

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 926**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/00** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/659** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2006 E 06835608 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 1966225**

54 Título: **Complejos de metal de transición y procedimientos para la preparación de los mismos**

30 Prioridad:

**30.12.2005 KR 20050135900**

**18.07.2006 KR 20060067117**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**10.03.2014**

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)  
20 YEQUIDO-DONG YEONGDEUNGPO-GU  
SEOUL 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, CHOONG-HOON;  
LEE, EUN-JUNG;  
JUNG, SEUNG-WHAN;  
LEE, JUNG-A;  
LEE, BO-RAM y  
LEE, BUN-YEOUL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 446 926 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Complejos de metal de transición y procedimientos para la preparación de los mismos

## SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un nuevo compuesto de metal de transición, a un compuesto intermedio y a un procedimiento para la preparación del mismo.

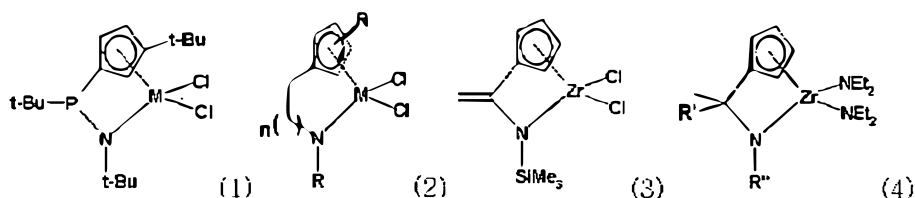
De manera específica, la presente invención se refiere a un nuevo compuesto de metal de transición binuclear, en el que los dos compuestos de metal de transición mononuclear nuevo, en forma de puente, están enlazados mediante un grupo de enlace situado en el puente de fenileno, a un compuesto intermedio para preparar el compuesto de metal de transición y a un procedimiento simple y fácil para su preparación.

La solicitud reivindica los beneficios de las solicitudes de patentes coreanas nº 10-2005-0135900 y 10-2006-0067117, presentada el 30 de diciembre, 2005, y el 18 de julio, 2006, respectivamente, cuyo contenido completo se incorpora totalmente en esta descripción a título de referencia.

## TÉCNICA ANTERIOR

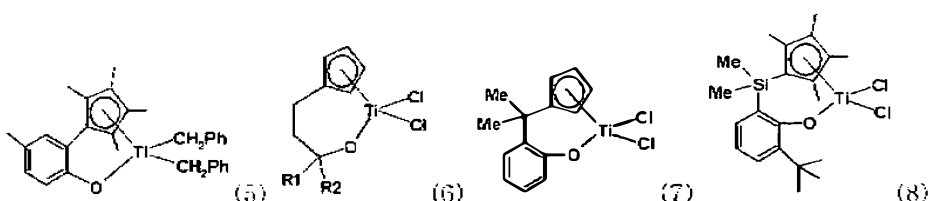
La empresa Dow Chemical Company ha anunciado  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{NtBu}]\text{TiCl}_2$  (Constrained-Geometry Catalyst ("Catalizador con Limitaciones Geométricas"), que se designará simplemente como CGC) a principios de los años 1990 (Patente U.S. concedida Nº 5.064.802), en la que en la reacción de copolimerización de etileno y  $\alpha$ -olefina, para la que CGC tiene excelentes características, en comparación con los catalizadores de metalloceno conocidos que se pueden clasificar en las dos categorías siguientes: (1) produce un polímero de alto peso molecular con una elevada actividad incluso a elevada temperatura de polimerización y (2) produce una copolimerización excelente de una  $\alpha$ -olefina con un impedimento estérico elevado, tal como 1-hexeno y 1-octeno. Además, por la reacción de polimerización, se han conseguido gradualmente varias características de CGC y, por lo tanto, se ha llevado a cabo extensos estudios para sintetizar un derivado de CGC para su utilización como catalizador de polimerización, en el sector académico e industrial.

Un enfoque consiste en que se han realizados diferentes pruebas para la síntesis de compuestos de metal, en los que se han introducido varios puentes y sustituyentes de nitrógeno en vez de puentes de silicio y polimerización utilizando los mismos. Algunos ejemplos representativos de compuestos metálicos conocidos recientemente incluyen los siguientes (*Chem. Rev.* 2003, 103, 283):



En los compuestos anteriormente indicados se introducen en cada uno de ellos un puente fosforoso (1), un puente de etileno o propileno (2), un puente de metilideno (3) y un puente de metileno (4), en vez de los puentes de silicio de la estructura de CGC. No obstante, cuando se utilizan para polimerización de etileno o copolimerización con una  $\alpha$ -olefina, no muestran resultados excelentes en cuanto a la actividad del comportamiento de la copolimerización, en comparación con CGC.

En otro enfoque, se han hecho pruebas para la síntesis de muchos compuestos que comprenden un ligando óxido en vez del ligando amido del CGC, y en algunos casos polimerización utilizando los mismos. Se resumen ejemplos de los mismos a continuación:



- El compuesto (5) se caracteriza porque un derivado Cp y un ligando óxido son asociados en puente mediante un grupo ortofenileno, tal como se ha dado a conocer por T. J. Marks, y otros (Organometallics 1997, 16, 5958). También se ha dado a conocer una composición con el mismo puente y polimerización utilizando el mismo por Mu, y otros (Organometallics 2004, 23, 540). Además, un ligando de indenilo y un ligando óxido son asociados en puente mediante el mismo grupo ortofenileno, tal como se da a conocer por Rothwell, y otros (Chem. Commun. 2003, 1034).
- El compuesto (6) se caracteriza porque un ligando de ciclopentadienilo y un ligando óxido son asociados en puente a través de tres átomos de carbono, tal como se ha dado a conocer por Whitby, y otros (Organometallics 1999, 18, 348), y se ha informado que estos catalizadores muestran actividad en la polimerización de poliestireno sindiotáctico. Además, se han indicado también otros compuestos similares por Hessen, y otros (Organometallics 1998, 17, 1652).
- Los compuestos mostrados en (7) se caracterizan por mostrar actividad en la copolimerización de etileno y etileno/1-hexeno a elevada temperatura y elevada presión (210°C, 150 MPa), tal como se ha dado a conocer por Rau, y otros (J. Organomet. Chem. 2000, 608, 71). Además, se presentaron en la solicitud de patente de Sumitomo Corp. (patente U.S. nº 6,548.686) la síntesis de un catalizador que tiene estructura similar a (8) y polimerización utilizando el catalizador a alta temperatura y alta presión.
- Recientemente, se ha desarrollado un compuesto que tiene dos posiciones de metal y se ha utilizado desde entonces como catalizador de polimerización. La patente U.S. nº 6.153.776 describe un compuesto metálico binuclear, en el que dos compuestos en forma de CGC son unidos en puente mediante un grupo de ciclopentadienilo (Cp), un puente de Si o un grupo N sustituyente y un procedimiento para preparar un polímero de olefina utilizando el mismo. Marks, y otros, [J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 6542-6543] describe que si un compuesto de metal de Ti binuclear, en el que dos compuestos de la forma CGC son asociados en puente mediante un grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  utilizándose para reacciones de homopolimerización de estireno y copolimerización de etileno/estireno, la actividad de polimerización es mejor que la de los compuestos CGC utilizados convencionalmente. Además, Marks, y otros, describen un ejemplo en el que un compuesto de Ti y un compuesto de Zr, ambos en forma CGC, son secuencialmente asociados en puente para preparar un compuesto de metal Ti/Zr y este compuesto se puede utilizar para la homopolimerización de etileno en una reacción para preparación de polietileno que tiene una ramificación, incluso sin comonómeros. De acuerdo con ello, la técnica anterior muestra que utilizando un compuesto de metal binuclear para una reacción de polimerización de una olefina, se puede preparar una poliolefina que tiene una mejor actividad y nuevas propiedades físicas en comparación con el caso en que se utiliza el compuesto de metal único utilizado convencionalmente.
- El documento Cho, D.J. y otros, Organometallics 2006, 25, 2133-2134 da a conocer complejos de o-fenileno asociados en puente con Cp/amido titanio para copolimerización de etileno/1-hexeno.

Robert Barclay, Jr., Can. J. Chem., 1 de diciembre, 1965, páginas 2125-2131 da a conocer la preparación de 4,4"-bis(difenilamina) por la asociación de Chapman.

- No obstante, a pesar de las pruebas anteriormente indicadas, solamente unos pocos catalizadores se encuentran sustancialmente en uso para plantas comerciales. Por lo tanto, existe todavía la necesidad de desarrollo de un catalizador que tenga una estructura nueva y para la preparación de un polímero utilizando el mismo. Particularmente, los compuestos catalizadores binucleares convencionales tienen todavía estructuras de forma CGC y el procedimiento de preparación de los mismos es complejo y el rendimiento de la producción es bajo. Por lo tanto, existe todavía el deseo de un compuesto de metal de transición binuclear que tenga una estructura nueva y que sea capaz de mostrar actividad catalítica y asimismo un procedimiento para la preparación simple del mismo con un rendimiento elevado.

## MATERIA DE LA INVENCION

### Problema técnico

- Es un objetivo de la presente invención dar a conocer un compuesto de metal de transición binuclear nuevo que tiene excelente actividad catalítica y que es capaz de ser preparado de modo fácil.

Es un objeto de la presente invención dar a conocer una amina orgánica o compuesto fosforoso orgánico nuevo que se pueda utilizar como intermediario para la preparación de los compuestos mononucleares y de metal de transición binuclear nuevos.

- Es un objeto de la presente invención dar a conocer un procedimiento simple y fácil para la preparación del compuesto de metal de transición mononuclear o binuclear.

# SOLUCIÓN TÉCNICA

A efectos de conseguir el objetivo, la presente invención da a conocer un nuevo compuesto de metal de transición binuclear, en el que dos compuestos de metal de transición binuclear en puente, que tienen un grupo ciclopentadienilo y un grupo amido o fosforoso unidos en puente mediante un puente de fenileno están enlazados mediante un grupo puente situado en el puente de fenileno, de acuerdo con la reivindicación 1.

- 5 A efectos de conseguir el objetivo, la presente invención da a conocer un nuevo compuesto orgánico de amina u orgánico fosforoso, que comprende un puente de fenileno que contiene un grupo amido o fosforoso, de acuerdo con las reivindicaciones 7-9.

- 10 A efectos de conseguir el objetivo, la presente invención da a conocer un procedimiento para la preparación del nuevo compuesto de metal de transición mononuclear o binuclear, utilizando la radiación de acoplamiento de Suzuki, de acuerdo con las reivindicaciones 10 y 11.

En las reivindicaciones dependientes se dan a conocer realizaciones preferentes.

## EFFECTOS VENTAJOSOS

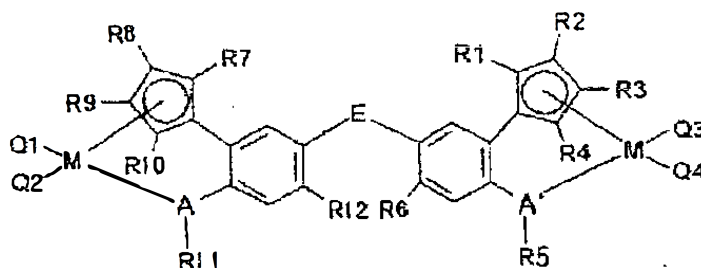
- 15 Además, el compuesto de metal de transición binuclear, según la presente invención, está configurado de manera tal que los dos compuestos de metal de transición mononuclear, unidos en puente, que tienen un grupo ciclopentadienilo, y un grupo amido o fosforoso unidos en puente mediante un puente de fenileno, están enlazados mediante un grupo puente situado en el puente de fenileno. Además, de acuerdo con la presente invención, el compuesto de metal de transición binuclear puede ser preparado con alto rendimiento de manera simple utilizando la reacción de acoplamiento de Suzuki.

## MEJOR FORMA DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

- 20 A continuación, la presente invención se describirá de manera detallada.

Además, la presente invención da a conocer un compuesto de metal de transición binuclear, según la siguiente fórmula 3:

[Fórmula 3]



- 25 en la que

- 30 R1 a R4 y R7 a R10 son cada uno de ellos independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; como mínimo, dos de R1 a R4 y R7 a R10 pueden estar unidos entre sí por un radical alquilideno que contiene un radical arilo o alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono para formar un anillo;

R5 y R11 son un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono; un radical cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo;

- 35 R6 y R12 son cada uno de ellos independientemente un átomo hidrógeno; un radical halógeno; un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, o R6 y R12 pueden estar unidos entre sí;

A y A' son cada uno de ellos independientemente un átomo nitrógeno o fosforoso;

E es un grupo puente covalente para unir en forma de puente dos anillos de fenileno y es un grupo epoxi; un grupo epitio; un grupo carbonilo; un grupo silano; un grupo disilano; grupo un hidrocarbilenno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono o un elemento de los grupos 4B, 5B o 6B que contiene un grupo heterohidrocarbilenno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono;

- 5 Q1 a Q4 son cada uno de ellos independientemente un radical halógeno; un radical alquilamido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilamido; un radical alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono; un radical alquenilo; un radical arilo; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical alquilideno que tiene 1 a 20 átomos de carbono; y

M es un metal transición del grupo 4.

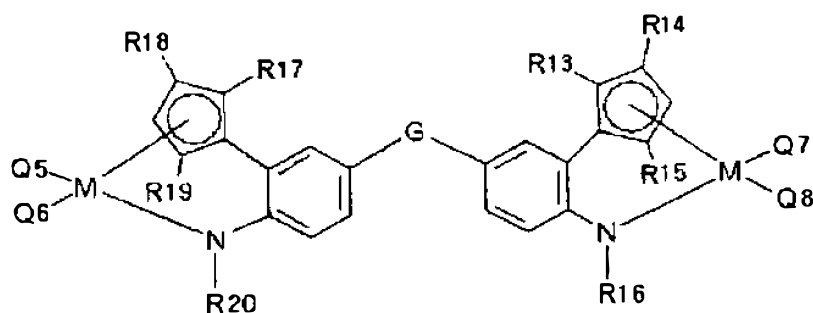
- 10 En la fórmula 3, R1, R4, R7 y R10; R2, R3, R8 y R9; R6 y R12; y R5 y R11 son preferentemente iguales entre sí.

El compuesto de metal de transición binuclear, de acuerdo con la presente invención, está configurado de manera tal que un grupo ciclopentadienilo y un grupo amido o fosforoso son unidos en puente mediante un puente de fenileno y dos compuestos de metal único formados por unión en puente de las posiciones de metal están enlazados por un grupo puente situado en el puente de fenileno, tal como grupos  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$  y  $-\text{S}-$ . Además, en la presente invención, se puede preparar un nuevo compuesto de metal de transición binuclear y un ligando de manera simple con alto rendimiento, utilizando una reacción de acoplamiento de Suzuki para enlazar el grupo de ciclopentadienilo y el grupo de fenileno, para proporcionar varios ambientes electrónicos o estéricos que rodean el metal.

De manera específica, en el compuesto de metal de transición binuclear representado por la fórmula 3, dos compuestos de metal único están enlazados por un grupo en puente situado en el puente de fenileno y los compuestos de metal están configurados de forma que el derivado de ciclopentadienilo (Cp) y el grupo amido o grupo fosforoso están enlazados por el puente de fenileno. De este modo, se caracteriza en que el ángulo estructuralmente de Cp-M-A es reducido, mientras que los ángulos de Q1-M-Q2 y Q3-M-Q4 para aproximación de los monómeros son amplios. Para ser contrario con la estructura CGC que tiene un enlace mediante un puente de silicio, en la estructura del compuesto representada por fórmula 3, un Cp, un puente de fenileno y un nitrógeno o fosforoso constituyen una estructura anular en pentágono estable y rígida, con las posiciones de metal y las reactividades de las dos posiciones de metal afectan muy probablemente entre sí. Por lo tanto, es esperable que sea posible que si el compuesto de metal de transición binuclear de la presente invención reacciona con un cocatalizador, tal como metilaluminoxano y  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  para activación, y a continuación se utiliza en la polimerización de olefina, se produzcan poliolefinas que tienen estructuras y propiedades físicas únicas en comparación con los compuestos convencionales de metal único. Además, varios sustituyentes pueden ser introducidos en el anillo de ciclopentadienilo, un átomo de nitrógeno o fosforoso y el anillo de fenileno, de manera que el entorno electrónico o estérico puede ser fácilmente regulado de acuerdo con los tipos de sustituyentes introducidos y de este modo se puede controlar la estructura y las características físicas de la poliolefina resultante. Además, también en el caso de un compuesto de metal de transición binuclear, se puede preparar una poliolefina con una distribución de composición doble. El compuesto de metal de transición binuclear, de acuerdo con la presente invención, es utilizado preferentemente para la preparación de un catalizador para la polimerización de monómeros de olefinas, si bien no está limitado a ello. Además, puede ser utilizado en cualquier sector en el que se pueda utilizar el compuesto de metal de transición que se ha descrito anteriormente.

En la presente invención, es preferible un compuesto representado por la siguiente fórmula 4 como compuesto deseable para la regulación fácil de los entornos electrónico o estérico alrededor del metal en la fórmula 3:

[Fórmula 4]



en la que

R13 a R15 y R17 a R19 son cada uno de ellos independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo o un radical sililo;

R16 a R20 son cada uno de ellos independientemente un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo o un radical arilalquilo

Q5 a Q8 son cada uno de ellos independientemente un radical halógeno; un radical alquilamido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilamido o un radical alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono;

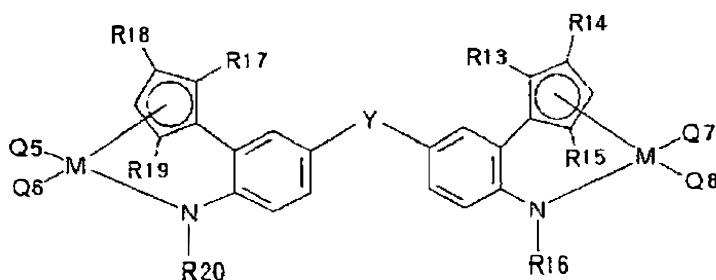
G es un grupo epoxi; un grupo epitio; un grupo carbonilo; un grupo heterohidrocarbilenos que tiene de 1 a 60 átomos de carbono, sustituido con un sustituyente que tiene un átomo de oxígeno o de nitrógeno; ó  $-C(R_{21})_2-$  (en el que R21 es hidrógeno, o alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono; sililo; alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; alquilarilo o arilalquilo) o bien un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; y

M es un metal transición del grupo 4.

En cuanto a G, es preferible el grupo hidrocarbilenos que tiene de 1 a 60 átomos de carbono un grupo hidrocarbilenos que tiene 10 o menos átomos de carbono, tal como metilideno, etilideno, propilideno, butilideno y pentilideno.

El compuesto de fórmula 4 es preferentemente un compuesto representado por la siguiente fórmula 5:

[Fórmula 5]

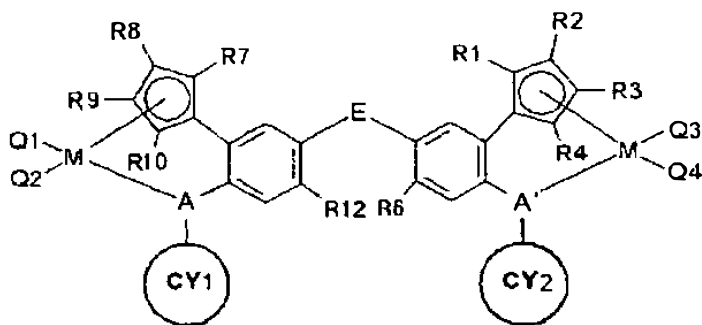


en la que Y es  $-CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(=O)-$ ,  $-C(=NR_{22})-$ ,  $-O-$  o  $-S-$  (en la que R22 es un átomo de hidrógeno; un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un radical alquilarilo; o un radical arilalquilo;

cada uno de R13 a R20, Q5 a Q8 y M tienen los mismos significados que se han definido en la fórmula 4.

El compuesto de fórmula 1 es preferentemente un compuesto representado por la siguiente fórmula 6:

[Fórmula 6]



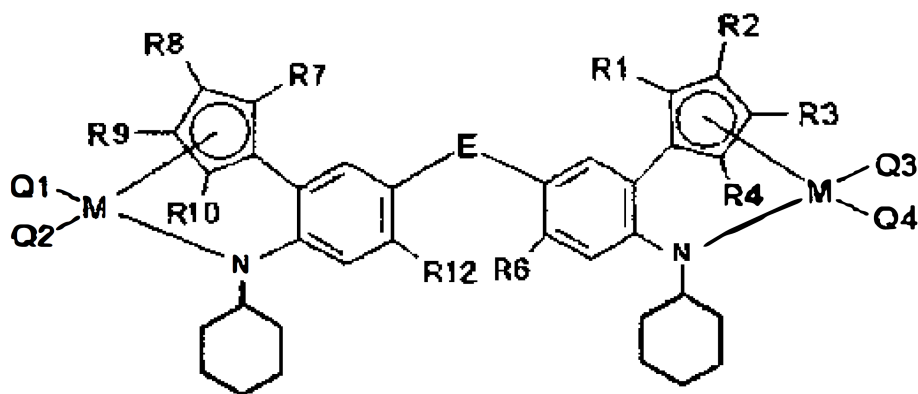
en la que

cada uno de R1 a R4, R6 a R10, R12, Q1 a Q4, A, A', E y M tienen los mismos significados definidos en la fórmula 3; y

CY1 y CY2 son cada uno de ellos independientemente un anillo alifático que tiene de 5 a 20 átomos de carbono.

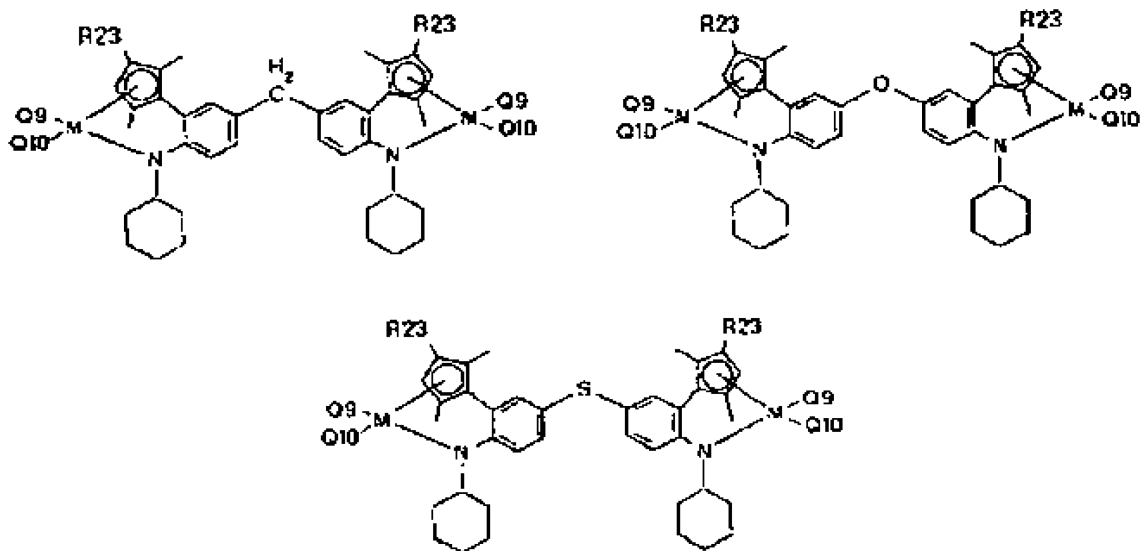
El compuesto de fórmula 6 es preferentemente un compuesto representado por la siguiente fórmula 7.

5 [Fórmula 7]



en la que cada uno de R1 a R4, R6 a R10, R12, Q1 a Q4, A, A', E y M tienen los mismos significados definidos en la fórmula 3.

10 En la presente invención, el compuesto de metal de transición binuclear de la fórmula 3 está particularmente representado de modo preferente por una de las siguientes estructuras.



En las estructuras anteriores,

R23 se selecciona de radicales de hidrógeno y metilo y Q9 y Q10 son cada uno de ellos seleccionados, independientemente de radicales metilo, dimetilamido, dietilamido y cloruro.

15 En la presente descripción, cada uno de los sustituyentes se describirá en detalle.

El radical alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono puede ser lineal o ramificado, y se incluyen entre los ejemplos del mismo un grupo metilo, un grupo etilo- un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo tert-butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo y un grupo heptilo, sin que ello sea limitativo.

El radical arilo contiene preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono, y se incluyen entre los ejemplos específicos del mismo un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo antraceno, un grupo bifenilo, un grupo pirenilo y un grupo perilenilo, sin que ello sea limitativo.

5 Entre los ejemplos de radical se incluyen sililo, trimetilsililo, trietilsililo, tri-iso-propilsililo, tri-t-butilsililo y trifenilsililo, sin que ello sea limitativo.

El radical alqueno puede ser lineal o ramificado, y contiene preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono. Se incluyen entre los ejemplos específicos del mismo vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, isopropenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 3-metil-1-butenilo, 1,3-butadienilo, 1-octenilo, 1-decenilo y 1-octadecenilo, sin que ello sea limitativo.

10 El radical alquilarilo significa arilo sustituido por el alquilo anteriormente descrito, y preferentemente contiene de 7 a 20 átomos de carbono.

El radical arilalquilo significa arilo sustituido por el alquilo anteriormente descrito, y preferentemente contiene de 7 a 20 átomos de carbono.

Entre los ejemplos de metal transición del grupo del 4 se incluyen Ti, Zr y Hf.

15 El radical hidrocarbilo significa un sustituyente monovalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo, preferentemente contiene de 1 a 60 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 30 átomos de carbono. De manera específica, los ejemplos del mismo incluyen alquilo, alqueno, alquino, arilo, alquilarilo y arilalquilo, sin que ello sea limitativo.

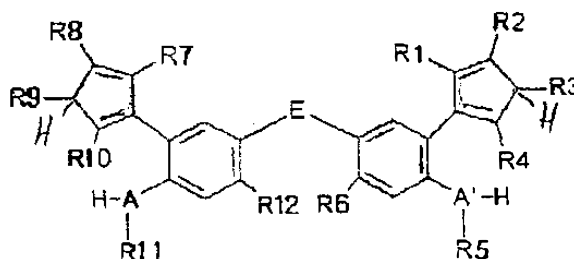
20 El metaloide se refiere globalmente a un metal que contienen características similares tanto a los metales como a los no metales. Se incluye entre los ejemplos del mismo boro, silicio, arsenuro, antimonio y telurio, sin que ello sea limitativo.

25 En la presente invención, el sustituyente del grupo hidrocarbilo sustituido o del grupo heterohidrocarbilo sustituido es preferentemente halógeno, alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono o arilo que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, sin que ello sea limitativo. Para ello se puede utilizar cualquier otro sustituyente conocido en la técnica.

## Orgánico

La presente invención da a conocer un nuevo compuesto orgánico de amina u fosforoso representados por las siguientes formulas 10 a 12, tal como ligando coordinado al metal en el compuesto de metal de transición.

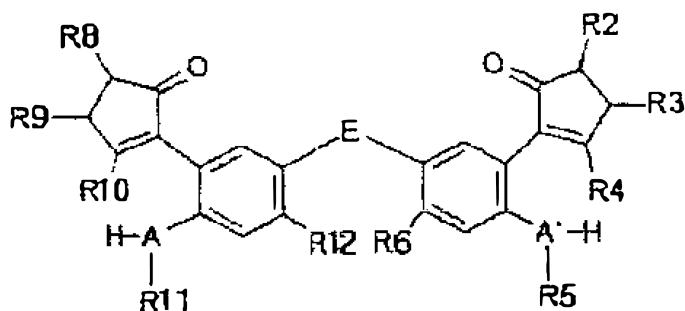
[Fórmula 10]



en la que R1 a R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados definidos en la fórmula 3.

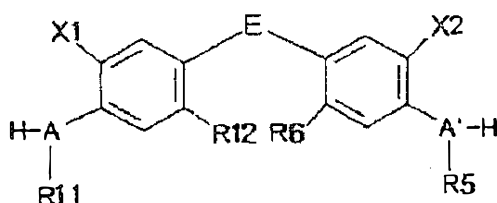


[Fórmula 11]



en la que R2 a R6 y R8 a R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3.

5 [Fórmula 12]



en la que R5, R6, R11, R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3, y X1 y X2 son cada uno de ellos independientemente un átomo de halógeno.

10 Además, si el compuesto de fórmula 10 es coordinado a dos metales, se forman dos puentes de fenileno para cada uno y el nitrógeno y el ciclopentadieno son coordinados a los metales. Los compuestos orgánicos de amina u orgánico fosforoso se utilizan preferentemente como ligando del compuesto de metal de transición mononuclear o binuclear, de acuerdo con la presente invención, pero el alcance de la presente invención no está limitado a ello. Los compuestos de la presente invención pueden ser utilizados en cualesquiera otros campos.

15 La presente invención da a conocer también un procedimiento nuevo para la preparación de un compuesto de metal de transición binuclear representada por las fórmulas 3 a 7 de manera fácil y variada. De manera específica, la presente invención utiliza la reacción de acoplamiento carbono-carbono (reacción de Suzuki) en presencia de un catalizador metal de Pd a efectos de preparar un ligando de ciclopentadienilo que tiene dos puentes de fenileno representados por la fórmula 10. La reacción de Suzuki es en general un procedimiento representativo bien conocido en la química orgánica, utilizado para formar un enlace CGC. Utilizando esta reacción es posible preparar dos  
20 ligandos de monociclopentadienilo representados por la fórmula 10, que tienen varios sustituyentes introducidos en el ciclopentadienilo, nitrógeno o fosforoso y alrededor del puente de fenileno, y de acuerdo con ello es posible preparar un compuesto de metal de transición binuclear representado por las fórmulas 3 a 7 con el impedimento estérico o electrónicamente regulado alrededor del metal.

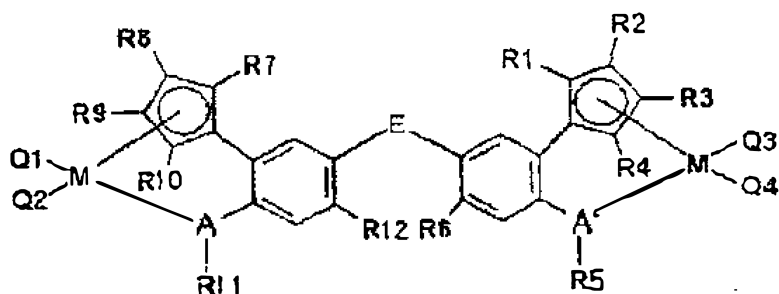
25 De acuerdo con otra realización de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para la preparación del compuesto del metal de transición binuclear que comprende las siguientes etapas:

- a) hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula 17 con un compuesto representado por la fórmula 13 para preparar un compuesto representado por la siguiente fórmula 12;
- b) hacer reaccionar el compuesto representado por la siguiente fórmula 12 con un compuesto de ácido borónico representado por la fórmula 14 para preparar un compuesto representado por la siguiente fórmula 11;
- 30 c) hacer reaccionar el compuesto representado por la fórmula 11 con un compuesto R'Li o R'MgX y añadir a continuación un ácido al mismo para preparar un compuesto representado por la fórmula 10, en el que R' es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; y X es un átomo de halógeno;

d) hacer reaccionar el compuesto representado por la fórmula 10 con una base para preparar un compuesto dilitio, representado por la siguiente fórmula 18;

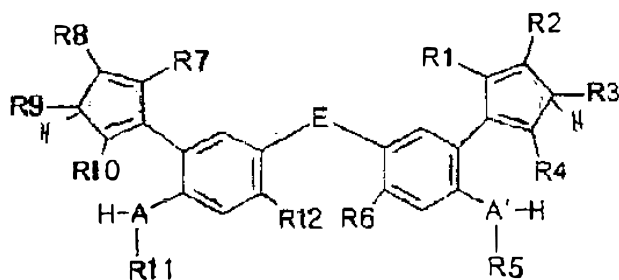
e) hacer reaccionar un compuesto de dilitio representado por la fórmula 18 con una mezcla in situ de alquillitio y MX (en el que X = halógeno y M es un metal de transición del grupo 4), para preparar un compuesto representado en la siguiente fórmula 3:

[Fórmula 3]



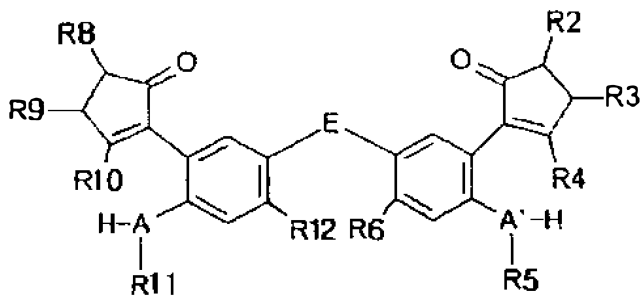
en la que R1 a R12, A, A', E, Q1 a Q4 y M tienen cada uno de ellos los mismos significados definidos en la fórmula 3:

[Fórmula 10]



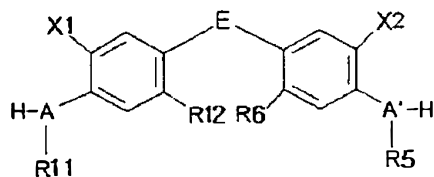
en la que R1 a R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados definidos en la fórmula 3;

[Fórmula 11]



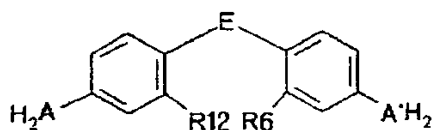
en la que R2 a R6 y R8 a R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3;

[Fórmula 12]



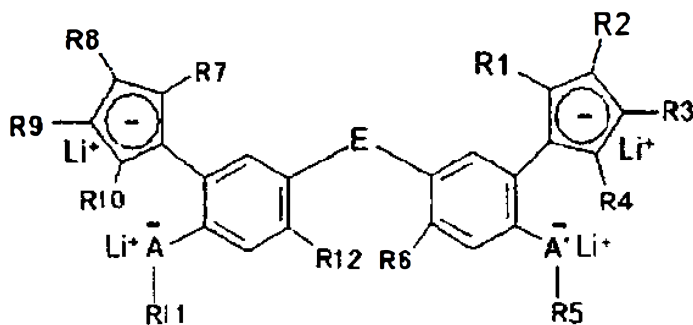
en la que R5, R6, R11, R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3, y X1 y X2 son cada uno de ellos independientemente un átomo de halógeno;

5 [Fórmula 17]



en la que R6, R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3;

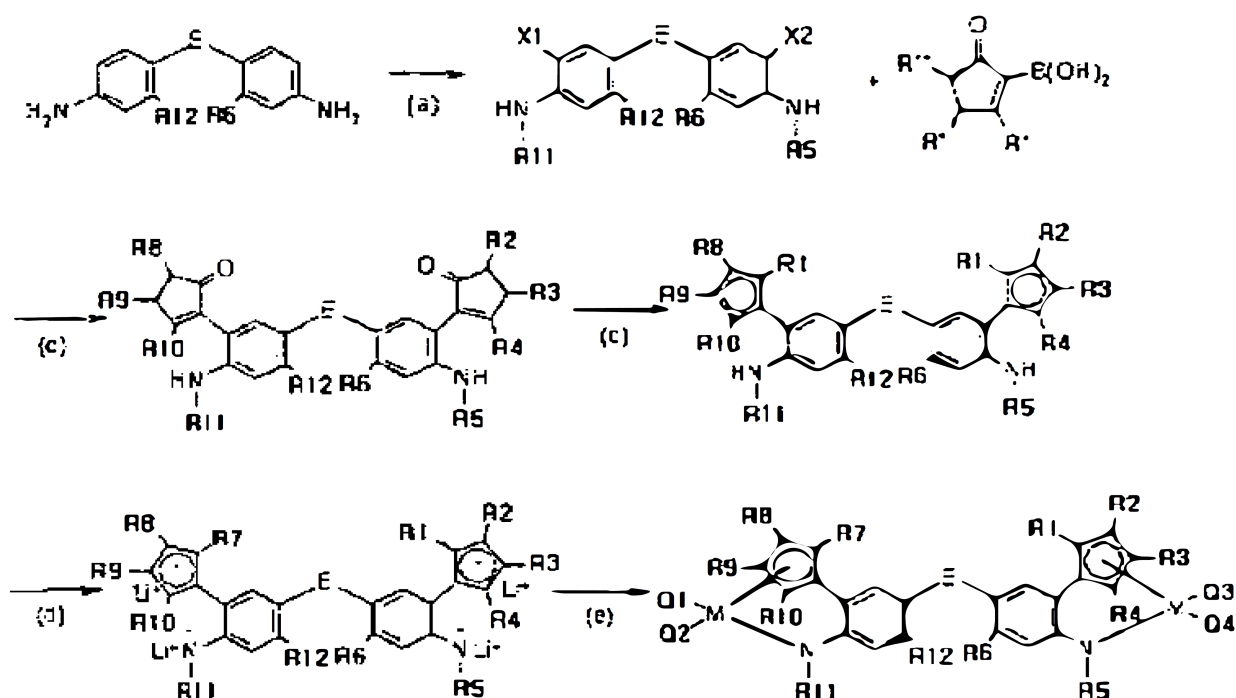
[Fórmula 18]



10 en la que R1 a R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3.

Entre los procedimientos anteriormente descritos para preparar un compuesto de metal de transición binuclear, de acuerdo con la presente invención, se puede mostrar un procedimiento para la preparación de un compuesto de metal de transición binuclear en el que A y A' son ambos N, por el siguiente esquema de reacción 1.

[Esquema de reacción 1]



en el que R1 a R12, E, M Q1 a Q4, R', R'' y R''' tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han descrito anteriormente.

- 5 De manera específica, cada una de las etapas del procedimiento para la preparación de un compuesto de metal de transición binuclear, de acuerdo con la presente invención, será objeto de descripción.

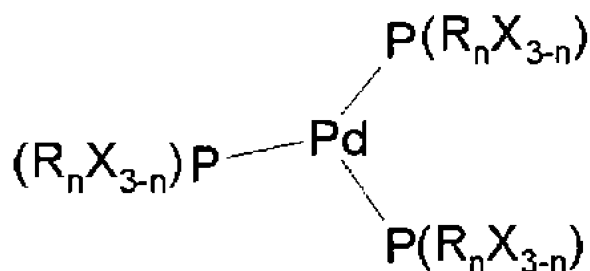
En la etapa a), se puede preparar un compuesto representado por la fórmula 12 por reacción de un compuesto de dianilina, representado por la fórmula 17 y un compuesto representado por la fórmula 13, tratando el producto del compuesto por un agente reductor, tal como NaBH<sub>4</sub> y LiAlH<sub>4</sub> y haciendo reaccionar a continuación, el producto con un compuesto de halógeno tal como Br<sub>2</sub>.

10

En la etapa b), se pueden preparar compuestos de ácido borónico, representados por la fórmula 14 haciendo reaccionar una cetona no saturada en α-β, con un compuesto triéster de boro en THF o en éter disolvente, y tratando el producto con un ácido. A continuación se pueden preparar compuestos representados por la fórmula 11 que tiene varias estructuras basadas en diamina sometiendo el compuesto de ácido borónico representado por la fórmula 14 y un haluro de dianilina representado por la fórmula 12 en presencia de un catalizador de paladio a una reacción de "acoplamiento de suzuki". El catalizador de paladio que se puede utilizar en este caso es un compuesto de fosfina, representado por la fórmula 19, convencionalmente bien conocido. Un compuesto preferible para su utilización en la presente invención es tetrakis(trifenilfosfina)paladio.

15

[Fórmula 19]



20

en la que cada uno de R es independientemente alquilo o arilo; X es un átomo de halógeno y n es un entero de 0 a 3.

En la etapa c) se puede preparar un compuesto representado por la fórmula 10 haciendo reaccionar el compuesto representado por la fórmula 11 con un compuesto R'Li o R'MgX a baja temperatura, preferentemente 0°C o inferior y a continuación tratando el producto con un ácido. En esta etapa, a efectos de mejorar la reactividad del compuesto R'Li o R'MgX, se puede incorporar un compuesto de ácido de Lewis con un metal tal como CeCl<sub>3</sub>. Son ejemplos del R' que se puede utilizar en este caso un átomo de hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, arilo o sililo, alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, alquilarilo o arilalquilo; o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo, más preferentemente un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o radical arilo, y más preferentemente metiilo n-butilo, n-hexilo, n-octilo, t-butilo, fenilo, bencilo o (trimetil)sililmetilo.

En la etapa d), se prepara un compuesto sólido tratando el ligando representado por la fórmula 10 en una base con un disolvente tal como THF y dietiléter. En este caso, como base, se puede utilizar alquilítio y se puede utilizar específicamente una base fuerte, tal como n-BuLi.

Se prepara un compuesto sólido tetralitido, tratando el ligando representado por la fórmula 10 con 4 equivalentes de n-BuLi. Posteriormente, en la etapa e) se puede preparar un compuesto Me<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> (disolvente)<sub>n</sub> (en el que M es Ti ó Zr, el disolvente es THF ó Et<sub>2</sub> y n es un entero de 1 a 2) por la reacción de 2 equivalentes de tetracloruro de metal del grupo 4 y 4 equivalentes de un compuesto de alquilítio, tal como MeLi a una temperatura baja del orden de -78°C. Tratando in situ la sal de tetralitio preparada en la etapa d) con el compuesto anterior, se pueden preparar fácilmente compuestos representados por la siguiente fórmula 3 con varios sustituyentes. En particular, se puede obtener con alto rendimiento (70% o más) un metal de transición que tiene Q1 a Q4 directamente sustituidos por un grupo alquilo o arilo.

De acuerdo con otra realización de la presente invención se da a conocer un procedimiento para preparar un compuesto de metal de transición binuclear que comprende las siguientes etapas:

a) hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula 17, y un compuesto orgánico representado por la fórmula 13 para preparar un compuesto representado por la fórmula 12;

b) hacer reaccionar el compuesto representado por la fórmula 12, y un compuesto de ácido borónico representado por la fórmula 14 para preparar un compuesto representado por la fórmula 11;

c) hacer reaccionar el compuesto representado por la fórmula 11 con un compuesto R'Li o R'MgX y añadir a continuación un ácido al mismo para preparar un compuesto representado por la fórmula 10, en el que R' es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; y X es un átomo de halógeno; y

d') hacer reaccionar el compuesto representado por la fórmula 10 con un compuesto metálico representado por la siguiente fórmula 16; t/ot a continuación añadir (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiX<sub>4-n</sub> (en el que X = átomo halógeno y n = 0, 1, 2 ó 3), para preparar un compuesto representado en la siguiente fórmula

Entre los compuestos de acuerdo con anteriormente descritos para preparar un compuesto de metal de transición binuclear, de acuerdo con la presente invención, se puede mostrar un procedimiento para preparar un compuesto de metal de transición binuclear en el que a y A' son N en el siguiente esquema de reacción 2.



(300 mL). A continuación, la capa orgánica se extrajo adicionalmente dos veces de etanol (300 mL). Se eliminó el agua de la capa orgánica combinada sobre  $\text{MgSO}_4$ , y se filtró con un filtro de vidrio. El evaporador rotativo se utilizó para eliminar el disolvente, obteniendo de este modo un sólido. El sólido obtenido se pulverizó en hexano, y entonces se filtró para obtener 20,3 g de un producto final.

- 5  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,24 (d,  $J = 3,6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,09 (dd,  $J = 19, 2,0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,72 (dd,  $J = 19, 6,8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,84-2,86 (m, 1H, CH), 7,29 (s, 2H, OH) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  18,01, 18,90, 40,76, 44,22, 197,08, 216,12 ppm. Análisis calculado ( $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BO}_3$ ): C: 54,60; H: 7,20%. Encontrado: C, 54,40; H, 7,42.

## Ejemplo 2

### 2-Bromo-N-ciclohexil-anilina

- 10 En un matraz de 100 mL, se pusieron 2-bromoanilina (1,65 g, 9,56 mmol), ciclohexanona (4,693 g, 47,81 mmol), benceno (9 ml) y tamices moleculares (4 Å, 2,0 g). Un aparato Dean-Stark se conectó al matraz para reflujo durante 4 días. A continuación, se enfrió la solución en el matraz a temperatura normal, y entonces se filtró para eliminar los tamices moleculares. El evaporador rotativo se utilizó para eliminar el disolvente, y se secó en vacío a 60°C para obtener un compuesto imina. El compuesto imina obtenido se disolvió en metanol desgasificado (28 ml), borohidruro
- 15 sódico (1,08 g, 28,7 mmol) se añadió lentamente bajo una atmósfera de nitrógeno, y entonces la mezcla se agitó a temperatura normal durante 2 horas. Después, a la solución agitada se añadió una solución acuosa 1 N KOH (20 mL). La solución añadida con la solución acuosa se transfirió a un embudo de decantación y se extrajo dos veces de cloruro de metileno (30 mL). Se eliminó el agua de la capa orgánica combinada sobre  $\text{MgSO}_4$ , y se filtró con un filtro de vidrio. El evaporador rotativo se utilizó para eliminar el disolvente, obteniendo de este modo un residuo. El residuo obtenido se separó por cromatografía de columna para obtener aceite incoloro (1,43 g, 59%).
- 20

- $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,99 (t,  $J =$  Hz, 2H, Cy), 1,29-1,53 (m, 3H, Cy), 1,72-1,75 (m, 1H, Cy), 1,88-1,84 (m, 2H, Cy), 2,11-2,14 (m, 2H, Cy), 3,36-3,40 (m, 1H, N-CH), 4,34 (br s, 1H, NH), 6,58 (td,  $J = 7,6, 0,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6,71 (d,  $J = 7,6$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,20 (td,  $J = 7,6, 0,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,47 (dd,  $J = 7,6, 1,2$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  24,91, 25,94, 33,13, 51,53, 109,62, 111,58, 116,92, 128,16, 132,33, 143,83 ppm. Análisis calculado ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrN}$ ): C, 56,71; H, 6,35; N, 5,51%. Encontrado: C, 56,67; H, 6,58; N, 5,82%
- 25

## Ejemplo 3

### N-ciclohexil-4-metil-anilina

- En un matraz de 100 mL, se pusieron p-toluidina (3,85 g, 35,9 mmol), ciclohexanona (21,2 g, 0,21 6 mol), tolueno (25 ml) y tamices moleculares (4 Å., 7,0 g). El matraz fue sellado, y la mezcla se agitó a 100°C durante 2 días.
- 30 Después, los tamices moleculares se eliminaron, y the resultante fue secado en vacío a 60°C para obtener un compuesto imina. El compuesto imina obtenido se disolvió en metanol desgasificado (28 ml), se añadió lentamente borohidruro sódico (4,08 g, 108 mmol) bajo una atmósfera de nitrógeno, y entonces la mezcla se agitó a temperatura normal durante 2 horas. A continuación, se añadió una solución acuosa 1 N KOH (20 mL) a la solución agitada. La solución añadida con la solución acuosa se transfirió a un embudo de decantación y se extrajo dos veces de cloruro de metileno (30 mL). Se eliminó el agua de la capa orgánica combinada sobre  $\text{MgSO}_4$ , y se filtró con un filtro de vidrio. El evaporador rotativo se utilizó para eliminar el disolvente, obteniendo de esta manera un residuo. El residuo obtenido se separó por cromatografía de columna para obtener aceite incoloro (5,16 g, 76%).
- 35

- $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,88-0,94 (m, 2H, Cy), 1,04-1,09 (m, 1H, Cy), 1,12-1,21 (m, 2H, Cy), 1,46-1,50 (m, 1H, Cy), 1,55-1,60 (m, 2H, Cy), 1,90-1,93 (m, 2H, Cy), 2,23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,03 (br s, 1H, NH), 3,04-3,10 (m, 1H, N-CH), 6,45 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,00 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  20,85, 25,50, 26,50, 33,82, 52,04, 113,82, 125,78, 130,03, 145,60 ppm.
- 40

## Ejemplo 4

### 2-Bromo-N-ciclohexil-4-metil-anilina

- En un matraz de 100-mL, N-ciclohexil-4-metil-anilina (2,00 g, 10,6 mmol) se disolvió en cloruro de metileno (20 mL) y una solución de bromo ( $\text{Br}_2$ ) (1,69 g, 10,6 mmol) disuelto en cloruro de metileno (16 ml) se inyectó a 0°C durante 30 minutos. A continuación la solución se agitó más durante 2 horas, y se añadió una solución acuosa 1 N KOH (20 mL). La solución añadida con la solución acuosa se transfirió a un embudo de decantación y se extrajo dos veces de cloruro de metileno (40 mL). Se eliminó el agua de la capa orgánica combinada sobre  $\text{MgSO}_4$ , y se filtró con un filtro de vidrio. El evaporador rotativo se utilizó para eliminar el disolvente, obteniendo de esta manera un residuo. El residuo obtenido se separó por cromatografía de columna para obtener aceite incoloro (2,67 g, 94%).
- 45
- 50

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,98-1,03 (m, 3H, Cy), 1,10-1,16 (m, 3H, Cy), 1,39-1,42 (m, 1H, Cy), 1,53-1,56 (m, 2H, Cy), 1,82-1,85 (m, 2H, Cy), 2,03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,06-3,08 (m, 1H, N-CH), 4,16 (br d,  $J = 7,2$  Hz, 1H, NH), 6,46 (d,  $J = 7,6$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6,84 (dd,  $J = 1,6, 7,6$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,23 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  20,25, 25,21, 26,29, 33,37, 51,90, 110,25, 112,29, 126,71, 129,24, 133,29, 142,34 ppm.

## 5 Ejemplo 5

N-Ciclohexil-4-fenilnilina

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 3 excepto que se utilizó bencidina en vez de p-toluidina para obtener un compuesto sólido amarillo (65%).

10  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,84-0,94 (m, 2H, Cy), 1,02-1,21 (m, 3H, Cy), 1,46-1,59 (m, 3H, Cy), 1,88-1,91 (m, 2H, Cy), 3,06-3,11 (m, 1H, N-CH), 3,18 (br s, 1H, NH), 6,49 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,14 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,28 (t,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,49 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,60 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  25,43, 26,41, 33,66, 51,70, 113,78, 126,15, 126,59, 128,27, 129,00, 130,10, 142,03, 147,14 ppm.

## Ejemplo 6

2-Bromo-N-ciclohexil-4-fenilnilina

15 El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 4 excepto que se utilizó N-ciclohexil-4-fenilnilina en vez de N-ciclohexil-4-metilnilina para obtener un compuesto de aceite incoloro (73%).

20  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,96-1,05 (m, 2H, Cy), 1,06-1,18 (m, 2H, Cy), 1,23-1,31 (m, 1H, Cy), 1,39-1,44 (m, 1H, Cy), 1,52-1,56 (m, 2H, Cy), 1,79-1,83 (m, 2H, Cy), 3,02-3,11 (m, 1H, N-CH), 4,35 (br d,  $J = 7,2$  Hz, 1H, NH), 6,52 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,11 (tt,  $J = 1,6, 8,0$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,21 (t,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,34 (dd,  $J = 2,4, 8,4$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,37 (dd,  $J = 1,2, 8,0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,78 (d,  $J = 2,4$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  25,13, 26,20, 33,22, 51,70, 110,72, 112,28, 126,56, 126,62, 127,36, 129,02, 130,93, 131,42, 140,42, 143,67 ppm.

## Ejemplo 7

4-cloro-N-ciclohexilnilina

25 El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 3 excepto que se utilizó 4-cloroanilina en vez de p-toluidina para obtener un compuesto sólido blanco (71%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,77-0,85 (m, 2H, Cy), 1,01-1,17 (m, 3H, Cy), 1,45-1,56 (m, 3H, Cy), 1,76-1,79 (m, 2H, Cy), 2,85-2,90 (m, 1H, N-CH), 3,03 (br s, 1H, NH), 6,15 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,09 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  25,36, 26,34, 33,44, 51,70, 114,42, 121,31, 129,30, 146,21 ppm.

## Ejemplo 8

30 2-bromo-4-cloro-N-ciclohexilnilina

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 4 excepto que se utilizó 4-cloro-N-ciclohexilnilina en vez de N-ciclohexil-4-metilnilina para obtener un compuesto de aceite incoloro (90%).

35  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,82-0,93 (m, 2H, Cy), 0,96-0,98 (m, 1H, Cy), 1,00-1,11 (m, 2H, Cy), 1,37-1,41 (m, 1H, Cy), 1,36-1,41 (m, 2H, Cy), 1,66-1,69 (m, 2H, Cy), 2,79-2,90 (m, 1H, N-CH), 4,14 (br d,  $J = 7,2$  Hz, 1H, NH), 6,16 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6,98 (dd,  $J = 2,8, 8,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,38 (d,  $J = 2,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  25,06, 26,15, 33,03, 51,68, 109,87, 112,42, 121,04, 128,57, 132,16, 143,12 ppm

## Ejemplo 9

N-ciclohexil-4-fluoroanilina

40 El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 3 excepto que se utilizó 4-fluoroanilina en vez de p-toluidina para obtener un compuesto de aceite marrón (92%).



$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,83-0,92 (m, 2H, Cy), 1,00-1,22 (m, 3H, Cy), 1,47-1,52 (m, 1H, Cy), 1,56-1,60 (m, 2H, Cy), 1,82-1,85 (m, 2H, Cy), 2,89-2,95 (m, 1H, N-CH), 3,00 (br s, 1H, NH), 6,22 (dd,  $J = 4,4, 8,8$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6,79 (t,  $J = 8,8$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  25,45, 26,43, 33,64, 52,33, 114,13 (d,  $^3J_{\text{CF}} = 6,8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ ), 155,78 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 22$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ ), 144,18 (d,  $^4J_{\text{CF}} = 1,5$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-C}$ ), 155,66 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 231,3$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-C}$ ) ppm

## 5 Ejemplo 10

2-Bromo-N-ciclohexil-4-fluoroanilina

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 4 excepto que se utilizó N-ciclohexil-4-fluoroanilina en vez de N-ciclohexil-4-metilnilina para obtener un compuesto de aceite incoloro (90%).

10  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,90-0,99 (m, 2H, Cy), 1,03-1,19 (m, 3H, Cy), 1,42-1,46 (m, 1H, Cy), 1,53-1,57 (m, 2H, Cy), 1,75-1,78 (m, 2H, Cy), 2,87-2,96 (m, 1H, N-CH), 3,97 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H, NH), 6,23 (dd,  $J = 4,4, 8,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6,72 (td,  $J = 2,8, 8,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,09 (dd,  $J = 2,8, 8,0$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  25,20, 26,28, 33,29, 52,15, 109,14 (d,  $^3J_{\text{CF}} = 9,9$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 111,99 (d,  $^3J_{\text{CF}} = 7,6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 115,21 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 21,2$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 119,71 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 25$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 141,26 (d,  $^4J_{\text{CF}} = 2,3$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 154,32 (d,  $J_{\text{CF}} = 236$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ) ppm

## Ejemplo 11

15 2-(2-aminofenil)-3,4-dimetil-2-ciclopentil-ona

En un matraz Schlenk de 100 mL se pusieron 2-dihidroxiboril-3-metil-2-ciclopenten-1-ona (1,27 g, 8,26 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)paladio (0,182 g, 0,157 mmol) y carbonato sódico (1,25 g, 11,8 mmol), y entonces se purgó con gas nitrógeno DME desgasificado (21 mL) y agua destilada (7 mL) que se pusieron en el mismo utilizando una jeringa. A continuación se puso al matraz 2-bromo-N-ciclohexilnilina (2,00 g, 7,87 mmol) utilizando una jeringa, y se sometió a reacción a 95°C durante 12 horas.

Después de esto, la solución de reacción se transfirió a un embudo de decantación, y se añadió adicionalmente acetato de etilo (200 mL) y  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL) al embudo de decantación para extraer una capa orgánica. La capa de solución acuosa se extrajo adicionalmente de acetato de etilo (100 mL). Se eliminó el agua de la capa orgánica combinada sobre  $\text{MgSO}_4$ , y se filtró con un filtro de vidrio. El evaporador rotativo se utilizó para eliminar el disolvente restante, obteniendo de esta manera un producto final (1,23 g).

30  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,13-1,28 (m, 4H, Cy), 1,32 (d,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,35-1,41 (m, 2H, Cy), 1,62-1,65 (m, 1H, Cy), 1,71-1,75 (m, 2H, Cy), 2,03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,98-2,07 (m, 1H, Cy), 2,19 (d,  $J = 18,4$  Hz, 1H, CH), 2,83 (dd,  $J = 18,8, 6,8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,95 (quintet,  $J = 6,8$  Hz, 1H, CH), 3,24-3,29 (m, 1H, N-CH), 3,48 (s, 1H, NH), 6,71 (t,  $J = 8,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6,74 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6,88 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,20 (t,  $J = 8,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  16,31, 19,54, 24,82, 25,88, 33,13, 37,59, 43,52, 51,43, 111,34, 116,13, 117,19, 128,89, 129,44, 130,39, 144,72, 178,62, 206,65 ppm

## Ejemplo 12

2-(2-ciclohexilamino-4-metilfenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona

35 El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 11 excepto que se utilizó 2-bromo-N-ciclohexil-4-metilnilina en vez de 2-bromo-N-ciclohexilnilina para obtener un compuesto de aceite amarillo (98%).

40  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,77 (d,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,10-1,22 (m, 4H, Cy), 1,42-1,48 (m, 2H, Cy), 1,54-1,62 (m, 2H, Cy), 1,63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,86 (dd,  $J = 2,4, 18,4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1,96-2,06 (m, 2H, Cy), 2,18-2,23 (m, 1H, CH), 2,25 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_3$ ), 2,46 (dd,  $J = 6,8, 18,4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3,14-3,24 (m, 1H, N-CH), 3,84 (br s, 1H, NH), 6,73 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6,86 (br s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,08 (dd,  $J = 2,4, 8,4$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  16,19, 19,50, 20,81, 25,32, 26,53, 33,75, 37,67, 43,78, 52,02, 112,29, 119,07, 125,25, 129,85, 131,90, 139,93, 143,96, 176,77, 205,26 ppm

## Ejemplo 13

2-(2-ciclohexilamino-4-fenilfenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona

45 El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 11 excepto que se utilizó 2-bromo-N-ciclohexil-4-fenilnilina en vez de 2-bromo-N-ciclohexilnilina para obtener un compuesto de aceite amarillo (98%).

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0,75 (d, J = 6,8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,11-1,25 (m, 4H, Cy), 1,42-1,47 (m, 2H, Cy), 1,56-1,62 (m, 2H, Cy), 1,61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,87 (dd, J = 2,0, 18,4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1,97-2,06 (m, 2H, Cy), 2,16-2,26 (m, 1H, CH), 2,46 (dd, J = 6,4, 18,4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3,17-3,29 (m, 1H, N-CH), 4,14 (br s, 1H, NH), 6,79 (d, J = 8,0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,14 (tt, J = 1,2, 7,2 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,27 (t, J = 8,0 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,36 (d, J = 2,0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,55 (dd, J = 2,0, 8,4 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,62 (dd, J = 1,2, 8,0 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 16,19, 19,39, 25,23, 26,45, 33,59, 37,80, 43,73, 51,81, 112,53, 119,36, 126,29, 126,76, 128,18, 129,02, 129,81, 130,25, 141,92, 145,76, 177,41, 205,30 ppm

### Ejemplo 14

2-(4-cloro-2-ciclohexilaminofenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 11 excepto que se utilizó 4-cloro-N-ciclohexilaminilina en vez de 2-bromo-N-ciclohexilaminilina para obtener un compuesto de aceite amarillo (97%).

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0,68 (d, J = 7,2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,03-1,17 (m, 4H, Cy), 1,40-1,46 (m, 2H, Cy), 1,47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,53-1,55 (m, 2H, Cy), 1,78 (dd, J = 2,0, 18,4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1,84-1,94 (m, 2H, Cy), 2,08-2,12 (m, 1H, CH), 2,36 (dd, J = 7,2, 18,4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2,97-3,08 (m, 1H, N-CH), 4,00 (br s, 1H, NH), 6,47 (d, J = 8,8 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,01 (d, J = 2,4 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,21 (dd, J = 2,4, 8,8 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 16,02, 19,30, 21,15, 26,37, 33,32, 37, 80, 43,61, 51,76, 113,08, 120,46, 120,98, 129,05, 130,94, 138,63, 144,87, 178,02, 204,82 ppm.

### Ejemplo 15

2-(2-Ciclohexilamino-4-fluorofenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 11 excepto que N-ciclohexil-4-fluoroanilina se utilizó en vez de 2-bromo-N-ciclohexilaminilina para obtener un compuesto de aceite amarillo (90%).

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0,76 (d, J = 7,2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,06-1,20 (m, 4H, Cy), 1,43-1,48 (m, 2H, Cy), 1,56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,54-1,62 (m, 2H, Cy), 1,81 (dd, J = 2,0, 18,4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1,86-1,96 (m, 2H, Cy), 2,18-2,22 (m, 1H, CH), 2,40 (dd, J = 6,8, 18,4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2,99-3,08 (m, 1H, N-CH), 3,78 (br s, 1H, NH), 6,48 (dd, J = 4,8, 8,8 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6,77 (dd, J = 3,2, 8,8 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6,91 (td, J = 3,2, 8,8 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 16,06, 19,30, 25,24, 26,45, 33,53, 37,77, 43,63, 52,21, 112,81 (d, J<sub>CF</sub> = 7,6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 115,51 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 21,2 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 117,84 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 21,2 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 120,15 (d, J<sub>CF</sub> = 7,6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 142,66, 154,01, 156,33, 177,80, 204,84 ppm

### Ejemplo 16

2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamine

Se puso en un matraz de 150 mL, CeCl<sub>3</sub> (5,27 g, 21,4 mmol) y THF (24 mL), se bajó la temperatura a -78°C, y entonces se añadió MeLi (1,6 M en éter dietílico, 13,4 mL, 21,4 mmol) a la mezcla. Si el color de la solución se volvió amarillo, después de 1 hora, se añadió 2-(2-aminofenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona (2,02 g, 7,13 mmol) al matraz, y la mezcla se agitó durante 2 horas a -78°C. A continuación se añadió al matraz agua destilada (20 mL) y EA (40 mL), y la solución se transfirió a un embudo de decantación para extraer una capa orgánica. Adicionalmente, se añadió más EA (10 mL) para realizar la extracción dos veces, y la capa orgánica se combinó. A la capa orgánica combinada se añadió una solución acuosa HCL (2 N, 20 mL), y se agitó vigorosamente durante 2 minutos. La capa orgánica se neutralizó con NaHCO<sub>3</sub> (4 mL), y entonces la capa orgánica fue combinada, y el agua restante se eliminó sobre MgSO<sub>4</sub>. El filtro de vidrio se utilizó para eliminar CeCl<sub>3</sub> y MgSO<sub>4</sub>, y un evaporador rotativo se utilizó para eliminar el disolvente. El compuesto restante se separó por cromatografía de columna (hexano:EA = 10:1) para obtener un producto final puro (1,66 g, 83%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 1,06-1,20 (m, 2H, Cy), 1,21-1,30 (m, 1H, Cy), 1,34-1,46 (m, 2H, Cy), 1,68 (d, J = 1,2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,74-1,81 (m, 3H, Cy), 1,87 (s, 3H, CH), 2,01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,03-2,10 (m, 2H, Cy), 2,94 (AB, J = 22,8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3,01 (AB, J = 22,8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3,29-3,34 (m, 1H, N-CH), 3,67 (br s, 1H, NH), 6,69 (td, J = 1,2, 7,2 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,71 (d, J = 8,0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,93 (dd, J = 1,6, 7,2 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,20 (ddd, J = 1,6, 7,2, 8,0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 11,70, 13,73, 14,47, 25,13, 25,17, 26,05, 33,17, 33,50, 48,81, 51,50, 110,18, 115,50, 122,53, 127,76, 130,01, 133,11, 135,64, 136,80, 139,66, 144,86 ppm

**Ejemplo 17**

4-metil-2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 16 excepto que se utilizó 2-(2-ciclohexilamino-4-metilfenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona en vez de 2-(2-aminofenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona para obtener un compuesto sólido amarillo (70%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,92-1,04 (m, 3H, Cy), 1,12-1,22 (m, 2H, Cy), 1,40-1,48 (m, 1H, Cy), 1,50-1,57 (m, 2H, Cy), 1,81 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,93-2,01 (m, 2H, Cy), 2,28 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,72 (AB,  $J = 22,8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,80 (AB,  $J = 22,8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3,16-3,25 (m, 1H, N-CH), 3,65 (br d,  $J = 8,0$  Hz, 1H, NH), 6,70 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6,93 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,07 (dd,  $J = 2,0, 8,0$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ) ppm

**Ejemplo 18**

4-Cloro-2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)pheny I-N-ciclohexilamina

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 16 excepto que se utilizó 2-(4-cloro-2-ciclohexilaminofenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona en vez de 2-(2-aminofenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona para obtener un compuesto de aceite amarillo (75%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,87-1,04 (m, 3H, Cy), 1,11-1,23 (m, 2H, Cy), 1,41-1,47 (m, 1H, Cy), 1,50-1,58 (m, 2H, Cy), 1,80 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,93-2,00 (m, 2H, Cy), 2,72 (AB,  $J = 22,8$  Hz 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,80 (AB,  $J = 22,8$  Hz 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3,17-3,28 (m, 1H, N-CH), 3,86 (br d,  $J = 8,0$  Hz, 1H, NH), 6,77 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,13 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,27 (t,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,48 (d,  $J = 2,4$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,59 (dd,  $J = 2,4, 8,0$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,64 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  12,21, 13,90, 14,78, 25,42, 25,45, 26,35, 33,78, 33,81, 49,13, 51,67, 111,22, 123,43, 126,09, 126,60, 127,22, 128,98, 129,23, 129,35, 133,45, 136,29, 137,15, 140,73, 142,05, 145,00 ppm.

**Ejemplo 19**

4-fluoro-2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 16 excepto que se utilizó 2-(4-fluoro-2-ciclohexilaminofenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona en vez de 2-(2-aminofenil)-3,4-dimetil-2-ciclopenten-1-ona para obtener un compuesto sólido amarillo (60%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,80-0,90 (m, 2H, Cy), 0,94-1,01 (m, 1H, Cy), 1,08-1,18 (m, 3H, Cy), 1,40-1,51 (m, 4H, Cy), 1,67 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,77 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,83 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,61 (AB,  $J = 22,8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,71 (AB,  $J = 22,8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2,99-3,07 (m, 1H, N-CH), 3,68 (br d,  $J = 8,0$  Hz, 1H, NH), 6,44 (d,  $J = 8,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,07 (d,  $J = 2,4$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,17 (dd,  $J = 2,4, 8,8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  11,93, 13,82, 14,54, 25,36, 25,39, 26,29, 33,56, 33,59, 49,10, 51,65, 111,77, 120,79, 124,66, 128,24, 130,18, 133,70, 135,67, 137,73, 139,52, 144,15 ppm

**Ejemplo 20 (comparativo)**

Dicloruro de fenilen(N-ciclohexilamido) (2,3,5-trimetilciclopentadienil)titanio

Se pudieron en un matraz de 25 mL matraz, 2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina (0,196 g, 0,696 mmol) y  $\text{Ti}(\text{N}(\text{Me})_2)_4$  (0,156 g, 0,696 mmol), que se diluyeron con tolueno (2 mL). La solución fue sujeta a reacción durante 2 días con calentamiento a  $80^\circ\text{C}$ , y entonces el disolvente se eliminó para obtener un sólido rojo. Al sólido obtenido se añadió sucesivamente tolueno (2 mL) y  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (0,269 g, 2,09 mmol) a temperatura normal, y se agitó durante 4 horas a temperatura normal, entonces el disolvente se eliminó. A continuación, el sólido fue recristalizado desde hexano a  $-30^\circ\text{C}$  para obtener un sólido rojo como un producto final (0,183 g, 66%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,83-1,00 (m, 2H, Cy), 1,35-1,51 (m, 3H, Cy), 1,64 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,66-1,74 (m, 3H, Cy), 1,75 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,81-1,95 (m, 2H, Cy), 2,09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5,46-5,58 (m, 1H, N-CH), 6,06 (s, 1H, Cp-H), 6,65 (d,  $J = 7,2$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 6,95 (td,  $J = 0,8, 7,2$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,07 (dd,  $J = 2,0, 7,2$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,11 (td,  $J = 2,0, 7,2$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  12,38, 14,48, 14,82, 25,81, 27,08, 27,51, 59,57, 111,11, 118,50, 123,05, 128,49, 128,99, 131,56, 132,17, 142,13, 142,93, 143,42, 164,02 ppm. Anal. Calc. ( $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{NTi}$ ): C, 60,33; H, 6,33; N, 3,52%. Encontrado: C, 60,19; H, 6,52; N, 3,29%.

**Ejemplo 21 (comparativo)**

Dicloruro de 4-metilfenilén (N-ciclohexilamido)(2,3,5-trimetilciclopentadienil)titanio

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 20 excepto que se utilizó 4-metil-2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina en vez de 2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina para obtener un compuesto sólido rojo (59%).

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0,84-1,00 (m, 2H, Cy), 1,37-1,53 (m, 3H, Cy), 1,69 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,71-1,76 (m, 2H, Cy), 1,80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,85-1,97 (m, 2H, Cy), 2,10-2,18 (m, 1H, Cy), 2,11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5,57 (m, 1H, N-CH), 6,09 (s, 1H, Cp-H), 6,60 (d, J = 8,4 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6,91 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6,94 (d, J = 8,4 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 12,45, 14,50, 14,89, 20,69, 25,85, 27,10, 27,58, 59,59, 110,77, 118,38, 128,87, 129,68, 131,37, 132,55, 132,75, 142,06, 142,64, 143,11, 161,82 ppm. Análisis calculado (C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>NTi): C, 61, 19; H, 6,60; N, 3,40%, Encontrado: C, 60,94; H, 6,54; N, 3,61%.

**Ejemplo 22 (comparativo)**

Dicloruro de 4-Fenilfenilene (N-ciclohexilamido)(2,3,5-trimetilciclopentadienil)titanio

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 20 excepto que se utilizó 4-fenil-2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina en vez de 2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina para obtener un compuesto sólido rojo (87%).

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0,93-1,06 (m, 2H, Cy), 1,38-1,56 (m, 4H, Cy), 1,70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,72-1,80 (m, 2H, Cy), 1,81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,88-2,03 (m, 2H, Cy), 2,13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5,54 (m, 1H, N-CH), 6,10 (s, 1H, Cp-H), 6,71 (d, J = 8,0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,20 (d, J = 8,0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,31 (t, J = 8,0 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,38 (d, J = 2,0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,44 (dd, J = 2,0, 8,0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,58 (dd, J = 2,0, 8,0 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 12,58, 14,63, 15,03, 25,95, 27,17, 27,68, 59,73, 111,22, 118,40, 126,81, 126,99, 127,27, 128,79, 129,05, 131,50, 132,68, 136,14, 140,46, 141,77, 142,72, 143,20, 163,14 ppm. Anal. Calc. (C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>NTi): C, 65,84; H, 6,16; N, 2,95%. Encontrado: C, 65,92; H, 6,05; N, 3,13%.

**Ejemplo 23 (comparativo)**

Dicloruro de 4-clorofenilén (N-ciclohexilamido) (2,3,5-trimetilciclopentadienil) titanio

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 20 excepto que se utilizó 4-cloro-2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina en vez de 2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina para obtener un compuesto sólido rojo (73%).

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0,82-0,96 (m, 2H, Cy), 1,31-1,50 (m, 4H, Cy), 1,56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,68-1,78 (m, 2H, Cy), 1,91-2,03 (m, 2H, Cy), 2,04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5,39 (m, 1H, N-CH), 6,00 (s, 1H, Cp-H), 6,40 (d, J = 8,8 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,04 (d, J = 2,8 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,10 (dd, J = 2,8, 8,8 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 12,30, 14,44, 14,74, 25,72, 26,97, 27,28, 59,67, 111,71, 118,64, 128,33, 128,45, 129,05, 131,85, 133,38, 140,29, 142,78, 143,28, 162,54 ppm. Anal. Calc. (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>NTi): C, 55,52; H, 5,59; N, 3,24%. Encontrado: C, 55,38; H, 5,79; N, 3,34%

**Ejemplo 24 (comparativo)**

Dicloruro de 4-fluorofenilén (N-ciclohexilamido)(2,3,5-trimetilciclopentadienil) titanio

El mismo procedimiento se llevó a cabo de la misma forma que en el ejemplo 20 excepto que se utilizó 4-fluoro-2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina en vez de 2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,4-dienil)fenil-N-ciclohexilamina para obtener un compuesto sólido rojo (90%).

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0,88-1,03 (m, 2H, Cy), 1,32-1,47 (m, 2H, Cy), 1,47-1,56 (m, 1H, Cy), 1,61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,71 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,72-1,84 (m, 3H, Cy), 1,93-2,05 (m, 2H, Cy), 2,09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5,38-5,47 (m, 1H, N-CH), 6,05 (s, 1H, Cp-H), 6,43 (dd, J = 4,8, 8,8 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6,79-6,85 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 12,61, 14,75, 15,04, 26,03, 27,29, 27,58, 27,66, 59,74, 111,38 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 8,3 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 114,80 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22,8 Hz, C H), 116,49 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 23,5 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 118,62, 131,69, 133,42 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8, 3 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 140,02, 142, 53, 143,00, 159,74 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 240,4 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 160,02 ppm. <sup>19</sup>F RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 28,83 (dd, J = 7,8, 12,4 Hz) ppm.

**Ejemplo 25**

## 4-(4-(ciclohexilamino) bencil)-N-ciclohexilbencenamina

En un matraz de 250 mL se pusieron 4,4-metilenanilina (4,000 g, 20,175 mmol), ciclohexanona (15,839 g, 161,396 mmol), tamices moleculares (4 Å, 10,0 g) y tolueno (30 mL) como un disolvente. La solución fue sujeta a reacción a 100°C durante 2 días. Después de reacción, la solución fue enfriada a temperatura ambiente, los tamices moleculares se filtraron y secaron en vacío a 60°C para obtener 4-(4-(ciclohexilidenamino)bencil)-N-ciclohexilbencenamina. El compuesto obtenido se disolvió en metanol (60 ml), se añadió borohidruro sódico (4,576 g, 121,047 mmol) al mismo, y la mezcla se hizo reaccionar a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de ello, la solución de reacción se neutralizó con una solución 1 N KOH (80 mL). La solución neutralizada se transfirió a un embudo de decantación y la capa orgánica se extrajo dos veces de MC (metilenecloruro) (60 mL). La capa orgánica combinada se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, y entonces se recrystalizó disolvente hexano y acetato de etilo (v/v=20:1) para obtener un compuesto sólido blanco (3,765 g, 51%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): 6,94 (d, 4H, Ph), 3,72 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,37 (s, 2H, NH), 3,19 (m, 2H, CH<sup>Cy</sup>), 2,02 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1,72 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1,57 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1,33 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1,21 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1,12 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>).

**Ejemplo 26**

## 4-(3-Bromo-4-(ciclohexilamino)bencil)-2-bromo-N-ciclohexilbencenamina

En un matraz de 100 mL, se disolvió 4-(4-(ciclohexilamino)bencil)-N-ciclohexilbencenamina (1,5 g, 4,137 mmol) en MC (15 mL), y la solución se enfrió a 0°C. Al matraz, una solución de Br<sub>2</sub> (1,322 mL, 8,275 mmol) en MC (10 mL) se añadió lentamente a 0°C durante 30 minutos y fue sujeta a reacción durante 2 horas. Después de ello, la solución de reacción se neutralizó con una solución 1 N KOH (10 mL). La solución neutralizada se transfirió a un embudo de decantación y la capa orgánica se extrajo dos veces de M.C. (40 mL). La capa orgánica combinada fue secada sobre MgSO<sub>4</sub>, y entonces se purificó por cromatografía de columna utilizando disolvente hexano y acetato de etilo (v/v=20:1) para obtener un compuesto sólido blanco (1,523 g, 71%).

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7,35 (d, 2H, Ph), 6,89 (dd, 2H, Ph), 6,45 (d, 2H, Ph), 4,22 (d, 2H, NH), 3,54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,04 (m, 2H, CH<sup>Cy</sup>), 1,80 (m, 4H, CH<sup>Cy</sup>), 1,52 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1,41 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1,16-0,93 (m, 10H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>). <sup>13</sup>C RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 142,74, 133,04, 130,86, 129,14, 112,29, 110,28, 51,81, 39,78, 33,31, 26,25, 25,17.

**Ejemplo 27**

## 4-(3-(3,4-Dimetilciclopenta-1,3-dienona)-4-(ciclohexilamino)bencil)-2-(3,4-dimetilciclopenta-1,3-dienona)-N-ciclohexilbencenamina

Se disolvieron ácido borónico (0,857 g, 5,565 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,843 g, 7,951 mmol), Pd(P(Ph)<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,123 g, 0,106 mmol) y el compuesto preparado en el ejemplo 26 (1,378 g, 2,650 mmol) en DME (12 mL) y agua (4 mL), y la solución fue sujeta a reacción a 95°C durante 40 horas. La solución de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y entonces la capa orgánica se extrajo de acetato de etilo (30 mL). La solución obtenida extraída se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, y entonces se purificó por cromatografía de columna utilizando disolvente hexano y acetato de etilo (3:1) para obtener un compuesto sólido amarillo (1,206 g, 79%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): 6,96 (dd, 2H, Ph), 6,64 (d, 2H, Ph), 6,60 (d, 2H, Ph), 3,73 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,32 (s, 2H, NH), 3,19 (m, 2H, CH<sup>Cy</sup>), 2,87 (m, 2H, CH), 2,74 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,11 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,95 (m, 4H, CH<sup>Cy</sup>), 1,93 (s, 6H, Me), 1,67 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1,57 (m, 2H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1,36-1,03 (m, 10H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1,25 (d, 6H, Me).

**Ejemplo 28**

## 4-(3-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,3-dieno)-4-(ciclohexilamino)bencil)-2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,3-dieno)-N-ciclohexilbencenamina

Se disolvió CeCl<sub>3</sub> anhidro (3,744 g, 15,203 mmol) en THF (30 mL), y la solución se enfrió a -78°C. Se añadió lentamente a la solución MeLi (9,502 mL, 15,203 mmol), y entonces fue sujeta a reacción a -78°C durante 1 hora. El compuesto 4-(3-(3,4-dimetilciclopenta-1,3-dienona)-4-(ciclohexilamino)bencil)-2-(3,4-dimetilciclopenta-1,3-dienona)-N-ciclohexilbencenamina (1.100 g, 1.900 mmol) se añadió al mismo, y entonces fue adicionalmente sujeta a reacción a -78°C durante 2 horas. A la solución, se añadieron agua destilada (30 mL) y acetato de etilo (40 mL) para extraer la capa orgánica. A la capa orgánica extraída, se añadió 2 N HCl, y fue sujeta a reacción 2 minutos. El resultante se neutralizó con una base NaHCO<sub>3</sub>, y la capa orgánica obtenida se secó sobre MgSO<sub>4</sub>. El aceite

obtenido se purificó por cromatografía de columna utilizando disolvente hexano y acetato de etilo (v/v, 20:1) para obtener un aceite blanco (0,502 g, 46%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,95 (dd, 2H, Ph), 6,70 (d, 2H, Ph), 6,55 (d, 2H, Ph), 3,74 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3,43 (d, 2H, NH), 3,20 (m, 2H,  $\text{CH}^{\text{Cy}}$ ), 2,86 (qd, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,96 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{\text{Cy}}$ ), 1,91 (s, 6H, Me), 1,76 (s, 6H, Me), 1,70-1,54 (m, 6H,  $\text{CH}_2^{\text{Cy}}$ ), 1,54 (s, 6H, Me), 1,30 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{\text{Cy}}$ ), 1,16 (m, 2H,  $\text{CH}_2^{\text{Cy}}$ ), 1,01 (m, 4H,  $\text{CH}_2^{\text{Cy}}$ ).

### Ejemplo 29

Dicloruro de metiliden-bis-(3,4-fenilen(ciclohexilamido) (2,3,5-Trimetilciclopentadienil)titanio

A una solución que contiene 4-(3-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,3-dieno)-4-(ciclohexilamino)bencil)-2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,3-dieno)-N-ciclohexilbencenamina (1,1481 g, 2,58 mmol),  $\text{Ti}(\text{N}(\text{Me}_2))_4$  (1,271 g, 5,67 mmol) y tolueno (15 mL) fue sujeta a reacción a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 días. A continuación el disolvente se eliminó de la solución, y el resultante se extrajo de pentano para obtener un sólido rojo. El compuesto sólido se disolvió en tolueno (15 mL), y se añadió  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (1,996 g, 15,46 mmol) a la solución. A continuación la solución se agitó a temperatura normal durante 4 horas, y el disolvente se eliminó del mismo. Al resultante, se añadió pentano y la mezcla fue pulverizada y filtrada para obtener un compuesto sólido rojo (1,808 g, general 87%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,91-0,97 (m, 2H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1,40-1,52 (m, 6H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1,68-1,75 (m, 3H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1,70 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,82 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,89-2,00 (m, 6H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 2,06-2,18 (m, 3H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 2,13 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3,95 (s, 2H, puente- $\text{CH}_2$ ), 5,50-5,61 (m, 2H, N-CH), 6,10 (s, 2H, Cp-H), 6,68 (d, J = 8,0 Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ -CH), 7,04 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ -CH), 7,09 (d, J = 8,0 Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ -CH) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  12,76, 44,80, 15,17, 26,09, 27,36, 27,88, 27,95, 59,87, 110,94, 118,52, 128,87, 129,53, 131,59, 132,76, 136,41, 141,80, 142,57, 143,03, 162,45 ppm.

### Ejemplo 30

Sal de 4-(3-(2,3,5-trimetilciclopentadienil)-4-(ciclohexilamido)bencil)-2-(2,3,5-trimetilciclopentadienil)-N-ciclohexilbencenamido tetralitio

El compuesto 4-(3-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,3-dieno)-4-(ciclohexilamino)bencil)-2-(2,3,5-trimetilciclopenta-1,3-dieno)-N-ciclohexilbencenamina (0,390 g, 0,68 mmol) preparado en el ejemplo 28 se disolvió en éter dietílico frío (4 mL,  $-30^\circ\text{C}$ ) como un disolvente, se añadió lentamente n-BuLi (1,140 mL, 2,85 mmol, 2,5 M en hexano) al mismo, y entonces la mezcla fue sujeta a reacción durante 12 horas. El precipitado amarillo pálido fue filtrado, y lavado con pentano (12 mL) para obtener un sólido blanco (rendimiento: 100%). Espectro  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN mostró que un compuesto de sal de tetralitio se produjo claramente, y que existía 0,58 éter dietílico.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6 + d^4\text{Py}$ ):  $\delta$  1,14-1,26 (m, 6H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1,36-1,51 (m, 4H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1,54-1,62 (m, 4H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1,63-1,74 (m, 6H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1,90 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,14 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,38 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3,37-3,44 (m, 2H, N-CH), 4,23 (s, 2H, puente- $\text{CH}_2$ ), 5,86 (s, 2H, Cp-H), 6,61 (d, J = 5,6 Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ -CH), 7,36 (br s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ -CH), 7,46 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ -CH) ppm.

### Ejemplo 31

Metiliden-bis(3,4-fenilen(ciclohexilamido)(2,3,5-trimetilciclopentadienil)-titaniodimetilo)

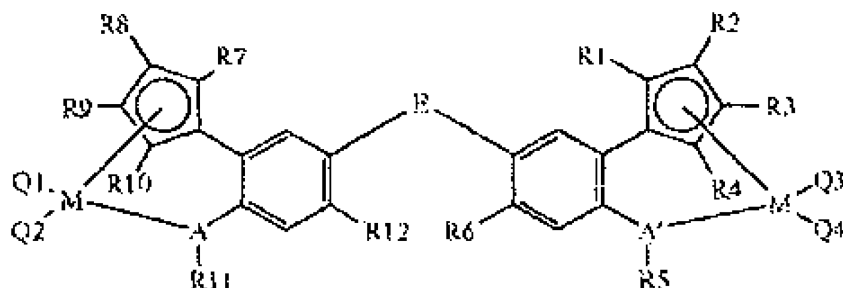
Se disolvió  $\text{TiCl}_4$  DME (0,644 g, 2,30 mmol) en disolvente éter dietílico (16 mL), y la solución fue almacenada a  $-30^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. A esta solución, se añadió lentamente durante 15 minutos MeLi (2,106 g, 4,60 mmol, 1,6 M en éter dietílico agua/aceite LiBr). A la solución de reacción, se añadió el compuesto de sal de tetralitio 4-(3-(2,3,5-trimetilciclopentadienil)-4-(ciclohexilamido)bencil)-2-(2,3,5-trimetilciclopentadienil)-N-ciclohexilbencenamido (0,800 g, 1,15 mmol) preparado en el ejemplo 30, y la mezcla fue sujeta a reacción a temperatura ambiente durante 3 horas. Todo el disolventes se secó en vacío, y se extrajo de pentano (25 mL) para obtener un aceite rojo oscuro (0,670 g, 88%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0,47 (br s, 6H, Ti- $\text{CH}_3$ ), 0,61 (br s, 6H, Ti- $\text{CH}_3$ ), 1,03-1,17 (m, 2H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1,40-1,53 (m, 3H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1,56 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,67 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,80-1,88 (m, 6H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1,90-2,04 (m, 3H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 2,13 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,27-2,39 (m, 6H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 3,95 (s, 2H, puente- $\text{CH}_2$ ), 5,89 (br s, 2H, N-CH), 6,10 (s, 2H, Cp-H), 6,70 (br s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ -CH), 7,07 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ -CH), 7,12 (d, J = 5,6 Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ -CH) ppm.  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  11,82, 13,89, 14,13, 26,39, 27,96, 30,63, 41,07, 44,25, 47,91, 56,48, 108,37, 110,66, 112,85, 122,12, 129,93, 132,12, 133,42, 135,68, 136,30, 160,25 ppm.

## REIVINDICACIONES

1. Compuesto de la siguiente fórmula 3:

[Fórmula 3]



5 en la que

R1 a R4 y R7 a R10 son cada uno de ellos independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; como mínimo, dos de R1 a R4 y R7 a R10 pueden estar unidos entre sí por un radical alquilideno que contiene un radical arilo o alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono para formar un anillo;

R5 y R11 son un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono; un radical cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo;

R6 y R12 son cada uno de ellos independientemente un átomo hidrógeno; un radical halógeno; un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, o R6 y R12 pueden estar unidos entre sí;

A y A' son cada uno de ellos independientemente un átomo nitrógeno o fosforoso;

E es un grupo puente covalente para unir en forma de puente dos anillos de fenileno, siendo un grupo epoxi; un grupo epitio; un grupo carbonilo; un grupo silano; un grupo disilano; un grupo hidrocarbilenos sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono o un elemento de los grupos 4B, 5B o 6B que contiene un grupo heterohidrocarbilenos sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono;

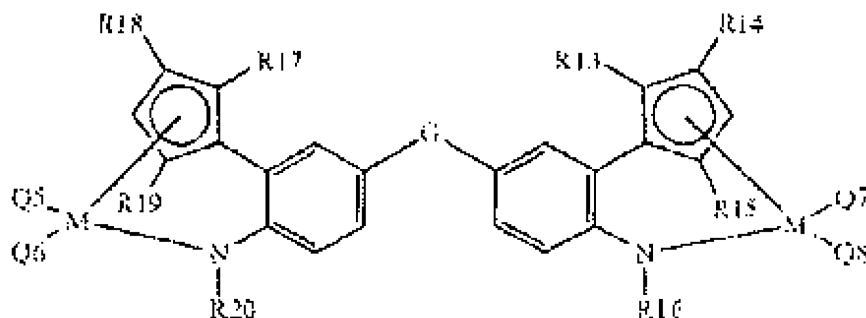
Q1 a Q4 son cada uno de ellos independientemente un radical halógeno; un radical alquilamido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilamido; un radical alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono; un radical alquenilo; un radical arilo; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical alquilideno que tiene 1 a 20 átomos de carbono; y

M es un metal transición del grupo 4.

2. Compuesto, según la reivindicación 1, en el que R1, R4, R7 y R10; R2, R3, R8 y R9; R6 y R12; y R5 y R11 son iguales entre sí.

3. Compuesto, según la reivindicación 1, en el que la fórmula 3 está representada por la siguiente fórmula 4:

[Fórmula 4]



en la que

5 R13 a R15 y R17 a R19 son cada uno de ellos independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo o un radical sililo;

R16 a R20 son cada uno de ellos independientemente un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo o un radical arilalquilo;

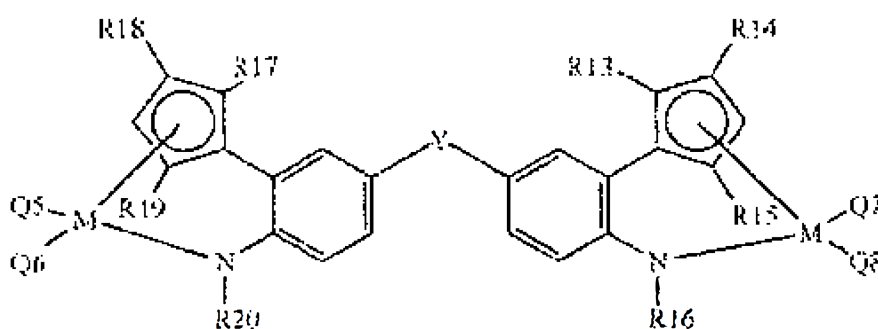
10 Q5 a Q8 son cada uno de ellos independientemente un radical halógeno; un radical alquilamido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilamido o un radical alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono;

G es un grupo epoxi; un grupo epitio; un grupo carbonilo; un grupo heterohidrocarbilenos que tiene de 1 a 60 átomos de carbono, sustituido con un sustituyente que tiene un átomo de oxígeno o de nitrógeno; ó -C(R21)- (en la que R21 es hidrógeno, o alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono; arilo; sililo; alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; alquilarilo o arilalquilo) o bien un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; y

15 M es un metal transición del grupo 4.

4. Compuesto, según la reivindicación 3, en el que la fórmula 4 está representada por la siguiente fórmula 5:

[Fórmula 5]



en la que

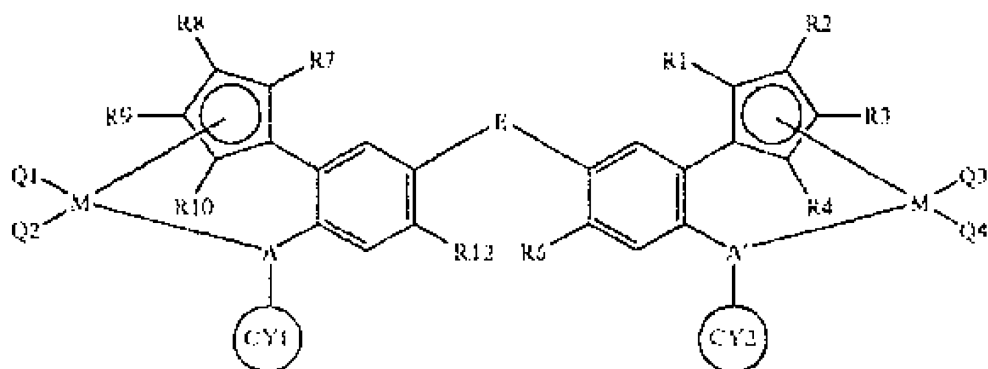
20 Y es -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(=O)-, -C(=NR22)-, -O- o -S- (en la que R22 es un átomo de hidrógeno; un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un radical alquilarilo; o un radical arilalquilo;

cada uno de R13 a R20, Q5 a Q8, y M tienen los mismos significados que se han definido en la fórmula 4.

5. Compuesto, según la reivindicación 1, en el que la fórmula 3 está representada por la siguiente fórmula 6:



[Fórmula 6]



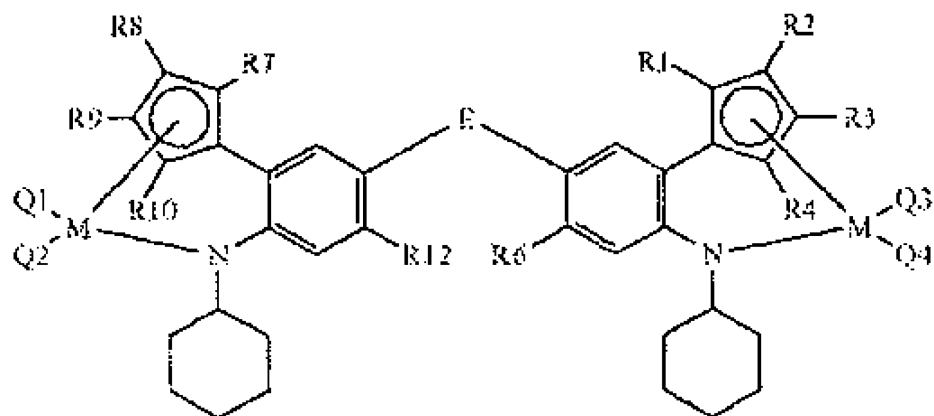
en la que

5 cada uno de R1 a R4, R6 a R10, R12, Q1 a Q4, A, A', E y M tienen los mismos significados definidos en la fórmula 3; y

CY1 y CY2 son cada uno de ellos independientemente un anillo alifático que tiene de 5 a 20 átomos de carbono.

6. Compuesto, según la reivindicación 5, en el que la fórmula 6 está representada por la siguiente fórmula 7:

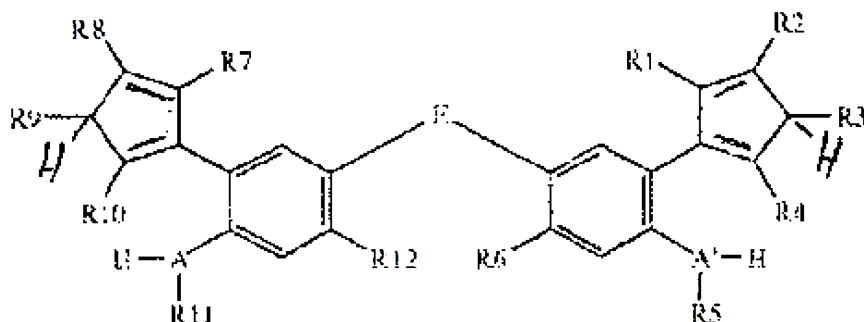
[Fórmula 7]



10 en la que cada uno de R1 a R4, R6 a R10, R12, Q1 a Q4, A, A', E y M tienen los mismos significados definidos en la fórmula 6.

7. Compuesto de fórmula 10:

[Fórmula 10]



en la que

5 R1 a R4 y R7 a R10 son cada uno de ellos independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; como mínimo, dos de R1 a R4 y R7 a R10 pueden estar unidos entre sí por un radical alquilideno que contiene un radical arilo o alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono para formar un anillo;

10 R5 y R11 son un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono; un radical cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo;

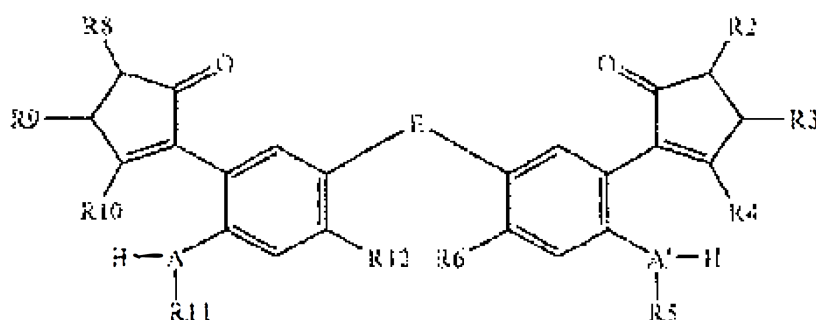
R6 y R12 son cada uno de ellos independientemente un átomo hidrógeno; un radical halógeno; un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, o R6 y R12 pueden estar unidos entre sí;

A y A' son cada uno de ellos independientemente un átomo nitrógeno o fosforoso;

15 E es un grupo puente covalente para unir en forma de puente dos anillos de fenileno y es un grupo epoxi; un grupo epitio; un grupo carbonilo; un grupo silano; un grupo disilano; grupo un hidrocarbilenos sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono o un elemento de los grupos 4B, 5B o 6B que contiene un grupo heterohidrocarbilenos sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono.

8. Compuesto de fórmula 11:

20 [Fórmula 11]



25 en la que R2 a R4 y R8 a R10, A, A' y E son cada uno de ellos independientemente un átomo hidrógeno; un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; como mínimo, dos de R2 a R4 y R8 a R10 pueden estar unidos entre sí por un radical alquilideno que contiene un radical arilo o alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono para formar un anillo;

R5 y R11 son un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono; un radical cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo;

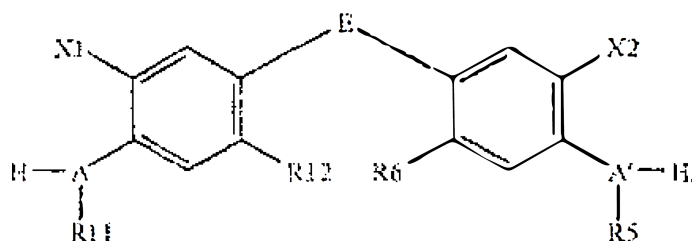
5 R6 y R 12 son cada uno de ellos independientemente un átomo hidrógeno; un radical halógeno; un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, o R6 y R12 pueden estar unidos entre sí;

A y A' son cada uno de ellos independientemente un átomo nitrógeno o fosforoso;

10 E es un grupo puente covalente para unir en forma de puente dos anillos de fenileno y es un grupo epoxi; un grupo epitio; un grupo carbonilo; un grupo silano; un grupo disilano; grupo un hidrocarbilenos sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono o un elemento de los grupos 4B, 5B o 6B que contiene un grupo heterohidrocarbilenos sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono.

9. Compuesto de fórmula 12:

[Fórmula 12]



en la que

15 R5 y R11 son un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono; un radical cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo;

R6 y R12 son cada uno de ellos independientemente un átomo hidrógeno; un radical halógeno; un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, o R6 y R12 pueden estar unidos entre sí;

20 A y A' son cada uno de ellos independientemente un átomo nitrógeno o fosforoso;

E es un grupo puente covalente para unir en forma de puente dos anillos de fenileno y es un grupo epoxi; un grupo epitio; un grupo carbonilo; un grupo silano; un grupo disilano; grupo un hidrocarbilenos sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono o un elemento de los grupos 4B, 5B o 6B que contiene un grupo heterohidrocarbilenos sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono; y

25 X1 y X2 son cada uno de ellos independientemente un átomo de halógeno.

10. Procedimiento para la preparación de un compuesto del metal de transición binuclear que comprende las etapas de:

a) hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula 17 con un compuesto representado por la fórmula 13 para preparar un compuesto representado por la siguiente fórmula 12;

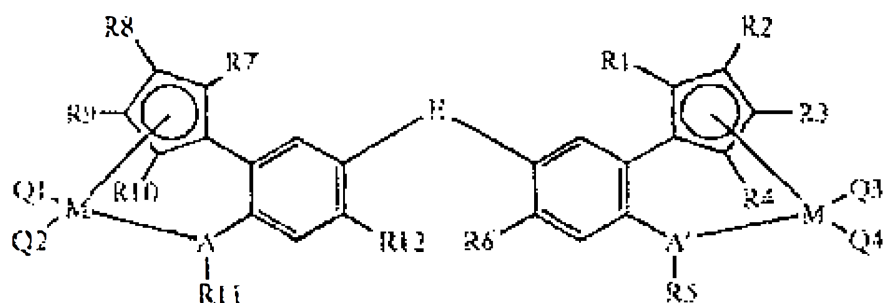
30 b) hacer reaccionar el compuesto representado por la siguiente fórmula 12 con un compuesto de ácido borónico representado por la fórmula 14 para preparar un compuesto representado por la siguiente fórmula 11;

35 c) hacer reaccionar el compuesto representado por la fórmula 11 con un compuesto R'Li o R'MgX y añadir a continuación un ácido al mismo para preparar un compuesto representado por la fórmula 10, en el que R' es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; y X es un átomo de halógeno;

d) hacer reaccionar el compuesto representado por la fórmula 10 con una base para preparar un compuesto dilitio, representado por la siguiente fórmula 18;

e) hacer reaccionar un compuesto de dilitio representado por la fórmula 18 con una mezcla in situ de alquil-litio y MX (en el que X = halógeno y M es un metal de transición del grupo 4), para preparar un compuesto representado en la siguiente fórmula 3:

[Fórmula 3]



en la que

10 R1 a R4 y R7 a R10 son cada uno de ellos independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenoilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; como mínimo, dos de R1 a R4 y R7 a R10 pueden estar unidos entre sí por un radical alquilideno que contiene un radical arilo o alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono para formar un anillo;

15 R5 y R11 son un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono; un radical cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenoilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo;

R6 y R12 son cada uno de ellos independientemente un átomo hidrógeno; un radical halógeno; un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, o R6 y R12 pueden estar unidos entre sí;

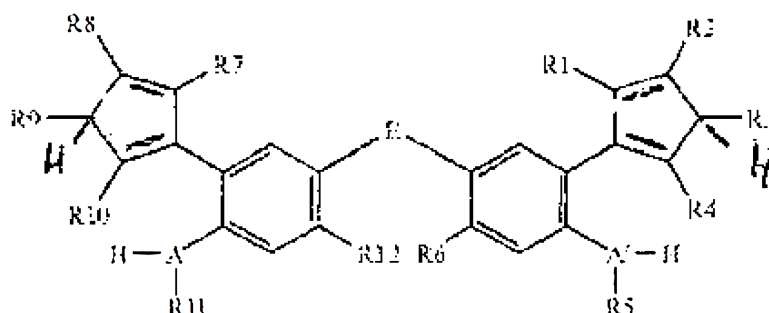
A y A' son cada uno de ellos independientemente un átomo nitrógeno o fosforoso;

20 E es un grupo puente covalente para unir en forma de puente dos anillos de fenileno, siendo un grupo epoxi; un grupo epitio; un grupo carbonilo; un grupo silano; un grupo disilano; un grupo hidrocarbilenos sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono o un elemento de los grupos 4B, 5B o 6B que contiene un grupo heterohidrocarbilenos sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono;

25 Q1 a Q4 son cada uno de ellos independientemente un radical halógeno; un radical alquilamido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilamido; un radical alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono; un radical alquenoilo; un radical arilo; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical alquilideno que tiene 1 a 20 átomos de carbono; y

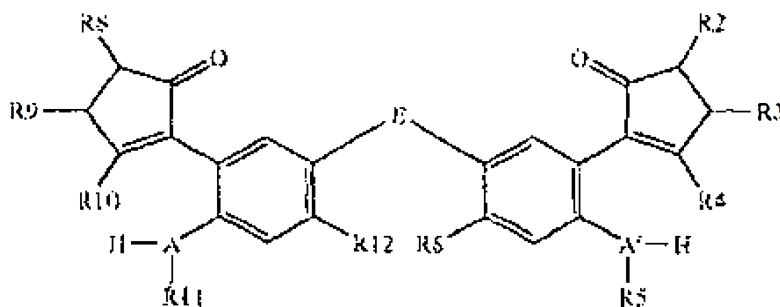
M es un metal transición del grupo 4;

[Fórmula 10]



en la que R1 a R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados definidos en la fórmula 3;

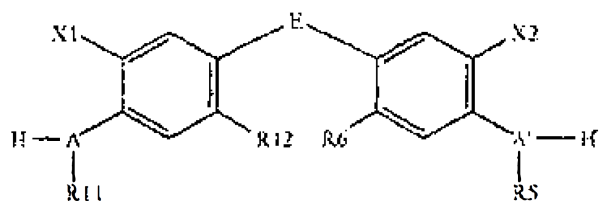
[Fórmula 11]



5

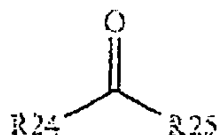
en la que R2 a R6 y R8 a R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3;

[Fórmula 12]



10 en la que R5, R6, R11, R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3, y X1 y X2 son cada uno de ellos independientemente un átomo de halógeno;

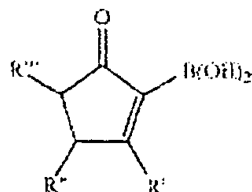
[Fórmula 13]



en la que

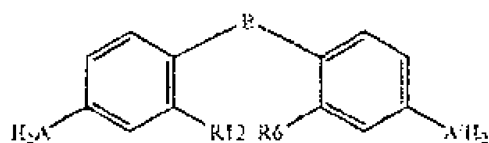
15 R24 y R25, son cada uno de ellos independientemente un radical alquilo o un radical arilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o R24 y R25 pueden estar unidos entre sí;

[Fórmula 14]



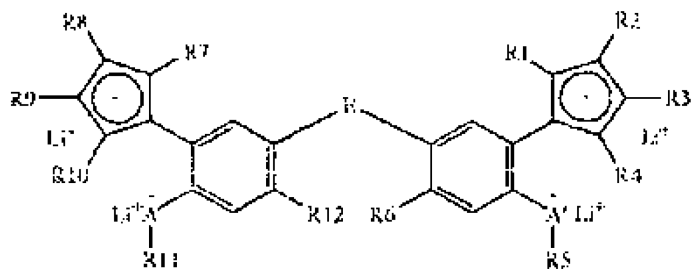
en la que R', R'' y R''' tienen cada uno de ellos independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; y

[Fórmula 17]



en la que R6, R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3;

[Fórmula 18]

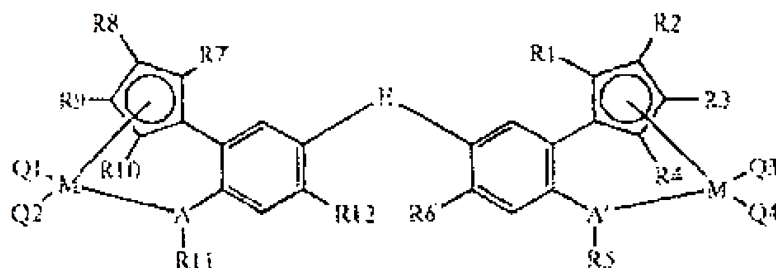


en la que R1 a R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3.

11. Procedimiento para la preparación de un compuesto del metal de transición binuclear que comprende las etapas de:

- 15 a) hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula 17, y un compuesto orgánico representado por la fórmula 13 para preparar un compuesto representado por la fórmula 12;
- b) hacer reaccionar el compuesto representado por la siguiente fórmula 12, y un compuesto de ácido borónico representado por la fórmula 14 para preparar un compuesto representado por la fórmula 11;
- 20 c) hacer reaccionar el compuesto representado por la fórmula 11 con un compuesto R'Li o R'MgX y añadir a continuación un ácido al mismo para preparar un compuesto representado por la fórmula 10, en el que R' es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; y X es un átomo de halógeno;
- 25 d') hacer reaccionar el compuesto representado por la fórmula 10 con un compuesto metálico representado por la siguiente fórmula 16; y a continuación añadir (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiX<sub>4-n</sub> (en el que X = átomo halógeno y n = 0, 1, 2 ó 3), para preparar un compuesto representado en la siguiente fórmula 3:

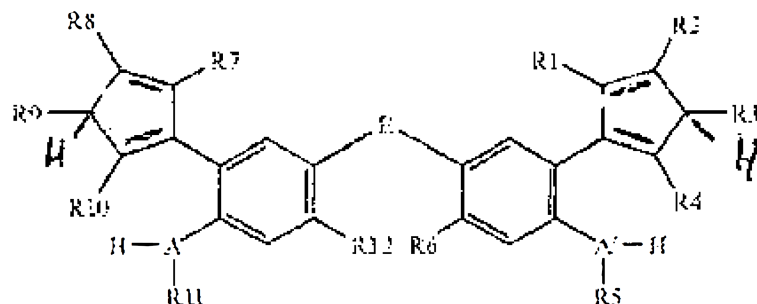
[Fórmula 3]



en la que

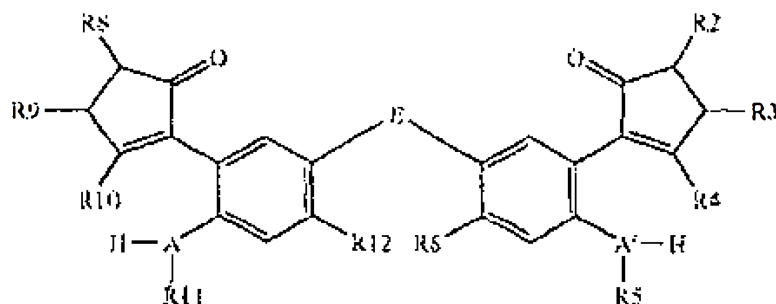
- 5 R1 a R4 y R7 a R10 son cada uno de ellos independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; como mínimo, dos de R1 a R4 y R7 a R10 pueden estar unidos entre sí por un radical alquilideno que contiene un radical arilo o alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono para formar un anillo;
- 10 R5 y R11 son un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos carbono; un radical cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo;
- R6 y R12 son cada uno de ellos independientemente un átomo hidrógeno; un radical halógeno; un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un radical arilo, o R6 y R12 pueden estar unidos entre sí;
- A y A' son cada uno de ellos independientemente un átomo nitrógeno o fosforoso;
- 15 E es un grupo puente covalente para unir en forma de puente dos anillos de fenileno, siendo un grupo epoxi; un grupo epitio; un grupo carbonilo; un grupo silano; un grupo disilano; un grupo hidrocarbilen sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono o un elemento de los grupos 4B, 5B o 6B que contiene un grupo heterohidrocarbilen sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 60 átomos de carbono;
- 20 Q1 a Q4 son cada uno de ellos independientemente un radical halógeno; un radical alquilamido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilamido; un radical alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono; un radical alquenilo; un radical arilo; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical alquilideno que tiene 1 a 20 átomos de carbono; y
- M es un metal transición del grupo 4;

[Fórmula 10]



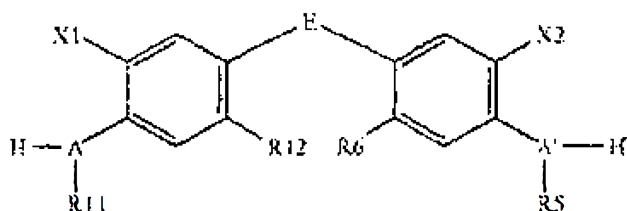
en la que R1 a R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados definidos en la fórmula 3;

[Fórmula 11]



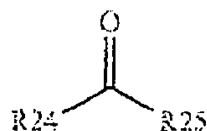
en la que R2 a R6 y R8 a R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3;

5 [Fórmula 12]



en la que R5, R6, R11, R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3, y X1 y X2 son cada uno de ellos independientemente un átomo de halógeno;

[Fórmula 13]

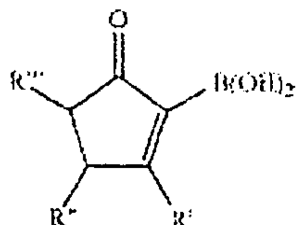


10

en la que

R24 y R25, son cada uno de ellos independientemente un radical alquilo o un radical arilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o R24 y R25 pueden estar unidos entre sí;

[Fórmula 14]

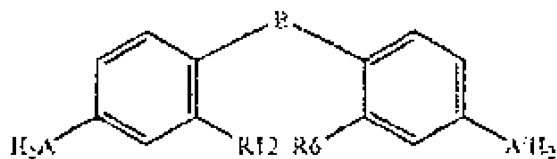


15

en la que R', R'' y R''' tienen cada uno de ellos independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un radical arilo; un radical sililo; un radical alquenoilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un radical alquilarilo; un radical arilalquilo o un radical metaloide de un metal del grupo 14 sustituido por hidrocarbilo; y



[Fórmula 17]



en la que R6, R12, A, A' y E tienen cada uno de ellos los mismos significados que se han definido en la fórmula 3; y

M(D(R26)2)4 [fórmula 16]

- 5 en la que M es un metal transición del grupo 4, R26 es un radical arilo o alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y D es un un átomo nitrógeno o fosforoso.