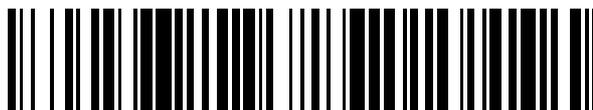


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 069**

51 Int. Cl.:
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08716286 .3**
96 Fecha de presentación: **05.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2237884**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **COMPLEJO CATALIZADOR Y PROCESO PARA PRODUCIR POLIOLEFINAS CON PESOS MOLECULARES MULTIMODALES.**

30 Prioridad:
29.03.2007 EP 07006561

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.12.2011

73 Titular/es:
**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
P.O. BOX 5101
11422 RIYADH, SA**

72 Inventor/es:
**PALACKAL, Syriac;
ABURAQABAH, Atieh;
ALT, Helmut y
GOERL, Christian**

74 Agente: **Pérez Barquín, Eliana**

ES 2 370 069 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

Complejo catalizador y proceso para producir poliolefinas con pesos moleculares multimodales

La invención se refiere a una composición catalizadora nueva adecuada para producir poliolefinas con una distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés) amplia.

5 Las poliolefinas con una distribución de peso molecular (MWD) amplia son atractivas debido a sus buenas características de procesado. Se han estudiado muchas formas para producir dichas olefinas. Como primer intento, se han producido mezclas de dos o más PO, cada una con un peso molecular específico. A menos que se mezclen muy íntimamente, lo cual encarece el proceso, debido a las diferentes propiedades de los componentes de la mezcla, estos componentes se segregan fácilmente, lo cual hace difícil mantener una calidad constante de los
10 productos resultantes. En otro método, se ha propuesto aplicar dos o más reactores en serie, cada uno con condiciones y catalizadores específicos, y produciendo cada uno una PO con un peso molecular específico. Estas mezclas de reactores también tienden a segregarse.

También se han descrito procesos en los que se aplican dos o más catalizadores en un reactor para obtener en un paso PO con pesos moleculares diferentes. La segregación de las dos poliolefinas con pesos moleculares diferentes
15 dentro y después del reactor parece haber planteado un problema serio. Otro problema de este método es encontrar condiciones de polimerización comunes en las que todos los catalizadores muestren una actividad buena.

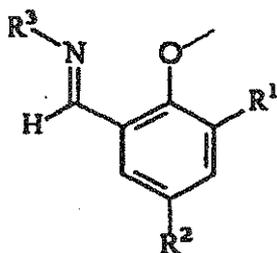
Se ha propuesto además una combinación de un catalizador de Ziegler-Natta y un catalizador de centro activo único, p. ej., un catalizador metalocénico. Para ambos tipos de catalizadores, se suele utilizar hidrógeno como controlador de cadena para obtener la PO con el peso molecular deseado. Sin embargo, normalmente ambos tipos de
20 catalizadores requieren cantidades diferentes de hidrógeno, lo cual dificulta la obtención de la combinación de peso molecular deseado con una productividad razonable.

En otro método, se han colocado un catalizador de Ziegler-Natta y un catalizador de centro activo único sobre un soporte común para evitar la segregación de los componentes con pesos moleculares diferentes de la PO multimodal. Sin embargo, esto no soluciona el problema de los diferentes niveles de hidrógeno requeridos.

25 Además, parece ser que todo comonomero es integrado preferentemente por el catalizador metalocénico, que suele polimerizar el componente de menor peso molecular. Sin embargo, es deseable que el comonomero se integre en las fracciones de mayor peso molecular del copolímero para evitar la formación de olores y humos durante la extrusión de las poliolefinas.

El objetivo de la invención es proporcionar un catalizador que pueda producir composiciones PO con una MWD
30 amplia, que no se segreguen durante su transporte ni otro procesado.

Este objetivo se consigue, de acuerdo con la invención, mediante un complejo catalizador multinuclear que comprende dos o más centros metálicos activos, al menos un compuesto fenoxiimínico y al menos un derivado de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido, estando cada compuesto fenoxiimínico unido a un derivado de
35 ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo para formar una estructura de ligando, estando el derivado de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo coordinado a uno de los centros metálicos y estando el compuesto fenoxiimínico coordinado a un centro metálico activo que no sea el centro metálico al cual está coordinado el derivado de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, y donde el compuesto fenoxiimínico tiene la fórmula



donde R¹ es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo;

40 R² es hidrógeno, halógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, O-alquilo o aralquilo; y

R³ es alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo; y

donde los metales se seleccionan del grupo conformado por Ti, Hf y Zr;

donde el compuesto fenoxiimínico y el compuesto ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo se unen mediante una reacción de Sonogashira y donde

el complejo catalizador multinuclear es un complejo catalizador trinuclear.

Se descubrió que los complejos catalizadores de acuerdo con la invención se podían utilizar para producir poliolefinas con distribución de peso molecular (MWD) amplia y que no presentaban ninguna segregación de los componentes con pesos moleculares diferentes. Se descubrió que se podían obtener fácilmente valores de MWD de al menos 15; también se podían obtener valores de al menos 20, 30 o incluso mayores. En copolímeros olefínicos producidos con los complejos catalizadores de acuerdo con la invención, se detectó que los comonómeros se concentraban casi completamente en la parte de mayor peso molecular del copolímero. Convenientemente, los copolímeros no provocaron la producción de olores ni humos durante su procesado, en particular durante la extrusión por fusión.

5 Otra ventaja del complejo catalizador de acuerdo con la invención es que no se requiere la adición de hidrógeno durante la reacción de polimerización para obtener poliolefinas con una MWD amplia. Si se desea, se puede añadir hidrógeno para aumentar aún más la MWD de la poliolefina producida con el catalizador de la invención.

El complejo catalizador de acuerdo con la invención comprende al menos un compuesto fenoxiimínico. Las fenoxiiminas se pueden coordinar con centros metálicos activos para formar componentes catalizadores para polimerizar olefinas, en particular etileno.

15 El complejo catalizador de acuerdo con la invención comprende al menos un derivado de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido. En lo sucesivo en la presente, la expresión "derivado de ciclopentadienilo" incluye también un derivado de indenilo o fluorenilo. Los derivados de ciclopentadienilo se pueden coordinar con centros metálicos activos para formar componentes catalizadores para polimerizar olefinas.

20 Preferentemente, el complejo catalizador de acuerdo con la invención comprende dos estructuras de ligando, en las que los compuestos fenoxiimínicos de las dos estructuras de ligando están coordinados con el mismo centro metálico activo y los derivados de ciclopentadienilo de dichas estructuras están coordinados con centros metálicos activos diferentes. Este complejo contiene tres centros activos, uno coordinado con la parte del compuesto fenoxiimínico de las dos estructuras de ligando y dos coordinados con los derivados de ciclopentadienilo, para formar dos centros catalizadores metalocénicos. Se descubrió que este complejo era muy activo y ofrecía una MWD amplia, p. ej., de al menos 30.

Resultó preferible mantener los centros activos coordinados de forma diferente separados para evitar una influencia mutua negativa, p. ej., para permitir que las partículas voluminosas de polímero crecieran sin interferir unas con otras.

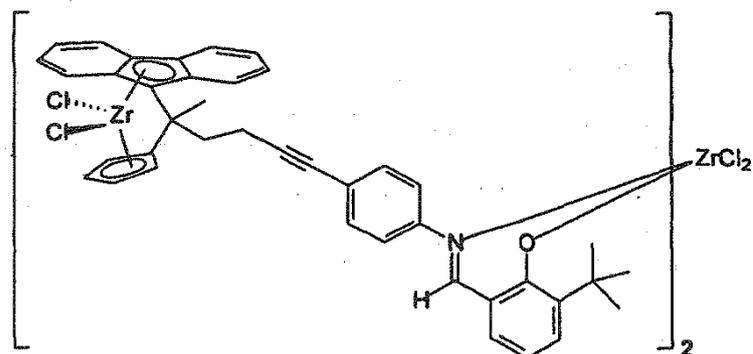
30 La sustitución de al menos uno de los compuestos fenoxiimínicos o Cp que actúan como ligandos con un grupo ω -alquinilo pareció ser una forma muy eficaz de separar los centros metálicos. La sustitución de otro ligando con un sustituyente adecuado, p. ej., un sustituyente halógeno, preferentemente bromo o más preferentemente yodo, permite la unión de las dos partes que actúan como ligandos empleando reacciones de acoplamiento de Sonogashira catalizadas por paladio.

35 La invención se refiere además a un proceso para la síntesis de complejos de metales de transición multinucleares útiles para polimerizar olefinas, en particular etileno, después de su activación con cocatalizadores adecuados.

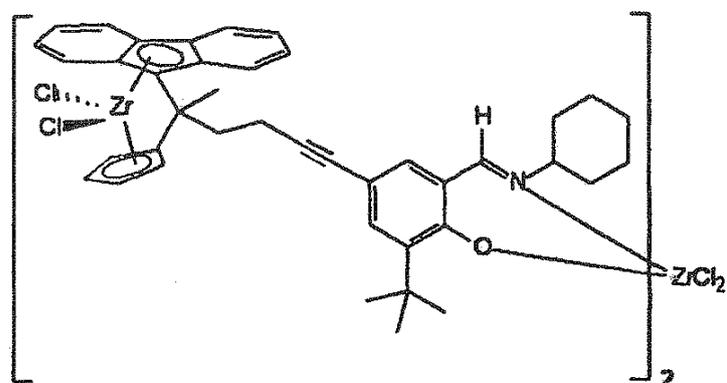
En particular, este es un proceso para preparar un complejo catalizador multinuclear que comprende los pasos de unir al menos un compuesto fenoxiimínico sustituido a al menos un derivado de ciclopentadienilo sustituido para obtener al menos una estructura de ligando y hacer reaccionar al menos dicha estructura de ligando con un componente metálico activo mediante la desprotonación de los compuestos fenoxiimínicos y de los derivados Cp, y la subsiguiente reacción con una sal metálica. Los complejos obtenidos contienen centros metálicos con entornos diferentes que son el resultado de la combinación de los diferentes precursores de ligando.

40 Para permitir que el componente fenoxiimínico y el Cp se unan, deben estar sustituidos con sustituyentes mutuamente reactivos. Resultó conveniente sustituir al menos uno de los dos componentes con un grupo ω -alquinilo y el otro con un sustituyente halógeno, preferentemente un bromo o yodo, que es reactivo con el grupo alquinilo.

45 Preferentemente, se hacen reaccionar dos estructuras de ligando con el componente metálico activo. El complejo obtenido de esta forma resultó ser como el que se muestra en los Esquemas 1 y 1a.

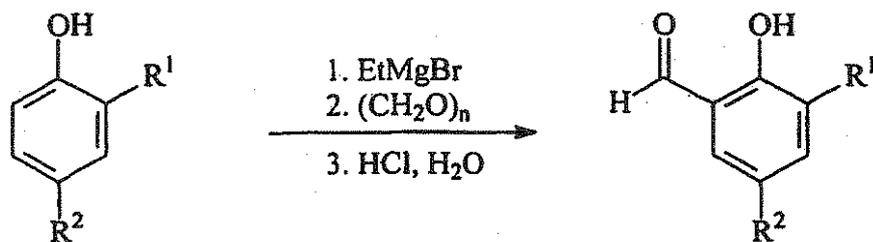


Esquema 1



Esquema 1a

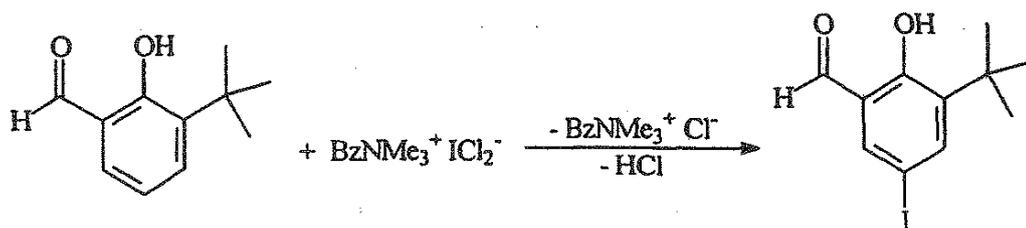
- 5 La síntesis de compuestos fenoxiimínicos útiles en el complejo y el proceso de la invención se puede llevar a cabo partiendo de fenoles sustituidos, que se hacen reaccionar con paraformaldehído para obtener derivados de tipo salicilaldehído de acuerdo con el esquema de reacción que se muestra en el Esquema 2. Se prefieren especialmente los derivados de fenol *orto*-monosustituidos.



10 Esquema 2

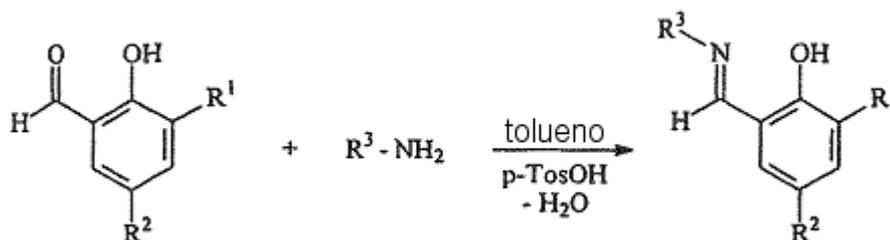
En el Esquema 2, R¹ puede ser hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo y aralquilo; R² puede ser hidrógeno, halógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, O-alquilo y aralquilo.

- 15 La introducción de sustituyentes halógenos, por ejemplo, yodo, en los derivados de tipo salicilaldehído obtenidos se puede conseguir utilizando dicloroyodato de benciltrimetilamonio como agente yodante, como se muestra en el Esquema 3 en el que se elige al isobutilo como R¹.



Esquema 3

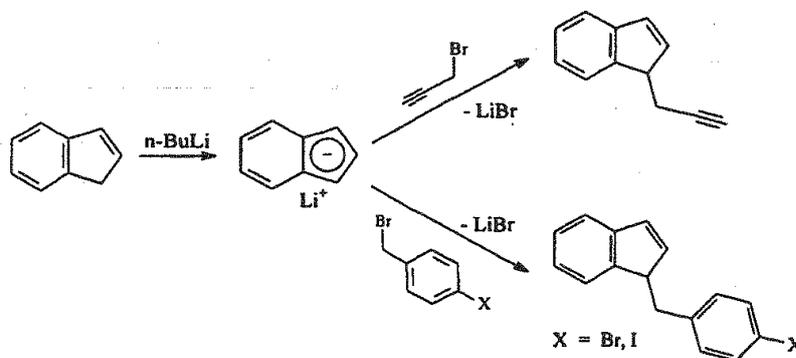
Los compuestos fenoxiimínicos se pueden preparar posteriormente mediante reacciones de condensación de los salicilaldehídos sustituidos con anilina o derivados amínicos, como se muestra en el Esquema 4 en el que *p*-TosOH quiere decir ácido *para*-toluenosulfónico.



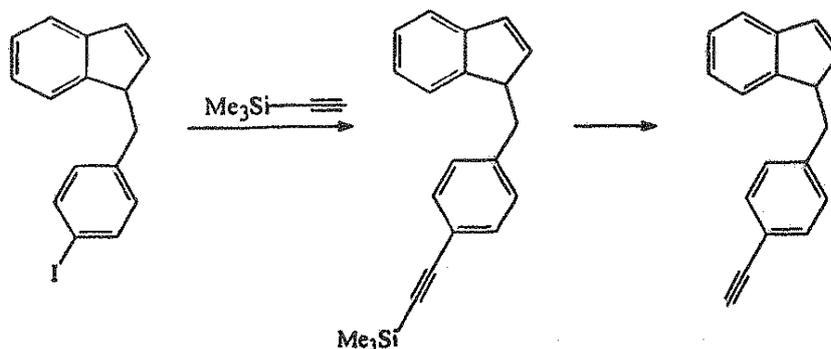
Esquema 4

R³ puede ser alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo.

Los derivados de ciclopentadienilo, indenilo y fluorenilo sustituidos con alquino o halógeno se pueden preparar mediante alquilación directa de, p. ej., ciclopentadienilsodio, indenillitio o fluorenillitio (Esquema 5). Además, se pueden reemplazar sustituyentes halógenos por grupos alquino terminales en sistemas de anillos aromáticos utilizando reacciones de Sonogashira (Esquemas 5 y 6).

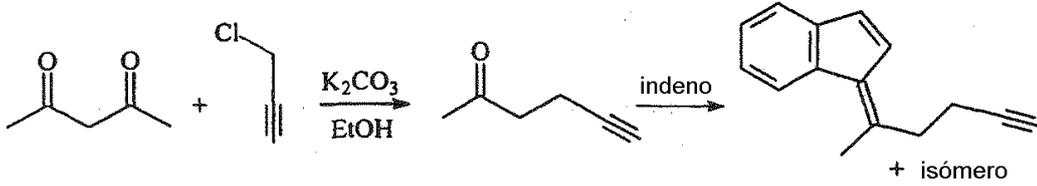


Esquema 5

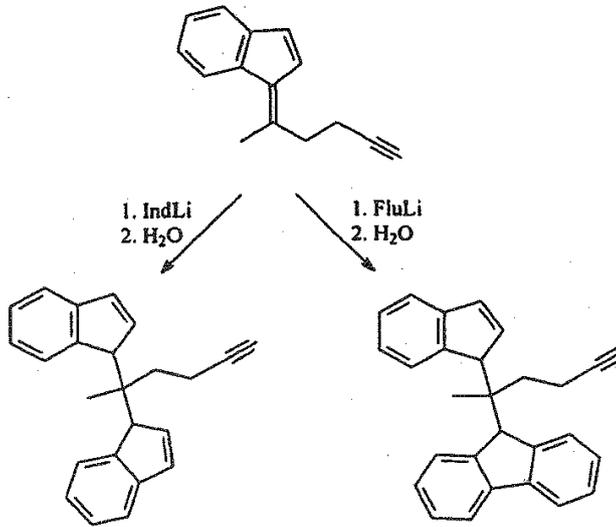


15 Esquema 6

La síntesis de precursores de ligando de tipo metalocénico puenteados sustituidos con alquínilo se puede conseguir mediante la reacción de derivados de fulveno sustituidos y ciclopentadienilsodio, indenillitio o fluorenillitio (Esquemas 7 y 8). Como materiales de partida para la síntesis de fulvenos se pueden utilizar cetonas sustituidas de forma adecuada.



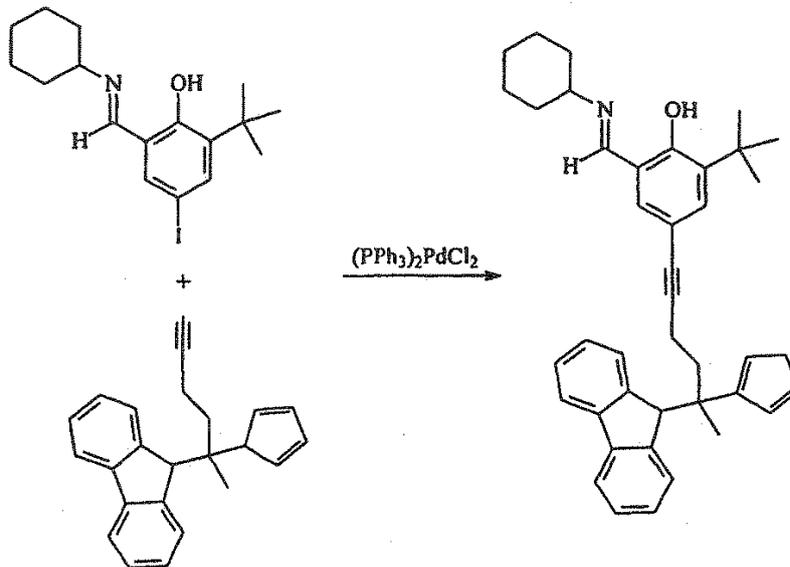
5 Esquema 7



Esquema 8

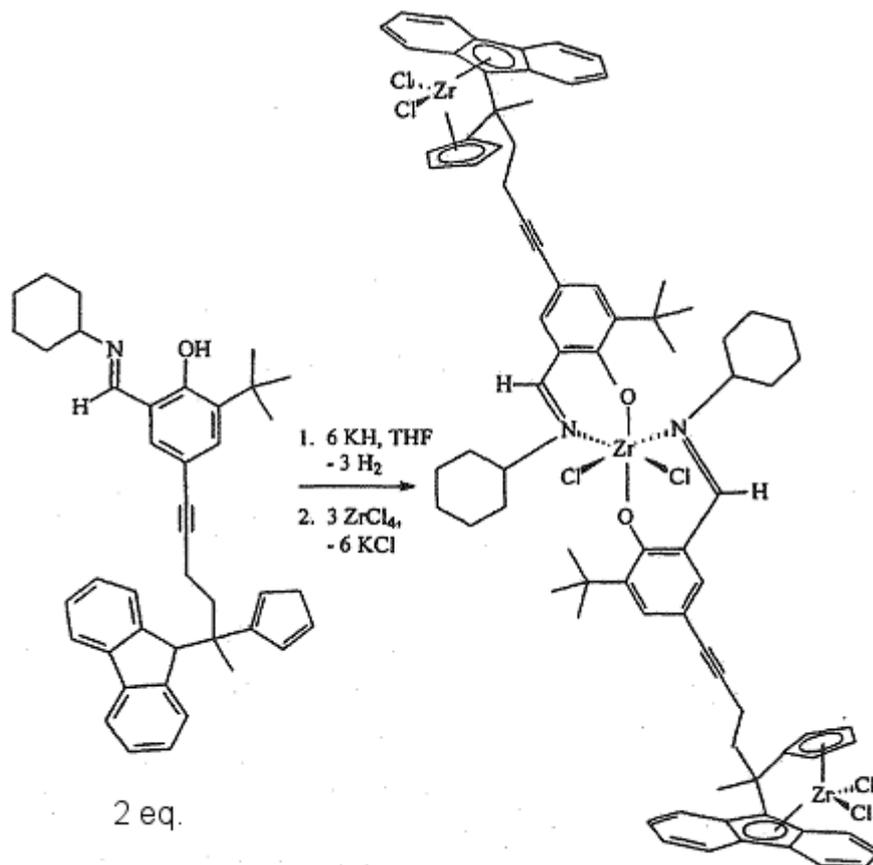
La unión de los compuestos fenoxiimínicos sustituidos y los derivados de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituidos puenteados o no puenteados se consigue a continuación mediante reacciones de acoplamiento de Sonogashira como se muestra en el Esquema 9.

10



La preparación de los complejos catalizadores multinucleares de acuerdo con la invención a partir de los productos del acoplamiento de Sonogashira del Esquema 9 se lleva a cabo mediante la desprotonación de los precursores de ligando y la subsiguiente reacción con una sal metálica. Un ejemplo de dicha reacción se muestra en el Esquema 10, en el que Zr se utiliza como los centros metálicos. Se pueden utilizar otros metales para preparar complejos análogos.

5



Esquema 10

Se prepararon varios complejos catalizadores de acuerdo con la invención y se utilizaron como componentes catalizadores de la polimerización homogénea y oligomerización de etileno. Los complejos se activaron con metilalumoxano (MAO). También se pueden utilizar otros compuestos de aluminio y boro como cocatalizadores. Los análisis de polimerización se llevaron a cabo de forma rutinaria a temperaturas de entre 0 °C y +100 °C, preferentemente de entre 35 °C y 60 °C. La presión de etileno empleada se selecciona preferentemente entre 0.1 bar y 10 bar. Como disolventes se pueden utilizar alcanos o compuestos aromáticos como el tolueno.

10

15

20

Los complejos multinucleares producen polietilenos con distribuciones de peso molecular bimodales, multimodales o muy amplias como resultado de centros activos diferentes en la molécula catalizadora. El resto fenoxiimínico central produce polietilenos de peso molecular alto o bajo dependiendo del patrón de sustitución. A este respecto, se descubrió que las fenoxiiminas sustituidas con cicloalquilo dan lugar a polímeros con un peso molecular menor producidos por la parte fenoxiimina del complejo catalizador que las fenoxiiminas sustituidas con fenilo o anilina. Se obtuvieron pesos moleculares mayores con sustituyentes en el siguiente orden: ciclopropilo<ciclobutilo<ciclopentilo<ciclohexilo<fenilo<anilina.

Debido a que también es posible introducir sustituyentes en los anillos aromáticos de los restos metalocénicos, que tienen una gran influencia sobre el peso molecular de los polietilenos resultantes, se pueden obtener una gran variedad de polietilenos con propiedades variables con los complejos catalizadores trinucleares de acuerdo con la invención.

25

Además, la invención se refiere a un proceso para polimerizar olefinas, en el que se aplica un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1.

Sorprendentemente, se descubrió que este proceso producía poliolefinas con una MWD amplia de al menos 15 e incluso más de 20 o incluso 30.

El complejo catalizador de acuerdo con la invención se puede aplicar sin soporte, pero también se puede aplicar sobre los materiales de soporte habituales, p. ej., sílice, alúmina. Se puede aplicar en los procesos en fase gaseosa, suspensión o solución conocidos para la polimerización de olefinas.

5 El proceso es adecuado para producir homopolímeros poliolefinicos de, p. ej., etileno y propileno, pero también para producir copolímeros de etileno con una o más olefinas superiores con 3-10 átomos de C. Preferentemente se utiliza propileno, buteno o hexeno como comonomero junto con el etileno. La cantidad de comonomero utilizado puede depender del proceso de producción, las propiedades deseadas del producto, el catalizador utilizado y el comonomero específico. Estas consideraciones son muy conocidas en la técnica, y un experto puede seleccionar fácilmente el comonomero adecuado y la cantidad requerida para obtener el producto deseado. En general, la cantidad de comonomero utilizado puede variar entre 5-15% p. para producir HDPE y para producir LLDPE puede variar incluso entre 25-50% p., en función del total de monómeros olefinicos.

La invención se dilucidará mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Síntesis de 3-*tert*-butilsalicilaldehído (1)

15 A 50 mmol de 2-*tert*-butilfenol en 40 mL de tetrahidrofurano se añadió gota a gota una solución 3 M de bromuro de metilmagnesio (18.5 mL; 55.5 mmol) en éter dietílico. Después de agitar durante dos horas a temperatura ambiente, dejó de desprenderse gas. Aproximadamente el 90% del disolvente se eliminó al vacío y se añadieron tolueno (100 mL), trietilamina (10 mL) y paraformaldehído (3.75 g; 125 mmol). La mezcla se calentó hasta 88 °C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, la solución amarilla se introdujo en ácido clorhídrico frío (1 M, 250 mL). La fase orgánica se separó y se secó con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al vacío, el 3-*tert*-butilsalicilaldehído se purificó mediante destilación al alto vacío. Rendimiento: 88%.

Ejemplo 2: Síntesis de 3-fenilsalicilaldehído (2)

25 A 100.6 mmol de 2-fenilfenol en 40 mL de tetrahidrofurano se añadió gota a gota una solución 3 M de bromuro de metilmagnesio (36.7 mL; 110 mmol) en éter dietílico. Después de dos horas agitando a temperatura ambiente, dejó de desprenderse gas. Se eliminó aproximadamente el 90% del disolvente al vacío y se añadieron tolueno (250 mL), trietilamina (20 mL) y paraformaldehído (7.55 g; 251 mmol). La mezcla se calentó hasta 88 °C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución amarilla se introdujo en ácido clorhídrico frío (1 M, 250 mL). La fase orgánica se separó y se secó con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al vacío, se recristalizó 3-fenilsalicilaldehído en etanol a -20 °C. Rendimiento: 71%.

Ejemplo 3: Síntesis de 5-cloro-3-ciclohexilsalicilaldehído (3)

30 A 100.4 mmol de 4-cloro-2-ciclohexilfenol en 40 mL de tetrahidrofurano se añadió gota a gota una solución 3 M de bromuro de metilmagnesio (36.8 mL, 110.4 mmol) en éter dietílico. Después de dos horas agitando a temperatura ambiente, dejó de desprenderse gas. Se eliminó aproximadamente el 90% del disolvente al vacío y se añadieron tolueno (250 mL), trietilamina (20 mL) y paraformaldehído (7.53 g; 251 mmol). La mezcla se calentó hasta 88 °C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución amarilla se introdujo en ácido clorhídrico frío (1 M, 250 mL). La fase orgánica se separó y se secó con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al vacío, se recristalizó 5-cloro-3-ciclohexilsalicilaldehído en etanol a -20 °C. Rendimiento: 59%.

Ejemplo 4: Síntesis de 3-*tert*-butil-5-yodosalicilaldehído (4)

40 Se disolvió 3-*tert*-butilsalicilaldehído (1) (8.4 mmol) en 100 mL de una mezcla de metanol y cloruro de metileno (3:7). Se añadieron dicloroyodato de benciltrimetilamonio (3.23 g; 9.2 mmol) y carbonato de calcio anhidro (1.1 g; 11 mmol). Después de dos horas, el exceso de carbonato de calcio se filtró. Después de eliminar aproximadamente el 80% del disolvente, se añadieron 20 mL de una solución de hidrogenosulfito sódico (al 5%) lo cual hizo que la mezcla perdiera el color. Tras extraer con éter dietílico, secar con sulfato de sodio y eliminar el disolvente, se obtuvo el aldehído como un producto crudo. Tras purificar mediante recristalización en *n*-pentano, se obtuvo 3-*tert*-butil-5-yodosalicilaldehído con un rendimiento del 48% como cristales amarillos que son ligeramente fotosensibles y que deben conservarse en la oscuridad.

Ejemplo 5: Síntesis de *N*-3-*tert*-butilsalicilaldehído-4-yodoanilina (5)

50 Se disolvió una cantidad de 5.84 mmol de 3-*tert*-butilsalicilaldehído (1) (1.04 g/1 mL) en 150 mL de tolueno. Después de añadir 4-yodoanilina (1.53 g/7 mmol/1.2 eq) y algunos cristales de ácido *para*-toluenosulfónico, la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante tres horas aplicando una trampa Dean-Stark. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añadió solución de hidrogenocarbonato sódico (150 mL). La fase orgánica se separó y se filtró sobre sulfato de sodio y sílice. Tras eliminar el disolvente y recristalizar en etanol a -20 °C se obtuvo el compuesto del título con un rendimiento del 96%.

Ejemplo 6: Síntesis de N-3-tert-butilsalicilideno-4-etinilanilina (6)

Se disolvieron 3-tert-butilsalicilaldehído (1) (0.70 g/3.93 mmol) y 4-etinilanilina (0.49 g/4.2 mmol) en 100 mL de etanol. Se añadieron tamices moleculares (3 Å, 15 g) y unas gotas de ácido acético glacial y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante tres días. Después de filtrar con sulfato de sodio y eliminar el disolvente, el residuo se extrajo varias veces con *n*-pentano. La solución se filtró de nuevo son sulfato de sodio y el disolvente se eliminó. El compuesto del título se obtuvo como un polvo amarillo. Rendimiento: 43%.

Mediante la misma reacción, utilizando tolueno como disolvente alternativo, se pueden obtener otros derivados de salicilideno, p. ej., N-3-tert-butilsalicilidenopropinilamina a partir de 3-tert-butilsalicilaldehído y propinilamina; N-3-fenilsalicilidenopropinilamina a partir de 3-fenilsalicilaldehído y propinilamina; y N-5-cloro-3-ciclohexilsalicilidenopropinilamina a partir de 5-cloro-3-ciclohexilsalicilaldehído y propinilamina.

Ejemplo 7: Síntesis de N-3-tert-butil-5-yodosalicilidenociclopentilamina (7)

Se disolvió una cantidad de 5.69 mmol de 3-tert-butil-5-yodosalicilaldehído (4) (3.71 g) en 150 mL de tolueno. Después de añadir ciclopentilamina (0.58 g/6.83 mmol/1.2 eq) y algunos cristales de ácido *para*-toluenosulfónico, la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante tres horas aplicando una trampa Dean-Stark. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añadió solución de hidrogenocarbonato sódico (150 mL). La fase orgánica se separó y se filtró sobre sulfato de sodio y sílice. Tras eliminar el disolvente, se obtuvo un aceite amarillo intenso viscoso que cristalizó a temperatura ambiente después de unos días. Rendimiento: 2.10 g (99%).

Ejemplo 8: Síntesis de N-3-tert-butil-5-yodosalicilidenociclohexilamina (8)

Se disolvió una cantidad de 25.14 mmol de 3-tert-butil-5-yodosalicilaldehído (4) (7.64 g) en 150 mL de tolueno. Después de añadir ciclohexilamina (2.99 g/30.17 mmol/1.2 eq) y algunos cristales de ácido *para*-toluenosulfónico, la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante tres horas aplicando una trampa Dean-Stark. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añadió solución de hidrogenocarbonato sódico (150 mL). La fase orgánica se separó y se filtró sobre sulfato de sodio y sílice. Tras eliminar el disolvente, se obtuvo un aceite amarillo intenso viscoso que cristalizó a temperatura ambiente después de unos días. Rendimiento: 9.76 g (98%).

Ejemplo 9: Síntesis de N-3-fenilsalicilideno-4-yodoanilina (9)

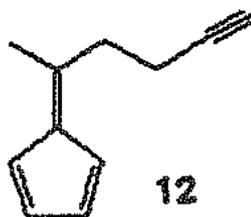
Se disolvió una cantidad de 20.6 mmol de 3-fenilsalicilaldehído (2) (4.08 g) en 150 mL de tolueno. Después de añadir 4-yodoanilina (5.42 g/24.8 mmol) y algunos cristales de ácido *para*-toluenosulfónico, la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante tres horas aplicando una trampa Dean-Stark. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añadió solución de hidrogenocarbonato sódico (150 mL). La fase orgánica se separó y se filtró sobre sulfato de sodio y sílice. Tras eliminar el disolvente y recrystalizar en etanol a -20 °C, se obtuvo el compuesto del título como un sólido rojo. Rendimiento: 7.25 g (88%).

Ejemplo 10: Síntesis de N-5-cloro-3-ciclohexilsalicilideno-4-yodoanilina (10)

Se disolvió una cantidad de 7.98 mmol de 5-cloro-3-ciclohexilsalicilaldehído (3) (1.90 g) en 150 mL de tolueno. Después de añadir 4-yodoanilina (2.15 g/9.81 mmol) y unos cristales de ácido *para*-toluenosulfónico, la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante tres horas aplicando una trampa Dean-Stark. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añadió solución de hidrogenocarbonato sódico (150 mL). La fase orgánica se separó y se filtró sobre sulfato de sodio y sílice. Tras eliminar el disolvente y recrystalizar en etanol a -20 °C, se obtuvo el compuesto del título como un sólido naranja. Rendimiento: 2.95 g (84%).

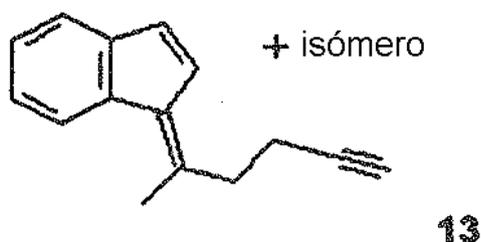
Ejemplo 11: Síntesis de 5-hexin-2-ona (11)

Se disolvieron 2,4-pentanodiona (100 g, 103 mL, 1 mol), carbonato de potasio anhidro (152 g, 1.1 mol) y cloruro de propargilo (71 g, 69 mL, 0.95 mol) en 500 mL de etanol. La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 24 horas. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añadieron 300 mL de agua. La mezcla se extrajo posteriormente con éter dietílico y la fase orgánica se lavó con solución acuosa saturada de cloruro sódico y se secó con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente y destilar posteriormente al vacío, se obtuvo 5-hexin-2-ona como un líquido incoloro con un rendimiento del 48%.

Ejemplo 12: Síntesis de derivado de fulveno 12

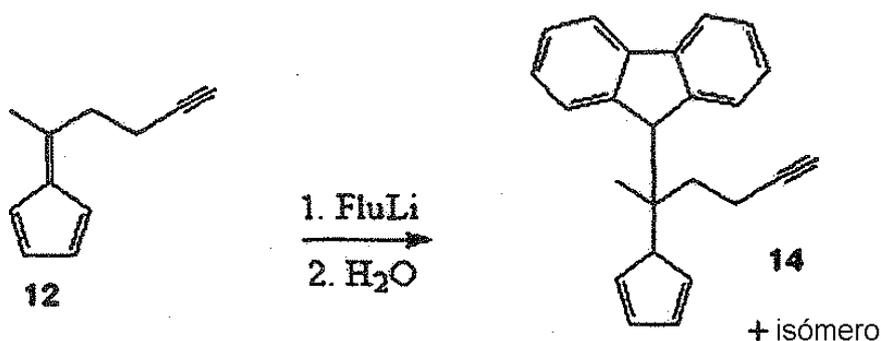
Se disolvió ciclopentadieno (125 mmol) en 50 mL de metanol. Se añadieron 5-hexin-2-ona (50 mmol) y pirrolidina (75 mmol). La mezcla se agitó durante 24 horas a 40 °C. Se añadieron ácido acético glacial (100 mmol), agua (150 mL) y *n*-pentano (150 mL) a la mezcla de reacción. La fase orgánica se separó y se secó con sulfato de sodio. Tras destilar al vacío, se obtuvo el compuesto deseado como un aceite amarillo (47%).

5 Ejemplo 13: Síntesis del derivado de fulveno 13



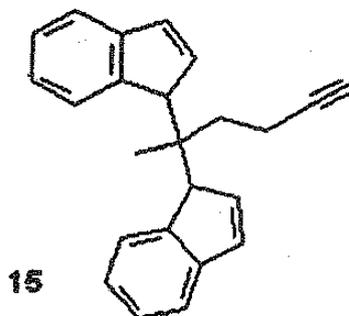
10 Se disolvió indeno (125 mmol) en 50 mL de metanol. Se añadieron 5-hexin-2-ona (50 mmol) y pirrolidina (75 mmol). La mezcla se agitó durante cuatro días a 40 °C. Se añadieron ácido acético glacial (100 mmol), agua (150 mL) y *n*-pentano (150 mL) en la mezcla de reacción. La fase orgánica se separó y se secó con sulfato de sodio. Tras destilar al vacío, se obtuvo el compuesto deseado como un aceite amarillo (75%).

Ejemplo 14: Síntesis del precursor de ligando 14 puenteado en el C¹

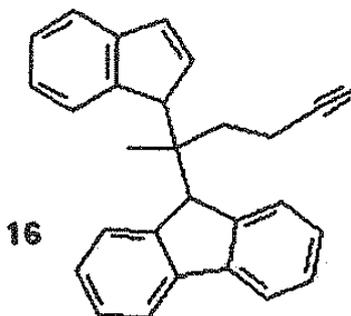


15 Se disolvió fluoreno (30 mmol) en 100 mL de éter dietílico y se hizo reaccionar con *n*-butillitio (1.6 M, 18.75 mL, 30 mmol). Después de ocho horas, se añadió el derivado de fulveno 12 (30 mmol) y la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. Se llevó a cabo la hidrólisis añadiendo 50 mL de agua. Tras separar la fase orgánica y eliminar el disolvente, se obtuvo un producto crudo que se recristalizó en *n*-pentano a -20 °C. Rendimiento: 73%.

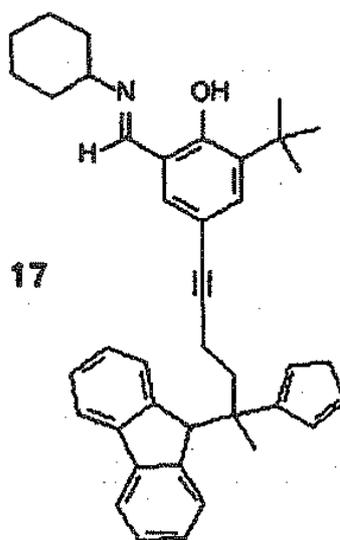
Ejemplo 15: Síntesis del precursor de ligando 15 puenteado en el C¹



20 Se disolvió indeno (12.4 mmol) en 100 mL de éter dietílico y se hizo reaccionar con *n*-butillitio (1.6 M, 7.75 mL, 12.4 mmol). Después de 8 horas, se añadió el derivado de fulveno 13 (12.4 mmol) y la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. La hidrólisis se llevó a cabo añadiendo 50 mL de agua. Tras separar la fase orgánica y eliminar el disolvente, se obtuvo un producto crudo que se recristalizó en *n*-pentano a -20 °C. Rendimiento: 34%.

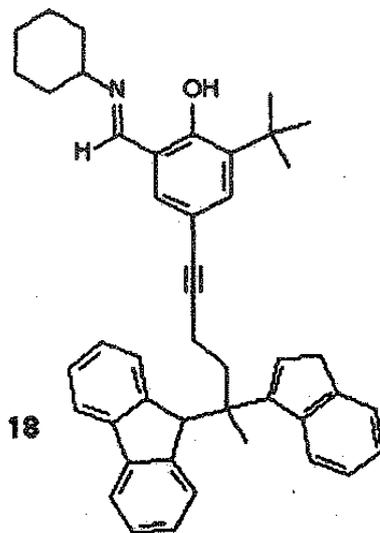
Ejemplo 16: Síntesis del precursor de ligando 16 puentado en el C¹

5 Se disolvió fluoreno (35.1 mmol) en 100 mL de éter dietílico y se hizo reaccionar con *n*-butyllitio (1.6 M, 21.95 mL, 35.1 mmol). Después de ocho horas, se añadió el derivado de fulveno 13 (35.1 mmol) y la mezcla se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. La hidrólisis se llevó a cabo añadiendo 50 mL de agua. Tras separar la fase orgánica y eliminar el disolvente, se obtuvo un producto crudo que se recristalizó en *n*-pentano a -20 °C. Rendimiento: 47%.

Ejemplo 17: Reacción de acoplamiento de Sonogashira del compuesto fenoxiimínico 8 y el precursor de ligando 14 puentado en el C¹

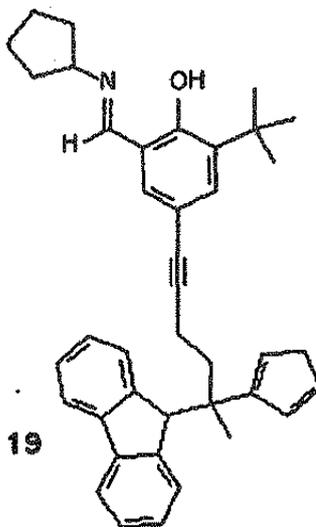
10 En 15 mL de trietilamina se disolvieron una cantidad de 1.34 mmol de compuesto fenoxiimínico 8, el precursor de ligando 14 (1.35 mmol), di cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio ($1.35 \cdot 10^{-5}$ mol/1% mol) y yoduro de cobre (I) ($2.7 \cdot 10^{-5}$ mol/2% mol). La mezcla se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Tras eliminar el disolvente, se añadieron agua (50 mL) y *n*-pentano (50 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo varias veces con *n*-pentano. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al vacío, purificar mediante cromatografía en columna y recristalizar en *n*-pentano, se obtuvo el producto del acoplamiento 17 como un sólido amarillo (rendimiento: 94%).

15

Ejemplo 18: Reacción de acoplamiento de Sonogashira del compuesto fenoxiimínico 8 y el precursor de ligando 16 puenteado en el C¹

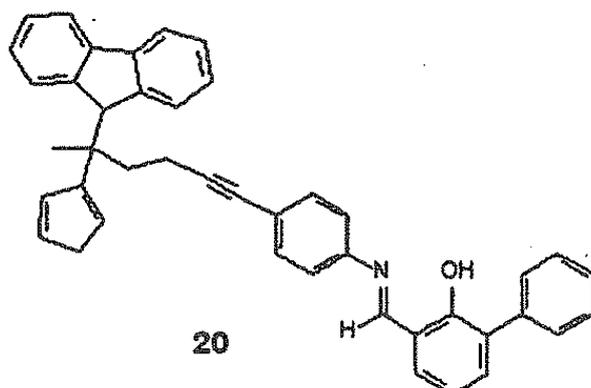
5 En 15 mL de trietilamina, se disolvieron una cantidad de 1.35 mmol del compuesto fenoxiimínico 8, el precursor de ligando 16 (1.40 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfino)paladio ($1.4 \cdot 10^{-5}$ mol/1% mol) y yoduro de cobre (I) ($2.8 \cdot 10^{-5}$ mol/2% mol). La mezcla se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Después de eliminar el disolvente, se añadieron agua (50 mL) y *n*-pentano (50 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo varias veces con *n*-pentano. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al vacío, purificar mediante cromatografía en columna y recristalizar en *n*-pentano, se obtuvo el producto del acoplamiento 18 como un sólido naranja (rendimiento: 81%).

10

Ejemplo 19: Reacción de acoplamiento de Sonogashira del compuesto fenoxiimínico 7 y el precursor de ligando 14 puenteado en el C¹

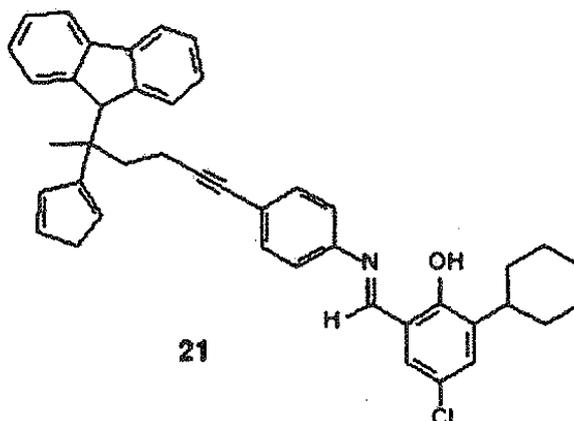
15 En 15 mL de trietilamina, se disolvieron una cantidad de 1.43 mmol del compuesto fenoxiimínico 7, el precursor de ligando 14 (1.43 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfino)paladio ($1.43 \cdot 10^{-5}$ mol/1% mol) y yoduro de cobre (I) ($2.86 \cdot 10^{-5}$ mol/2% mol). La mezcla se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Después de eliminar el disolvente, se añadieron agua (50 mL) y *n*-pentano (50 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo varias veces con *n*-pentano. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al vacío, purificar mediante cromatografía en columna y recristalizar en *n*-pentano, se obtuvo el producto del acoplamiento 19 como un sólido amarillo (rendimiento: 86%).

20

Ejemplo 20: Reacción de acoplamiento de Sonogashira del compuesto fenoxiimínico 9 y el precursor de ligando 14 puentado en el C¹

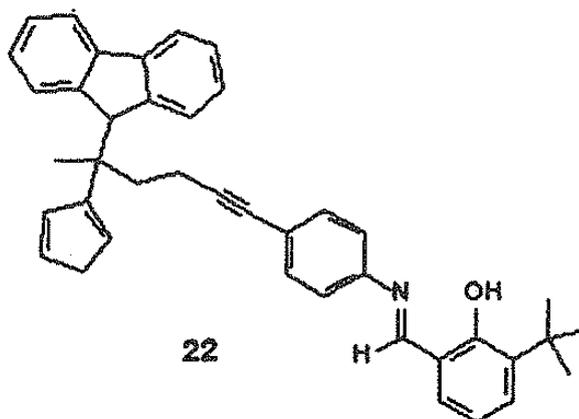
5 En 15 mL de trietilamina, se disolvieron una cantidad de 1.38 mmol del compuesto fenoxiimínico 9, el precursor de ligando 14 (1.38 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfino)paladio ($1.38 \cdot 10^{-5}$ mol/1% mol) y yoduro de cobre (I) ($2.76 \cdot 10^{-5}$ mol/2% mol). La mezcla se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Después de eliminar el disolvente, se añadieron agua (50 mL) y *n*-pentano (50 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo varias veces con *n*-pentano. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al vacío, purificar mediante cromatografía en columna y recristalizar en *n*-pentano, se obtuvo el producto del acoplamiento 20 como un sólido amarillo (rendimiento: 68%).

10

Ejemplo 21: Reacción de acoplamiento de Sonogashira del compuesto fenoxiimínico 10 y el precursor de ligando 14 puentado en el C¹

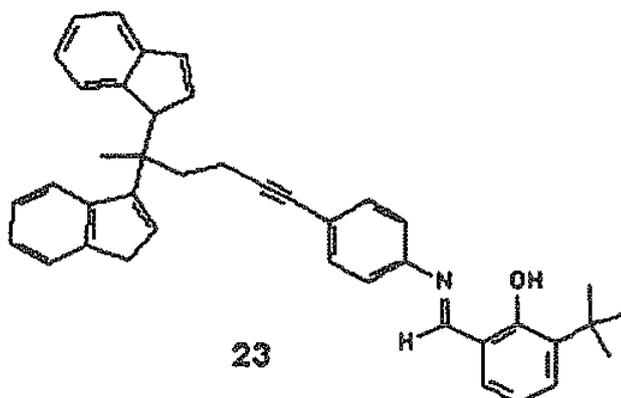
15 En 15 mL de trietilamina, se disolvieron una cantidad de 1.32 mmol del compuesto fenoxiimínico 10, el precursor de ligando 14 (1.35 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfino)paladio ($1.35 \cdot 10^{-5}$ mol/1% mol) y yoduro de cobre (I) ($2.7 \cdot 10^{-5}$ mol/2% mol). La mezcla se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Después de eliminar el disolvente, se añadieron agua (50 mL) y *n*-pentano (50 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo varias veces con *n*-pentano. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al vacío, purificar mediante cromatografía en columna y recristalizar en *n*-pentano, se obtuvo el producto del acoplamiento 21 como un sólido naranja (rendimiento: 95%).

20

Ejemplo 22: Reacción de acoplamiento de Sonogashira del compuesto fenoxiimínico 5 y el precursor de ligando 14 puenteado en el C¹

5 En 15 mL de trietilamina, se disolvieron una cantidad de 1.50 mmol del compuesto fenoxiimínico 5, el precursor de ligando 14 (1.51 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfino)paladio ($1.51 \cdot 10^{-5}$ mol/1% mol) y yoduro de cobre (I) ($3.02 \cdot 10^{-5}$ mol/2% mol). La mezcla se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Después de eliminar el disolvente, se añadieron agua (50 mL) y *n*-pentano (50 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo varias veces con *n*-pentano. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al vacío, purificar mediante cromatografía en columna y recrystalizar en *n*-pentano, se obtuvo el producto del acoplamiento 22 como un sólido amarillo (rendimiento: 86%).

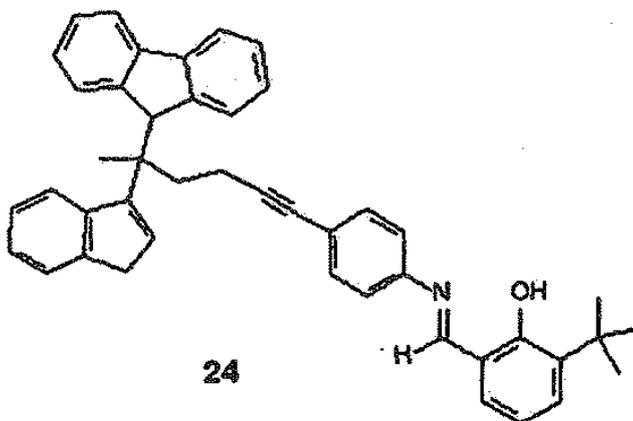
10

Ejemplo 23: Reacción de acoplamiento de Sonogashira del compuesto fenoxiimínico 5 y el precursor de ligando 15 puenteado en el C¹

15 En 15 mL de trietilamina, se disolvieron una cantidad de 2.51 mmol del compuesto fenoxiimínico 5, el precursor de ligando 15 (3.0 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfino)paladio ($2.51 \cdot 10^{-5}$ mol/1% mol) y yoduro de cobre (I) ($5.02 \cdot 10^{-5}$ mol/2% mol). La mezcla se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Después de eliminar el disolvente, se añadieron agua (50 mL) y *n*-pentano (50 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo varias veces con *n*-pentano. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al vacío, purificar mediante cromatografía en columna y recrystalizar en *n*-pentano, se obtuvo el producto del acoplamiento 23 como un sólido ligeramente parduzco (rendimiento: 30%).

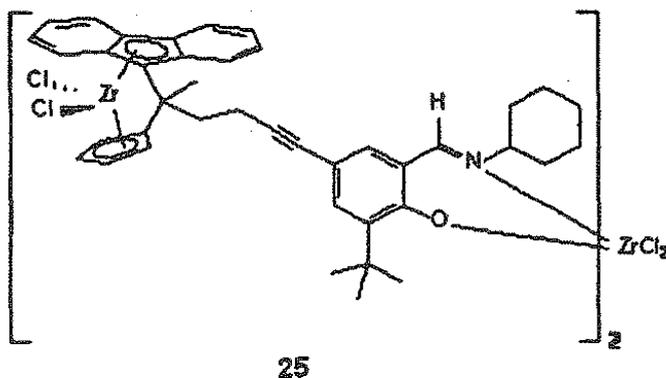
20

Ejemplo 24: Reacción de acoplamiento de Sonogashira del compuesto fenoxiimínico 5 y el precursor de ligando 16 puenteado en el C¹



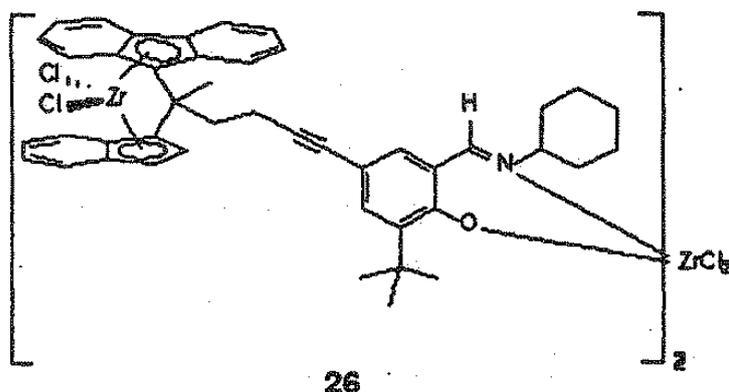
5 En 15 mL de trietilamina, se disolvieron una cantidad de 3.56 mmol del compuesto fenoxiimínico 5, el precursor de
 ligando 16 (3.80 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfino)paladio ($3.56 \cdot 10^{-5}$ mol/1% mol) y yoduro de cobre (I) ($7.12 \cdot 10^{-5}$
 mol/2% mol). La mezcla se agitó durante 20 horas a temperatura ambiente. Después de eliminar el disolvente, se
 añadieron agua (50 mL) y *n*-pentano (50 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo varias veces
 con *n*-pentano. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente al
 10 vacío, purificar mediante cromatografía en columna y recristalizar en *n*-pentano, se obtuvo el producto del
 acoplamiento 24 como un sólido parduzco (rendimiento: 38%).

Ejemplo 25: Síntesis del complejo trinuclear a partir del compuesto 17



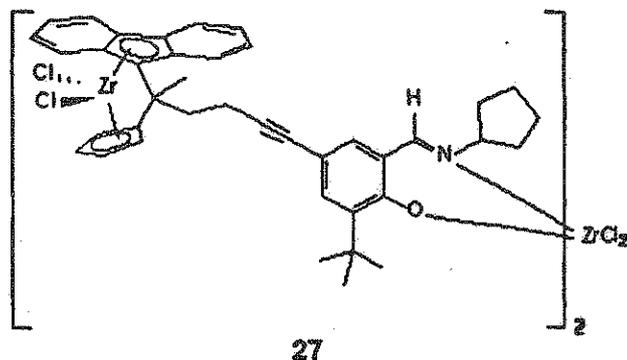
15 Se disolvió una cantidad de 0.39 mmol del compuesto fenoxiimínico 17 en 30 mL de tetrahidrofurano. Se añadió
 hidruro de potasio (47 mg/1.18 mmol/3 eq), suspendido en 10 mL de tetrahidrofurano, y la mezcla se agitó a
 temperatura ambiente durante 2 horas hasta que dejó de desprenderse hidrógeno. Se añadió tetracloruro de zirconio
 (138 mg/0.59 mmol/1.5 eq) y se continuó agitando durante 20 horas. Después de eliminar el disolvente al vacío, se
 añadió cloruro de metileno (30 mL) y la solución se filtró sobre sulfato de sodio. Después de eliminar
 aproximadamente 25 mL del disolvente al vacío y a continuación añadir 50 mL de *n*-pentano, se produjo la
 precipitación de un sólido. Tras decantar la solución de la parte superior, lavar con *n*-pentano (3x15 mL) y secar al
 20 vacío, se obtuvo el complejo 25 como un polvo naranja. Rendimiento: 0.18 g (57%).

Ejemplo 26: Síntesis del complejo trinuclear a partir del compuesto 18



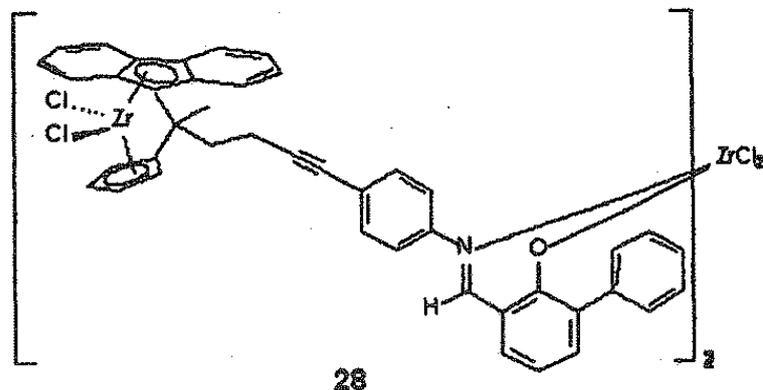
Se disolvió una cantidad de 0.45 mmol del compuesto fenoxiimínico 18 en 30 mL de tetrahidrofurano, a continuación se añadió *n*-butillitio (0.85 mL/1.36 mmol/3 eq) como una solución 1.6 M en hexanos y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas hasta que dejó de desprenderse hidrógeno. Se añadió tetracloruro de zirconio (160 mg/0.69 mmol/1.5 eq) y se continuó agitando durante 20 horas. Después de eliminar el disolvente al vacío, se añadió cloruro de metileno (30 mL) y la solución se filtró sobre sulfato de sodio. Después de eliminar aproximadamente 25 mL del disolvente al vacío y a continuación añadir 50 mL de *n*-pentano, se produjo la precipitación de un sólido. Tras decantar la solución de la parte superior, lavar con *n*-pentano (3x15 mL) y secar al vacío, se obtuvo el complejo 26 como un polvo parduzco. Rendimiento: 0.21 g (54%).

Ejemplo 27: Síntesis del complejo trinuclear a partir del compuesto 19



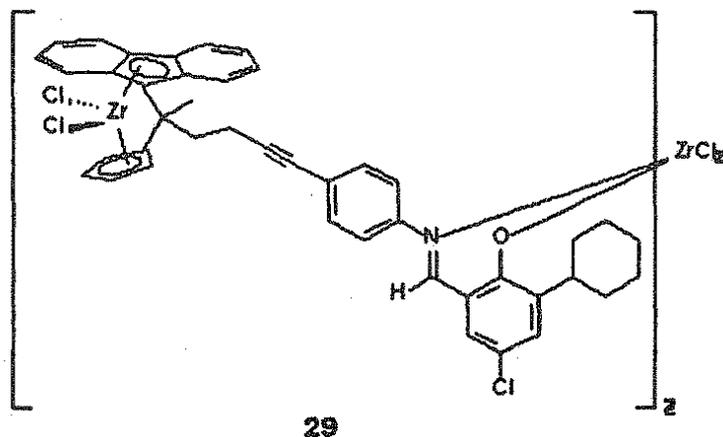
Se disolvió una cantidad de 0.54 mmol del compuesto fenoxiimínico 19 en 30 mL de tetrahidrofurano. Se añadió hidruro de potasio (66 mg/1.63 mmol/3 eq), suspendido en 10 mL de tetrahidrofurano, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas hasta que dejó de desprenderse hidrógeno. Se añadió tetracloruro de zirconio (190 mg/0.82 mmol/1.5 eq) y se continuó agitando durante 20 horas. Después de eliminar el disolvente al vacío, se añadió cloruro de metileno (30 mL) y la solución se filtró sobre sulfato de sodio. Después de eliminar aproximadamente 25 mL del disolvente al vacío y a continuación añadir 50 mL de *n*-pentano, se produjo la precipitación de un sólido. Tras decantar la solución de la parte superior, lavar con *n*-pentano (3x15 mL) y secar al vacío, se obtuvo el complejo 27 como un polvo amarillo verdoso. Rendimiento: 0.41 g (95%).

Ejemplo 28: Síntesis del complejo trinuclear a partir del compuesto 20



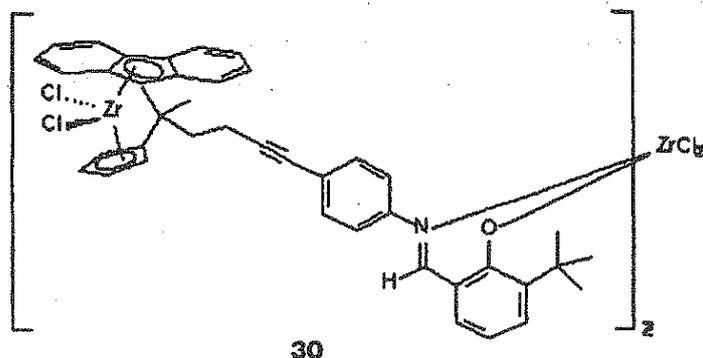
Se disolvió una cantidad de 0.43 mmol del compuesto fenoxiimínico 20 en 30 mL de tetrahidrofurano. Se añadió hidruro de potasio (52 mg/1.29 mmol/3 eq), suspendido en 10 mL de tetrahidrofurano, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas hasta que dejó de desprenderse hidrógeno. Se añadió tetracloruro de zirconio (150 mg/0.65 mmol/1.5 eq) y se continuó agitando durante 20 horas. Después de eliminar el disolvente al vacío, se añadió cloruro de metileno (30 mL) y la solución se filtró sobre sulfato de sodio. Después de eliminar aproximadamente 25 mL del disolvente al vacío y a continuación añadir 50 mL de *n*-pentano, se produjo la precipitación de un sólido. Tras decantar la solución de la parte superior, lavar con *n*-pentano (3x15 mL) y secar al vacío, se obtuvo el complejo 28 como un polvo parduzco. Rendimiento: 0.31 g (88%).

Ejemplo 29: Síntesis del complejo trinuclear a partir del compuesto 21



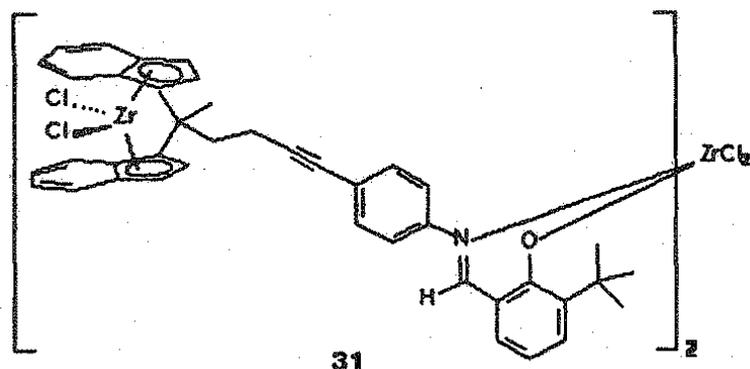
Se disolvió una cantidad de 0.36 mmol del compuesto fenoxiimínico 21 en 30 mL de tetrahidrofurano. Se añadió hidruro de potasio (43 mg/1.07 mmol/3 eq), suspendido en 10 mL de tetrahidrofurano, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas hasta que dejó de desprenderse hidrógeno. Se añadió tetracloruro de zirconio (124 mg/0.54 mmol/1.5 eq) y se continuó agitando durante 20 horas. Después de eliminar el disolvente al vacío, se añadió cloruro de metileno (30 mL) y la solución se filtró sobre sulfato de sodio. Después de eliminar aproximadamente 25 mL del disolvente al vacío y a continuación añadir 50 mL de *n*-pentano, se produjo la precipitación de un sólido. Tras decantar la solución de la parte superior, lavar con *n*-pentano (3x15 mL) y secar al vacío, se obtuvo el complejo 29 como un polvo parduzco. Rendimiento: 0.30 g (96%).

Ejemplo 30: Síntesis del complejo trinuclear a partir del compuesto 22



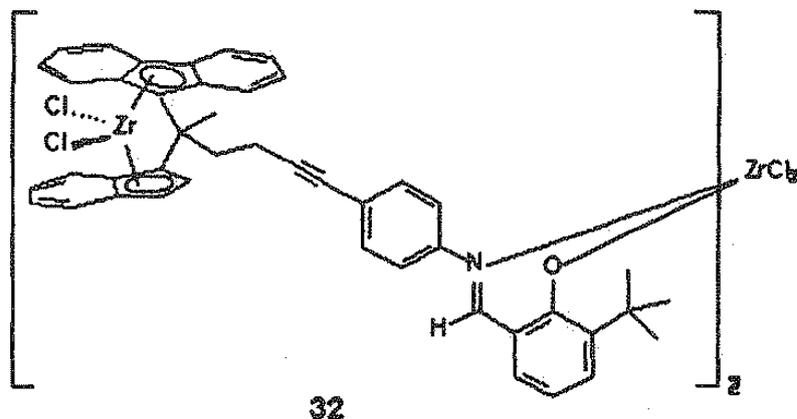
Se disolvió una cantidad de 0.44 mmol del compuesto fenoxiimínico 22 en 30 mL de tetrahidrofurano. Se añadió hidruro de potasio (53 mg/1.32 mmol/3 eq), suspendido en 10 mL de tetrahidrofurano, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas hasta que dejó de desprenderse hidrógeno. Se añadió tetracloruro de zirconio (154 mg/0.66 mmol/1.5 eq) y se continuó agitando durante 20 horas. Después de eliminar el disolvente al vacío, se añadió cloruro de metileno (30 mL) y la solución se filtró sobre sulfato de sodio. Después de eliminar aproximadamente 25 mL del disolvente al vacío y a continuación añadir 50 mL de *n*-pentano, se produjo la precipitación de un sólido. Tras decantar la solución de la parte superior, lavar con *n*-pentano (3x15 mL) y secar al vacío, se obtuvo el complejo 30 como un polvo amarillo. Rendimiento: 0.37 g (95%).

Ejemplo 31: Síntesis del complejo trinuclear a partir del compuesto 23



Se disolvió una cantidad de 0.45 mmol del compuesto fenoxiimínico 23 en 30 mL de tetrahidrofurano. Se añadió hidruro de potasio (54 mg/1.34 mmol/3 eq), suspendido en 10 mL de tetrahidrofurano, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas hasta que dejó de desprenderse hidrógeno. Se añadió tetracloruro de zirconio (157 mg/0.68 mmol/1.5 eq) y se continuó agitando durante 20 horas. Después de eliminar el disolvente al vacío, se añadió cloruro de metileno (30 mL) y la solución se filtró sobre sulfato de sodio. Después de eliminar aproximadamente 25 mL del disolvente al vacío y a continuación añadir 50 mL de *n*-pentano, se produjo la precipitación de un sólido. Tras decantar la solución de la parte superior, lavar con *n*-pentano (3x15 mL) y secar al vacío, se obtuvo el complejo 31 como un polvo parduzco. Rendimiento: 0.14 g (39%).

Ejemplo 32: Síntesis del complejo trinuclear a partir del compuesto 24



5 Se disolvió una cantidad de 0.38 mmol del compuesto fenoxiimínico 24 en 30 mL de tetrahidrofurano. Se añadió hidruro de potasio (48 mg/1.20 mmol/3 eq), suspendido en 10 mL de tetrahidrofurano, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas hasta que dejó de desprenderse hidrógeno. Se añadió tetracloruro de zirconio (133 mg/0.57 mmol/1.5 eq) y se continuó agitando durante 20 horas. Después de eliminar el disolvente al vacío, se añadió cloruro de metileno (30 mL) y la solución se filtró sobre sulfato de sodio. Después de eliminar aproximadamente 25 mL del disolvente al vacío y a continuación añadir 50 mL de *n*-pentano, se produjo la precipitación de un sólido. Tras decantar la solución de la parte superior, lavar con *n*-pentano (3x15 mL) y secar al vacío, se obtuvo el complejo 32 como un polvo parduzco. Rendimiento: 0.11 g (34%).

Ejemplo 33: Procedimiento general para la polimerización de etileno en un autoclave Büchi de 1 L

15 El complejo deseado (1-10 mg) se suspendió en 5 mL de tolueno. La mezcla se transfirió a un matraz Schlenk de 1 L lleno de 250 mL de *n*-pentano. Esta mezcla se transfirió a un autoclave Büchi de laboratorio de 1 L en atmósfera inerte. Se aplicó una presión de etileno de 1 bar durante 5 minutos. Se añadió metilalumoxano (al 30% en tolueno, Zr:Al = 1:500) mediante una cánula y la temperatura del autoclave se fijó a 35 °C con un termostato aplicando una presión de etileno de 10 bar en una hora. El polímero resultante se filtró sobre un filtro sinterizado de vidrio, se lavó con ácido clorhídrico diluido, agua y acetona, y por último se secó al vacío.

Las propiedades del polietileno obtenido con los diferentes complejos catalizadores se muestran en la Tabla 1.

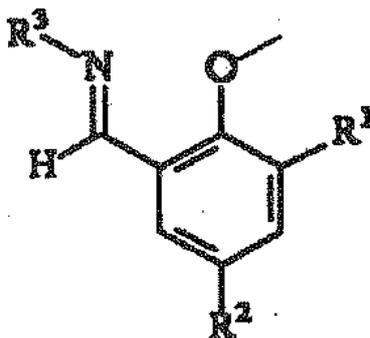
Tabla 1: Resultados de las reacciones de polimerización de etileno.

Complejo catalizador	Cantidad de complejo cat. [μmol]	Cantidad de polietileno [g]	Actividad [Kg de PE/mol de Zr]	M_n [g mol]	M_w [g mol]	MWD
67	1.86	45.5	24500	7800	134750	17.3
69	9.82	9.3	2840	2915	125600	43.1
70	5.30	3.8	710	6620	292900	44.3
71	6.55	16.9	2580	10810	418500	38.7
72	9.68	75.2	7770	7270	255400	35.1
73	8.97	9.5	1060	5000	137500	34.6
74	1.95	11.0	5630	9640	702550	72.9

20

REIVINDICACIONES

1. Un complejo catalizador multinuclear que comprende dos o más centros metálicos activos y al menos un compuesto fenoxiimínico y al menos un derivado de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido, estando cada compuesto fenoxiimínico unido a un derivado de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo para formar una estructura de ligando, estando el derivado de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo coordinado a uno de los centros metálicos y estando el compuesto fenoxiimínico coordinado a un centro metálico activo que no sea el centro metálico al cual está coordinado el derivado de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, y donde el compuesto fenoxiimínico tiene la fórmula



- 10 donde R¹ es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo;
R² es hidrógeno, halógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, O-alquilo o aralquilo; y
R³ es alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo; y
donde los metales se seleccionan del grupo conformado por Ti, Hf y Zr;
- 15 donde el compuesto fenoxiimínico y el compuesto ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo se unen mediante una reacción de Sonogashira y donde el complejo catalizador multinuclear es un complejo catalizador trinuclear.
- 20 2. Un proceso para preparar un complejo catalizador multinuclear de acuerdo con la Reivindicación 1, que comprende los pasos de unir un compuesto fenoxiimínico sustituido a un derivado de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo sustituido para obtener una estructura de ligando y hacer reaccionar la estructura de ligando con un componente metálico activo seleccionado del grupo conformado por Ti, Hf y Zr, donde el compuesto fenoxiimínico y el compuesto ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo se unen mediante una reacción de Sonogashira y donde el complejo catalizador multinuclear es un complejo catalizador trinuclear.
3. Un proceso para polimerizar olefinas, en particular, de etileno, y opcionalmente una o más α -olefinas, caracterizado por que se aplica un complejo catalizador de acuerdo con la Reivindicación 1 o un complejo catalizador producido mediante el proceso de acuerdo con la Reivindicación 2.