

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 352**

51 Int. Cl.:  
**C07F 15/04** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)  
**C08F 4/70** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08867422 .1**  
96 Fecha de presentación: **16.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2235029**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **COMPUESTOS COMPLEJANTES DE NÍQUEL QUE CONTIENEN LIGANDOS DIARILSULFURO.**

30 Prioridad:  
**27.12.2007 EP 07150437**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.01.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:  
**JAEKEL, Christoph;**  
**STEINKE, Tobias Heinz;**  
**REIMER, Valentine;**  
**GOVINDASWAMY, Padavattan y**  
**DIAZ-VALENZUELA, Maria-Belen**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 372 352 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).

## DESCRIPCION

Compuestos complejantes de níquel que contienen ligandos diarilsulfuro

La invención se refiere a compuestos complejantes de níquel que contienen ligandos diarilsulfuro y su empleo como catalizador para la polimerización 1,4-selectiva de 1,3-dienos.

- 5 La polimerización estereoespecífica de butadieno o isopreno en presencia de complejos organometálicos se describe generalmente en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, editorial Chemie Weinheim, 1993, vol. A23, páginas 273-282.

- 10 La EP-A 1 788 003 describe un sistema catalizador basado en níquel, que contiene un compuesto níquelífero, un compuesto orgánico de aluminio como agente de alquilación, un compuesto fluorado y un compuesto clorado para la polimerización estereoespecífica de 1,3-butadieno para dar cis-1,4-polibutadieno. Como compuestos níquelíferos se citan dicarboxilatos, boratos de carboxilato, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, carbamatos, ditiocarbamatos, xantatos,  $\beta$ -dicetonatos, alcóxidos, óxidos de arilo, halogenuros, pseudohalogenuros, oxihalogenuros de níquel, así como compuestos orgánicos de níquel. Como agentes de alquilación se citan compuestos orgánicos de aluminio y orgánicos de magnesio. En particular se da a conocer una composición de catalizador constituida por neodecanoato-borato de níquel (II), trisobutilaluminio, complejo de trifluoruro bórico/n-hexanol, y tetracloruro de estaño.

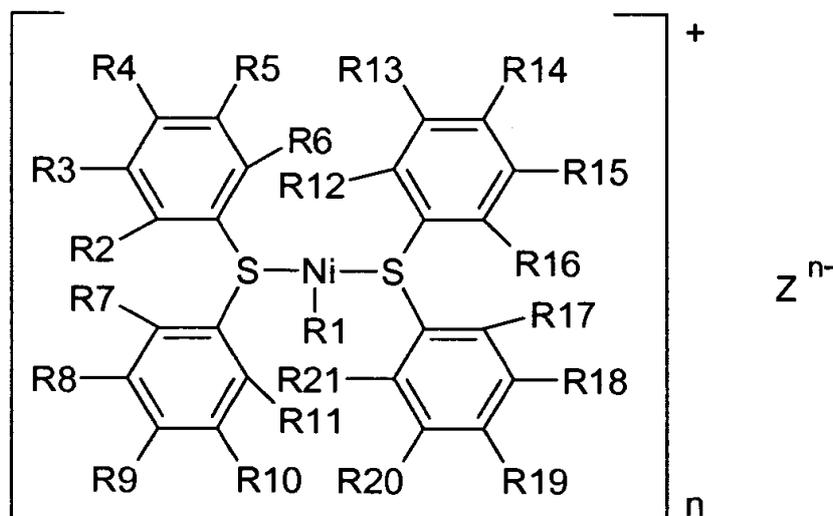
- 20 La US 2003/0171209 A1 da a conocer complejos de cobre, oro y manganeso con ligandos bidentados que contienen azufre, y su empleo para la polimerización de olefinas. Como ligandos bidentados que contienen azufre se citan en particular bisimidazolilditioalcanos, especialmente 1,7-bis(5-metil-4-imidazolil)-2,6-ditioheptano y 1,6-bis(5-metil-4-imidazolil)-2,5-ditiohexano. En los ejemplos, los complejos que contienen azufre se emplean para la polimerización, o bien copolimerización de etileno y acrilatos de alquilo, trabajándose en presencia de metilaluminoxano como cocatalizador activante.

- 25 D. Neibecker y B. Castro, Inorg. Chem. 1980, 19, 3725-3729 describen la obtención de sales de  $n^3$ -alilbis(tetrametiltiurea)níquel mediante reacción de tetrametiltiurea con halogenuro de alilo en metanol, y adición de una disolución acuosa de  $NH_4ClO_4$ ,  $NH_4BF_4$ ,  $KPF_6$  o  $NaBPh_4$ . No se describe un empleo de los complejos de  $n^3$ -alil-níquel obtenidos.

La WO 97/02298 describe el empleo de complejos de níquel que contienen ligandos aril-S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S-arilo bidentados fuertemente coordinativos para la polimerización de etileno, norborneno y estirenos.

Es tarea de la invención poner a disposición otros catalizadores para la polimerización 1,4-selectiva de 1,3-dienos.

- 30 El problema se soluciona mediante compuestos complejantes de níquel de la fórmula general (I)



donde significan:

$R^1$  un ligando carbono aniónico, preferentemente alilo, alilo sustituido, metalilo, bencilo o bencilo sustituido;

5  $R^2$ - $R^{21}$ , que pueden ser iguales o diferentes, hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 10 átomos de carbono, ariloxi con 6 a 10 átomos de carbono, aciloxi con 2 a 10 átomos de carbono, carboxi, carboxialquilo con 2 a 10 átomos de carbono, carbamido, carbamido-mono-alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, carbamido-di-alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, hidróxido, halógeno, nitro y ciano, pudiendo estar sustituidos los restos alquilo, o bien arilo, una o varias veces, preferentemente una a tres veces, con hidróxido, halógeno, alcoxi y/u oxo, y pudiendo formar dos restos  $R^2$ - $R^{21}$  adyacentes un anillo cicloalifático de cuatro a ocho eslabones, o un anillo aromático condensado, o un sistema cíclico aromático condensado, que puede estar sustituido una o varias veces, preferentemente una a tres veces, con hidróxido, halógeno, alcoxi y/u oxo, y pudiendo representar respectivamente los restos  $R^2$  y  $R^7$ ,  $R^{16}$  y  $R^{17}$  una cadena de alquilenos puenteante con 1 a 2 átomos de carbono, que puede estar sustituida con oxo;

n un número entero de 1 a 3;

15  $Z^{n-}$  un anión complejo no coordinativo, preferentemente un anión complejo que contiene como átomo central B, Al, Si, P, As, S, Se, Te, Cl o I, a modo de ejemplo  $BF_4^-$ ,  $B(C_6F_5)_4^-$ ,  $B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4^-$ ,  $AlF_6^{3-}$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $Al(OHC_3F_6)_4^-$ ,  $Al(OC_4F_9)_4^-$ ,  $SiF_6^{2-}$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $TeO_3F^-$ ,  $ClO_4^-$  o  $IO_4^-$ .

20 Restos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono preferentes son restos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, así como los restos pentilo y hexilo isómeros. Estos pueden estar sustituidos una o varias veces, preferentemente una a tres veces, con hidróxido y/o halógeno (flúor, cloro, bromo, yodo, preferentemente flúor y cloro).

Restos arilo con 6 a 10 átomos de carbono preferentes son fenilo y naftilo. Estos pueden estar sustituidos una o dos veces, preferentemente una a tres veces, con hidróxido, halógeno (flúor, cloro, bromo, yodo, preferentemente flúor y cloro), alcoxi y oxo.

25 Restos  $R^2$ - $R^{21}$  especialmente preferentes son hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono e hidróxido.

De modo especialmente preferente,  $R^2$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  y  $R^{21}$  representan hidrógeno.

30 Si respectivamente dos restos  $R^2$ - $R^{21}$  adyacentes están unidos para dar un anillo o sistema cíclico aromático condensado al cuerpo básico de benceno, en el caso del sistema cíclico aromático condensado en suma (incluyendo el cuerpo básico de benceno) se trata preferentemente de naftilo, fenantrilo, antraceno o xantenilo, en caso dado sustituido.

Preferentemente, en el compuesto de la fórmula (I) son iguales  $R^2$  y  $R^{16}$ ;  $R^3$  y  $R^{15}$ ;  $R^4$  y  $R^{14}$ ;  $R^5$  y  $R^{13}$ ;  $R^6$  y  $R^{12}$ ;  $R^7$  y  $R^{17}$ ;  $R^8$  y  $R^{18}$ ;  $R^9$  y  $R^{19}$ ;  $R^{10}$  y  $R^{20}$ ;  $R^{11}$  y  $R^{21}$ . De modo especialmente preferente, en el compuesto de la fórmula (I) son iguales  $R^2$ ,  $R^{16}$ ,  $R^7$  y  $R^{17}$ ;  $R^3$ ,  $R^{15}$ ,  $R^8$  y  $R^{18}$ ;  $R^4$ ,  $R^{14}$ ,  $R^9$  y  $R^{19}$ ;  $R^5$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{10}$  y  $R^{20}$ ; y  $R^6$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{21}$ .

35 n es = 1 preferentemente.

$Z^{n-}$  es seleccionado preferentemente a partir de  $BF_4^-$ ,  $B(C_6F_5)_4^-$ ,  $B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4^-$ ,  $Al(OHC_3F_6)_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  y  $ClO_4^-$ .

$R^1$  es preferentemente alilo, alilo sustituido, metalilo, bencilo o bencilo sustituido. Alilo, o bien bencilo, pueden estar sustituidos, a modo de ejemplo, con alquilo con 1 a 6 átomos de carbono.

40 Los compuestos complejantes de níquel de la fórmula general (I) se obtienen mediante reacción de un compuesto complejo de níquel (II) que contiene los ligandos  $R^1$ , como

45 cloruro de alilníquel (II), bromuro de alilníquel (II), cloruro de metalilníquel (II), bromuro de metalilníquel (II), cloruro de bencilníquel (II) y bromuro de bencilníquel (II), con el sulfuro de diarilo, que actúa como ligando, y una sal que contiene el anión complejo no coordinativo  $Z^{n-}$ , preferentemente en una reacción denominada de una etapa, mediante mezclado y reacción de los componentes que forman parte de la reacción en un disolvente.

Salas no coordinativas apropiadas son, a modo de ejemplo:

-  $NaB(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4^-$ , descrito en J. Campora et al., Chem. Commun., 2003, 78-79;

-  $\text{TIOOCF}_3$ ,  $\text{TIB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ,  $\text{TiPF}_6$ ,  $\text{TiB}\{3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$ ,  $\text{LiAl}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$ , como se describen en D. Alberti et al., *Organometallics*, 2005, 24, 3907-3915;

-  $\text{NaB-arilo}_4$ , como se describe en I. Hyder et al., *Dalton Trans.*, 2007, 3000-3009;

-  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HBF}_4$ , descritos en H. Adams et al., *Dalton Trans.*, 2003, 625-630;

5 -  $\text{LiPF}_6$ , descrito en K. S. Min et al., *Dalton Trans.*, 2003, 1126-1132;

-  $\text{TiBF}_4$ , como se describe en R. M. Ceder et al., *Dalton Trans.*, 2003, 3052-3059.

Diarilsulfuros substituidos apropiados se pueden obtener, a modo de ejemplo, como se describe en J. R. Campbell y R. E. Hatton: *The Preparation of Some Diaryl Sulfides and Sulfones*, *J. Org. Chem.* 1961, 26, 2480 o E. E. Reid, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, vol. II, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1960, 28. Numerosos diarilsulfuros apropiados con adquiribles en el comercio, a modo de ejemplo sulfuro de difenilo, fenoxantina, sulfuro de fenil-p-tolilo, 4-(feniltio)anilina, 9H-tioxanten-9-ona, 4-(m-toliltio)anilina, 4-[(4-aminofenil)sulfanil]fenilamina, tiantreno, 4,4'-tiodifenol, metiltioxanten-9-ona, 1-(2-(fenilsulfanil)fenil)etanona, sulfuro de 4-acetildifenilo, 1-nitro-2-(fenilsulfanil)benceno, 1-nitro-4-(fenilsulfanil)benceno, 4-(fenilsulfanil)ftalonitrilo, 10-acetilfenotiazina, 2-metoxi-10H-dibenzo(B,E)tiopiran-10-ona, 4'-(m-toliltio)formanilida, sulfuro de 4-nitrofenil-o-tolilo, sulfuro de 4-nitrofenil-m-tolilo, sulfuro de 2-nitrofenil-o-tolilo, sulfuro de 2-nitrofenil-m-tolilo, 4-[(4-nitrofenil)sulfanil]anilina, 2-nitro-5-(fenilsulfanil)anilina, 1-metoxitiantreno, 2-cloro-9H-tioxanten-9-ona, 2-clorodibenzo(B,F)tiepin-10(11H)-ona, sulfuro de 4-bifenilfenilo, sulfuro de 4-bromofenilfenilo, 2,4-dietil-9H-tioxanten-9-ona, sulfuro de 4-isopropilfenil-4-nitrofenilo.

Los complejos de níquel de la fórmula (I) según la invención se pueden obtener, a modo de ejemplo, como se describe a continuación, mediante un procedimiento que comprende los pasos (1) - (4):

20 (1) disolución de la sal de complejo de níquel (II) que contiene el ligando  $\text{R}^1$ , del diarilsulfuro y de la sal no coordinativa, que contiene anión complejo  $\text{Z}^n$ , en un disolvente apropiado, a modo de ejemplo dietiléter, tetrahidrofurano, terc-butilmetiléter o 1,4-dioxano, a una temperatura generalmente de  $-100^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$ , preferentemente  $-80^\circ\text{C}$  a  $0^\circ\text{C}$ , de modo especialmente preferente  $-60^\circ\text{C}$  a  $-20^\circ\text{C}$ ;

25 (2) agitación durante un intervalo de tiempo generalmente de 30 minutos a 2 horas, preferentemente 30 minutos a 24 horas, y de modo especialmente preferente 30 minutos a 12 horas, a una temperatura generalmente de  $0^\circ\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$ , preferentemente  $20$  a  $50^\circ\text{C}$ ;

(3) separación por filtración, en caso dado tras substitución de disolvente previa; a modo de ejemplo se puede separar por destilación el disolvente, y absorber el residuo con otro disolvente, a modo de ejemplo  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  o acetato de etilo, y filtrar a continuación;

30 (4) cristalización del producto mediante eliminación lenta del disolvente, o mediante modificación de la polaridad del disolvente mediante adición de un disolvente no polar, a modo de ejemplo hexano, ciclohexano o pentano. El producto se puede separar por filtración y secar. Para el aumento de la unidad de producto se puede repetir la cristalización una o varias veces.

35 La invención se refiere también al empleo de compuestos complejos de níquel de la fórmula (I) según la invención como catalizador para la polimerización 1,4-selectiva de 1,3-dienos. En este caso, la especie formada como intermedio en el sistema de polimerización, con actividad catalítica, puede presentar naturalmente una estructura que difiere de la fórmula (I).

40 Como 1,3-dienos entran en consideración, a modo de ejemplo, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. 1,3-dienos preferentes son 1,3-butadieno e isopreno.

45 La polimerización de 1,3-dienos se puede efectuar en presencia de un disolvente o diluyente como polimerización en disolución, como polimerización por precipitación o como polimerización en emulsión. La polimerización se puede llevar a cabo también en ausencia de un disolvente o diluyente como polimerización en substancia. La polimerización se lleva a cabo preferentemente como polimerización en disolución o como polimerización en emulsión.

La polimerización se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, como se describe en: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª edición, editorial Chemie Weinheim, 1993, vol. A23, páginas 273-282; R. Taube y G. Sylvester: *Stereospecific Polymerization of Butadieno or Isoprene*, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes*, editada por B. Cornils y W. A. Herrmann, Weinheim 1996, páginas 280-317.

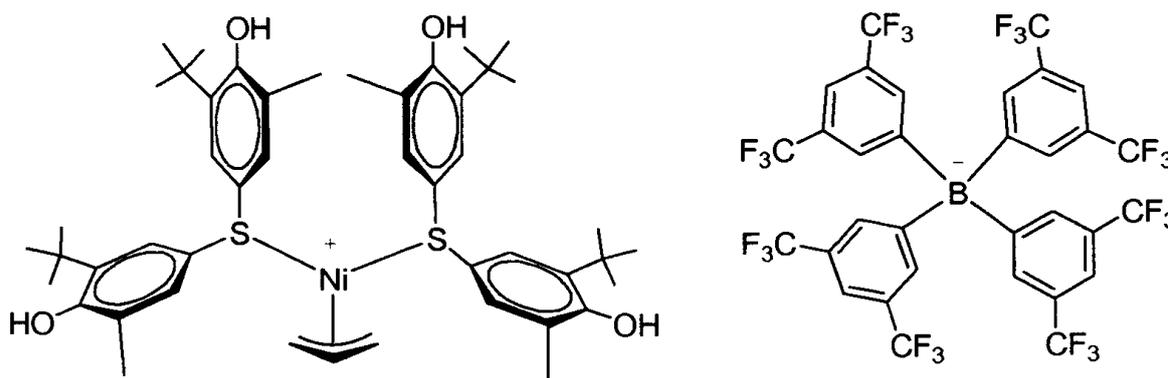
En la polimerización en los compuestos complejos de níquel según la invención se forman en general cis-1,4-polidienos, preferentemente con un contenido en enlaces cis-1,4 de al menos un 60 %, de modo especialmente preferente de al menos un 80-98 %.

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

## 5 Ejemplos

### Ejemplo 1

Síntesis de  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(4,4\text{-tio-bis}(6\text{-terc-butil-O-cresol})_2)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4]$

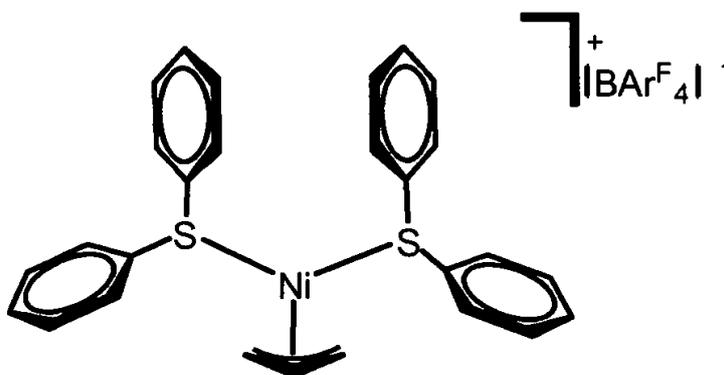


Se añade gota a gota una disolución de 4,4-tio-bis(6-terc-butil-O-cresol) (0,136 g, 0,38 mmoles) y  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4$  (0,688 g, 0,77 mmoles) en 10 ml de dietiléter a  $-60^\circ\text{C}$  a una disolución agitada de  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$  (0,105 g, 0,38 mmoles) en 30 ml de dietiléter. Después de 5 minutos se retira el baño refrigerante y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 45 minutos. El disolvente se extrae en vacío, el residuo se extrae con 30 ml de diclorometano, la disolución resultante se filtra y se concentra por evaporación. El producto se recristaliza dos veces a partir de una mezcla de diclorometano/hexano. Rendimiento: 0,133 g (0,076 mmoles, 20 %).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  1,40 (s, 36H,  $^t\text{Bu}$ ); 2,15 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 2,83 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14,2$  Hz, 2H,  $\text{CH}$  anti alílico); 3,34 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ , 2H,  $\text{CH}$  sin alílico); 5,12 (s, 4H, OH); 5,78 (m,  $\text{CH}$  central alílico); 6,88 (s, 4H,  $\text{CH}$  aromático); 7,58 (sa., 4H,  $\text{CH}_p\text{-Ar}'$ ); 7,74 (s., 8H,  $\text{CH}_o\text{-Ar}'$ ).

La estructura espacial del complejo de níquel obtenido, determinada por medio de análisis estructural por rayos X, se representa en la figura 1.

### 20 Ejemplo 2

Síntesis de  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PhSPh})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4]$



Se añade una disolución de sulfuro de difenilo (71 mg, 0,38 mmoles) y  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4$  (688 mg, 0,77 mmoles) en 10 ml de dietiléter a  $-60^\circ\text{C}$  a una disolución agitada de  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$  (105 mg, 0,38 mmoles) en 30 ml de

5 dietiléter. Después de 5 minutos se retira el baño refrigerante y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 45 minutos. El disolvente se extrae en vacío, el residuo se extrae con 30 ml de diclorometano, la disolución resultante se filtra y se concentra por evaporación. El producto se recristaliza dos veces a partir de una mezcla de diclorometano/hexano. Rendimiento: 90 mg.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 MHz):  $\delta$  2,85 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 10,08$  Hz, 2H, CH anti alílico); 3,48 (d,  $^3J_{\text{N-H}} = 5,64$  Hz, CH sin alílico); 5,92 (m, alílico, CH central), 7,41 (m, 20H, Ph), 7,61 (s, 4H, CH aromático), 7,83 (sa., 4H CHp-Ar').

### Ejemplo 3

Polimerización de butadieno en presencia de  $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(4,4'\text{-tio-bis(6-terc-butil-O-cresol)}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4$

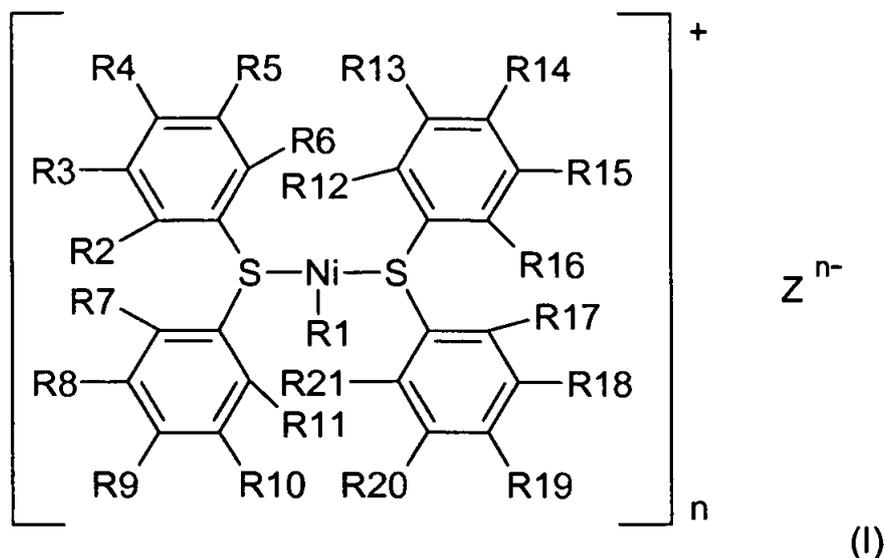
10 El compuesto complejo de níquel obtenido según el ejemplo 1 (5 mg  $2,8 \times 10^{-3}$  mmoles) se disuelve en 15 ml de diclorometano, se dispone en un matraz esférico de tres bocas desecado a la llama, y la disolución se enfría a  $-30^\circ\text{C}$ .

15 A continuación se añade butadieno (3,4 g; 0,05 mmoles) y se agita la mezcla de reacción durante 7 horas a  $-30^\circ\text{C}$ . Una vez concluida la polimerización se añaden 0,7 mg de 2,6-di-terc-4-metilfenol para inhibir la reticulación, y la disolución se pipetea en un matraz con 15 ml de metanol frío. La disolución de metanol se vuelve blanca lechosa a continuación, el precipitado se deja sedimentar durante la noche en armario refrigerante. El metanol excedente se decanta seguidamente, y el polímero se seca en vacío durante la noche. El peso molecular se analiza bajo empleo de GPC. El peso molecular promedio en número  $M_n$  del polímero obtenido asciende a 52095 g/mol, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  asciende a 76260 g/mol, y la polidispersividad asciende a 1,4. El análisis por  $^{13}\text{C-NMR}$  del polímero según Macromolecules, vol. 7, n° 3, 1974, página 348, muestra predominantemente enlaces cis-1,4.

20

## REIVINDICACIONES

1.- Compuesto complejo de níquel de la fórmula general (I)



donde significan:

- 5  $R^1$  un ligando carbono aniónico, preferentemente alilo, alilo sustituido, metalilo, bencilo o bencilo sustituido;
- 10  $R^2-R^{21}$ , que pueden ser iguales o diferentes, hidrógeno, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 10 átomos de carbono, ariloxi con 6 a 10 átomos de carbono, aciloxi con 2 a 10 átomos de carbono, carboxi, carboxialquilo con 2 a 10 átomos de carbono, carbamido, carbamido-mono-alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, carbamido-di-alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, hidroxilo, halógeno, nitro y ciano, pudiendo estar sustituidos los restos alquilo, o bien arilo, una o varias veces, preferentemente una a tres veces, con hidróxido, halógeno, alcoxi y/u oxo, y pudiendo formar dos restos  $R^2-R^{21}$  adyacentes un anillo cicloalifático de cuatro a ocho eslabones, o un anillo aromático condensado, o un sistema cíclico aromático condensado, que puede estar sustituido una o varias veces, preferentemente una a tres veces, con hidroxilo, halógeno, alcoxi y/u oxo, y pudiendo representar respectivamente los restos  $R^2$  y  $R^7$ ,  $R^{16}$  y  $R^{17}$  una cadena de alquileno puenteante con 1 a 2 átomos de carbono, que puede estar sustituida con oxo;
- 15  $n$  un número entero de 1 a 3;
- $Z^{n-}$  un anión complejo no coordinativo.
- 20 2.- Compuesto complejo de níquel según la reivindicación 1, caracterizado  $Z^{n-}$  es seleccionado a partir del grupo constituido por  $BF_4^-$ ,  $B(C_6F_5)_4^-$ ,  $B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4^-$ ,  $AlF_6^{3-}$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $Al(OHC_3F_6)_4^-$ ,  $Al(OC_4F_9)_4^-$ ,  $SiF_6^{2-}$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $TeO_3F^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $IO_4^-$ .
- 25 3.- Compuesto complejo de níquel según la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque los restos  $R^2-R^{21}$  son seleccionados a partir del grupo constituido por hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono e hidroxilo.
- 4.- Compuesto complejo de níquel según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque  $R^2$  y  $R^{16}$ ;  $R^3$  y  $R^{15}$ ;  $R^4$  y  $R^{14}$ ;  $R^5$  y  $R^{13}$ ;  $R^6$  y  $R^{12}$ ;  $R^7$  y  $R^{17}$ ;  $R^8$  y  $R^{18}$ ;  $R^9$  y  $R^{19}$ ;  $R^{10}$  y  $R^{20}$ ;  $R^{11}$  y  $R^{21}$  son iguales.
- 5.- Compuesto complejo de níquel según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque  $R^2$ ,  $R^{16}$ ,  $R^7$  y  $R^{17}$ ;  $R^3$ ,  $R^{15}$ ,  $R^8$  y  $R^{18}$ ;  $R^4$ ,  $R^{14}$ ,  $R^9$  y  $R^{19}$ ;  $R^5$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{10}$  y  $R^{20}$ ; y  $R^6$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{21}$ .
- 30 6.- Compuesto complejo de níquel según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque  $R^1$  es seleccionado a partir de alilo, alilo sustituido, metalilo, bencilo o bencilo sustituido.

7.- Compuesto complejo de níquel según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  y  $R^{21}$  son hidrógeno.

8.- Empleo de compuestos complejos de níquel de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 7 como catalizador para la polimerización 1,4-selectiva de dienos.

5 9.- Empleo según la reivindicación 8 para la polimerización 1,4-selectiva de 1,3-butadieno o isopreno.

10.- Empleo según una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo como polimerización en disolución o polimerización en emulsión.

Sigue 1 hoja de dibujos.

FIG. 1

