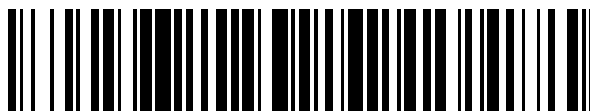


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 243**

51 Int. Cl.:
C08F 4/643 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)
C07C 13/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00980485 .7**
96 Fecha de presentación: **17.11.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1242471**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.09.2002**

54 Título: **Complejos de metal del grupo 4 sustituidos, catalizadores y procedimiento de polimerización de olefinas**

30 Prioridad:
10.12.1999 US 170178 P
10.12.1999 US 170177 P
10.12.1999 US 170175 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.04.2012

73 Titular/es:
Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US

72 Inventor/es:
KLOSIN, Jerzy;
KRUPER, William, J., Jr.;
NICKIAS, Peter, N.;
ROOF, Gordon, R. y
SOTO, Jorge

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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).

ES 2 379 243 T3

DESCRIPCIÓN

Complejos de metal del grupo 4 sustituidos, catalizadores y procedimiento de polimerización de olefinas

Esta invención se refiere a una clase de complejos metálicos, a catalizadores de polimerización derivados de los mismos, y a los procedimientos de polimerización resultantes usando los mismos.

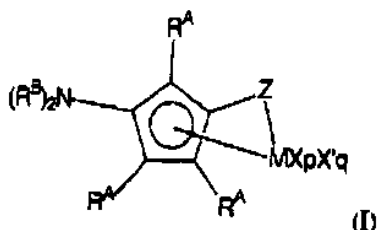
5 El documento EP-A-0923589, que es equivalente a la solicitud de patente internacional WO-A-9806727, publicada el 19 de febrero de 1998, describió complejos de metales del Grupo 4 que contenían un sustituyente heteroatómico en la posición 3 de los grupos ligando ciclopentadienilo, especialmente indenilo. Los sustituyentes que contenían heteroátomos particulares incluían sustituyentes dihidrocarbilamino, que incluían dimetilamino, dietilamino, metiletilamino, metilfenilamino, dipropilamino, dibutilamino, piperidinilo, morfolinilo, pirrolidinilo, hexahidro-1H-azepin-1-ilo, hexahidro-1(2H)-azocinilo, octahidro-1H-azonin-1-ilo, y octahidro-1(2H)-azecinilo.

10 El documento EP-A-0577581 describe bis-Cp metalocenos no simétricos que contienen un ligando fluorenilo con sustituyentes heteroatómicos. E. Barsties; S. Schaible; M. -H. Prosenc; U. Rief; W. Roll; O. Weyland; B. Dorer; H.-H. Brintzinger, *J. Organometallic. Chem.* 1996, 520, 63-68, y H. Plenio; D. Birth *J. Organometallic. Chem.* 1996, 519, 269-272, describen sistemas en los que el anillo de ciclopentadienilo del indenilo está sustituido con un grupo dimetilamino en complejos de bis-indenilo sin puente y con puente de Si útiles para la formación de polipropileno y polietileno isotácticos.

15 Se encuentra una descripción de sustitución heteroatómica aleatoria en mono-Cp metalocenos en los documentos EP-A-0416815, WO-A-9507942, WO-A-9613529 y US-A-5.096.867 y US-A-5.621.126. Se describió una sustitución heteroatómica específica de la posición 3 y 2 de complejos de indenilo de metales del grupo 4 en las solicitudes de patente internacional WO-A-9806727 y WO-A-9806728, respectivamente.

20 A pesar del avance en la técnica, en particular una temperatura de uso más alta, obtenido por tales complejos metálicos de la técnica anterior que se describieron en la referencia anterior, sigue habiendo un deseo de complejos metálicos mejorados capaces de aún más aumento en la temperatura de uso, que sean aún capaces de formar composiciones catalíticas útiles en la producción de polímeros que tengan altos pesos moleculares y, para copolímeros de etileno/ α -olefinas superiores, una alta incorporación de comonómero. Las composiciones que son el tema de esta invención muestran una mejora inesperada en estos rasgos deseables.

Según la presente invención, se proporcionan complejos metálicos que corresponden a la fórmula:



donde M es un metal del Grupo 4 que está en el estado de oxidación formal +2, +3 o +4;

30 R^A , independientemente en cada caso, es hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo, halohidrocarbilo, hidrocarbiloalcohol, dihidrocarbilamino, hidrocarbilo, hidrocarbiloalcohol, trihidrocarbiloalcohol de 1 a 80 átomos, sin contar el hidrógeno, u opcionalmente además, dos o más grupos R^A del mismo o diferente complejo metálico pueden estar enlazados covalentemente entre sí;

35 Z es un resto divalente, unido a M por un enlace covalente o coordinado/covalente, que comprende boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y que comprende también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

X es un grupo ligando aniónico o dianiónico que tiene hasta 60 átomos, excluyendo la clase de ligandos que son grupos ligando cíclicos, unidos por enlaces π deslocalizados;

X', independientemente en cada caso, es un ligando neutro que tiene hasta 40 átomos;

40 p es cero, 1 o 2, y es dos menos que el estado de oxidación formal de M cuando X es un ligando aniónico, y cuando X es un grupo ligando dianiónico, p es 1; y

q es cero, 1 o 2;

45 dos grupos R^B forman entre sí un resto hidrocarbonado divalente que contiene de 4 a 40 átomos sin contar el hidrógeno y que comprende un sustituyente aromático A^R , $N(R^B)_2$ es un grupo cicloalifático al que el grupo R^A solo, que es un grupo hidrocarbonado aromático C_{6-20} , está condensado.

Los complejos anteriores pueden existir como cristales aislados, opcionalmente en forma pura, o como una mezcla con otros complejos, en la forma de un aducto solvatado, opcionalmente en un disolvente, especialmente un líquido orgánico, en la forma de un dímero o derivado quelado del mismo, en el que el agente quelante es un material orgánico, preferiblemente una base de Lewis, especialmente un éter dihidrocarbílico, éter cíclico alifático, trihidrocarbilarmina, trihidrocarbilsfosfina, o derivado halogenado de los mismos, o como un producto polimérico o polimérico reticulado, en el que uno o más grupos R^A están polimerizados unos con otros o copolimerizados con un comonómero etilénicamente insaturado.

También, según la presente invención, se proporciona una composición catalítica, útil, entre otros, para la polimerización de monómeros polimerizables por adición, que comprende los siguientes componentes o el producto de reacción de los mismos:

(A) uno o más complejos metálicos de la fórmula (I); y

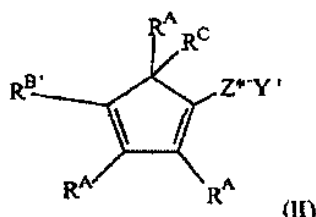
(B) un cocatalizador de activación, en donde la relación molar de (A) a (B) es de 1:10.000 a 100:1.

El complejo metálico de la composición catalítica anterior puede estar en la forma de un catión radical.

Además, según la presente invención, se proporciona un procedimiento de polimerización que comprende poner en contacto uno o más monómeros polimerizables por adición, bajo condiciones de polimerización, con unas de las composiciones catalíticas mencionadas anteriormente.

Un procedimiento preferido de esta invención es un procedimiento de polimerización en disolución a alta temperatura que comprende poner en contacto uno o más monómeros polimerizables por adición, bajo condiciones de polimerización, con uno de los sistemas catalíticos mencionados anteriormente a una temperatura de 50°C a 250°C, preferiblemente de 150°C a 250°C, lo más preferiblemente de 175°C a 220°C. Dentro del alcance de esta invención están los productos poliméricos producidos por los procedimientos mencionados anteriormente.

Los complejos de la fórmula I se pueden preparar a partir del correspondiente precursor, que corresponde a la fórmula:



en la que Y' es $-OR^C$, $-SR^C$, $-NR^C R^E$, $-PR^C R^E$;

R^A y R^B son como se definieron anteriormente;

R^E es hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos; teniendo dicho R^E hasta 20 átomos distintos al hidrógeno;

Z^* es SiR^G_2 , CR^G_2 , $SiR^G_2SiR^G_2$, $CR^G_2CR^G_2$, $CR^G=CR^G$, $CR^G_2SiR^G_2$, $CR^G_2SiR^G_2CR^G_2$, $SiR^G_2CR^G_2SiR^G_2$, $CR^G_2CR^G_2SiR^G_2$, $CR^G_2CR^G_2CR^G_2$, BR^G_2 o GeR^G_2 ;

en donde cada grupo R^C es hidrógeno, un catión de metal alcalino, o un catión de haluro de magnesio, o ambos grupos R^C son juntos un dicatión de metal alcalinotérreo; y

R^G , independientemente en cada caso, es hidrógeno o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R^G hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R^G pueden estar unidos entre sí.

Es de entender que la fórmula (II) anterior representa uno de varios isómeros de dobles enlaces interanulares equivalentes, y que se pretende que todas las estructuras isoméricas tales estén incluidas por la fórmula (II).

Los presentes catalizadores y procedimientos son especialmente adecuados para el uso en la producción de polímeros de alto peso molecular de monómeros olefínicos, sobre un amplio intervalo de condiciones de polimerización, y especialmente a temperaturas elevadas, con eficacias catalíticas excepcionalmente altas. Son especialmente útiles para la polimerización en disolución de homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno con una α -olefina distinta al etileno (copolímeros de etileno/ α -olefina), e interpolímeros de etileno/propileno/dieno (polímeros EPDM) en donde el dieno es etiliden-norborneno, 1,4-hexadieno o dieno no conjugado similar. El uso de temperaturas elevadas aumenta drásticamente la productividad de tales procedimientos, debido al hecho de que la solubilidad del polímero aumentada a temperaturas elevadas permite el uso de conversiones aumentadas (concentración más alta de producto polimérico) sin exceder las limitaciones de la viscosidad de la disolución del

equipo de polimerización, así como costes energéticos reducidos necesarios para desvolatilizar el producto de reacción. En la preparación particularmente de copolímeros de etileno y al menos un comonómero de α -olefina, las presentes composiciones catalíticas incorporan cantidades relativamente grandes de comonómero distinto al etileno en comparación con catalizadores que comprenden un metal convencional. En particular, usando las presentes composiciones catalíticas, se pueden preparar copolímeros de etileno/1-octeno que tienen una densidad reducida debido a la incorporación aumentada de 1-octeno en los mismos.

Los complejos metálicos de esta invención también pueden estar soportados en un material de soporte y ser usados en procedimientos de polimerización de olefinas en una suspensión o en fase gaseosa. Adicionalmente, aquellos complejos en los que R^A está etilénicamente insaturado se pueden usar para formar productos de reacción poliméricos por polimerización o copolimerización de tal insaturación etilénica en el resto R^A . Tales productos se pueden emplear en una polimerización en suspensión o fase gaseosa sin necesidad de un material de soporte adicional. Tal catalizador polimérico se puede formar por prepolimerización del complejo metálico funcionalizado, opcionalmente con uno o más monómeros etilénicamente insaturados, *in situ* en un reactor de polimerización o en un reactor independiente, con recuperación del catalizador prepolimerizado antes del procedimiento de polimerización principal.

En los dibujos acompañantes:

La Figura 1 muestra la estructura de cristal único derivada por análisis de rayos X (ORTEP) de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio dimetilo (Ejem-plo 2);

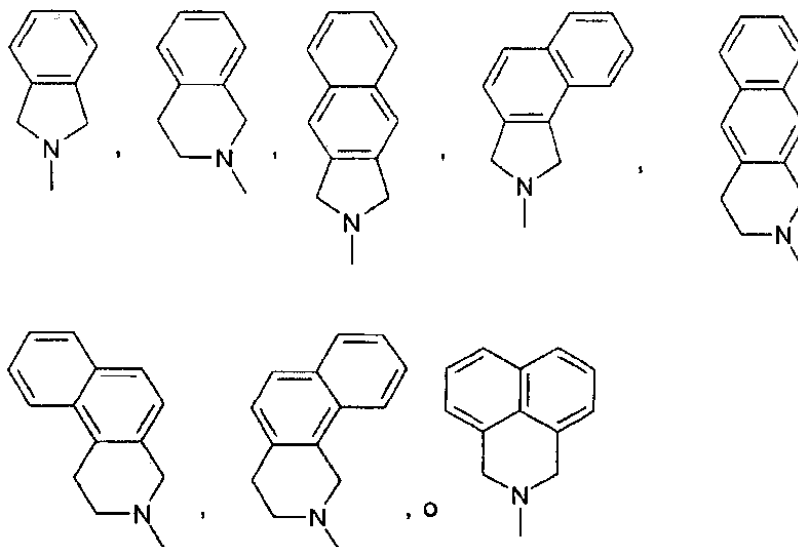
La Figura 2 muestra la estructura de cristal único derivada por análisis de rayos X (ORTEP) de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio dimetilo (Ejemplo 4);

La Figura 3 muestra la estructura de cristal único derivada por análisis de rayos X (ORTEP) de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-[(dimetilsilil)en]bis(metileno)]titanio (Ejemplo 18); y

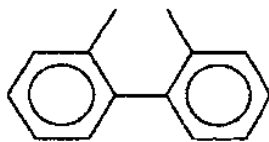
La Figura 4 muestra la estructura de cristal único derivada por análisis de rayos X (ORTEP) de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio bis(trimetilsililmetilo) (Ejemplo 19).

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria harán referencia a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y sujeta a derechos de autor por CRC Press, Inc., 1997. También, cualquier referencia a un Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema de la IUPAC para numerar grupos. Como se emplea en la presente memoria, el término "que comprende" no pretende excluir ningún componente, aditivo o etapa adicionales.

Preferiblemente, un único grupo hidrocarbonado aromático C_{6-20} está condensado al grupo cicloalifático. Lo más preferiblemente, $-N(R^B)_2$ está en la forma de un grupo aza-cíclico condensado, de anillos múltiples. Los ejemplos de los grupos $-N(R^B)_2$ anteriores incluyen: 1,3-dihidro-2H-isoindol-2-ilo, 1,2,3,4-tetrahidro-2H-isoquinolina-2-ilo, 1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-ilo, 1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-ilo, 1,2,3,4-tetrahidro-2H-benzo[g]isoquinolina-2-ilo, 1,2,3,4-tetrahidro-2H-benzo[h]isoquinolina-2-ilo, y 1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ilo, que corresponden a las siguientes fórmulas:



También, Z corresponde preferiblemente a la fórmula Z^*Y' , en la que Z^* es $Si(R^G)_2$, donde R^G , en cada caso, es fenilo, tolilo, bencilo, n-butilfenilo, naftilo, o dos grupos R^G juntos son:



Lo más preferiblemente, R^G en cada caso es fenilo, 4-metilfenilo o 4-n-butilfenilo.

- 5 Un metal del Grupo 4 preferido para todos los presentes complejos metálicos es el titanio.

Además, los grupos X preferidos son cloro, metilo, trimetilsililmetilo, o dos grupos X juntos son (dimetilsililen)bis(metileno), lo más preferiblemente trimetilsililmetilo, o dos grupos X juntos son (dimetilsililen)bis(metileno). Cuando X es trimetilsililmetilo, los complejos poseen una actividad catalítica mejorada. Cuando dos grupos X juntos son (dimetilsililen)bis(metileno), los complejos metálicos son además particularmente estables (robustos) bajo las condiciones típicas de almacenamiento y uso.

Los grupos R^A preferidos son hidrógeno, o un grupo alquilo, arilo o aralquilo de hasta 10 carbonos.

Preferiblemente Y es $-NR^E$, donde R^E es alquilo o cicloalquilo C_{1-6} , preferiblemente isopropilo, ciclohexilo o t-butilo.

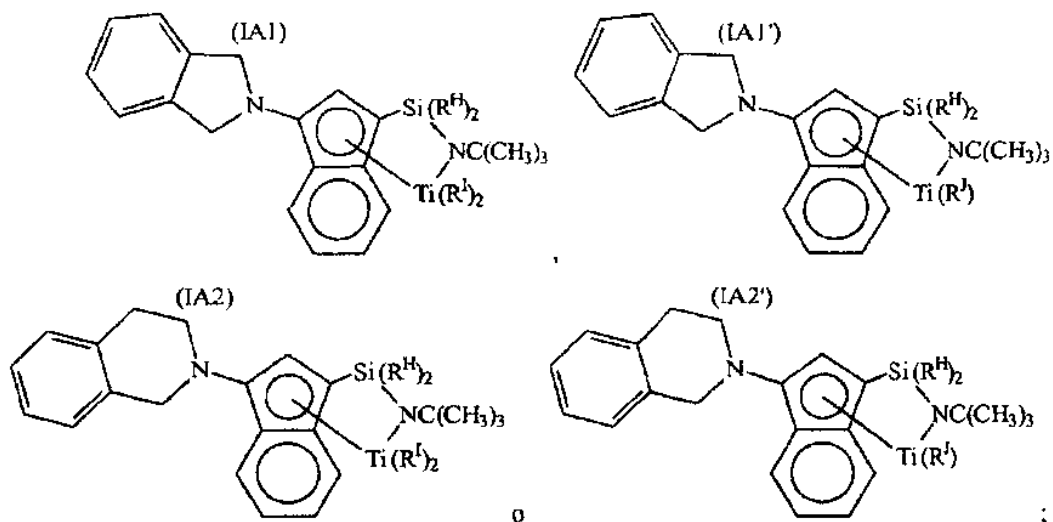
- 15 Los grupos X' preferidos son monóxido de carbono; fosfinas, especialmente trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina y bis(1,2-dimetilfosfino)etano; $P(OR^K)_3$, en donde R^K , independientemente en cada caso, es hidrocarbilo, sililo o sililhidrocarbilo; éteres, especialmente tetrahidrofurano; aminas, especialmente piridina, bipyridina, tetrametiletildiamina (TMEDA), o trietilamina; olefinas; y dienos conjugados que tienen de 4 a 40 átomos de carbono. Los complejos que incluyen estos últimos grupos X' , especialmente 1,3-butadienos sustituidos terminalmente con hidrocarbilo, incluyen aquellos en los que el metal está en el estado de oxidación formal +2.

- 20 Preferiblemente, cuando p es 2, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3 o +4, y X es independientemente en cada caso preferiblemente cloruro, metilo, bencilo, trimetilsililmetilo, alilo, pirolilo o dos grupos X juntos son 1,4-butano-diilo, 2-buteno-1,4-diilo, 2,3-dimetil-2-buteno-1,4-diilo, 2-metil-2-buteno-1,4-diilo, xilildiilo, o (dimetilsililen) bis(metileno).

También se prefiere que, cuando p es 1, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3, y X es preferiblemente 2-(N,N-dimetil)aminobencilo, 2-(N,N-dimetil)aminometil)fenilo, alilo, o metalilo.

- 25 También se prefiere que, cuando p es 0, q es 1, M está en el estado de oxidación formal +2, y X' es 1,4-difenil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno o 2,4-hexadieno.

Unos complejos sumamente preferidos corresponden a las fórmulas:



donde R^H es metilo, fenilo, bencilo, tolilo o n-butilfenilo;

R^I es cloro, metilo, bencilo, trimetilsililmetilo o dos grupos R^I juntos son (dimetilsililen)bis(metileno); y

R^J es alilo, 2-(dimetilamino)bencilo, 1,4-pentadieno o 1,4-difenil-1,3-butadieno.

En los complejos de la fórmula IA1' y IA2' el titanio metal está formalmente en el estado de oxidación +3 cuando R^I es alilo o 2-(dimetilamino)bencilo, y en el estado de oxidación +2 cuando R^J es 1,4-pentadieno o 1,4-difenil-1,3-butadieno.

Los complejos metálicos ilustrativos acordes con la presente invención incluyen:

dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;

(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;

(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio bis(trimetilsililmetilo);

(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);

(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;

(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;

(N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;

(N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio bis(trimetilsililmetilo);

(N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);

(N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;

(N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;

(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;

(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio bis(trimetilsililmetilo);

(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);

(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;

(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;

(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;

- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilsililen)bis(metileno);
- 5 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- 10 dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- 15 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 20 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- 25 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 30 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- 35 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- 40 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- 45 dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-

- (2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- 5 (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- 10 dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- 15 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 20 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- 25 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- 30 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- 35 dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- 40 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 45 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahydro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;

- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- 5 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 10 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,2,3,4-tetrahidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;
- 15 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- 20 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;
- 25 (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- 30 (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- 35 dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;
- 40 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 45 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;

- il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- 5 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 10 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- 15 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- 20 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- 25 dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- 30 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 35 dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- 40 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- 45 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

- dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- 5 (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- 10 (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- 15 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- 20 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- 25 dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- 30 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 35 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- 40 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- 45 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;

- il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- 5 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- 10 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- 15 dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- 20 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 25 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- 30 (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- 35 (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio;
- 40 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio dimetilo;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- 45 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;

- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;
- 5 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- 10 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- 15 dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;
- 20 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- 25 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
- dicloro(N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio;
- 30 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio dimetilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio bis(trimetilsililmetilo);
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (dimetilsililen)bis(metileno);
- 35 (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo;
- (N-(ciclohexil)-1,1-bis(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-[1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il]-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno.

40 Los complejos se pueden preparar mediante el uso de técnicas de síntesis bien conocidas. Las reacciones se realizan en un disolvente no interferente adecuado a una temperatura de -100 a 300 °C, preferiblemente de -78 a 100 °C, lo más preferiblemente de 0 a 50 °C. Los medios de reacción adecuados para la formación de los complejos incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres y éteres cíclicos, particularmente hidrocarburos de cadena ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y mezclas de los mismos; compuestos aromáticos y aromáticos sustituidos con hidrocarbilo, tales como benceno, tolueno y xileno;

45 éteres de dialquilo C₁₋₄, derivados de éteres de dialquilo C₁₋₄ de (poli)alquilenglicoles, y tetrahidrofurano. Las mezclas de los anteriores también son adecuadas.

Opcionalmente, se puede emplear un agente reductor para producir los complejos de estado de oxidación más bajo. Por el término "agente reductor" se quiere decir en la presente memoria un metal o compuesto que, bajo condiciones reductoras, causa que el metal M sea reducido desde un estado de oxidación más alto a uno más bajo.

50

Son ejemplos de agentes reductores de metales adecuados los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio y cinc, aleaciones de metales alcalinos o metales alcalinotérreos tales como amalgama de sodio/mercurio y aleación de sodio/potasio. Son ejemplos de compuestos reductores adecuados la naftalenida de sodio, potasio-grafito, alquilos de litio, alcadienilos de litio o potasio; y reactivos de Grignard. Los agentes reductores más preferidos son los metales alcalinos o los metales alcalinotérreos, especialmente litio y magnesio metal. Las técnicas adecuadas para preparar los complejos de la presente invención son bien conocidas por el experto en la materia, y se pueden derivar fácilmente de las técnicas mostradas, por ejemplo, en la publicación mencionada previamente, WO-A-9806727 (Solicitud de patente de EE.UU. N° 230.185, presentada el 28 de julio de 1997).

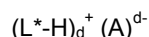
Los complejos se hacen catalíticamente activos por combinación con un cocatalizador de activación o el uso de una técnica de activación, tales como los que se conocen previamente en la técnica para el uso con complejos para la polimerización de olefinas de metales del Grupo 4. Los cocatalizadores de activación adecuados para el uso en la presente memoria incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, o isobutilalumoxano; ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C_{1-30} , especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos, que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados, y lo más especialmente tris(pentafluorofenil)borano; compuestos formadores de iones, no coordinantes, compatibles, no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos bajo condiciones oxidantes), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones compatibles, no coordinantes, o sales de ferrocenio de aniones compatibles, no coordinantes; coulombimetría potenciostática (explicada en más detalle más adelante); y combinaciones de los cocatalizadores de activación y técnicas anteriores. Los cocatalizadores de activación y técnicas de activación anteriores han sido mostrados previamente con respecto a diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: documentos EP-A-0277003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO-A-9915534 y solicitud de patente de EE.UU. N° 09/251.664 (US-A-US2001027161) presentada el 17 de febrero de 1999.

Las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de triisobutilaluminio que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico son cocatalizadores de activación especialmente deseables. Las relaciones molares preferidas de complejo de metal del Grupo 4:tris(pentafluorofenil)borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:10:30, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Los compuestos formadores de iones adecuados útiles como cocatalizadores en la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante, compatible, A^- . Como se emplea en la presente memoria, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que o bien no se coordina al complejo precursor que contiene el metal del Grupo 4 y al derivado catalítico derivado del mismo, o bien que se coordina sólo débilmente a tales complejos, permaneciendo de este modo lo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que, cuando funciona como un anión equilibrante de carga en un complejo metálico catiónico, no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento del mismo a dicho catión, formando de este modo complejos neutros. "Aniones compatibles" son aniones que no se degradan a la neutralidad cuando el complejo formado inicialmente se descompone, y son no interferentes con la polimerización posterior deseada u otros usos del complejo.

Los aniones preferidos son aquellos que contienen un único complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide que lleva carga, anión que es capaz de equilibrar la carga de la especie catalítica activa (el catión del metal) que se puede formar cuando los dos componentes se combinan. También, dicho anión debe ser suficientemente lábil para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a, aluminio, galio, niobio o tántalo. Los metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan a, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un único átomo de metal o metaloide son, por supuesto, bien conocidos, y muchos, particularmente compuestos tales que contienen un único átomo de boro en la parte del anión, están disponibles en el mercado.

Preferiblemente, tales cocatalizadores se pueden representar por la siguiente fórmula general:



en la que:

L^* es una base de Lewis neutra;

$(L^*-H)^+$ es un ácido de Bronsted conjugado de L^* ;

A^{d-} es un anión compatible, no coordinante, que tiene una carga de d^- , y

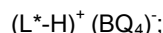
d es un número entero de 1 a 3.

Más preferiblemente A^{d-} corresponde a la fórmula: $[M^+Q_d]^-$;

M' es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y

5 Q, independientemente en cada caso, se selecciona de radicales hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo sustituido con halo, hidrocarbiloxi sustituido con halo, y sililhidrocarbilo sustituido con halo (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenados, hidrocarbiloxi perhalogenados y sililhidrocarbilo perhalogenados), teniendo dicho Q hasta 20 carbonos, a condición de que en no más que un caso sea Q haluro. Se describen ejemplos de grupos Q hidrocarbiloóxido adecuados en la patente de EE.UU. 5.296.433.

10 Es más preferido que d sea uno, esto es, el contraión tenga una única carga negativa y sea A^- . Los cocatalizadores de activación que comprenden boro y que son particularmente útiles en la preparación de los catalizadores de esta invención se pueden representar por la siguiente fórmula general:



en la que:

L* es como se definió anteriormente;

15 B es boro en un estado de oxidación formal de 3; y

Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, fluorohidrocarbilo, fluorohidrocarbiloxi, hidroxifluorohidrocarbilo, dihidrocarbiloaluminioxi fluorohidrocarbilo, o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, a condición de que en no más que una ocasión sea Q hidrocarbilo. Lo más preferiblemente, Q en cada caso es un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

20 Las sales de bases de Lewis preferidas son sales de amonio, más preferiblemente sales de trialquilamonio que contienen uno o más grupos alquilo C_{12-40} .

Son ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden usar como cocatalizador de activación en la preparación de los catalizadores mejorados de esta invención las sales de amonio trisustituido tales como:

25 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,
tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,
tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,
tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,
tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,
30 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
35 pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio,
tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio,
tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetiltetradecilamonio,
tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilhexadecilamonio,
40 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetiloctadecilamonio,
tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilditetradecilamonio,
(hidroxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metilditetradecilamonio,

(dietilaluminoxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metilditetradecilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildihexadecilamonio,
 (hidroxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metildihexadecilamonio,
 (dietilaluminoxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metildihexadecilamonio,
 5 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildiocadecilamonio,
 (hidroxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metildiocadecilamonio,
 (dietilaluminoxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metildiocadecilamonio,
 mezclas de los anteriores,

sales de dialquilamonio tales como:

10 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(i-propil)amonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloadecilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloadododecilamonio, y
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de diocadecilamonio;

Sales de fosfonio trisustituido tales como:

15 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildiocadecilfosfonio, y
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;

Sales de oxonio disustituido tales como:

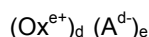
tetrakis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio,
 20 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio, y
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)oxonio;

Sales de sulfonio disustituido tales como:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfonio, y
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloadecilsulfonio.

25 Los cationes (L^{*}-H)⁺ preferidos son el metildiocadecilamonio y el dimetiloadecilamonio. El uso de las sales de ácidos de Bronsted anteriores como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición es conocido en la técnica, habiendo sido descrito en los documentos US-A-5.064.802, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512 y en otros lugares.

30 Otro cocatalizador de activación, formador de iones, adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible, no coordinante, representado por la fórmula:



en la que:

Ox^{e+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de e+;

e es un número entero de 1 a 3; y

35 A^{d-} y d son como se definieron anteriormente.

Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag⁺ o Pb²⁺. Son aniones A^{d-} preferidos aquellos aniones definidos anteriormente con respecto a los cocatalizadores de activación que contienen ácidos de Bronsted, especialmente el tetrakis(pentafluorofenil)borato. El uso de las sales anteriores como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición es conocido en la técnica, habiendo sido descrito en el documento US-A-5.321.106.

40

Otro cocatalizador de activación formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ión carbenio y un anión compatible, no coordinante, representado por la fórmula:

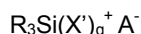


en la que:

- 5 C^+ es un ión carbenio C_{1-20} ; y

A^- es como se definió anteriormente. Un ión carbenio preferido es el catión tritilo, que es trifenilmetilio. El uso de las sales de carbenio anteriores como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición es conocido en la técnica, habiendo sido descrito en el documento US-A-5.350.723.

- 10 Un cocatalizador de activación formador de iones adecuado adicional comprende un compuesto que es una sal de un ión de sililio y un anión compatible, no coordinante, representado por la fórmula:



en la que:

R es hidrocarbilo C_{1-10} , y X' , q y A^- son como se definieron anteriormente.

- 15 Los cocatalizadores de activación de sal de sililio preferidos son el tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilsililio, el tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y aductos sustituidos con éter de los mismos. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición es conocido en la técnica, habiendo sido descrito en el documento US-A-5.625.087.

- 20 Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son también eficaces activadores de catalizadores, y se pueden usar de acuerdo con la presente invención. Tales cocatalizadores se describen en el documento US-A-5.296.433.

Otra clase de activadores de catalizadores adecuados son compuestos aniónicos expandidos que corresponden a la fórmula: $(\text{A}^{1+a^1})_b^1 (\text{Z}^1 \text{J}^{1;1})_{-c^1}^1 \text{d}^1$,

en la que:

A^1 es un catión de carga $+a^1$,

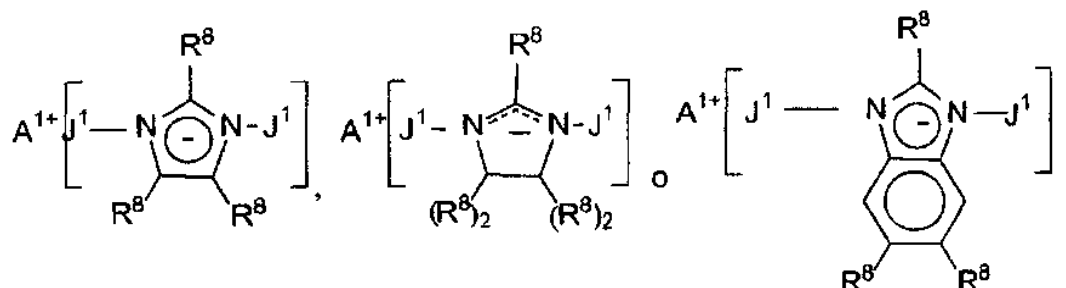
- 25 Z^1 es un grupo aniónico de 1 a 50, preferiblemente 1 a 30 átomos, sin contar los átomos de hidrógeno, que contiene además dos o más sitios de base de Lewis;

J^1 independientemente en cada caso es un ácido de Lewis coordinado al menos a un sitio base de Lewis de Z^1 , y opcionalmente dos o más tales grupos J^1 pueden estar unidos entre sí en un resto que tiene funcionalidad ácida de Lewis múltiple;

- 30 J^1 es un número de 2 a 12 y

a^1 , b^1 , c^1 , y d^1 son números enteros de 1 a 3, a condición de que $a^1 \times b^1$ es igual a $c^1 \times d^1$.

Los cocatalizadores anteriores (ilustrados por aquellos que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida o bencimidazolida sustituida) se pueden representar esquemáticamente como sigue:



35

en donde:

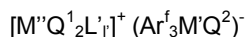
A^{1+} es un catión monovalente como se definió anteriormente, y preferiblemente es un catión trihidrocarbilamonio, que contiene uno o dos grupos alquilo C_{10-40} , especialmente el catión metilbis(tetradecil)amonio o metilbis(octadecil)amonio,

R⁸, independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo halo, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo o sililo, (incluyendo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente alquilo C₁₋₂₀, y

J¹ es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminano.

- 5 Los ejemplos de estos activadores de catalizadores incluyen las sales de trihidrocarbilamonio, especialmente, metilbis(tetradecil)amonio o metilbis(octadecil)amonio, de: bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbencimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)dimetilbencimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)-2-undecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)-2-heptadecilimidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)-4,5-bis(undecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolidina, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)-2-undecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)-2-heptadecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)-5,6-dimetilbencimidazolidina, y bis(tris(pentafluorofenil)aluminano)-5,6-bis(undecil)dimetilbencimidazolidina.

Una clase adicional de cocatalizadores de activación adecuados incluyen sales catiónicas del Grupo 13 que corresponden a la fórmula:



en la que:

- 25 M'' es aluminio, galio o indio;

M' es boro o aluminio;

- 30 Q¹ es hidrocarbilo C₁₋₂₀, opcionalmente sustituido con uno o más grupos que independientemente en cada caso son grupos hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilsilil)amino, hidrocarbilamino, di(hidrocarbilo)amino, di(hidrocarbilo)fosfino, o hidrocarbilsulfido que tienen de 1 a 20 átomos distintos al hidrógeno, o, opcionalmente, dos o más grupos Q¹ pueden estar enlazados covalentemente unos con otros para formar uno o más anillos condensados o sistemas de anillos;

Q² es un grupo alquilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos cicloalquilo o arilo, teniendo dicho Q² de 1 a 30 carbonos;

- 35 L' es una base de Lewis monodentada o polidentada, preferiblemente L' está coordinada de manera reversible al complejo metálico de tal modo que puede ser desplazada por un monómero olefínico, más preferiblemente L' es una base de Lewis monodentada;

l' es un número mayor que cero que indica el número de restos de bases de Lewis, L'; y

- 40 Ar^f independientemente en cada caso es un grupo ligando aniónico; preferiblemente Ar^f se selecciona del grupo que consiste en haluro, halohidrocarbilo C₁₋₂₀ y grupos ligando Q¹, más preferiblemente Ar^f es un resto hidrocarbílico fluorado de 1 a 30 átomos de carbono, lo más preferiblemente Ar^f es un resto hidrocarbílico aromático fluorado de 6 a 30 átomos de carbono, y lo más sumamente preferible es que Ar^f sea un resto hidrocarbílico aromático perfluorado de 6 a 30 átomos de carbono.

- 45 Los ejemplos de las sales de metales del Grupo 13 anteriores son tris(fluoroaril)boratos de aluminicio o tris(fluoroaril)boratos de galicinio correspondientes a la fórmula: [M''Q¹₂L¹]⁺ (Ar^f₃M'Q²)⁻, en la que M'' es aluminio o galio; Q¹ es hidrocarbilo C₁₋₂₀, preferiblemente alquilo C₁₋₈; Ar^f es perfluoroarilo, preferiblemente pentafluorofenilo; y Q² es alquilo C₁₋₈, preferiblemente alquilo C₄₋₈. Más preferiblemente, Q¹ y Q² son grupos alquilo C₁₋₈ idénticos, lo más preferiblemente, metilo, etilo u octilo.

- 50 Los cocatalizadores de activación anteriores también se pueden usar en combinación. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un compuesto de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)borano que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

La relación molar de catalizador/cocatalizador empleada oscila preferiblemente de 1:10.000 a 100:1, más preferiblemente de 1:5000 a 10:1, lo más preferiblemente de 1:1000 a 1:1. El alumoxano, cuando se usa por sí mismo como cocatalizador de activación, se emplea en una cantidad grande, generalmente al menos 100 veces la

cantidad de complejo metálico, en una base molar. El tris(pentafluorofenil)borano, cuando se usa como cocatalizador de activación, se emplea en una relación molar al complejo metálico de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, lo más preferiblemente de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean, de manera general, en cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

- 5 Los catalizadores, ya estén o no soportados de cualquier manera adecuada, se pueden usar para polimerizar monómeros etilénicamente insaturados que tienen de 2 a 100.000 átomos de carbono, bien solos o bien en combinación. Los monómeros polimerizables por adición preferidos para el uso en la presente memoria incluyen olefinas, diolefinas y mezclas de las mismas. Las olefinas preferidas son compuestos alifáticos o aromáticos que contienen insaturación vinílica, así como compuestos cíclicos que contienen insaturación etilénica. Los ejemplos de
10 estos últimos incluyen ciclobuteno, ciclopenteno, norborneno, y derivados del norborneno que están sustituidos en las posiciones 5 y 6 con grupos hidrocarbilo C_{1-20} . Las diolefinas preferidas son compuestos diolefínicos C^{4-40} , que incluyen etiliden-norborneno, 1,4-hexadieno, norbornadieno, y similares. Los catalizadores y procedimientos de la presente memoria son especialmente adecuados para el uso en la preparación de copolímeros de etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/estireno, etileno/propileno, etileno/1-penteno, etileno/4-metil-1-penteno y etileno/1-octeno, así como terpolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado, tal como, por ejemplo, terpolímeros EPDM.

Los monómeros más preferidos incluyen las α -olefinas C_{2-20} , especialmente etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, α -olefinas macromoleculares de cadena larga, y mezclas de los mismos. Otros monómeros preferidos incluyen estireno, estireno sustituido con alquilo C_{1-4} , etiliden-norborneno, 1,4-hexadieno, 1-,7-octadieno, vinilciclohexano, 4-vinilciclohexeno, divinilbenceno, y
20 mezclas de los mismos con etileno. Las α -olefinas macromoleculares de cadena larga son remanentes poliméricos terminados en vinilo formados *in situ* durante reacciones de polimerización continuas en disolución. Bajo condiciones de procesamiento adecuadas, tales unidades macromoleculares de cadena larga son polimerizadas fácilmente hasta el producto polimérico junto con etileno y otros monómeros olefínicos de cadena corta para dar pequeñas cantidades de ramificación de cadena larga en el polímero resultante.

- 25 Los monómeros preferidos incluyen una combinación de etileno y uno o más comonómeros seleccionados de monómeros aromáticos monovinílicos, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etiliden-norborneno, α -olefinas alifáticas C_{3-10} (especialmente propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno), y dienos C_{4-40} . Los monómeros más preferidos son mezclas de etileno y estireno; mezclas de etileno, propileno y estireno; mezclas de etileno, estireno y un dieno no conjugado, especialmente etiliden-norborneno o 1,4-hexadieno, y mezclas de etileno, propileno y un dieno no conjugado, especialmente etiliden-norborneno o 1,4-hexadieno.

En general, la polimerización se puede llevar a cabo en condiciones bien conocidas en la técnica anterior para reacciones de polimerización de tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn, esto es, temperaturas de 0-250°C, preferiblemente 30 a 200°C, y presiones desde la atmosférica hasta 10.000 atmósferas. Se puede emplear, si se
35 desea, una polimerización en suspensión, disolución, pasta, fase gaseosa, polvo en estado sólido u otra condición de proceso. Se puede emplear un soporte, especialmente sílice, alúmina, o un polímero (especialmente poli(tetrafluoroetileno) o una poliolefina), y deseablemente se emplea cuando los catalizadores se usan en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. El soporte se emplea preferiblemente en una cantidad que proporcione una relación de pesos de catalizador (basado en el metal):soporte de $1:10^6$ a $1:10^3$, más preferiblemente de $1:10^6$ a $1:10^4$.

En la mayoría de reacciones de polimerización, la relación molar de catalizador:compuestos polimerizables empleada es de $10^{-12}:1$ a $10^{-1}:1$, más preferiblemente de $10^{-9}:1$ a $10^{-5}:1$.

Los disolventes adecuados usados para la polimerización en disolución son líquidos que son sustancialmente inertes bajo las condiciones de proceso encontradas en su utilización. Los ejemplos incluyen hidrocarburos de cadena lineal y ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, y
45 mezclas de los mismos; hidrocarburos perfluorados tales como alcanos C_{4-40} perfluorados, y compuestos aromáticos sustituidos con alquilo tales como benceno, tolueno, xileno, y etilbenceno. Los disolventes adecuados también incluyen olefinas líquidas que pueden actuar como monómeros o comonómeros.

- 50 Los catalizadores se pueden utilizar en combinación con al menos un catalizador de polimerización homogéneo o heterogéneo adicional en el mismo reactor o en reactores independientes conectados en serie o en paralelo para preparar mezclas poliméricas que tienen propiedades deseables. Un ejemplo de tal procedimiento se describe en la solicitud de patente internacional WO-A-9400500.

Los catalizadores de la presente invención son particularmente ventajosos para la producción de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno/ α -olefina que tienen altos niveles de ramificación de cadena larga. El uso de los catalizadores de la presente invención en procedimientos de polimerización continuos, especialmente procedimientos de polimerización continuos en disolución, permite elevadas temperaturas de reactor, que favorecen la formación de cadenas poliméricas terminadas en vinilo que pueden ser incorporadas en un polímero creciente, dando de este modo una rama de cadena larga. El uso de las presentes composiciones catalíticas permite
55

ventajosamente la producción económica de copolímeros de etileno/ α -olefina que tienen una procesabilidad similar a polietileno de baja densidad producido por radicales libres, a alta presión.

Las presentes composiciones catalíticas se pueden emplear ventajosamente para preparar polímeros olefínicos que tienen propiedades de procesamiento mejoradas polimerizando etileno solo o mezclas de etileno/ α -olefina con bajos niveles de un dieno que induce las ramas "H", tal como norbornadieno, 1,7-octadieno, o 1,9-decadieno. La combinación única de elevadas temperaturas de reactor, alto peso molecular (o bajos índices de fusión) a temperaturas de reactor altas y alta reactividad del comonomero permite ventajosamente la producción económica de polímeros que tienen excelentes propiedades físicas y procesabilidad. Preferiblemente, tales polímeros comprenden etileno, una α -olefina C_{3-20} y un comonomero de ramificación "H". Preferiblemente, tales polímeros se producen en un procedimiento de disolución, lo más preferiblemente un procedimiento de disolución continuo.

La composición catalítica se puede preparar como un catalizador homogéneo por adición de los componentes requeridos a un disolvente o diluyente en el que se realizará la polimerización. La composición catalítica también se puede preparar y emplear como un catalizador heterogéneo adsorbiendo, depositando o uniendo químicamente los componentes requeridos sobre un sólido en partículas inorgánico u orgánico. Los ejemplos de tales sólidos incluyen sílice, gel de sílice, alúmina, arcillas, arcillas expandidas (aerogeles), aluminosilicatos, compuestos de trialkilaluminio, y materiales poliméricos orgánicos o inorgánicos, especialmente poliolefinas. Preferiblemente, un catalizador heterogéneo se prepara haciendo reaccionar un compuesto inorgánico, preferiblemente un compuesto de tri(alkilo C_{1-4})aluminio, con un cocatalizador de activación, especialmente una sal de amonio de un hidroxialil(trispentafluorofenil)borato, tal como una sal de amonio de (4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)tris-(pentafluorofenil)borato o (4-hidroxifenil)-tris(pentafluorofenil)borato. Este cocatalizador de activación es depositado sobre el soporte por co-precipitación, imbibición, pulverización y otra técnica similar, y después de eso se retira cualquier disolvente o diluyente. El complejo metálico se añade al soporte, también adsorbiendo, depositando o uniendo químicamente el mismo al soporte, bien posteriormente, bien simultáneamente o bien antes de la adición del cocatalizador de activación.

Cuando se prepara en forma heterogénea o soportada, la composición catalítica se emplea en una polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Como limitación práctica, la polimerización en suspensión tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el producto polimérico es sustancialmente insoluble. Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más hidrocarburos con menos que 5 átomos de carbono. Si se desea, se pueden usar hidrocarburos saturados tales como etano, propano o butano, en todo o en parte, como diluyente. Asimismo, el monómero de α -olefina o una mezcla de diferentes monómeros de α -olefina se puede usar, en todo o en parte, como diluyente. Lo más preferiblemente, al menos una mayor parte del diluyente comprende el monómero o monómeros de α -olefina a ser polimerizados. Se puede disolver un dispersante, particularmente un elastómero, en el diluyente utilizando técnicas conocidas en la técnica, si se desea.

En todo momento, los ingredientes individuales, así como los componentes catalíticos recuperados, deben ser protegidos del oxígeno y la humedad. Por lo tanto, los componentes catalíticos y catalizadores se deben preparar y recuperar en un atmósfera exenta de oxígeno y humedad. Preferiblemente, por lo tanto, las reacciones se realizan en presencia de un gas inerte, seco, tal como, por ejemplo, nitrógeno.

La polimerización se puede llevar a cabo como un procedimiento de polimerización discontinuo o continuo. Se prefiere un procedimiento continuo, en cuyo caso el catalizador, el etileno, el comonomero, y opcionalmente el disolvente, se suministran continuamente a la zona de reacción, y el producto polimérico se retira continuamente de la misma.

Sin limitar de ningún modo el alcance de la invención, un medio para llevar a cabo tal procedimiento de polimerización es como sigue: en un tanque reactor agitado, los monómeros a ser polimerizados se introducen continuamente, junto con el disolvente y un agente de transferencia de cadenas opcional. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente de monómeros, junto con cualquier disolvente o diluyente adicional y polímero disuelto. Si se desea, se puede añadir también una pequeña cantidad de un dieno que induce ramas "H" tal como norbornadieno, 1,7-octadieno o 1,9-decadieno. El catalizador y cocatalizador se introducen continuamente en la fase líquida del reactor. La temperatura y presión del reactor se pueden controlar ajustando la relación disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, así como enfriando o calentando bobinas, camisas o ambos. La velocidad de polimerización es controlada por la velocidad de adición del catalizador. El contenido de etileno del producto polimérico es determinado por la relación de etileno a comonomero en el reactor, que es controlada manipulando las respectivas velocidades de alimentación de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico es controlado, opcionalmente, controlando otras variables de polimerización tales como la temperatura, la concentración de monómero, o mediante el agente de transferencia de cadenas mencionado anteriormente, tal como una corriente de hidrógeno introducida en el reactor, como es bien conocido en la técnica. El efluente del reactor es puesto en contacto con un agente eliminador del catalizador, tal como agua. La disolución polimérica es opcionalmente calentada, y el producto polimérico es recuperado emitiendo monómeros gaseosos así como disolvente o diluyente residual a presión reducida, y, si fuera necesario, realizando una desvolatilización adicional en un equipo tal como un extrusor de desvolatilización. En un procedimiento continuo, el tiempo de residencia medio del catalizador y el polímero en el reactor es, de manera general, de 5 minutos a 8 horas, y preferiblemente de 10 minutos a 6 horas.

Los homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno/α-olefina son particularmente adecuados para su preparación según la invención. De manera general, tales polímeros tienen densidades de 0,85 a 0,96 g/ml. Por regla general, la relación molar de comonomero de α-olefina a etileno usada en la polimerización puede ser variada, a fin de ajustar la densidad del polímero resultante. Cuando se producen materiales con un intervalo de densidades de 0,91 a 0,93, la relación de comonomero a monómero es menor que 0,2, preferiblemente menor que 0,05, aún más preferiblemente menos que 0,02, y puede incluso ser menor que 0,01. En el procedimiento de polimerización anterior, se ha encontrado que el hidrógeno controla de manera eficaz el peso molecular del polímero resultante. Por regla general, la relación molar de hidrógeno a monómero es menor que 0,5, preferiblemente menor que 0,2, más preferiblemente menor que 0,05, aún más preferiblemente menor que 0,02 y puede incluso ser menor que 0,01.

10 EJEMPLOS

Se entiende que la presente invención se puede llevar a cabo en ausencia de cualquier componente que no haya sido específicamente descrito. Los siguientes ejemplos se proporcionan a fin de ilustrar adicionalmente la invención, y no son para ser interpretados como limitantes. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en base a peso. El término "durante una noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, "temperatura ambiente", si se usa, se refiere a una temperatura de 20-25°C, y "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla de oligómeros de propileno hidrogenado, mayoritariamente isoalcanos C₆-C₁₂, disponibles comercialmente bajo la marca registrada Isopar ETM de Exxon Chemicals Inc. HRMS se refiere a espectroscopía de masas de alta resolución.

Todos los disolventes se purificaron usando la técnica descrita por Pangborn et al, *Organometallics*, 15, 1518-1520, (1996). Todos los compuestos, disoluciones y reacciones se manejaron bajo una atmósfera inerte (caja seca). Los desplazamientos de ¹H y ¹³C NMR fueron referenciados a resonancias de disolvente internas y se presentan en relación a TMS.

El análisis de rayos X se realizó de la siguiente manera:

Recogida de datos: Un solo cristal de dimensiones adecuadas se sumergió en aceite, Paratone NTM, disponible en Exxon Chemicals, Inc., y se montó sobre una fibra de vidrio fina. El cristal fue transferido a un difractómetro SMART PLATFORM de Bruker equipado con un cristal monocromático de grafito, una fuente de radiación MoKα (λ = 0,71073 Å), y un detector de área CCD (dispositivo acoplado a carga, por sus siglas en inglés). El cristal fue bañado en una corriente de nitrógeno frío durante la recogida de datos (-100°C).

Se usó el programa SMART (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, EE.UU.) para el control del difractómetro, barridos de marcos, indexado, cálculos de matrices de orientación, afinación por mínimos cuadrados de parámetros de celda, medidas de caras del cristal y recogida de los datos reales. Se usó el programa ASTRO (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, EE.UU.) para fijar la estrategia de recogida de datos.

Los marcos de datos en bruto fueron leídos por el programa SAINT (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, EE.UU.) e integrados usando algoritmos de perfilado 3D. Los datos resultantes fueron reducidos para producir reflexiones hkl y sus intensidades y desviaciones estándar estimadas. Los datos fueron corregidos para efectos de Lorentz y de polarización. Se recogieron suficientes reflexiones para representar un intervalo de nivel de redundancia de 1,51 a 2,16 con un intervalo de valores R_{sim} de 2,5 por ciento, en la corteza 2θ de reflexiones más baja, a 3,0 por ciento en la corteza 2θ de reflexiones más alta (55°). Se aplicó una corrección del decaimiento cristalino y fue menos que 1 por ciento. Los parámetros de la celda unitaria fueron afinados por mínimos cuadrados de los ángulos de ajuste de las reflexiones.

Se aplicaron correcciones de absorción por integración basada en caras medidas indexadas. La preparación de los datos se llevó a cabo usando el programa XPREP (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, EE.UU.). La estructura fue resuelta por métodos directos en SHELXTL5.1 (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, EE.UU.) a partir de los cuales se obtuvieron las posiciones de todos los átomos distintos al H. La estructura fue afinada, también en SHELXTL5.1, usando una afinación por mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos distintos al H fueron afinados con parámetros térmicos anisotrópicos y todos los átomos de H fueron calculados en posiciones idealizadas y afinados dependiendo de sus átomos parentales, o fueron obtenidos a partir de un mapa de Diferencia Fourier y afinados sin ninguna restricción. No se aplicó una corrección para la extinción secundaria. El afinado final se llevó a cabo usando valores F² en lugar de F. R₁ se calcula para proporcionar una referencia al valor R convencional, pero su función no está minimizada. Adicionalmente, wR₂ es la función que está minimizada, y no R₁.

El coeficiente de absorción lineal, los factores de dispersión atómica y las correcciones de dispersión anómala se calcularon a partir de valores de las Tablas Internacionales para Cristalografía de Rayos X (1974), Vol. IV, p. 55. Birmingham: Kynoch Press (distribuidor actual, D. Reidel, Dordrecht).

Funciones relevantes:

$$R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$$

$$wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[wF_o^{22}]]^{1/2}$$

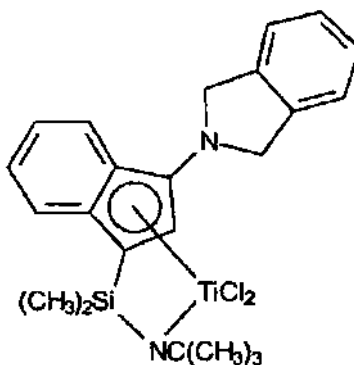
$$R_{int.} = \Sigma[F_o^2 - F_o^2(\text{media})]^2/\Sigma[F_o^2]$$

$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)]^{1/2}$ donde n es el número de reflexiones y p es el número total de parámetros afinados

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0370 \cdot p)^2 + 0,31 \cdot p], \quad p = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$$

Ejemplo 1

Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio



10 (A) Preparación de 2,3-dihidro-2-(1H-inden-3-il)-1H-isoindol

Se cargó 1-indanona (10,0 g, 75,1 mmol), isoindoleno (12,00 g, 100,7 mmol) y 150 ml de tolueno seco, exento de aire, en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos equipado con una barra de agitación en la caja seca. El matraz, tapado, se retiró de la caja, se equipó con una trampa Dean-Stark y se llevó a reflujo bajo una atmósfera de N₂. El análisis por GC (Cromatografía de Gases) mostró una conversión mayoritaria completa a las 7 h (mayor que 90 por ciento). La reacción se dejó a reflujo 1 h adicional y el disolvente se retiró a presión reducida (a 1 mm a 80°C) con un cabezal fijo de camino corto. Se aplicó un alto vacío y el frasco se calentó a 120 °C para retirar por destilación las trazas de amina e indanona (0,3 mm).

¹H (C₆D₆) δ: 7,61 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 7,32 (d, J = 7,0 Hz, 1H), 6,82-7,25 (m, 6H), 5,01 (t, J = 2,2 Hz, 1H), 4,59 (s, 4H), 3,14 (d, J = 2,3 Hz, 2H)

20 ¹³C {¹H} (C₆D₆) δ: 149,1, 145,9, 141,8, 138,6, 127,1, 126,8, 124,9, 124,5, 122,6, 121,1, 120,2, 100,4, 56,3, 35,8

HRMS: Calculado, C₁₇H₁₅N: 233,1204, encontrado: 233,1205.

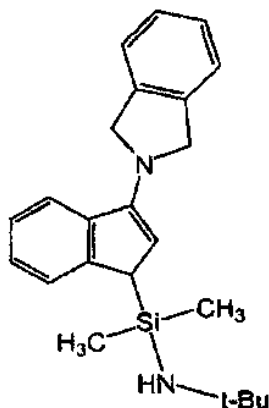
(B) Preparación de 2,3-dihidro-2-(1H-inden-3-il)-1H-isoindol, sal de litio

Se suspendió 2,3-dihidro-2-(1H-inden-3-il)-1H-isoindol (2,60 g, 1,15 mmol) en 70 ml de hexano. Se añadió tolueno (70 ml) con agitación para formar una disolución. Se añadió reactivo de n-BuLi (2,5 M en hexano, 4,0 ml, 1,00 mmol) a lo largo de un periodo de 5 minutos y se agitó durante 20 minutos mientras se formaba un precipitado verde oliva. Este sólido se decantó del líquido y se lavó con 70 ml de hexano en una frita proporcionando el producto como un polvo verde oliva de libre fluidez (1,78 g, 74 por ciento de rendimiento después de un secado a vacío). El análisis por espectroscopía ¹H y ¹³C indicó la presencia de aproximadamente 0,33 equivalentes de solvato de hexano por peso fórmula.

30 ¹H (THF D₈) δ: 7,48 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 7,12-7,28 (m, 5H), 6,34 (m, 2H), 6,25 (d, J = 3,3 Hz, 1H), 5,59 (d, J = 3,4 Hz, 1H), 4,57 (s, 4H)

¹³C {¹H} (THF D₈) δ: 142,4, 128,0, 126,8, 123,4, 122,6, 120,4, 119,7, 118,4, 113,3, 111,8, 104,4, 83,9, 60,0 (hexano a 32,5, 23,5, 14,4).

(C) [3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il]-N-(1,1-dimetiletil)dimetil-silanamina

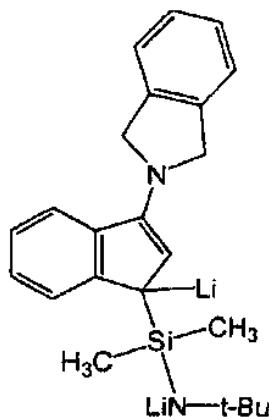


Se disolvió 2,3-dihidro-2-(1*H*-inden-3-il)-1*H*-isoindol, sal de litio, (1,64 g, 6,86 mmol) en 10 ml de THF y esta disolución se añadió gota a gota al reactivo *N*-(*terc*-butil)-*N*-(1-cloro-1,1-dimetilsilil)amina (1,47 g, 8,91 mmol, 1,3 eq.) en 40 ml de THF. La reacción se dejó en agitación durante varias horas, y el THF y el exceso de electrófilo fueron retirados a presión reducida. El aceite en bruto se extrajo en hexano y se filtró a través de una frita de porosidad media. El disolvente fue retirado a presión reducida para dar el producto deseado como un aceite verde esmeralda (2,40 g, 6,79 mmol, 96,5 por ciento).

^1H (C_6D_6) δ : 8,10 (m, 2H), 7,66 (m, 1H), 7,48 (m, 1H), 6,90-7,10 (m, 5H), 5,37 (s, 1H), 3,34 (s, 4H), 0,56 (s, 9H), -0,21 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 147,9, 147,2, 140,7, 139,0, 127,1, 124,8, 124,0, 122,6, 121,0, 104,8, 56,7, 49,5, 43,8, 34,0, 0,44, -0,98; APCI/LC/MS usando eluyente de tolueno a presión atmosférica para el ión positivo, m/e (tanto por ciento de ión) 363,1 Parental M^+H^+ , 100 por ciento), 233,9 (25 por ciento); ión negativo: 361,0, M^-H^- (100 por ciento), 231,8 (50 por ciento).

(D) [3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-inden-1-il]-*N*-(1,1-dimetiletil)dimetil-silanamina, sal de dilitio



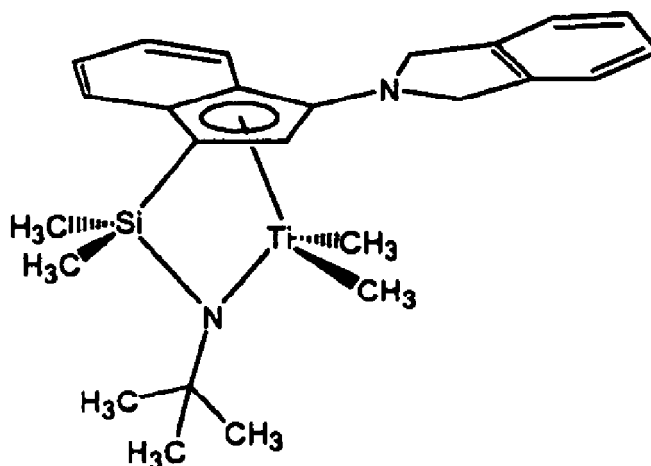
A una disolución en hexano de 110 ml que contenía 9,357 g (25,81 mmol) de [3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-inden-1-il]-*N*-(1,1-dimetiletil)dimetil-silanamina se le añadieron 33,9 ml de una disolución de *n*-BuLi 1,6 M en 5 min. Durante la adición del *n*-BuLi, apareció un precipitado amarillo. Después de agitar durante una noche, el precipitado se recogió en la frita, se lavó con 3 x 25 ml de hexano y se secó a presión reducida para dar 8,85 g de producto como un polvo amarillo. Rendimiento 91,6 por ciento.

(E) Preparación de dicloro(*N*-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-inden-1-il)silanaminato-(2-)-*N*-)titanio

En la caja seca se suspendieron 8,43 g (22,7 mmol) de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ en 150 ml de THF. A esta disolución se le añadieron en 5 min 8,51 g (22,7 mmol) de *N*-(*terc*-butil)-*N*-(1,1-dimetil)-1-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-indenil)silil)amina, sal de dilitio, disuelta en 100 ml de THF. Después, se agitó la disolución durante 2 h. Después de este tiempo se añadieron 4,11 g de PbCl_2 (14,8 mmol) y la disolución se agitó durante 2 h. Después, el THF fue retirado a presión reducida. La mitad del residuo restante se transfirió a un dedal y se extrajo con 130 ml de cloruro de metileno usando extracción continua fuera de la caja seca (9 h). La segunda mitad del residuo se extrajo sustancialmente de la misma manera. El disolvente se retiró a presión reducida y se añadieron 80 ml de hexano para triturar el residuo. El sólido negro-verde se recogió en la frita, se lavó con 2 x 50 ml de hexano y se secó a presión reducida para dar 7,92 g de producto. El rendimiento fue 72,7 por ciento.

^1H (THF- d_6) δ : 0,71 (s, 3H), 0,81 (s, 3H), 1,31 (s, 9H), 5,09 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13,2$ Hz), 5,48 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13,2$ Hz), 5,90 (s, 1H), 7,18-7,42 (m, 6H), 7,66 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz), 8,13 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz).

Ejemplo 2 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio.



5

En la caja seca se disolvieron 0,4 g del dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (1,1 mmol) en 35 ml de Et₂O. A esta disolución se le añadieron gota a gota 1,45 ml (2,32 mmol) de MeLi (1,6 M en éter) mientras se agitaba a lo largo de un periodo de 2 minutos. Después de completarse la adición de MeLi, se agitó la disolución durante 30 minutos. El Et₂O se retiró a presión reducida y el residuo se extrajo con una mezcla de hexano/tolueno (1/1) (2 x 20 ml), se filtró la disolución, y el filtrado se evaporó a sequedad a presión reducida para dar 0,268 g de un sólido rojo oscuro cristalino. El rendimiento fue 75,5 por ciento. Se obtuvo la estructura por rayos X de cristal único (ORTEP) del complejo y se reproduce como Figura 1 adjuntada a la presente memoria.

10

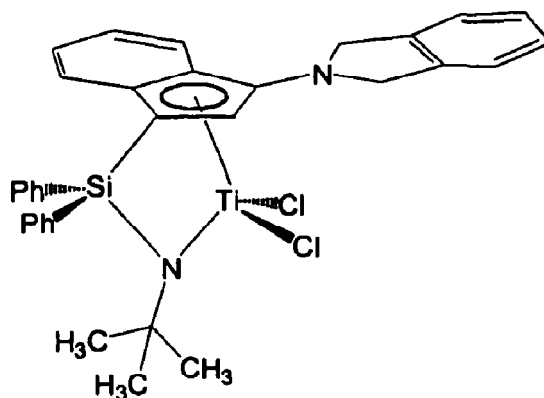
^1H (C₆D₆) δ : 0,08 (s, 3H), 0,54 (s, 3H), 0,67 (s, 3H), 0,73 (s, 3H), 1,50 (s, 9H), 4,62 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$ Hz), 5,48 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$ Hz), 5,46 (s, 1H), 6,91 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz), 6,98-7,12 (m, 5H), 7,52 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9,0$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1,2$ Hz), 7,75 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0,9$ Hz).

15

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C₆D₆) δ : 2,37, 4,47, 34,65, 49,83, 54,54, 56,66, 58,01, 84,47, 104,34, 122,68, 124,10, 124,16, 125,11, 125,48, 127,36, 128,30, 133,42, 137,80, 142,99. ^{13}C (C₆D₆) δ : 49,83 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 119,0$ Hz), 54,54 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 119,8$ Hz).

Ejemplo 3 Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio

20



(A) Preparación de [3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il]-N-(1,1-dimetiletil)difenil-silanamina

A 1,73 g (5,98 mmol) de N-(*terc*-butil)-N-(1-cloro-1,1-difenil)sililamina disuelta en 25 ml de THF se le añadieron 1,432 g (5,98 mmol) de 1-(1H-3-indenil)-1-(2,3-dihidro-1H-isoindolinil), sal de litio, disuelto en 25 ml de THF. Después de agitar la mezcla de reacción durante una noche, se retiró el disolvente a presión reducida. El residuo se extrajo con 40 ml de hexano y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida dando 3,062 g de producto impuro como un residuo amarillo-verde.

25

^1H (C₆D₆) δ : 1,07 (s, 9H), 1,19 (s, 1H), 5,09 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 1,8$ Hz), 4,36 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,4$ Hz), 5,55 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} =$

11,1 Hz), 5,49 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 2,4$ Hz), 6,93-7,24 (m, 12H), 7,5-7,6 (m, 4H), 7,70 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 33,69, 40,78, 50,03, 56,48, 103,88, 120,97, 122,50, 123,89, 124,66, 124,90, 127,00, 127,35, 127,63, 129,44, 129,48, 135,75, 135,86, 136,22, 137,00, 138,84, 141,17, 146,15, 148,54.

(B) Preparación de [3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il]-N-(1,1-dimetiletil)difenil-silanamina, sal de dilitio

A una disolución en 50 ml de hexano y 10 ml de tolueno que contenía 3,062 g (6,3 mmol) de la N-(*terc*-butil)-N-(1,1-difenil)-1-(3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-indenil)silil)amina se le añadieron 8 ml de disolución de n-BuLi 1,6 M. El ligando sólo fue parcialmente soluble en hexano. Durante la adición del n-BuLi, apareció un precipitado amarillo. Después de agitar durante una noche, el precipitado se recogió en una frita, se lavó con 2 x 25 ml de hexano y se secó a presión reducida para dar 2,50 g de producto como un polvo amarillo. El rendimiento fue 79,8 por ciento.

^1H (THF- d_8) δ : 1,21 (s, 9H), 4,51 (4H), 6,17 (s, 1H), 6,48 (m, 2H), 7,07-7,27 (m, 10H), 7,51 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7,8$ Hz), 7,94 (m, 4H), 8,10 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8) δ : 38,83, 52,41, 59,78, 94,90, 112,62, 113,90, 116,25, 118,10, 121,69, 122,55, 124,36, 124,77, 126,02, 126,37, 126,91, 133,38, 137,22, 141,99, 151,82.

(C) Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio

En la caja seca se suspendieron 1,862 g (5,02 mmol) de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ en 20 ml de THF. A esta disolución se le añadieron en 1 min 2,505 g (5,02 mmol) de [3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il]-N-(1,1-dimetiletil)difenil-silanamina, sal de dilitio, disuelta en 30 ml de THF. Después, se agitó la disolución durante 45 min. Después de este tiempo se añadieron 0,91 g de PbCl_2 (3,3 mmol) y se agitó la disolución durante 45 min. Después se retiró el THF a presión reducida. El residuo se extrajo primero con 4 x 30 ml de cloruro de metileno y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida dejando un sólido negro. El residuo que quedó en la frita se extrajo con 100 ml adicionales de cloruro de metileno. El disolvente se retiró a presión reducida. Los sólidos obtenidos de ambas extracciones se combinaron y se añadieron 30 ml de hexano. Después de agitar durante 1 hora, el sólido se recogió en una frita, se lavó con 30 ml de hexano y se secó a presión reducida para dar 1,95 g del producto deseado como un sólido púrpura intenso. El rendimiento fue 64,2 por ciento. Se obtuvo la estructura por rayos X de cristal único (ORTEP) del complejo y se reproduce como Figura 2 adjunta a la presente memoria.

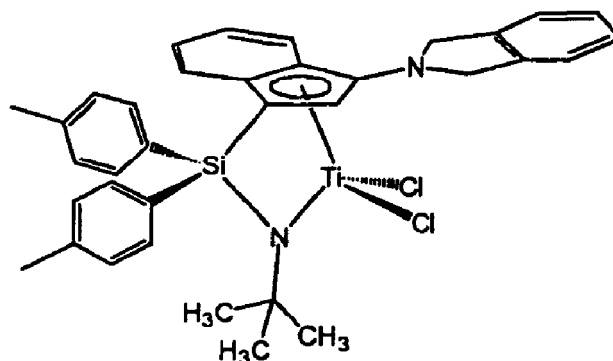
^1H (C_6D_6) δ : 1,36 (s, 9H), 1,74 (m, 4H), 5,06 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 13,4$ Hz), 5,47 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 12,9$ Hz), 5,94 (s, 1H), 6,87 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 9,0$ Hz), 7,00 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 7,7$ Hz), 7,1-7,36 (m, 6H), 7,4-7,6 (m, 6H), 7,89 (m, 3H), 8,13 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 8,4$ Hz).

Ejemplo 4 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio

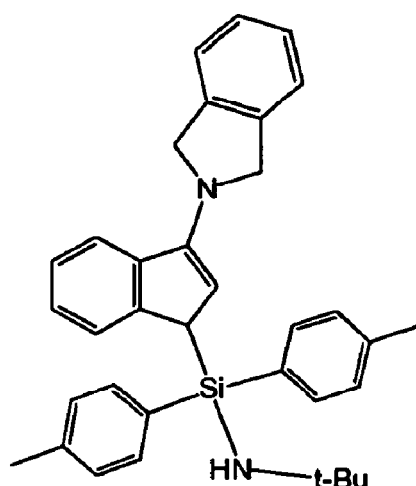
En la caja seca se disolvieron 0,46 g de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (0,76 mmol) en 35 ml de éter dietílico. A esta disolución se le añadieron gota a gota 1,1 ml (1,75 mmol) de MeLi (1,6 M en éter) mientras se agitaba a lo largo de un periodo de 2 minutos. Después de completarse la adición del MeLi, se agitó la disolución durante 50 minutos. Después, se retiró el éter a presión reducida y el residuo se extrajo con una mezcla de 30 ml de tolueno y la disolución se filtró, y el filtrado se evaporó a sequedad a presión reducida. Se añadió hexano (40 ml) y se agitó la mezcla durante 1 hora. Se recogió un sólido rojo en la frita, se lavó con hexano y se secó a presión reducida para dar una primera fracción que comprendía 210 mg de producto. Se retiró el disolvente del filtrado para dar 115 mg de una segunda fracción del producto. El rendimiento total fue 78,1 por ciento. La primera fracción se disolvió en 3 ml de tolueno seguido de la adición de 15 ml más de tolueno. Se filtró la disolución y se puso en un congelador (-27°C) durante una noche. El disolvente se decantó y los cristales rojos resultantes se lavaron con hexano y se secaron a presión reducida para dar 80 mg del producto deseado. Se obtuvo la estructura por rayos X de cristal único (ORTEP) del complejo y se reproduce como Figura 2 adjunta a la presente memoria.

^1H (C_6D_6) δ : 0,26 (s, 3H, H13), 0,98 (s, 3H, H12), 1,68 (s, 9H, H11), 4,52 (d, 2H, $^2J_{H-H} = 11,7$ Hz, H14), 4,82 (d, 2H, $^2J_{H-H} = 12,0$ Hz, H14), 5,65 (s, 1H, H2), 6,70 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 7,8$ Hz, C6), 6,92 (dd, 2H, $^3J_{H-H} = 5,4$ Hz, $^4J_{H-H} = 3,3$ Hz, H15), 6,99 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 7,7$ Hz, H5), 7,08 (dd, 2H, $^3J_{H-H} = 5,5$ Hz, $^4J_{H-H} = 3,0$ Hz, H15), 7,19 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 8,7$ Hz, H7), 7,22-7,32 (m, 6H, H19, H20, H23, H24), 7,70 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 8,7$ Hz, H4), 7,99 (dd, 2H, $^3J_{H-H} = 8,1$ Hz, $^4J_{H-H} = 1,2$ Hz, H18), 8,15 (m, 2H, H22). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 35,23 (C11), 51,21 (C12), 56,32 (C13), 56,61 (C14), 57,54 (C10), 83,15 (C1), 105,39 (C2), 122,69 (C15), 124,47 (cuat.), 124,62 (C5), 125,18 (C6), 125,36 (C4), 127,35 (C16), 128,22, 128,35, 128,82 (C7), 130,00, 130,13, 133,49 (cuat.), 136,31 (C19), 136,67 (C22), 137,45 (cuat.), 137,61 (cuat.), 137,95 (cuat.), 143,93 (cuat.). ^{13}C (C_6D_6) δ : 51,21 (q, $^1J_{C-H} = 118,9$ Hz, C12), 56,32 (q, $^1J_{C-H} = 119,9$ Hz, C13).

Ejemplo 5 Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di(p-tolil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio



(A) Preparación de N-(*tert*-butil-N-(1,1-*p*-tolil)-1-(3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-indenil)silil)amina



A 1,70 g (5,35 mmol) de N-(*tert*-butil-N-(1,1-*p*-tolil)silil)amina disuelta en 20 ml de THF se le añadieron 1,279 g (5,35 mmol) de 1-(1*H*-3-indenil)-1-(2,3-dihidro-1*H*-isoindolinil), sal de litio, disuelto en 20 ml de THF. Después, la mezcla de reacción se agitó durante 9 h y después se retiró el disolvente a presión reducida. El residuo se extrajo con 40 ml de hexano y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida dando 2,806 g de producto como un sólido gris. Rendimiento 101,9 por ciento.

^1H (C_6D_6) δ : 1,10 (s, 9H), 2,01 (s, 3H), 2,08 (s, 3H), 4,12 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 1,5$ Hz), 4,39 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,1$ Hz), 4,57 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 2,1$ Hz), 5,55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,1$ Hz), 6,9-7,22 (m, 10H), 7,56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,62 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz), 7,67 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21,37, 21,43, 33,78, 41,09, 50,05, 56,56, 104,28, 120,98, 122,46, 123,84, 124,71, 124,84, 126,98, 128,29, 128,52, 129,05, 132,99, 133,68, 135,08, 135,90, 136,01, 138,89, 139,05, 139,09, 141,27, 146,39, 148,48.

(B) Preparación de N-(*tert*-butil-N-(1,1-*p*-tolil)-1-(3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-indenil)silil)amina, sal de dilitio

A una disolución de 50 ml de hexano que contenía 2,726 g (5,61 mmol) de la N-(*tert*-butil-N-(1,1-*p*-tolil)-1-(3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-indenil)silil)amina se le añadieron 7,4 ml de disolución de *n*-BuLi 1,6 M. Durante la adición del *n*-BuLi, apareció un precipitado amarillo. Después de agitar durante 6 h, el precipitado amarillo se recogió en una frita, se lavó con 2 x 25 ml de hexano, y se secó a presión reducida para dar 2,262 g del producto como un polvo amarillo. El rendimiento fue 76,6 por ciento.

^1H (C_6D_6) δ : 1,17 (s, 9H), 2,30 (s, 6H), 4,51 (s, 4H), 6,21 (s, 1H), 6,47 (m, 2H), 6,97 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz), 7,15 (m, 2H), 7,23 (m, 2H), 7,50 (m, 1H), 7,81 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 8,07 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21,65, 38,83, 52,46, 59,82, 95,33, 112,93, 114,15, 115,78, 118,29, 122,05, 122,60, 124,16, 124,78, 126,94, 127,30, 133,06, 134,75, 137,30, 141,98, 148,17.

(C) Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-*p*-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio

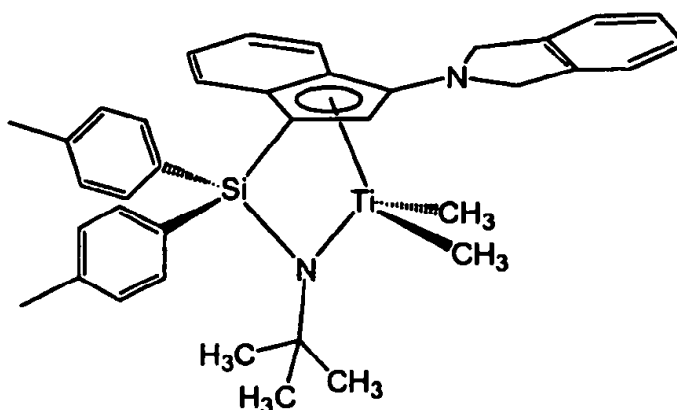
En la caja seca se suspendieron 1,552 g (4,19 mmol) de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ en 20 ml de THF. A esta disolución, se le añadieron en 1 min 2,206 g (4,19 mmol) de N-(*tert*-butil-N-(1,1-*p*-tolil)-1-(3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-indenil)silil)amina, sal de dilitio, disuelta en 30 ml de THF. Después, se agitó la disolución durante 60 min. Después de este

tiempo, se añadieron 0,76 g de PbCl_2 (2,75 mmol) y la disolución se agitó durante 60 min. Después se retiró el THF a presión reducida. El residuo se extrajo primero con 60 ml de cloruro de metileno y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida dejando un sólido cristalino negro. Se añadió hexano (30 ml) y la suspensión negra se agitó durante 10 horas. Los sólidos se recogieron en una frita, se lavaron con 30 ml de hexano y se secaron a presión reducida para dar 2,23 g del producto deseado como un sólido púrpura intenso. El rendimiento fue 88,2 por ciento.

^1H (THF- d_8) δ : 1,40 (s, 9H), 2,46 (s, 3H), 2,48 (s, 3H), 5,07 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12,3$ Hz), 5,45 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12,6$ Hz), 5,93 (s, 1H), 6,95 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9,0$ Hz), 7,08 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,15-7,4 (m, 9H), 7,76 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 7,82 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz), 8,05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8) δ : 21,71, 21,76, 33,38, 56,87, 61,41, 94,5, 107,95, 122,86, 125,77, 126,68, 127,84, 127,92, 128,40, 128,49, 129,36, 129,79, 131,23, 135,79, 136,43, 136,73, 141,02, 141,22, 150,14.

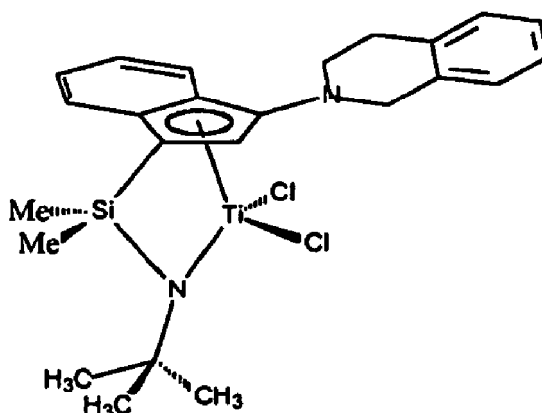
Ejemplo 6 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-p-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio

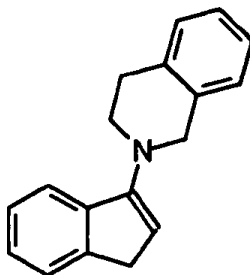


En la caja seca se disolvieron 0,50 g de complejo dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-p-tolil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (0,79 mmol) en 30 ml de éter dietílico. A esta disolución, se le añadieron gota a gota 1,14 ml (1,6 mmol) de MeLi (1,6 M en éter) mientras se agitaba a lo largo de un periodo de 1 minuto. Después de completarse la adición del MeLi, se agitó la disolución durante 1,5 horas. El éter dietílico se retiró a presión reducida y el residuo se extrajo con 45 ml de hexano. El hexano se retiró a presión reducida dando un material cristalino rojo. Este sólido se disolvió en aproximadamente 7 ml de tolueno y 25 ml de hexano, se filtró, y la disolución se puso en el congelador (-27 °C) durante 2 días. Después el disolvente se decantó y los cristales resultantes se lavaron con hexano frío y se secaron a presión reducida para dar 156 mg de producto. El rendimiento fue 33,3 por ciento.

^1H (C_6D_6) δ : 0,25 (s, 3H), 0,99 (3H), 1,72 (s, 9H), 2,12 (s, 3H), 2,15 (s, 3H), 4,53 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$ Hz), 4,83 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$ Hz), 5,68 (s, 1H), 6,72 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz), 6,9-7,2 (m, 11H), 7,30 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz), 7,71 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz), 7,93 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 8,11 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21,45, 21,52, 35,30, 50,83, 56,03, 56,66, 57,65, 83,80, 105,64, 122,69, 124,51, 124,56, 125,06, 125,35, 127,33, 128,98, 129,06, 129,22, 133,51, 134,02, 134,62, 136,49, 136,84, 137,69, 139,72, 139,87, 143,84.

Ejemplo 7 dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio



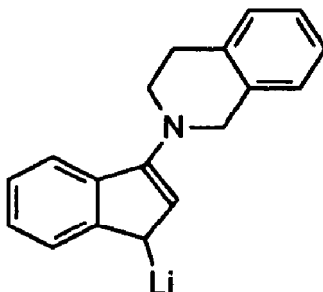
(A) Preparación de 1,2,3,4-tetrahidro-2-(1*H*-inden-3-il)-isoquinolina

Se agitó tetrahidroisoquinolina (Aldrich Chemical, 18,0 g, 135,1 mmol), 1-indanona (10,0 g, 75,1 mmol) y P_2O_5 (2,30 g, 16,1 mmol) en 150 ml de tolueno bajo una atmósfera de nitrógeno y se llevaron a reflujo durante 10 h con retirada de agua por medio de un aparato Dean Stark. Tras el enfriamiento, precipitó una gran cantidad de un fino polvo blanco (como sales de fosfato de amina). La disolución verde oscuro se filtró en atmósfera de N_2 a través de una frita de porosidad media y se ensayó por NMR después de la retirada de tolueno (relación molar de aproximadamente 85:15 de producto a cetona). Se evaporó el disolvente y la indanona/amina (aproximadamente 3,0 g) se retiró a vacío (90-160 °C a 0,55 mm Hg, 76 Pa). El proceso fue detenido y el residuo de enamina en bruto se recuperó bajo una atmósfera inerte, dando 18,0 g de un aceite rojo-verde oscuro, 95 por ciento de rendimiento. El producto en bruto fue analizado por 1H y ^{13}C NMR y mostró menos que 2 por ciento en moles de cetona.

1H (C_6D_6) δ : 7,50 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 7,29 (d, J = 7,0 Hz, 1H), 6,85-7,20 (m, 6H), 5,36 (t, J = 2,3 Hz, 1H), 4,11 (s, 2H), 3,20 (t, J = 5,9 Hz, 2H), 3,14 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 2,74 (t, J = 5,9 Hz, 2H).

$^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6) δ : 153,2 (q), 144,8 (q), 142,1 (q), 135,1 (q), 134,8 (q), 129,1, 126,8, 126,4, 126,2, 126,1, 125,2, 124,4, 120,2, 109,1, 53,5, 48,7, 35,9, 29,5.

HRMS: Calculado $C_{18}H_{17}N$: 247,1361, encontrado: 247,1334.

(B) Preparación de 1,2,3,4-tetrahidro-2-(1*H*-inden-3-il)-isoquinolina, sal de litio

Se disolvió 1,2,3,4-tetrahidro-2-(1*H*-inden-3-il)-isoquinolina en bruto (15,0 g, 60,6 mmol) en 80 ml de tolueno y se añadieron 150 ml de hexano con agitación (disolución verde esmeralda). Se añadieron gota a gota 38 ml de *n*-BuLi 1,6 M a lo largo de 15 minutos y la disolución se volvió roja oscura. En 10 min se formó una precipitación rojo ladrillo y la barra de agitación se detuvo a los 15 min, mientras el sólido floculante se convirtió en una goma. Después de reposar durante 1 h, el disolvente naranja se decantó y la goma se trituró con 100 ml de hexano hasta un polvo fino marrón tostado que se filtró fácilmente y se lavó con hexano (60 ml) para dar 12,5 g de material secado a vacío. Se obtuvo una segunda cosecha de polvo naranja a partir del líquido, se lavó con 20 ml de hexano, y se combinó con la primera cosecha para dar un total de 13,65 g de sal de litio después de un secado a vacío (89 por ciento de rendimiento). La pureza estimada de la enamina de partida fue aproximadamente 90 por ciento.

1H (THF D_8) δ : 7,34 (m, 1H), 7,22 (m, 1H), 6,99-7,14 (m, 4H), 6,34-6,44 (m, 3H), 5,585 (d, J = 3,4 Hz, 1H), 4,16 (s, 2H), 3,29 (t, J = 5,8 Hz, 2H), 3,01 (t, J = 5,8 Hz, 2H).

$^{13}C\{^1H\}$ APT (THF D_8) δ : 138,5 (q), 136,1 (q), 129,3, 127,7 (q), 126,9, 126,0, 125,8, 125,4 (q), 119,6, 117,3, 113,7, 112,2, 105,8, 84,0, 57,9 (CH_2), 53,7 (CH_2), 31,5 (CH_2).

(C) Preparación de N-(*terc*-butil)-N-(1,1-dimetil-1-(3-(3,4-dihidro-2(1*H*)-isoquinolinil)-1*H*-indenil)silil)amina

5

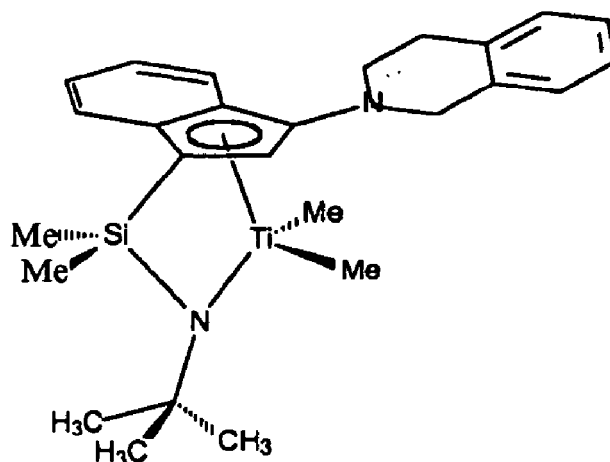
10

15

25

30

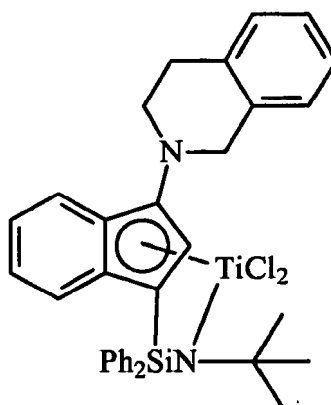
29



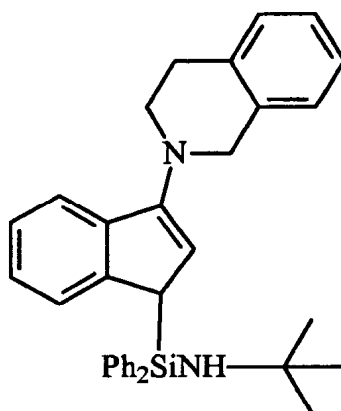
Se disolvió dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(2-(1,2,3,4-tetrahidro-isoquinolina))-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (10,6 g, 21,5 mmol) en 500 ml de éter. Después se añadieron 28,2 ml (45,1 mmol) de MeLi (1,6 M, éter) en un periodo de cinco minutos. La temperatura de la mezcla aumentó de 25 °C a 28 °C, y la mezcla cambió de púrpura intenso a parduzco-rojo intenso, y se agitó durante una hora. Después los volátiles fueron retirados a vacío y el residuo se extrajo con hexano (3 x 100 ml) y se filtró a través de un lecho de tierra de diatomeas. El filtrado se secó a presión reducida, se redisolvió en 250 ml de hexano y se filtró, dejando 1 g de residuo oscuro. La disolución se dejó reposar durante una noche en el congelador. Se formaron cristales y se decantó la disolución, los cristales se lavaron con hexano frío para dar una masa de cristales rojos-naranjas (4,9 g). También se obtuvo una segunda cosecha de 0,95 g de material de buena calidad. El rendimiento fue 4,9 g + 0,95 g = 5,85 g (60 por ciento).

¹H (C₆D₆) δ: 0,0 (s, 3H), 0,5 (s, 3H), 0,7 (s, 3H), 0,9 (s, 3H), 1,5 (s, 9H), 2,6 (m, 1H), 2,8 (m, 1H), 3,4 (m, 1H), 3,6 (m, 1H), 4,4 (dd^{AB}, 2H), 5,9 (s, 1H), 6,8 (m, 1H), 6,9 (m, 1H), 7,1 (m, 1H), 7,5 (d, 1H), 7,7 (d, 1H). ¹³C {¹H} (C₆D₆) δ: 2,1, 4,5, 29,9, 34,5, 49,0, 51,7, 53,0, 55,1, 58,2, 84,9, 108,8, 124,6, 124,8, 125,2, 126,0, 126,2, 126,6, 126,7, 129,0, 133,2, 134,5, 134,9, 144,9.

Ejemplo 9 Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoguinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio



(A) Preparación de (N-(*terc*-butil)-N-(1,1-difenil-1-(3-(3,4-dihidro-2(1*H*)-isoquinolinil)-1*H*-indenil)silil)amina



Se añadió en 10 min una disolución de 1-(1H-3-indenil)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil), sal de litio (1,0 g, 3,95 mmol) en 20 ml de THF a una disolución en 20 ml de THF de N-(*tert*-butil)-N-(1-cloro-1,1-difenilsilil)amina (1,14 g, 3,95 mmol). Después de completarse la adición, se agitó la mezcla de reacción durante una noche. Después se retiró el disolvente a presión reducida. El residuo se extrajo con hexano y la disolución se filtró a través de tierra de diatomeas. Después se retiró el disolvente a presión reducida dejando 1,75 g de producto. El rendimiento fue 86 por ciento.

(B) Preparación de (N-(*tert*-butil)-N-(1,1-difenil-1-(3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-indenil)silil)amina, sal de dilitio

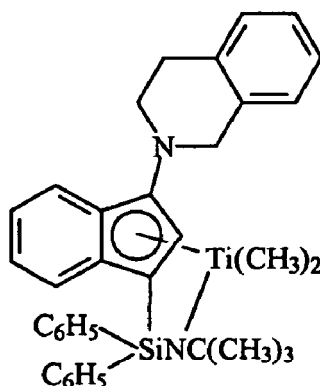
En la caja seca se disolvieron 1,7 g (3,4 mmol) de (N-(*tert*-butil)-N-(1,1-difenil-1-(3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-indenil)silil)amina en 60 ml de hexano. A esta disolución, se le añadieron gota a gota 4,35 ml (7 mmol) de *n*-BuLi (1,6 M) en aproximadamente 5 minutos. Tras la adición completa del *n*-BuLi, se agitó la disolución durante una noche. El precipitado resultante se recogió por filtración, se lavó con 40 ml de hexano y se secó a presión reducida para dar 1,5 g de producto. El rendimiento fue 86 por ciento.

(C) Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio

Se disolvió (N-(*tert*-butil)-N-(1,1-difenil-1-(3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-indenil)silil)amina, sal de dilitio (1,5 g, 2,9 mmol) en 40 ml de THF. Después de 1 h, se añadió PbCl₂ (0,53 g, 1,9 mmol) como sólido. Después, la mezcla de reacción se agitó una hora adicional. El disolvente se retiró a presión reducida. El residuo se extrajo con 60 ml de tolueno y la mezcla se filtró a través de tierra de diatomeas. El filtrado se secó a vacío y el residuo se trituró con hexano. Después el residuo se filtró, se lavó con hexano y se secó a vacío para dar 1,4 g de producto negro-púrpura intenso. El rendimiento fue 77 por ciento.

¹H (C₆D₆) δ: 1,6 (s, 3H), 2,6 (m, 2H), [3,5 (m, 1H), 3,8 (m, 1H)], [4,1 (d, 1H), 4,9 (d, 1H)], 6,2 (s, 1H), 6,6 (d, 1H), 6,8 (m, 3H), 7,0 (m, 4H), 7,3 (m, 6H), 7,4 (d, 1H), 7,6 (d, 1H), 8,0 (d, 2H), 8,1 (d, 2H). ¹³C{¹H} (C₆D₆) δ: 29,5, 33,5, 48,8, 51,8, 61,1, 112,2, 125,3, 126,3, 126,8, 128,1, 128,6, 128,7, 129,6, 130,78, 130,84, 133,5, 134,9, 136,5, 151,1.

Ejemplo 10 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio



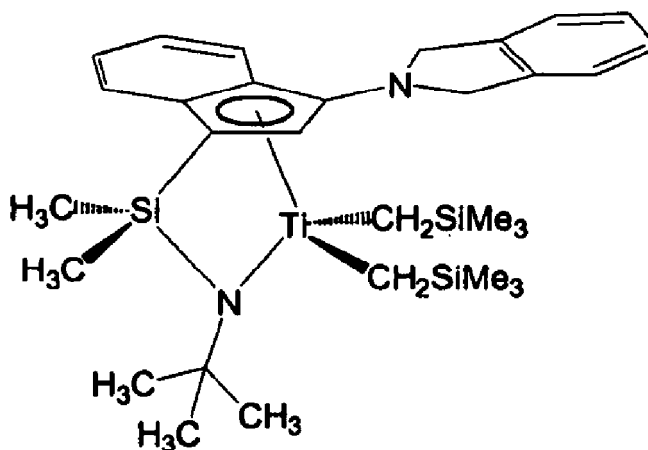
Se disolvió dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (0,25 g, 0,4 mmol) en 30 ml de éter. Después se añadieron 0,5 ml (0,8 mmol) de MeLi (1,6 M, éter). Después se agitó la mezcla durante una hora. Los volátiles fueron retirados a presión reducida y el

residuo se redisolvió en 10 ml de tolueno y se filtró. El filtrado se secó a vacío y el residuo resultante se redisolvió en hexano y se filtró. El filtrado se concentró hasta el punto en que empezó a precipitar un sólido naranja brillante. El sólido se recogió por filtración y se secó para dar 0,11 g de producto. El rendimiento fue 47 por ciento.

^1H (C_6D_6) δ 0,2 (s, 3H), 1,2 (s, 3H), 1,7 (s, 9H), 2,6 (m, 1H), 2,8 (m, 1H), 3,25 (m, 1H), 3,6 (m, 1H), 4,2 (d, 1H), 4,5 (d, 2H), 5,9 (s, 1H), 6,6 (m, 2H), 7,0 (m, 4H), 7,25 (m, 6H), 7,6 (d, 1H), 7,8 (d, 2H), 8,2 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ 29,9, 35,2, 49,0, 52,7, 57,7, 109,8, 124,4, 125,16, 125,24, 126,11, 126,28, 126,53, 126,79, 128,2, 128,4, 128,88, 128,91, 130,04, 130,14, 134,35, 134,8, 136,26, 136,6, 137,1, 137,8, 145,9.

Ejemplo 11 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)bis(trimetilsililmetil)titanio

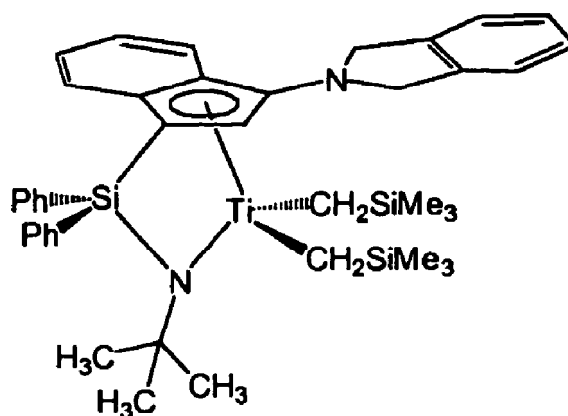


En la caja seca, se disolvió parcialmente el complejo dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio (1,0 g, 2,1 mmol, Ejemplo 1) en 40 ml de tolueno. A esta disolución, se le añadieron gota a gota 4,38 ml (4,38 mmol) de cloruro de magnesio-trimetilsililmetilo ($\text{MgClCH}_2\text{TMS}$) (1 M en éter) mientras se agitaba, a lo largo de un periodo de 2 minutos. Después de completarse la adición del reactivo de Grignard, se agitó la disolución durante 4 h. Un espectro NMR de protones de la disolución mostró que la conversión al complejo dialquílico estaba incompleta. Se añadió una cantidad adicional de disolución de $\text{MgClCH}_2\text{TMS}$ (2,0 ml) a la mezcla de reacción y se agitó la mezcla de reacción durante una noche. El análisis por ^1H NMR mostró una conversión sustancialmente completa al complejo dialquílico y cantidades residuales de reactivo de Grignard en la mezcla de reacción. El tolueno se retiró a presión reducida y el residuo se disolvió en 20 ml de hexano y se filtró. El volumen de la mezcla se redujo a 14 ml y el recipiente se puso en un congelador durante 48 h a -27°C . Se decantó el disolvente y el material cristalino rojo oscuro que quedó se lavó con 3 ml de hexano frío. El secado a presión reducida dio 0,32 g de complejo puro.

^1H (C_6D_6) δ : -0,89 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 12,0$ Hz), 0,09 (s, 9H), 0,18 (s, 9H), 0,59 (s, 3H), 0,69 (s, 3H), 0,87 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11,7$ Hz), 0,95 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 10,5$ Hz), 1,35 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 10,8$ Hz), 1,50 (s, 9H), 4,85 (s, 4H), 5,49 (s, 1H), 6,85 (ddd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0,9$ Hz), 7,0-7,1 (m, 5H), 7,56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz), 7,79 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 2,63, 3,14, 3,72, 4,71, 34,18, 57,00, 58,91, 69,59, 77,12, 85,60, 100,79, 122,61, 123,90, 124,24, 125,04, 125,20, 127,55, 128,45, 133,80, 137,52, 144,66.

Ejemplo 12 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)bis(trimetilsililmetil)titanio.

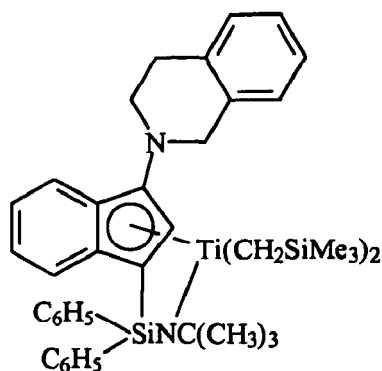


En la caja seca, se disolvieron parcialmente 0,466 g del complejo dicloro(N(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (0,77 mmol, Ejemplo 4) en 25 ml de éter dietílico. A esta disolución, se le añadieron gota a gota 1,62 ml (1,62 mmol) de MgClCH₂TMS (1 M en éter) mientras se agitaba, a lo largo de un periodo de 2 minutos. Después de completarse la adición del reactivo de Grignard, se agitó la disolución durante 2 h. Después de ese tiempo, se añadieron 20 ml de tolueno con agitación continuada durante otras 2 h. La mezcla de disolventes se retiró a presión reducida y el residuo se extrajo con 40 ml de hexano. La disolución se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad a presión reducida. La extracción con hexano se repitió una vez más. El disolvente se retiró dando 0,334 g de un sólido rojo. Una mitad de este material se disolvió en aproximadamente 4 ml de hexano y el vial se puso en un congelador a -27 °C durante una noche. Después de enfriar, se decantó la disolución y el sólido rojo cristalino resultante se lavó con hexano frío y se secó después a presión reducida.

¹H (C₆D₆) δ: 0,67 (d, 1H, ²J_{H-H} = 11,7 Hz), 0,14 (s, 9H), 0,19 (s, 9H), 1,10 (d, 1H, ²J_{H-H} = 11,7 Hz), 1,32 (s, 2H), 1,68 (s, 9H), 4,75 (d, 1H, ²J_{H-H} = 12 Hz), 4,89 (d, 1H, ²J_{H-H} = 12 Hz), 5,74 (s, 1H), 6,71 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 8,3 Hz, ³J_{H-H} = 6,9 Hz), 6,94-7,10 (m, 5H), 7,22-7,36 (m, 7H), 7,77 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,7 Hz), 8,02 (m, 2H), 8,12 (m, 2H).

¹³C{¹H} (C₆D₆) δ: 2,51, 3,29, 35,10, 56,81, 58,40, 69,31, 80,94, 84,08, 101,82, 122,39, 124,30, 124,65, 124,70, 125,06, 127,49, 127,90, 128,05, 129,15, 129,83, 129,90, 133,87, 136,29, 136,72, 137,19, 137,55, 137,77, 145,99.

Ejemplo 13 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-bis(trimetilsililmetil)titanio



Se disolvió dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (0,25 g, 0,4 mmol, Ejemplo 9) en 30 ml de tolueno. Después se añadieron 0,8 ml (0,8 mmol) de MgClCH₂TMS (1,0 M en éter). La mezcla se agitó durante 48 horas. El disolvente se retiró a presión reducida y el residuo se redisolvió en hexano y se filtró. El filtrado se secó a vacío para proporcionar 0,2 g de un material oleoso rojo oscuro. El rendimiento fue 69 por ciento.

¹H (C₆D₆) δ: -0,9 (d), 0,12 (s, 9H), 0,25 (s, 9H), 0,88 (m), 1,2 (m), 1,6 (s, 9H), 2,7 (m), 2,8 (m), 3,5 (m), 3,6 (m), 4,4 (d), 4,6 (d), 6,0 (s, 1H), 6,6 (m), 6,9 (m), 7,0 (m), 7,2 (m), 7,3 (d), 7,7 (d), 7,9 (d), 8,2 (d).

¹³C{¹H} (C₆D₆) δ: 2,3, 2,5 [Si(CH₃)₃], 3,1, 3,4 [Si(CH₃)₃], 29,6, 35,0, 49,5, 53,4, 58,4, 70,0, 87,0, 107,8, 124,4, 124,9, 125,3, 126,4, 126,5, 126,7, 129,0, 129,5, 130,1, 133,4, 134,3, 134,7, 136,4, 136,6, 137,2, 137,7, 147,4.

Condiciones de polimerización de etileno/1-octeno

Todas las alimentaciones líquidas y gaseosas se hicieron pasar a través de columnas de alúmina y un

descontaminante (catalizador Q-5TM, disponible en Englehardt Chemicals Inc.) antes de la introducción en el reactor. Los componentes catalíticos se manejan en una caja de guantes que contiene una atmósfera de argón o nitrógeno. Un reactor de 2,0 litros agitado se carga con aproximadamente 740 g de disolvente de alcanos mixtos y 118 g de comonomero de 1-octeno. Se añade hidrógeno como agente de control del peso molecular por expansión a presión diferencial desde un tanque de adición de 75 ml a 0,2 MPa. El reactor es calentado hasta la temperatura de polimerización deseada y es saturado con etileno a 3,4 MPa. El complejo metálico, como una disolución diluida en tolueno, y el cocatalizador como disoluciones diluidas en tolueno o metilciclohexano, se mezclaron en una relación molar 1:1 y se transfirieron a un tanque de adición de catalizador, y se inyectaron en el reactor. El cocatalizador para todas las ejecuciones, excepto 9-11, fue tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio. (El catión de amonio del cual se deriva de una mezcla de aminas disponible en el mercado como metilbis(sebo)amina). El cocatalizador para las ejecuciones 9-11 fue tris(pentafluorofenilborano). Las condiciones de polimerización fueron mantenidas durante 15 minutos con etileno añadido según se requería. La disolución resultante se retiró del reactor, se enfrió con alcohol isopropílico, y se estabilizó por adición de una disolución de tolueno que contenía aproximadamente 67 mg/100 g de polímero de un antioxidante fenólico impedido (IrganoxTM 1010, de Ciba Geigy Corporation) y aproximadamente 133 mg/100 g de polímero de un estabilizador de fósforo (Irgafos 168, de Ciba Geigy Corporation).

Entre las ejecuciones de polimerización, se realizó un ciclo de lavado en el que se añadieron al reactor 850 g de alcanos mixtos y el reactor fue calentado a 150 °C. Después, el reactor fue vaciado del disolvente calentado inmediatamente antes de empezar una nueva ejecución de polimerización.

Los polímeros se recuperaron por secado en una estufa de vacío ajustada a 140 °C durante aproximadamente 20 horas. Los valores de densidad se derivan determinando la masa del polímero cuando está en aire y cuando está sumergido en metiletilcetona. Los valores de índice de microfusión (MMI) se obtienen usando un aparato Custom Scientific Instrument Inc., Modelo CS-127MF-015 a 190 °C, y son valores de menor unidad calculados como sigue: $MMI = 1/(0,00343 t - 0,00251)$, donde t = tiempo en segundos medido por el instrumento. Los resultados están contenidos en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejecución	Catalizador (μmol)	Temp. (°C)	Rendimiento (g)	Ef. ¹	Densidad (g/ml)	Mw (x10 ⁻³)	Mw/Mn	MMI ²
1 *	TiDM ³ (0,4)	140	93,1	4,9	0,896	-	-	8,5
2 *	TiPI ⁴ (0,4)	"	33,5	1,7	0,906	-	-	-
3	Ej. 2 (0,4)	"	33,9	1,8	0,900	-	-	-
4	Ej. 2 (0,4)	"	55,2	2,9	0,900	271	1,92	<0,1
5	Ej. 2 (0,5)	"	88,7	3,7	0,895	-	-	-
6	Ej. 4 (0,4)	"	65,1	3,4	0,896	-	-	-
7	Ej. 4 (0,3)	"	62,0	4,3	0,895	242	1,99	<0,1
8	Ej. 4 (0,3)	"	61,9	4,3	0,895	-	-	-
9 *	TiDM ³ (1,5) ⁵	"	58,2	0,8	0,898	-	-	-
10	Ej. 8 (0,75) ⁵	"	26,6	0,7	-	-	-	-
11	Ej. 8 (1,0) ⁵	"	49,5	1,0	-	-	-	-
12	Ej. 8 (0,5)	"	24,6	1,0	0,901	-	-	-
13	Ej. 8 (0,75)	"	51,0	1,4	0,901	216	2,15	-
14	Ej. 8 (1,0)	"	65,3	1,4	0,901	-	-	-
15	Ej. 8 (0,4)	160	27,1	1,4	0,904	163	2,10	<0,1
16	Ej. 8 (0,5)	160	37,4	1,6	0,904	-	-	-
17 *	TiDM ³ (0,4)	160	26,7	1,4	0,902	46	2,47	2,47

Ejecución	Catalizador (μmol)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Rendimiento (g)	Ef. ¹	Densidad (g/ml)	Mw ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn	MMI ²
18	Ej. 10 (0,5)	140	44,5	1,9	0,898	-	-	-
19	Ej. 10 (0,5)	"	41,8	1,5	0,898	-	-	-
20	Ej. 10 (0,5)	"	49,0	2,0	0,896	235	3,28	-
21	Ej. 11 (0,1)	"	87,6	18,3	0,898	-	-	-
22	Ej. 11 (0,25)	"	98,6	8,24	0,895	-	-	-
23	Ej. 11 (0,1)	"	92,6	19,3	0,896	198	2,37	-
24	Ej. 11 (0,1)	160	57,2	11,9	0,904	170	2,85	-
25	Ej. 12 (0,3)	140	71,3	6,0	0,895	-	-	-
26	Ej. 12 (0,25)	"	72,1	6,0	0,892	220	2,16	0,1
27	Ej. 12 (0,3)	160	35,9	2,5	0,897	181	1,87	<0,1
28	Ej. 12 (0,4)	"	43,0	2,3	0,897	-	-	-
29	Ej. 13 (0,15)	140	12,1	1,7	0,897	-	-	-
30	Ej. 13 (0,5)	"	50,3	2,1	0,896	-	-	-

comparativo, no un ejemplo de la invención

¹. eficacia, g de polímero / μg de titanio

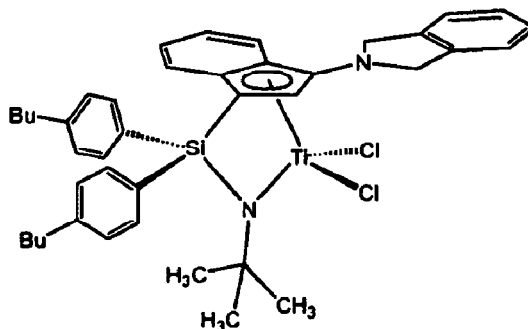
². índice de microfusión 190°C , (técnica comparativa de determinación del índice de fusión)

³. (t-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio dimetilo

⁴. (t-butilamido)dimetil(-(1,2,3,3a,7a- η)-3-(1-pirrolidinil)-1H-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado según la solicitud de patente internacional WO-A-9806728

⁵. el cocatalizador es tris(pentafluorofenil)borano

Ejemplo 14 Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-(4-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio



A) Tetrametilsilano[MgCl₂](THF)₆

- 5 A 40 ml de disolución en éter dietílico de 2,5 g, 15,9 mmol, de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ se le añadieron 0,851 g, 35,0 mmol, de virutas de Mg. Después de agitar durante una noche, fue visible una gran cantidad de sólido blanco. El disolvente se retiró a presión reducida y se substituyó con 40 ml de tetrahidrofurano (THF). Tras la adición de THF, todo el sólido blanco se disolvió. Después de agitar 24 h adicionales, se añadieron aproximadamente 20 ml de hexano y se filtró la disolución. El filtrado se puso en un congelador (-27°C) durante una noche. Se decantó el disolvente y los grandes
- 10 cristales incoloros se lavaron con hexano frío (2 x 20 ml). Después el sólido se secó a presión reducida para dar 2,753 g de producto como hexaducto de THF. El rendimiento fue 27,1 por ciento.

^1H NMR (THF- d_8): δ -1,81 (s, 4H), -0,21 (s, 6H), 1,77 (m, 28H, THF), 3,66 (m, 28H, THF)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8): δ -2,50, 9,14, 26,37 (THF), 68,46 (THF).

B) dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio

5 i) Preparación de (p-Bu-Ph) $_2$ SiCl $_2$.

En un matraz de fondo redondo de 250 ml, de tres cuellos, en una atmósfera de nitrógeno, equipado con un condensador de reflujo y un embudo de goteo de 250 ml, se introdujeron 4,87 g de virutas de Mg (0,200 moles). Después se añadió al embudo de goteo 1-bromo-4-butilbenceno (42,6 g, 0,200 moles) y 80 ml de THF. En este momento se añadieron 10 ml de la disolución de bromobenceno/THF a las virutas de Mg con una pequeña cantidad de bromuro de etilo. Después se agitó la disolución hasta que se produjo la iniciación. Después se añadió gota a gota el resto de la disolución de bromobenceno/THF para permitir que se produjera el reflujo. Después de la adición de la disolución de bromobenceno/THF, la mezcla se calentó a reflujo hasta que se consumió el magnesio.

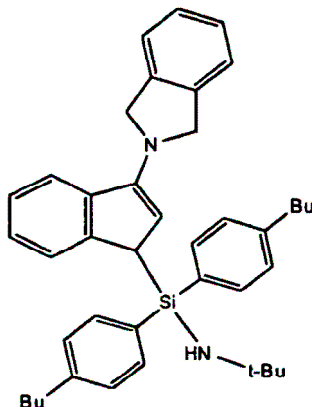
Después, la disolución de Grignard resultante se transfirió a un embudo de goteo de 250 ml que estaba unido a un matraz de fondo redondo de 250 ml, de tres cuellos, en una atmósfera de nitrógeno, equipado con un condensador de reflujo. En el matraz de fondo redondo, se introdujeron 100 ml de heptano seguido de SiCl $_4$ (15,3 g, 0,090 moles). A esta disolución, se le añadió gota a gota la disolución de Grignard. Después de completarse la adición, la mezcla resultante se llevó a reflujo durante 2 h y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. En una atmósfera inerte, se filtró la disolución. Las sales restantes se lavaron adicionalmente con heptano (3 x 40 ml), se filtraron y se combinaron con la disolución de heptano original.

Después, el heptano se retiró por destilación a presión atmosférica. El aceite viscoso resultante se destiló después con recogida del producto a 1 mm Hg (133 Pa) a 210 °C dando 19,3 g (58 por ciento) del producto deseado.

ii) Preparación de bis(4-n-butilfenil)(t-butilamido)clorosilano

Se disolvió dicloro-di(4-n-butilfenil)silano (4,572 g, 12,51 mmol) en 45 ml de cloruro de metileno. A esta disolución se le añadieron 1,83 g, 25,03 mmol, de t-BuNH $_2$. Después de agitar durante una noche, se retiró el disolvente a presión reducida. El residuo se extrajo con 45 ml de hexano y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida dejando 4,852 g del producto deseado.

iii) Preparación de (4-n-Bu-Ph) $_2$ Si(3-isoindolino-indenil)(NH-t-Bu)



A 4,612 g (11,47 mmol) de (4-n-Bu-Ph) $_2$ Si(Cl)(NH-t-Bu) disueltos en 20 ml de THF se le añadieron 2,744 g (8,37 mmol) de 1-isoindolino-indenida de litio disuelta en 30 ml de THF. Después de agitar durante una noche la mezcla de reacción, se retiró el disolvente a presión reducida. El residuo se extrajo con 50 ml de hexano y se filtró. La retirada del disolvente dio 6,870 g de producto como un aceite rojo-marrón muy viscoso. El rendimiento fue 91,0 por ciento.

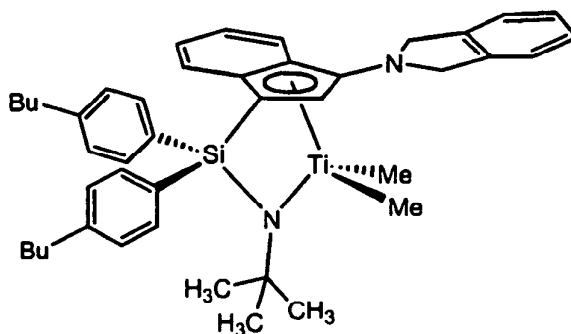
iv) Preparación de la sal de dilitio de (4-n-Bu-Ph) $_2$ Si(3-isoindolino-indenil)(NH-t-Bu)

A una disolución de 50 ml de hexano que contenía 6,186 g (10,33 mmol) de (4-n-Bu-Ph) $_2$ Si(3-isoindolino-indenil)(NH-t-Bu) se le añadieron 13,5 ml de disolución de n-BuLi 1,6 M. Unos minutos después de la adición de n-BuLi, apareció un precipitado amarillo. Después de agitar durante una noche, el precipitado amarillo se recogió en la frita, se lavó con 4 x 20 ml de hexano y se secó a presión reducida para dar 4,42 g del producto deseado como un polvo amarillo. El rendimiento fue 70,0 por ciento.

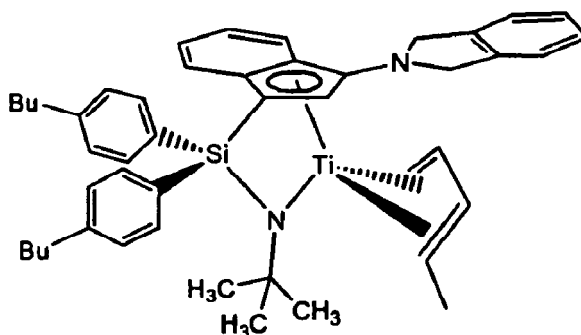
40 v) Preparación de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-(4-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-

1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio

En la caja seca, se suspendieron 2,62 g (7,10 mmol) de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ en 40 ml de THF. A esta disolución, se le añadieron en 2 minutos 4,32 g (7,07 mmol) de sal de dilitio de (4-n-Bu-Ph) $_2\text{Si}(3\text{-isoindolino-indenil})(\text{NH-}t\text{-Bu})$ disuelta en 60 ml de THF. Después se agitó la disolución durante 60 minutos. Después de este tiempo, se añadieron 1,28 g de PbCl_2 (4,60 mmol) y la disolución se agitó durante 60 minutos. Después se retiró el THF a presión reducida. El residuo se extrajo con 50 ml de tolueno y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida dejando un sólido cristalino negro. Se añadió hexano (35 ml) y la suspensión negra se agitó durante 0,5 horas. Los sólidos se recogieron en la frita, se lavaron con 2 x 30 ml de hexano y se secaron a presión reducida para dar 4,68 g del producto deseado como un sólido cristalino negro-azul. El rendimiento fue 92,4 por ciento.

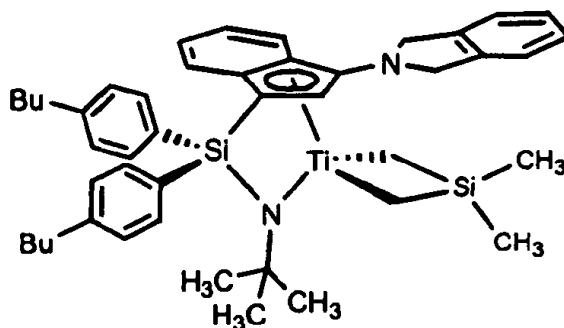
Ejemplo 15 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)dimetiltitanio

Se suspendió dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio (1,61 g, 2,25 mmol, Ejemplo 14) en 35 ml de tolueno. A esta suspensión se le añadieron 3 ml (4,75 mmol) de disolución en éter de MeLi 1,6 M. El color de la reacción cambió de inmediato de verde-negro oscuro a rojo oscuro. Después de agitar durante 1 hora, el disolvente se retiró a presión reducida. El residuo se extrajo con 55 ml de hexano y se filtró. Se retiró el disolvente dejando 1,46 g del producto deseado como un sólido rojo.

Ejemplo 16 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio (II) 1,3-pentadieno

Se suspendió dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio (1,266 g, 1,77 mmol, Ejemplo 14) en 60 ml de hexano. La mezcla se llevó a reflujo suave y después se añadieron 0,9 ml (0,89 mmol) de piperileno seguido de 1,86 ml (3,72 mmol) de BrMgBu (2M en THF). La mezcla de reacción se llevó a reflujo durante 2,5 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se filtró la disolución y se retiró el disolvente a presión reducida dejando 1,30 g del producto deseado como un sólido vítreo negro.

Ejemplo 17 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di(4-n-butilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)-[(dimetilsililen)bis(metilen)]titanio



A una disolución de 50 ml de tolueno que contenía 2,33 g (3,26 mmol) de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di(4-n-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (Ejemplo 14) se le añadieron 3,62 g, 4,23 mmol, de Me₂Si(CH₂MgCl)₂(THF)₉ como sólido. Después de agitar durante una noche a temperatura ambiente, el color de la disolución cambió de verde-negro a rojo. El disolvente se retiró a presión reducida. El residuo se extrajo con 40 ml de hexano y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida para dar un sólido vítreo rojo. Este material se disolvió en 40 ml de hexano y se filtró a través de una frita fina. La retirada del disolvente dio 2,16 g de producto como un sólido vítreo rojo. El rendimiento fue 89,0 por ciento.

¹H NMR (C₆D₆) δ: -0,03 (s, 3H), 0,44 (s, 3H), 0,62 (d, 1H, ²J_{H-H} = 12,6 Hz), 0,83 (q, 6H, ³J_{H-H} = 7,9 Hz), 1,24 (m, 4H), 1,52 (m, 4H), 1,54 (s, 9H), 2,34 (s, 2H), 2,45 (d, 1H, ²J_{H-H} = 13,4 Hz), 2,52 (t, 4H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz), 4,61 (m, 4H), 5,84 (s, 1H), 6,74 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7,7 Hz), 6,89 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,7 Hz), 6,94 (m, 2H), 7,05 (m, 2H), 7,15 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz), 7,26 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz), 7,31 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9,0 Hz), 7,57 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8,7 Hz), 8,13 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz), 8,17 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7,8 Hz).

¹³C{¹H} NMR (C₆D₆) δ -1,08, -0,28, 14,11, 14,15, 33,70, 33,78, 35,91, 36,06, 56,63, 56,88, 80,31, 84,35, 85,24, 103,81, 122,61, 122,81, 122,82, 124,27, 124,36, 127,34, 128,47, 128,51, 129,72, 131,03, 134,87, 135,00, 136,66, 137,16, 137,79, 143, 36, 144,66, 144,85.

HRMS (EI): calculado para C₃₉H₄₆N₂Si₂Ti (M)⁺ 646,2679, encontrado 646,2640.

Análisis: Calculado para C₃₉H₄₆N₂Si₂Ti: C, 72,42; H, 7,17; N,4,33. Encontrado: C, 72,78; H, 7,53; N, 4,13.

Copolimerización de etileno/octeno

Las condiciones de reacción de las Ejecuciones 1-30 se repitieron sustancialmente usando disoluciones en tolueno de catalizador y cocatalizador, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metil(di(alquilo C₁₄₋₁₈)amonio). Los resultados están contenidos en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejecución	Catalizador	Cat/cocat. (μmoles)	C ₂ H ₄ (g)	Rendimiento (g)	Eficacia (g/μg Ti)	Densidad (g/ml)	MMI
31 *	DSAT **	0,9 / 0,9	11	19,9	0,46	0,898	3,3
32	Ej. 14	0,3 / 0,3	17	40,9	2,85	0,892	< 0,1
33	Ej. 8	0,3 / 0,3	12	18,8	1,31	0,897	< 0,1

* comparativo, no un ejemplo de la invención

** dimetil(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)silanaminatotitanio

Ejemplo 18 Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2*H*-isoindol-2-il)-1*H*-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-bis[(trimetilsilil)metil]-titanio.

39

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8): δ -2,50, 9,14, 26,37 (THF), 68,46 (THF).

B) Preparación de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-[(dimetilsililen)bis(metilen)]titanio

5 A una disolución de tolueno de 50 ml que contenía 0,60 g, 0,95 mmol, de dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di(4-metilfenil)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio (preparado sustancialmente según la técnica del Ejemplo 5) se le añadieron 0,667 g, 1,05 mmol, de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{MgCl})_2(\text{THF})_6$ como sólido. Después de agitar durante 2 horas a temperatura ambiente, el análisis NMR de protones mostró aproximadamente 70 por ciento de conversión al producto. Después de agitar 2 días adicionales, el espectro ^1H NMR no cambió. Se añadieron 0,25 g del diGrignard adicionales. En pocos minutos la mezcla de reacción cambió de verde-amarillo a rojo. Después de agitar 6 horas adicionales, se retiró el disolvente a presión reducida para dar un sólido vítreo rojo. Este sólido se disolvió de nuevo en 15 ml de hexano. Después de reposar a temperatura ambiente durante una noche, se decantó el disolvente y los cristales rojos se lavaron con hexano frío (2 x 2 ml). Estos cristales se secaron a presión reducida para dar 0,448 g del producto deseado. El rendimiento fue 72,9 por ciento.

15 ^1H NMR (C_6D_6) δ : -0,04 (s, 3H), 0,44 (s, 3H), 0,63 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 12,9$ Hz), 1,52 (s, 9H), 2,15 (s, 6H), 2,34 (m, 2H), 2,45 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 12,9$ Hz), 4,61 (m, 4H), 5,81 (s, 1H), 6,74 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz), 6,88 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz), 6,92 (m, 2H), 7,05 (m, 2H), 7,15 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz), 7,21 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Hz), 7,37 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz), 7,56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz), 8,09 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz), 8,11 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz).

20 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): δ -1,10, -0,30, 21,50, 21,56, 35,87, 56,62, 56,88, 80,27, 84,40, 85,15, 103,75, 122,61, 122,81, 123,83, 124,29, 124,37, 127,35, 129,12, 129,68, 130,98, 134,58, 134,61, 136,65, 137,14, 137,78, 139,66, 139,86, 143,33.

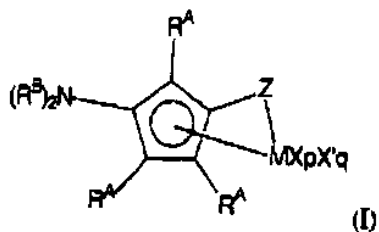
HRMS (EI): calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$ (M) $^+$ 646,2679, encontrado 646,2640.

Análisis: Calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ti}$: C, 72,42; H, 7,17; N, 4,33. Encontrado: C, 72,78; H, 7,53; N, 4,13.

La estructura de rayos X (ORTEP) para el compuesto se proporciona en la Figura 4.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo metálico que corresponde a la fórmula:



donde M es un metal del Grupo 4 que está en el estado de oxidación formal +2, +3 o +4;

5 R^A , independientemente en cada caso, es hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo, halohidrocarbilo, hidrocarbilo-hidrocarbilo, dihidrocarbilo-amino-hidrocarbilo, dihidrocarbilo-amino, hidrocarbilo-oxi, hidrocarbilo-sililo o trihidrocarbilo-sililo-hidrocarbilo de 1 a 80 átomos, sin contar el hidrógeno, u opcionalmente además, dos o más grupos R^A del mismo o diferente complejo metálico pueden estar enlazados covalentemente entre sí;

10 dos grupos R^B forman entre sí un resto hidrocarbonado divalente que contiene de 4 a 40 átomos sin contar el hidrógeno, y que comprende un sustituyente aromático A^R , $N(R^B)_2$ es un grupo cicloalifático al que el grupo R^A solo, que es un grupo hidrocarbonado aromático C_{6-20} , está condensado

Z es un resto divalente, unido a M por un enlace covalente o coordinado/covalente, que comprende boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y que comprende también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

15 X es un grupo ligando aniónico o dianiónico que tiene hasta 60 átomos excluyendo la clase de ligandos que son grupos ligando cíclicos, unidos por enlaces π deslocalizados;

X', independientemente en cada caso, es un ligando neutro que tiene hasta 40 átomos;

p es cero, 1 o 2, y es dos menos que el estado de oxidación formal de M cuando X es un ligando aniónico, y cuando X es un grupo ligando dianiónico, p es 1; y

20 q es cero, 1 o 2.

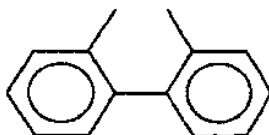
2. Un complejo metálico según la reivindicación 1, en el que $-N(R^B)_2$ está en la forma de un grupo aza-cíclico, condensado, de anillos múltiples.

3. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que $(NR^B)_2$ es N-isoindonilo.

4. Un complejo metálico según la reivindicación 1, en el que $-N(R^B)_2$ es 1,3-dihidro-2H-isoindol-2-ilo, 1,2,3,4-tetrahidro-2H-isoquinolina-2-ilo, 1,3-dihidro-2H-benzo[f]isoindol-2-ilo, 1,3-dihidro-2H-benzo[e]isoindol-2-ilo, 1,2,3,4-tetrahidro-2H-benzo[g]isoquinolina-2-ilo, 1,2,3,4-tetrahidro-2H-benzo[f]isoquinolina-2-ilo, 1,2,3,4-tetrahidro-2H-benzo[h]isoquinolina-2-ilo, y 1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-ilo.

5. Un complejo metálico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que Z es $Si(R^G)_2Y$, en donde

30 R^G , en cada caso, es fenilo, tolilo, bencilo, n-butilfenilo, naftilo, o dos grupos R^G juntos son:



y

Y está enlazado a M y se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S-, $-NR^E$ - y $-PR^E$ -; en donde R^E es hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbilo-oxi, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R^E hasta 20 átomos distintos al hidrógeno.

6. Un complejo metálico según la reivindicación 5, en el que R^G en cada caso es fenilo, 4-metilfenilo o 4-n-butilfenilo.

7. Un complejo metálico según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que Y es $-NR^E$ -, donde R^E es alquilo o

9. Un complejo metálico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que X es cloro, metilo, trimetilsililmetilo, o dos grupos X juntos son (dimetilsililen)bis(metileno).

5 10. Un complejo metálico según la reivindicación 9, en el que X es trimetilsililmetilo.

11. Un complejo metálico según la reivindicación 9, en el que dos grupos X juntos son (dimetilsililen)bis(metileno).

12. Un complejo metálico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R^A en cada caso es hidrógeno, o un grupo alquilo, arilo o aralquilo de hasta 10 carbonos.

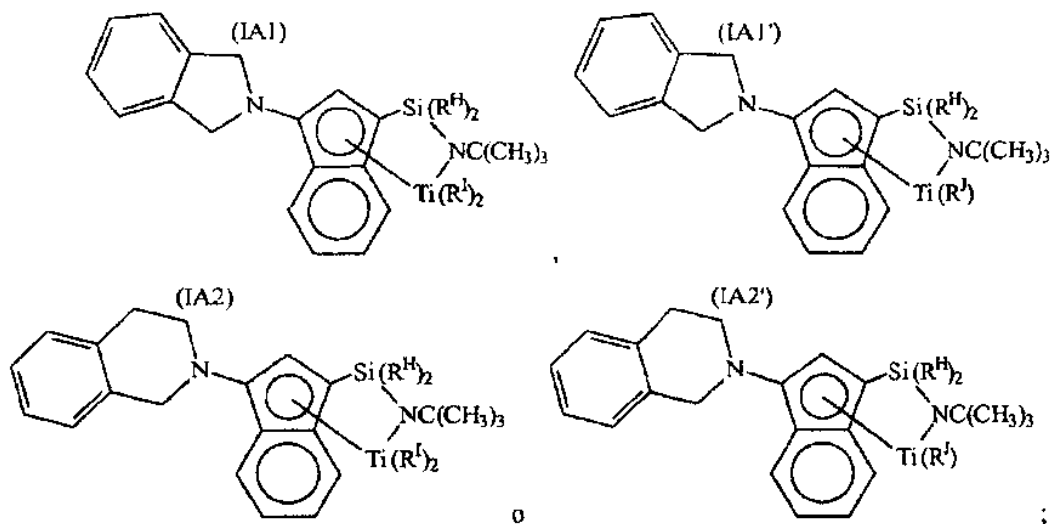
10 13. Un complejo metálico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que p es 2, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3 o +4, y X independientemente en cada caso es preferiblemente cloruro, metilo, bencilo, trimetilsililmetilo, alilo, pirrolilo o dos grupos X juntos son 1,4-butano-diilo, 2-buten-1,4-diilo, 2,3-dimetil-2-buten-1,4-diilo, 2-metil-2-buten-1,4-diilo, xilildiilo, o (dimetilsilil)enbis(metileno).

14. Un complejo metálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que p es 1, q es cero, M está en el estado de oxidación formal +3, y X es preferiblemente 2-(N,N-dimetil)aminobencilo, 2-(N,N-dimetilaminometil)fenilo, alilo o metalilo.

15. Un complejo metálico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que p es 0, q es 1, M está en el estado de oxidación formal +2, y X' es preferiblemente 1,4-difenil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno o 2,4-hexadieno.

16. Un complejo metálico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que M es titanio.

17. Un complejo metálico según la reivindicación 1, que corresponde a las fórmulas:



donde R^H es metilo, fenilo, bencilo, tolilo o butilfenilo;

R¹ es cloro, metilo, trimetilsililmetilo o dos grupos R¹ juntos son dimetilsililenbis(metileno); y

R^j es alilo, 2-(dimetilamino)bencilo, 1,4-pentadieno o 1,4-difenil-1,3-butadieno.

18. Un complejo metálico según la reivindicación 17, en el que R^H es fenilo, tolilo o butilfenilo.

25 19. Un complejo metálico según la reivindicación 1, en el que M es un metal del Grupo 4 que está en el estado de oxidación formal +3 o +4;

30 R^A , independientemente en cada caso, es hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo, halohidrocarbilo, hidrocarbilo, dihidrocarbilo, aminohidrocarbilo, dihidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo, trihidrocarbilo, sililhidrocarbilo de 1 a 80 átomos, sin contar el hidrógeno, u opcionalmente además, dos o más grupos R^A del mismo o diferente complejo metálico pueden estar enlazados covalentemente entre sí:

en al menos un caso X es trialkilsililmetilo, que tiene de 1 a 4 carbonos en cada grupo alquilo, o dos grupos X

juntos son (dimetilsililen)bis(metileno); y

p es 1 o 2, y es dos menos que el estado de oxidación formal de M.

20. Un complejo metálico según la reivindicación 19, en el que dos o más grupos R^A están unidos, formando de este modo un ligando unido por enlace π que contiene anillos condensados.

- 5 21. Un complejo metálico según la reivindicación 20, en el que el ligando unido por enlace π se selecciona de los grupos indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indacenilo, y ciclopenta(/)fenantrenilo, y derivados sustituidos con hidrocarbilo C₁₋₁₀, sustituidos con amido C₁₋₁₀ o sustituidos con hidrocarbilo-C₁₋₁₀-sililo de los mismos.

22. Un compuesto según la reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en:

- 10 dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio,
(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)dimetiltitanio,
- 15 dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio,
(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)dimetiltitanio,
dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio,
- 20 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)dimetiltitanio,
dicloro(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)titanio,
- 25 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)dimetiltitanio,
(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)bis(trimetilsililmetil)titanio,
(N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)bis(trimetilsililmetil)titanio, y
- 30 (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-difenil-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(3,4-dihidro-2(1H)-isoquinolinil)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N-)bis(trimetilsililmetil)titanio.

23. Una composición catalítica que comprende (A) el complejo metálico de las reivindicaciones 1 a 22, y (B) un cocatalizador de activación, o un producto de reacción del mismo, en la que la relación molar de (A) a (B) es de 1:10.000 a 100:1.

- 35 24. Una composición catalítica que comprende un complejo metálico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22 en la forma de un catión radical.

25. Un procedimiento para polimerizar uno o más monómeros polimerizables por adición, que comprende poner en contacto dicho monómero o una mezcla de tales monómeros, bajo condiciones de polimerización, con una composición catalítica según la reivindicación 23 o la reivindicación 24.

- 40 26. Un procedimiento según la reivindicación 25, en el que la temperatura de polimerización es 175 a 220°C.

Figura 1

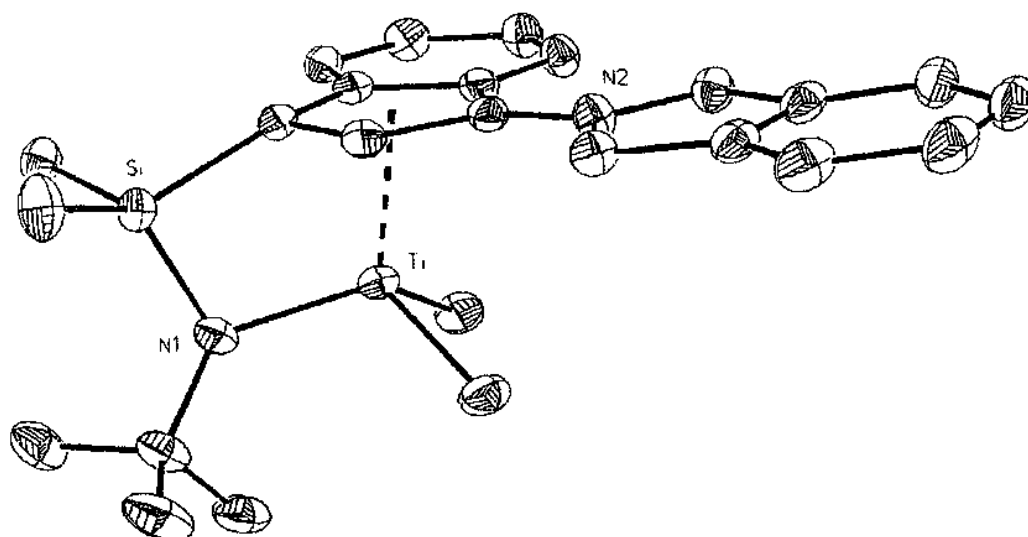


Figura 2

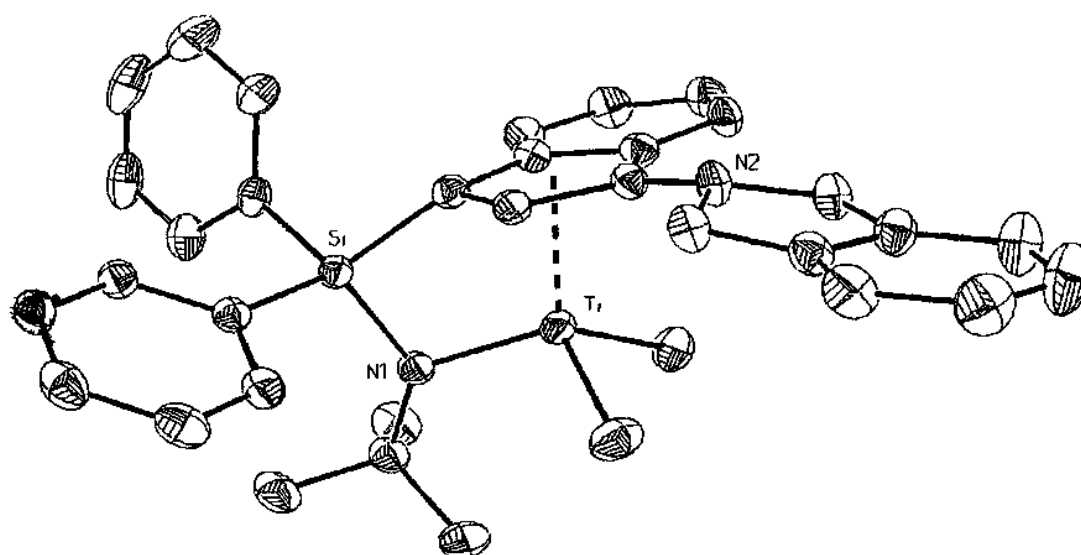


Figura 3

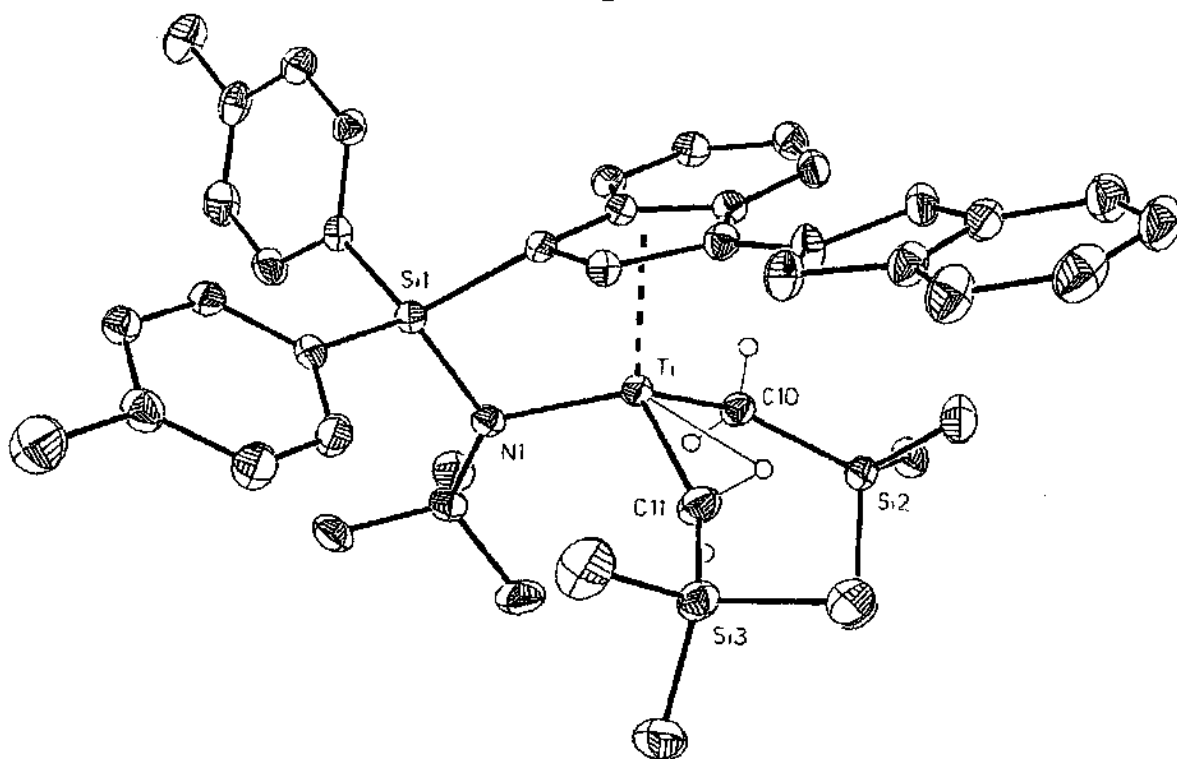


Figura 4

