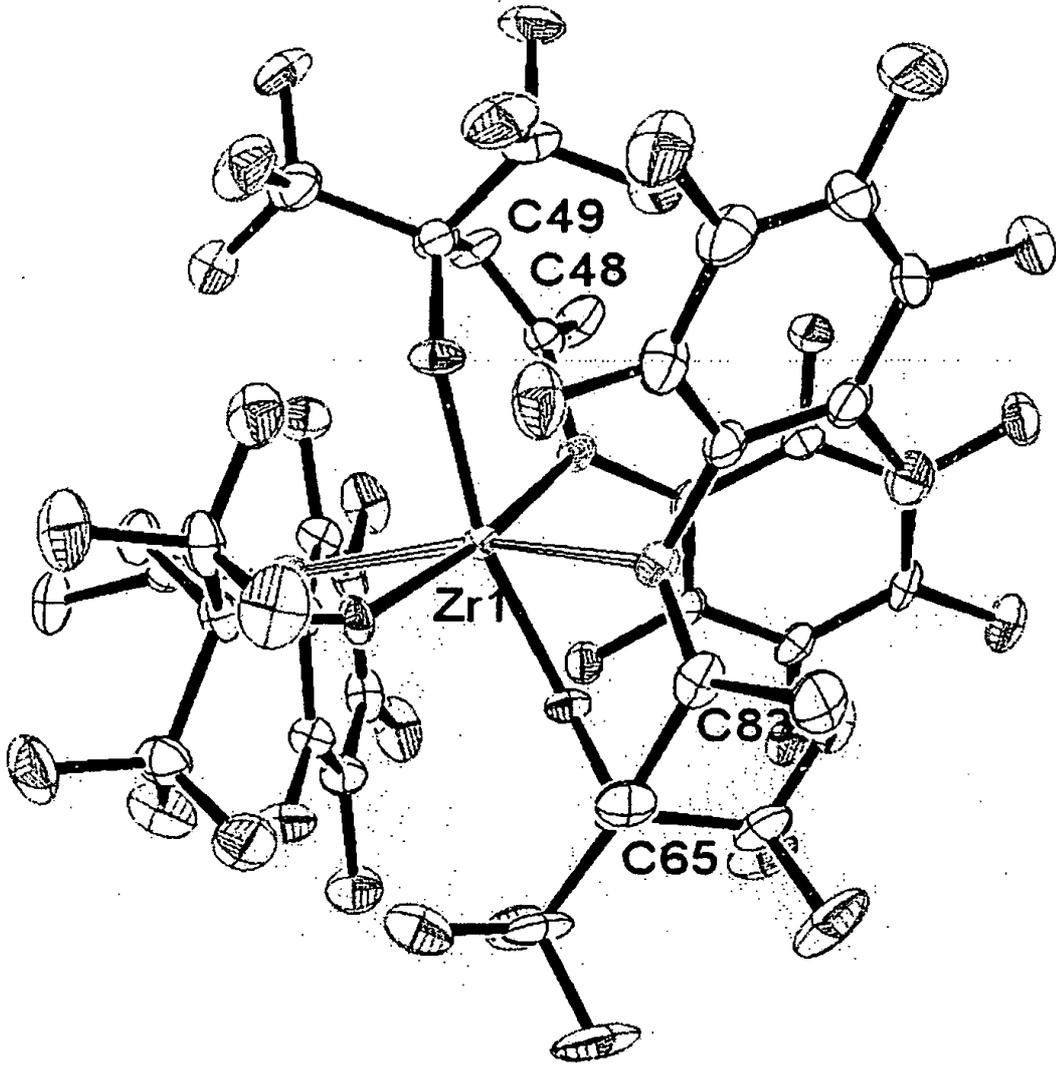


FIGURA 3