

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 520 865**

51 Int. Cl.:

C08F 4/52 (2006.01)

C08F 120/06 (2006.01)

C08F 112/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2004** **E 04717105 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014** **EP 1601702**

54 Título: **Complejos de metales del grupo IIb con ligandos basados en fluorenilo con "geometría restringida"**

30 Prioridad:

07.03.2003 FR 0302832

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

11.11.2014

73 Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(50.0%)

Zone Industrielle C
7181 Seneffe , BE y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)

72 Inventor/es:

RAZAVI, ABBAS;
CARPENTIER, JÉAN-FRANCOIS y
KIRILLOV, EVGUENI

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 520 865 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 metales del grupo IIIb con ligandos basados en fluorenilo con 'geometría restringida'

La presente invención se refiere al sector de sistemas "catalizadores de geometría restringida" basados en metales del grupo IIIb de la tabla periódica. También se refiere a su síntesis y a su uso en la polimerización de olefinas.

- 5 Los "catalizadores de geometría restringida" (CGC) son ligandos de ciclopentadienil-amido hetero-bifuncionales que portan complejos en forma de semi-emparedado. Han atraído mucha atención debido a varias razones:

- el reemplazo de un resto de ciclopentadienilo en ligandos de bis(ciclopentadienilo) unidos mediante un grupo amido menos donante de electrones da como resultado la formación de complejos de tipo *ansa*-metaloceno con alta acidez de Lewis; y por lo tanto la actividad catalítica potencialmente potenciada frente a sustratos básicos de Lewis.

- 10 - existen muchas más posibilidades para diseñar nuevas geometrías catalíticas seleccionando sustituyentes apropiados en el anillo de ciclopentadienilo, en el átomo de puente y en el heteroátomo de la cadena lateral.

La síntesis y las capacidades de polimerización de complejos de ciclopentadienilo-amido de metales de grupo IIIb (Sc, Y, Yb, Lu) se han descrito por ejemplo por Shapiro y col. (P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw; en J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 4623.) o por Hultsch y col. (K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda; en Organometallics, 2000, 19, 228.), o por Tian y col. (S. Tian, V. M. Arredondo, C. L. Stern, T. J. Marks; en Organometallics, 1999, 18, 2568.), o por Mu y col. (Y. Mu, W. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zaworotko; en Can. J. Chem., 1995, 73, 2233.) o por Arndt y Okuda (S. Arndt, J. Okuda, en Chem. Rev., 2002:102 (1953)).

- 20 El documento de la técnica anterior WO01/42314 divulga un procedimiento de polimerización de monómeros vinilaromáticos con sistemas catalizadores basados en metales de transición. Los polímeros producidos tienen una estructura sindiotáctica. La invención también se refiere a la producción de polímeros de bloque a partir de monómeros vinilaromáticos y monómeros polares olefínicamente insaturados. Estos últimos metales de transición se seleccionan de escandio, itrio, lantano o metales lantánidos.

- 25 El documento de la técnica anterior EP-A-0980873 divulga un procedimiento de polimerización de monómeros polares usando complejos de hidruros metálicos binucleares en los que los metales se seleccionan de escandio, itrio, lantano y metales lantánidos.

Todas estas publicaciones, no obstante, se limitaron a compuestos lantánidos con ligandos de ciclopentadienilo-amido combinados. Ninguna ha abordado el sector de los ligandos de fluorenilo-amido.

- 30 Es un objeto de la presente invención preparar con un buen rendimiento componentes de metaloceno de tipo de semiemparedado puenteados basados en ligandos de fluorenil-heteroátomo y basados en metales del grupo IIIb de la tabla periódica.

Es otro objetivo de la presente invención preparar componentes catalizadores eficaces en la polimerización controlado de estireno.

- 35 Es otro objetivo de la presente invención preparar componentes catalizadores capaces de preparar poli(metacrilato de metilo).

En general, el objetivo de la presente invención es preparar sistemas catalizadores eficaces en la polimerización controlada de monómeros polares o no polares.

- 40 En consecuencia, la presente invención divulga un componente catalizador de metaloceno basado en un metal del grupo IIIb de la tabla periódica y un ligado basado en fluorenilo de geometría restringida puenteado.

La presente invención divulga un componente catalizador de metaloceno para la polimerización de estireno o de metacrilato de metilo basado en un metal del grupo IIIb de la tabla periódica y un ligando basado en fluorenilo de geometría restringida puenteado de la fórmula



- 45 y caracterizado porque el resto fluorenilo está unido mediante una forma η^3 exocíclica.

Preferentemente, N está sustituido y más preferentemente el sustituyente es terc-butilo.

El disolvente de coordinación es típicamente un éter tal como, por ejemplo, tetrahidrofurano (THF), dimetoxiéter (DME) u óxido de dietilo (Et_2O).

La presente invención divulga un primer procedimiento, basado en un procedimiento de reacción de metátesis de sal para preparar el complejo 1 que comprende las etapas de:

- a) suspender $\text{MX}_3(\text{THF})_n$ en un éter;
- b) suspender una sal de dilio desprotonada $[\text{Flu-SiR}_2\text{-N-R}']\text{Li}_2$, en la que $[\text{Flu-SiR}_2\text{-N-R}']$ es $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]$, en el mismo o en otro éter;
- c) llevar a cabo la reacción de metátesis de sal de las suspensiones a) y b) a una temperatura de -80°C a 60°C ;
- d) recrystalizar el producto bruto obtenido en c) después de la evaporación de productos volátiles a partir de un éter o una mezcla de un éter y un hidrocarburo a una temperatura de -60 a -0°C ;
- e) recoger un polvo cristalino de complejo 1.

La presente invención divulga un segundo procedimiento, basado en una reacción de eliminación de alcano.

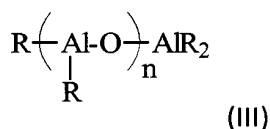
La presente invención divulga adicionalmente un sistema catalizador basado en el complejo 1 y un agente de activación y/o agente de transferencia adecuados.

La presente invención divulga un procedimiento de polimerización que comprende las etapas de:

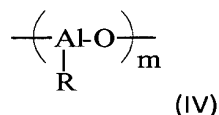
- a) introducir un sistema catalizador basado en el complejo 1 en el reactor,
- b) opcionalmente, introducir un agente de activación y/o un agente de transferencia en el reactor,
- c) alimentar un monómero y un comonómero opcional,
- d) mantener el sistema en condiciones de polimerización,
- e) recoger el polímero deseado.

Los agentes de activación opcionales incluyen ácidos de Lewis que tienen actividad de ionización y que tienen una capacidad de coordinación baja o nula. Normalmente, todos los activadores usados con los metales del grupo 4 de la tabla periódica pueden usarse en la presente invención. Los agentes de activación que contienen aluminio adecuados comprenden un alumoxano, un aluminioalquilo o un aluminato de alquilo $[\text{Li}]^+[\text{AlR}^*_{n}\text{X}_{3-n}]^-$

Los alumoxanos que pueden usarse en la presente invención son bien conocidos y preferentemente comprenden alquilalumoxanos oligoméricos lineales y/o cíclicos representados por la fórmula (III):

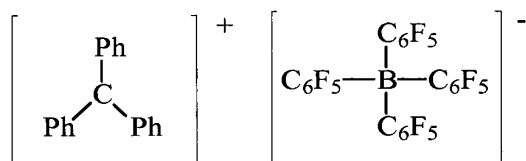


para alumoxanos oligoméricos lineales; y la fórmula (IV)

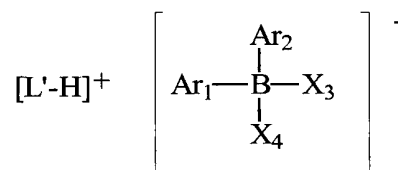


para alumoxanos oligoméricos cíclicos, en los que n es 1-40, preferentemente 10-20; m es 3-40, preferentemente 3-20; y R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, preferentemente metilo. En general, en la preparación de alumoxanos de, por ejemplo, aluminio-trimetilo y agua, se obtiene una mezcla de compuestos lineales y cíclicos.

Los agentes de activación que contienen boro adecuados pueden comprender un boronato de trifenilcarbenio, tal como tetraquispentafluorofenil-borato-trifenilcarbenio tal como se describe en el documento EP-A-0427696:



o los de la fórmula general siguiente, tal como se describen en el documento EP-A-0277004 (página 6, línea 30 a página 7, línea 7):



Otros agentes de activación preferentes incluyen hidroxí-isobutilaluminio y un aluminoxinato metálico.

- 5 Los agentes de alquilación del tipo MgR^+_2 también pueden usarse como agentes de activación, en los que cada R^+ es el mismo o diferente y es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y que contienen opcionalmente uno o más átomos de Si.

Los agentes de transferencia comprenden, por ejemplo, H_2 e hidrosilanos de la fórmula $\text{HSiR}^{'''}_3$, en la que $\text{R}^{'''}$ es el mismo o diferente y es bien un átomo de H o bien un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Se seleccionan según el monómero que se va a polimerizar.

Los monómeros que pueden usarse en la presente invención incluyen monómeros no polares tales como, por ejemplo, etileno, alfa-olefinas, estireno y monómeros polares tales como, por ejemplo, (met)acrilatos o dienos. Preferentemente, se han usado estireno y metacrilato de metilo.

El sistema catalizador de la presente invención puede usarse en cualquier tipo de procedimiento de homo- o copolimerización, siempre que la actividad catalítica requerida no está alterada. En una realización preferente de la presente invención, el sistema catalizador se usa en un procedimiento de polimerización en masa o en un procedimiento de polimerización en solución, que es homogéneo, o en un procedimiento en suspensión, que es heterogéneo. En un procedimiento en solución, los disolventes típicos incluyen THF o hidrocarburos que tienen de 4 a 7 átomos de carbono tales como heptano, tolueno o ciclohexano. En un procedimiento en suspensión, es necesario inmovilizar el sistema catalítico en un soporte inerte, particularmente en un soporte sólido poroso tal como talco, óxidos inorgánicos y materiales de soporte resinosos tales como poliolefinas. Preferentemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en su forma finamente dividida.

Los materiales de óxidos inorgánicos adecuados que se han usado en forma diferente según la presente invención incluyen óxidos metálicos de los grupos IIA, IIIA, IVA o IVB tales como sílice, alúmina o mezclas de los mismos. Otros óxidos inorgánicos que pueden usarse, bien solos o en combinación con la sílice o la alúmina, son magnesia, titanía, circonia y similares. Pueden usarse, no obstante, otros materiales de soporte adecuados, por ejemplo, poliolefinas funcionalizadas finamente divididas tales como polietileno finamente dividido.

Preferentemente, el soporte es un soporte de sílice que tiene un área superficial de 200-700 m^2/g y un volumen de poro de 0,5-3 ml/g .

Las temperaturas de polimerización varían de -20°C hasta 100°C .

La presente invención también abarca los polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización en presencia de los componentes catalizadores descritos anteriormente en el presente documento.

Lista de figuras.

La figura 1 representa la estructura cristalina de la molécula $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**1**).

La figura 2 representa el espectro de RMN de ^1H del complejo $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**1**) en C_6D_6 a 25°C .

La figura 3 representa el espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**1**) en C_6D_6 a 25°C .

La figura 4 representa el espectro de RMN de ^1H del complejo $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**1**) en C_6D_6 a -70°C .

La figura 5 representa el espectro de RMN de ^1H del complejo $[(^t\text{Bu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Y}][\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ (**2**) en THF-d_8 a 25°C .

La figura 6 representa el espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[(^t\text{Bu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Y}][\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ (**2**) en THF-d_8 a 25°C .

La figura 7 representa la estructura cristalina de la molécula $[(3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{La}][\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]^+$ (**4**).

La figura 8 representa la estructura cristalina de la molécula $[(3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu})\text{Nd}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ (**5**).

Ejemplos

Síntesis de $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**1**)

- 5 (a) *reacción a escala de RMN*: Un tubo de RMN equipado con una válvula de teflón se cargó con $\text{Y}[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]_3(\text{THF})_2$ (32,4 mg, 0,065 mmol) y $3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{H-SiMe}_2\text{-NH}^t\text{Bu}$ (26,7 mg, 0,065 mmol) y benceno- d_6 (~0,6 ml) se condensó a -196 °C. El tubo se tapó con válvula y se calentó a temperatura ambiente. Se realizó un seguimiento del progreso de la reacción periódicamente mediante espectroscopia de RMN de ^1H .
- 10 (b) *reacción a escala preparativa*: Se suspendió YCl_3 anhidro (338 mg, 1,73 mmol) en THF (15 ml) y se agitó a 80 °C durante 1 h. El disolvente se eliminó al vacío y el residuo sólido se suspendió en pentano (20 ml). La suspensión se enfrió a -78 °C, se añadió una solución de $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (5,2 ml de una solución 1 M en pentano, 5,2 mmol) y la suspensión se agitó a 0 °C durante 2 h. La suspensión se filtró y el sólido blanco se extrajo con pentano (2 x 10 ml). Se separó por filtración LiCl y se añadió una solución de $3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{H-SiMe}_2\text{-NH}^t\text{Bu}$ (578 mg, 1,42 mmol) en pentano (30 ml) a 0 °C. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 30 h. La solución se filtró y se concentró al vacío. El producto bruto fue $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2$ (**1**) (0,63 g, 68 %). El espectro de RMN de ^1H del complejo (**1**) se representa en la figura 2 y dio los resultados siguientes: (benceno- d_6 , 200 MHz, 25 °C): δ 8,34 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, 4,5 -H), 7,97 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, 1,8-H), 7,57 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 2,0$, 8,3 Hz, 2,7-H), 3,0 (m, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$, THF), 1,61 (s, 9H, NCCH_3), 1,50 (s, 18H, $\text{CCH}_3(\text{Flu})$), 1,17 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$, THF), 0,78 (s, 6H, SiCH_3), 0,00 (s, 9H, CH_2SiCH_3), -0,89 (d, $J_{\text{YH}} = 3,3$ Hz, 2H, YCH_2). El espectro de RMN de ^{13}C del complejo (**1**) se representa en la figura 3 y dio los resultados siguientes: (benceno- d_6 , 75 MHz, 25 °C): δ 140,7, 139,4, 130,3, 123,9, 117,8, 116,7, 115,5 (C-1,-2, -3, -4, -5, -6, -7, -8), 82,2 (C-9), 69,7 ($\alpha\text{-THF}$), 54,3 (NCCH_3), 36,4 (NCCH_3), 34,7 (Flu-CCH_3), 32,3 (Flu-CCH_3), 30,2 (d, $^1J(\text{Y}, \text{C}) = 45,2$ Hz, YCH_2), 25,1 ($\beta\text{-THF}$), 6,2 (SiCH_3), 4,6 (CH_2SiCH_3). El espectro de RMN de ^1H de complejo (**1**) (benceno- d_6 , 200 MHz, -70 °C) se representa en el figura 3. La espectroscopia de RMN indica que en la escala de tiempo de RMN, el complejo (**1**) es simétrico en benceno a 25 °C, pero parece disimétrico a una temperatura inferior de -30 °C.
- 25

Un estudio de difracción de rayos X de monocristales de complejo (**1**) reveló que el resto de fluorenilo se une mediante una forma η^3 exocíclica no habitual, que implica al átomo de carbono de cabeza de puente del anillo central (C(9A)) y a los dos átomos de carbono adyacentes de un anillo de seis miembros (C(9), C(1)), en el que los átomos de carbono se numeran tal como se representa en la figura 1, que representa la estructura de molécula (**1**). Existen dos moléculas de THF coordinadas por un átomo metálico en la molécula (**1**) en comparación con el complejo $[\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})$ monosolvatado de 14 electrones descrito por Hultzsch y col. (K. C. Hultzsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda; en *Organometallics*, 2000, 19, 228.). También, la molécula (**1**) puede considerarse formalmente como un complejo de 14 electrones y el número de coordinación del átomo de itrio es 6. Ambos ligandos de THF no son equivalentes según los datos de rayos X; la diferencia entre las dos distancias Y-O es 0,05 Å, sugiriendo que una molécula de THF podría estar implicada en procesos de disociación.

30

35

Reacción de metátesis de sal entre $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Li}_2$ y $\text{YCl}_3(\text{THF})_n$. Preparación de $[(^t\text{Bu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Y}][\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ (2**)**. A una solución de $^t\text{Bu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{H-SiMe}_2\text{-NH}^t\text{Bu}$ (108 mg, 0,265 mmol) en dietiléter (20 ml) a -10 °C se añaden con agitación vigorosa dos equivalentes de $^t\text{BuLi}$ (0,33 ml de una solución 1,6 M en hexano, 0,530 mmol). La mezcla de reacción dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 8 h. A la solución naranja resultante de la sal de dilítio en éter enfriado a -20 °C se añadió una suspensión de aducto YCl_3THF (preparada a partir de 52,0 mg, 0,265 mmol de YCl_3 en éter (30 ml). La mezcla se agitó vigorosamente y se calentó a temperatura ambiente, el color viró a amarillo después de 30-40 min. La solución amarilla se decantó a partir del precipitado, los productos volátiles se eliminaron al vacío y el residuo resultante se lavó con pentano (2 x 20 ml) para dar un polvo amarillo (101,2 mg). El espectro de RMN de ^1H del complejo bruto (**2**) muestra la existencia de dos especies en solución y dio los resultados siguientes. (THF- d_8 , 200 MHz, 25 °C): 1^{er} producto: δ 7,90 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz, 4,5-H), 7,69 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, 1,8-H), 6,90 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 2,1$, 8,6 Hz, 2,7-H), 1,36 (s, 18H, $\text{CCH}_3(\text{Flu})$), 1,20 (s, 9H, NCCH_3), 0,38 (s, 6H, SiCH_3); 2^o producto: δ 7,83 (m, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz, 4,5-H), 7,54 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, 1,8-H), 6,84 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 2,1$, 8,6 Hz, 2,7-H), 1,35 (s, 18H, $\text{CCH}_3(\text{Flu})$), 1,11 (s, 9H, NCCH_3), 0,40 (s, 6H, SiCH_3). El producto bruto se recrystalizó a partir de $\text{Et}_2\text{O}:\text{THF}:\text{pentano}$ (~ 0,5:1:3) para dar cristales amarillos (88,2 mg, 55 %). El RMN de ^1H de complejo recrystalizado (**2**) se representa en la figura 5 y dio los resultados siguientes que muestran la presencia de una única especie. (THF- d_8 , 300 MHz, 25 °C): δ 7,94 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, 4,5-H), 7,72 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, 1,8-H), 7,13 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 1,8$, 8,3 Hz, 2,7-H), 1,43 (s, 9H, NCCH_3), 1,36 (s, 18H, $\text{CCH}_3(\text{Flu})$), 0,27 (s, 6H, SiCH_3). El espectro de RMN de ^{13}C del complejo (**2**) se representa en la figura 6 y dio los resultados siguientes: (THF- d_8 , 75 MHz, 25 °C): δ 144,6, 137,8, 133,7, 121,1 (C-1,-8), 120,0 (C-2, -7), 115,5 (C-4,-5), 79,0 (C-9), 54,7 (NCCH_3), 36,9 (NCCH_3), 35,4 (Flu-CCH_3), 33,2 (Flu-CCH_3), 6,2 (SiCH_3).

40

45

50

55

Reacción de metátesis de sal entre $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Li}_2$ y $\text{LaCl}_3(\text{THF})_n$. Preparación de $[(^t\text{Bu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{La}][\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ (3**)**. (No de la invención). El mismo procedimiento que se ha descrito

anteriormente se llevó a cabo a partir del aducto $\text{LaCl}_3 \cdot \text{THF}$ (preparado a partir de 186 mg, 0,758 mmol de LaCl_3) y $^t\text{Bu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{H-SiMe}_2\text{-NH}^t\text{Bu}$ (310 mg, 0,760 mmol) para obtener un sólido microcristalino amarillo (440 mg). El RMN del complejo bruto mostró la presencia de dos especies en solución y dio los resultados siguientes. RMN de ^1H (THF- d_6 , 200 MHz, 25 °C): **1^{er} producto:** δ 7,93 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, 4,5-H), 7,73 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 0,5$, 8,6 Hz, 1,8-H), 6,94 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 2,1$, 8,6 Hz, 2,7-H), 1,41 (s, 18H, $\text{CCH}_3(\text{Flu})$), 1,25 (s, 9H, NCCH_3), 0,43 (s, 6H, SiCH_3); **2^o producto:** δ 7,83 (m, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz, 4,5-H), 7,54 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, 1,8-H), 6,84 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 2,1$, 8,6 Hz, 2,7-H), 1,35 (s, 18H, $\text{CCH}_3(\text{Flu})$), 1,16 (s, 9H, NCCH_3), 0,45 (s, 6H, SiCH_3). La recristalización del producto bruto a partir de la mezcla de THF-pentano (~1:4) dio cristales de color naranja pálido (0,38 g, 77 %). El RMN del complejo recristalizado mostró la presencia de una única especie en solución y dio los resultados siguientes. RMN de ^1H (Fig. 5.) (THF- d_6 , 300 MHz, 25 °C): δ 7,82 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1,8$ Hz, 4,5 -H), 7,53 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, 1,8-H), 6,84 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 1,8$, 8,2 Hz, 2,7-H), 1,35 (s, 18H, $\text{CCH}_3(\text{Flu})$), 1,19 (s, 18H, NCCH_3), 0,39 (s, 6H, SiCH_3). RMN de ^{13}C (THF- d_6 , 75 MHz, 25 °C): δ 144,4, 131,4, 127,7, 119,5 (C-1,-8), 118,5 (C-2, -7), 114,9 (C-4,-5), 84,4 (C-9), 50,7 (NCCH_3), 35,5 (Flu-CCH_3), 35,4 (NCCH_3), 34,1 (Flu-CCH_3), 6,9 (SiCH_3). Anal. calcd para $\text{C}_{70}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_4\text{LiSi}_2\text{La}$: C, 67,49; H, 8,90; N, 2,25. Hallado: C, 67,31; H, 8,37; N, 2,40.

Síntesis de $[\{^t\text{Bu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}\}_2\text{La}][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_+$ (4). (No de la invención). A una solución de $^t\text{Bu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{H-SiMe}_2\text{-NH}^t\text{Bu}$ (340 mg, 0,834 mmol) en dietiléter (30 ml) a -10 °C se añadieron con agitación vigorosa dos equivalentes de $n\text{-BuLi}$ (1,0 ml de una solución 1,6 M en hexano, 1,66 mmol). La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 8 h. A la solución naranja resultante de la sal de dilutio en éter enfriado a -35 °C en guantera se añadió $\text{LaCl}_3(\text{THF})_{1,5}$ (295 mg, 0,934 mmol). La mezcla se agitó vigorosamente y se calentó a temperatura ambiente; el color viró a naranja-amarillo después de 20 min. La solución amarilla se decantó a partir del precipitado y se concentró al vacío. Se añadió hexano (aprox. 2-3 ml) a la solución en éter y los cristales naranjas-amarillos comenzaron a crecer para proporcionar en las 10 h siguientes microcristales de la molécula (4) (0,30 g, 33 %). RMN de ^1H (THF- d_6 , 200 MHz, 60 °C): δ 7,79 (d, 4H, $^4J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, 4,5-H), 7,25 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz, 1,8-H), 7,00 (dd, 4H, $J_{\text{HH}} = 2,0$, 8,4 Hz, 2,7-H), 3,36 (c, 8H, CH_2OCH_3), 1,51 (s, 18H, NCCH_3), 1,36 (s, 36H, $\text{CCH}_3(\text{Flu})$), 1,08 (t, 12H, CH_2OCH_3), 0,17 (s, 12H, SiCH_3).

Síntesis de $[\{^t\text{Bu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}\}\text{Nd}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ (5). (No de la invención). El mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente se llevó a cabo a partir del aducto $\text{NdCl}_3 \cdot \text{THF}$ (preparado a partir de 156 mg, 0,623 mmol de NdCl_3) y $^t\text{Bu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{H-SiMe}_2\text{-NH}^t\text{Bu}$ (255 mg, 0,623 mmol) para obtener la molécula (5) como un sólido microcristalino amarillo (0,45 g, 77 %). La cristalización de la mezcla de reacción a partir de una mezcla de Et_2O -hexano dio cristales de la molécula (5) adecuados para la difracción por rayos X (0,15 g, 26 %).

Reacción de $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2$ (1) con PhSiH_3 o H_2 para producir Y-hidruro (6).
Procedimiento A. A una solución de $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})_2$ (0,100 g, 0,137 mmol) en benceno (5 ml) se añadió fenilsilano (85 ml, 0,688 mmol) a 25 °C. La mezcla se agitó durante 1 h a esta temperatura. El precipitado amarillo formado se filtró, se lavó con benceno (2 ml) y se secó al vacío para dar 0,07 g de un producto microcristalino de color amarillo pálido insoluble en THF e hidrocarburos.
Procedimiento B: Una solución de $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})_2$ (0,125 g, 0,172 mmol) en benceno (5 ml) se expuso en atmósfera de hidrógeno (1 atm, 25 °C) durante 12 horas para obtener después de un procesamiento similar 30 mg de un producto insoluble de un color amarillo pálido.

Polimerización

La polimerización de metacrilato de metilo (MMA) y estireno se ha llevado a cabo con complejos (1), (2) y (6). Los complejos (1) y (2) se prepararon tal como se ha divulgado anteriormente en el presente documento. El complejo (6) es un complejo de Y-hidruro. El complejo (2) reacciona de forma suave con MMA en masa a temperatura ambiente y a 50 °C para dar PMMA atáctico con una distribución de pesos moleculares (MWD) estrecha. La distribución de pesos moleculares se define mediante el índice de polidispersión D, que es la relación M_w/M_n del peso molecular promedio en peso M_w con respecto al peso molecular promedio en número M_n . El complejo de alquilo (1) inicia la polimerización lenta de MMA y estireno. La polimerización resultante se representa en la tabla I.

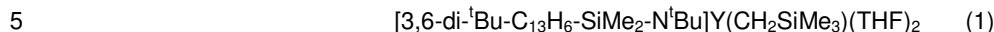
TABLA I.

Complejo	Condición	Monómero	Temp. °C	Conv. %	$M_w \cdot 10^3$	MWD	Tacticidad		
							rr	mr	mm
2	En masa	MMA	25	26	250	2,85	26	40	34
2	"	"	50	65	216	3,60	21	40	39
1	"	"	25	Trazas	-	-	-	-	-
1	"	"	50	Trazas	-	-	-	-	-
1	Tolueno	"	25	2	No sol	-	29	29	42
1	"	"	50	2	No sol	-	32	29	40
6	Tolueno	"	25	13	19	2,8	33	26	41
1	En masa	Estireno	25	Trazas	-	-	-	-	-
1	"	"	50	3	455	1,81	-	-	-

Condiciones de reacción: $\text{MMA}/[\text{metal}] = 200\text{-}500$, $t = 12$ h.

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador de metalloceno para la polimerización de estireno o de metacrilato de metilo basado en un metal del grupo IIIb de la tabla periódica y un ligando basado en fluorenilo de geometría restringida puenteado de la fórmula



y **caracterizado porque** el resto fluorenilo está unido mediante una forma η_3 exocíclica.

2. Un procedimiento de preparación del componente catalizador de metalloceno de la reivindicación 1 basado en una reacción de metátesis de sal.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, que comprende las etapas de:

- 10 a) suspender $\text{MX}_3(\text{THF})_n$, en la que M es itrio, en un éter;
 b) suspender una sal de dilutio desprotonada $[\text{Flu-SiR}_2\text{-N-R}']\text{Li}_2$, en la que $[\text{Flu-SiR}_2\text{-N-R}']$ es $[3,6\text{-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]$, en el mismo o en otro éter;
 c) llevar a cabo la reacción de metátesis de sal de las suspensiones a) y b) a una temperatura de -80°C a 60°C ;
 15 d) recrystalizar el producto bruto obtenido en c) después de la evaporación de productos volátiles a partir de un éter o una mezcla de un éter y un hidrocarburo a una temperatura de -60 a -0°C ;
 e) recoger un polvo cristalino de complejo 1.

4. Un procedimiento de preparación del componente catalizador de metalloceno de la reivindicación 1 basado en una reacción de eliminación de alcano.

20 5. Un sistema catalizador de metalloceno preparado a partir del componente catalizador de metalloceno de la reivindicación 1 y un agente de activación y/o agente de transferencia.

6. Un procedimiento de polimerización de estireno o metacrilato de metilo que comprende las etapas de:

- 25 f) introducir un sistema catalizador basado en componentes catalizadores de fórmula (1);
 g) opcionalmente, introducir un agente de activación y/o un agente de transferencia en el reactor,
 h) alimentar un monómero y un comonómero opcional,
 i) mantener el sistema en condiciones de polimerización,
 j) recoger el polímero deseado.

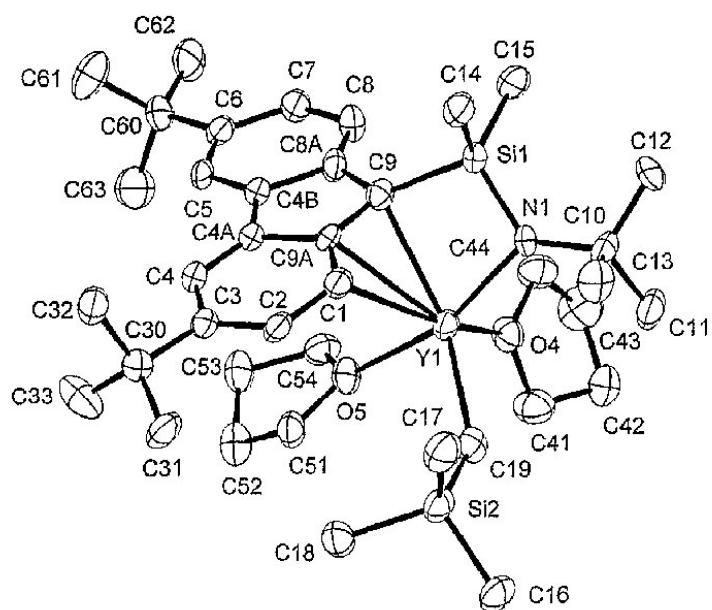


FIGURA 1

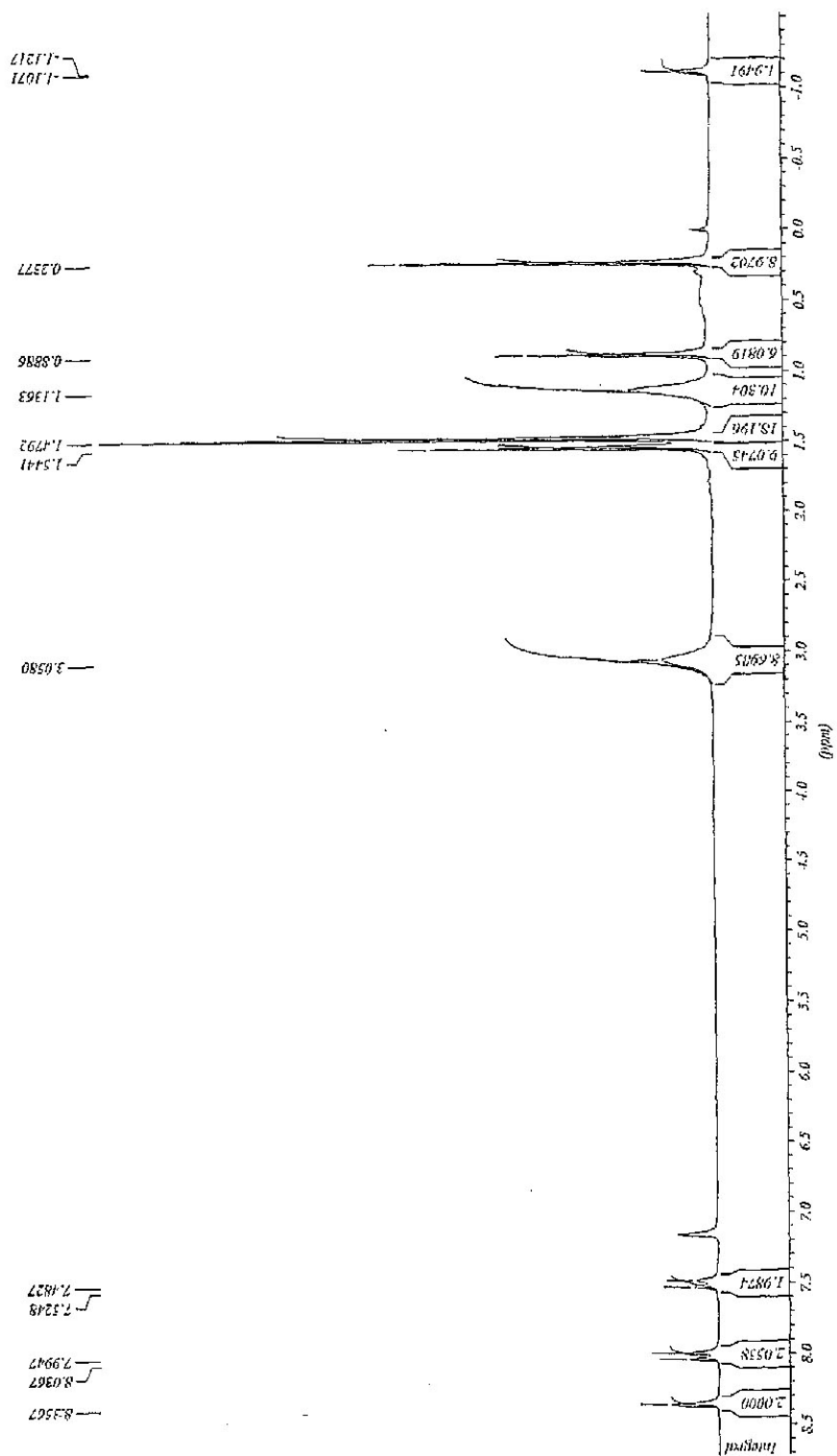


FIGURA 2

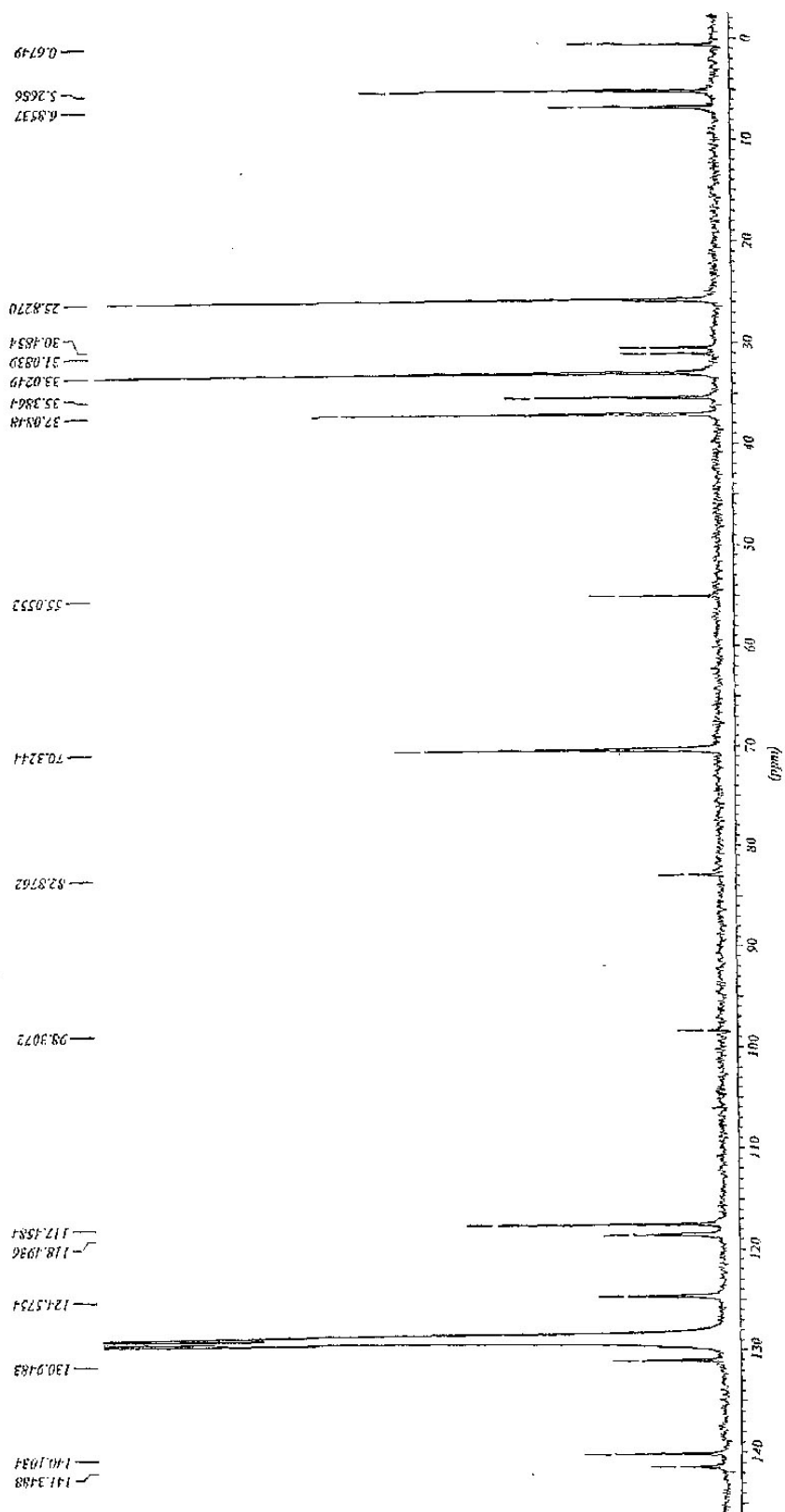


FIGURA 3

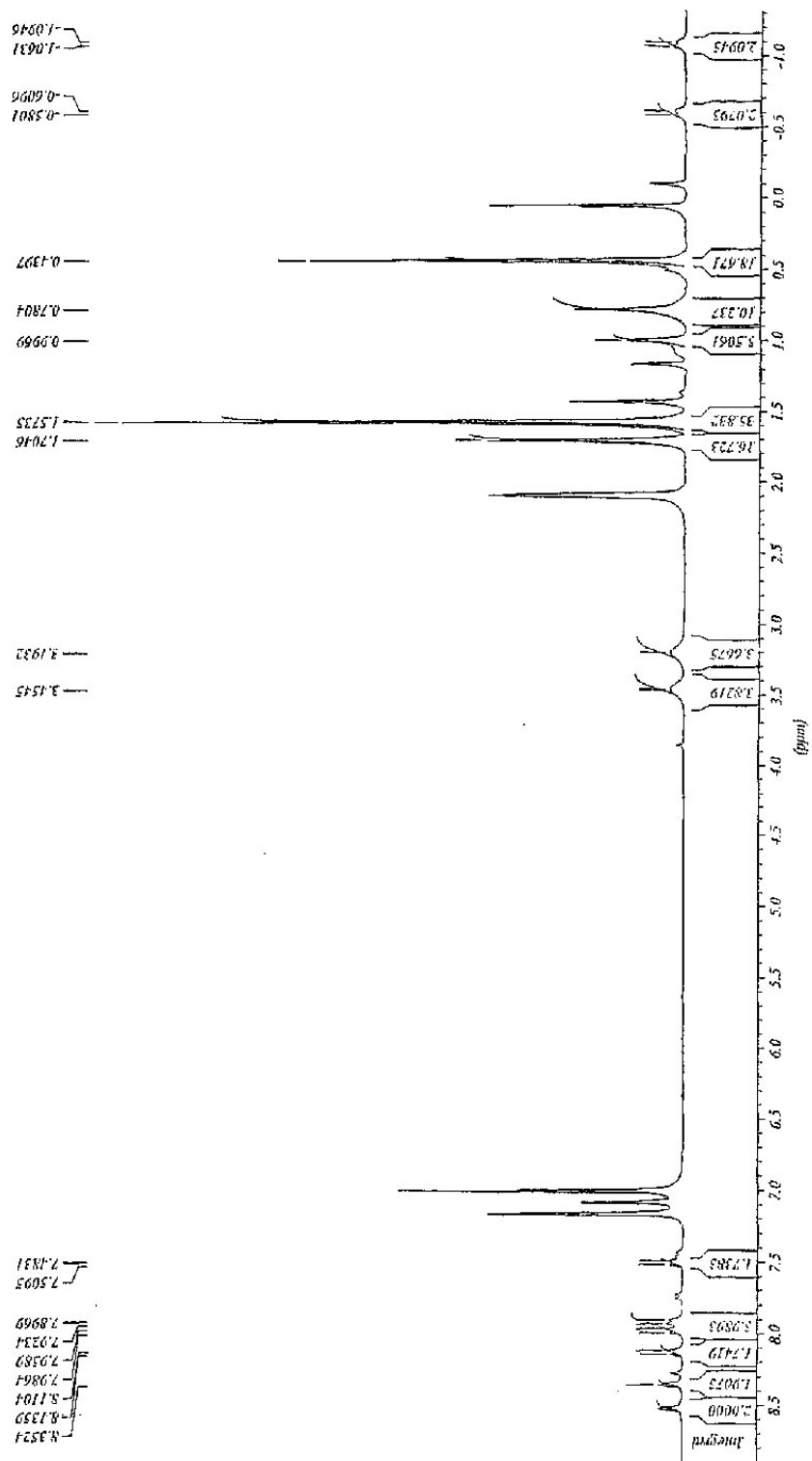


FIGURA 4

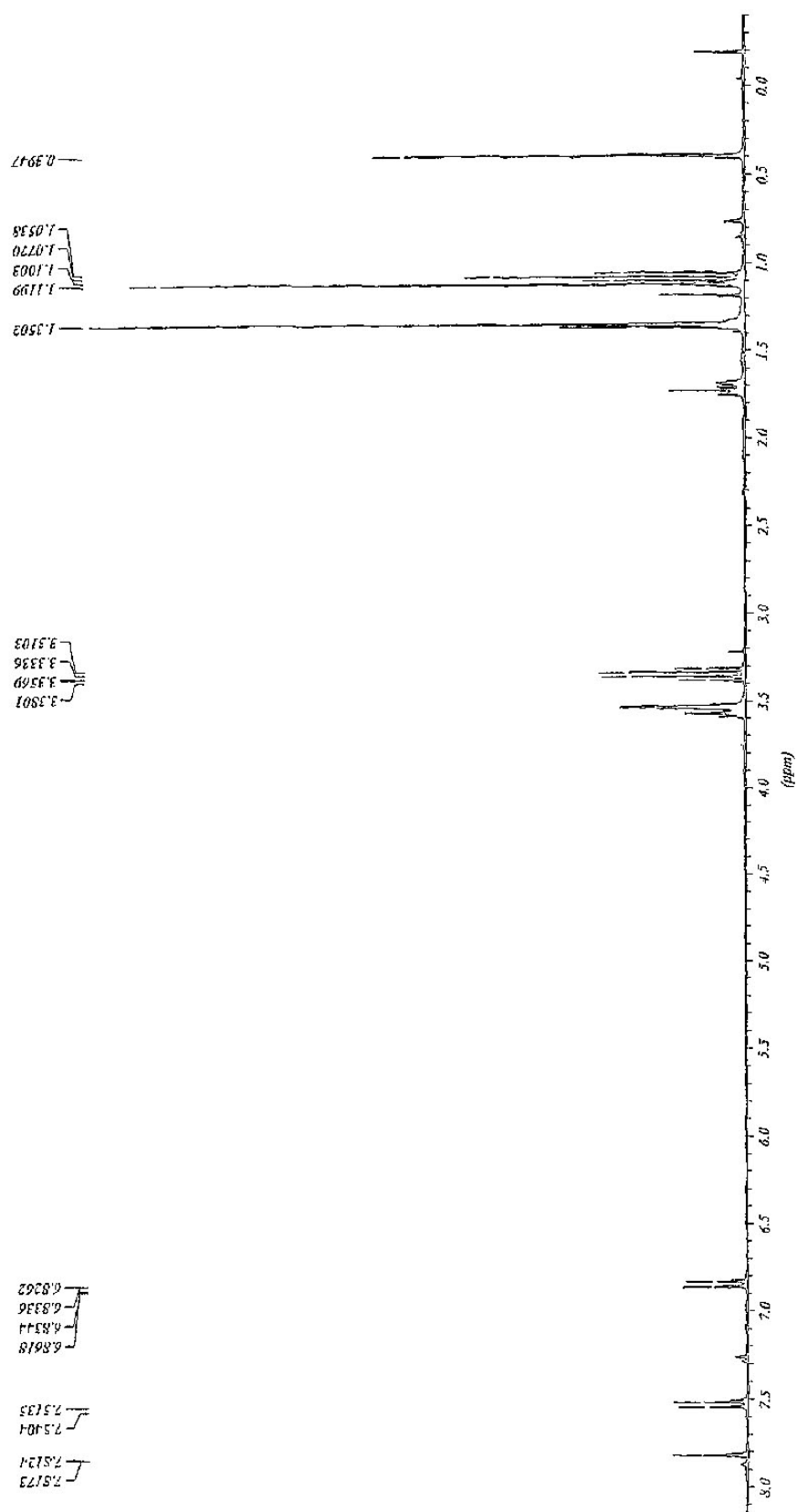


FIGURA 5

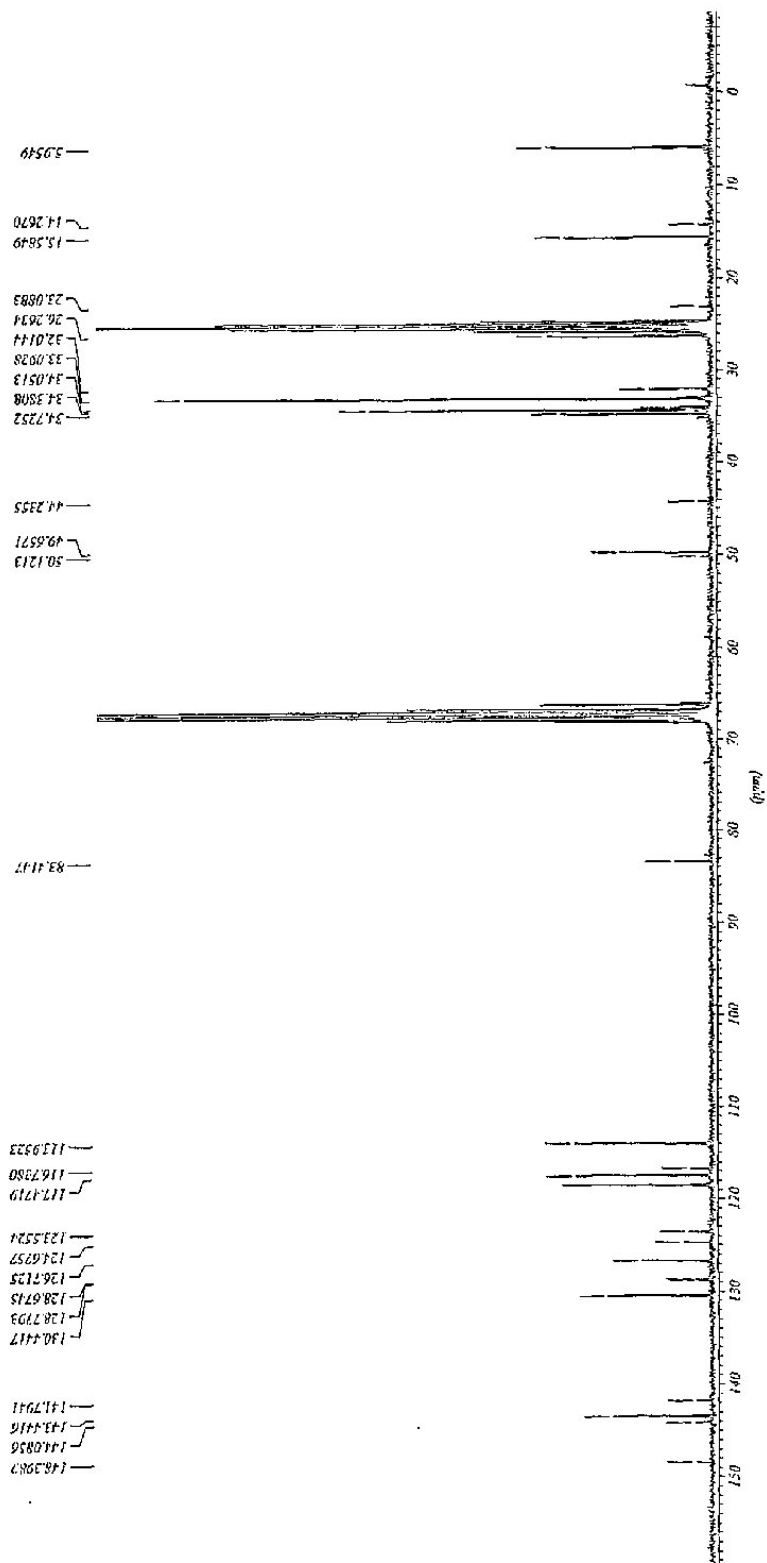


FIGURA 6

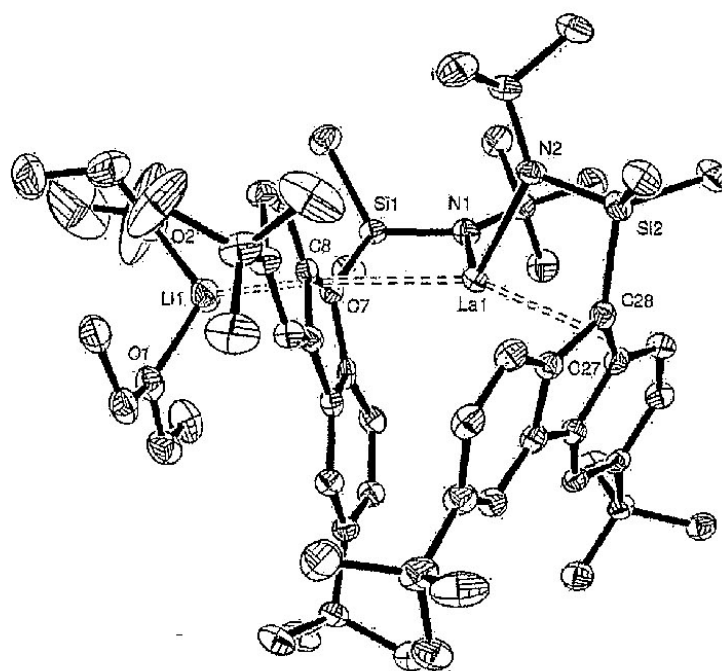


FIGURA 7

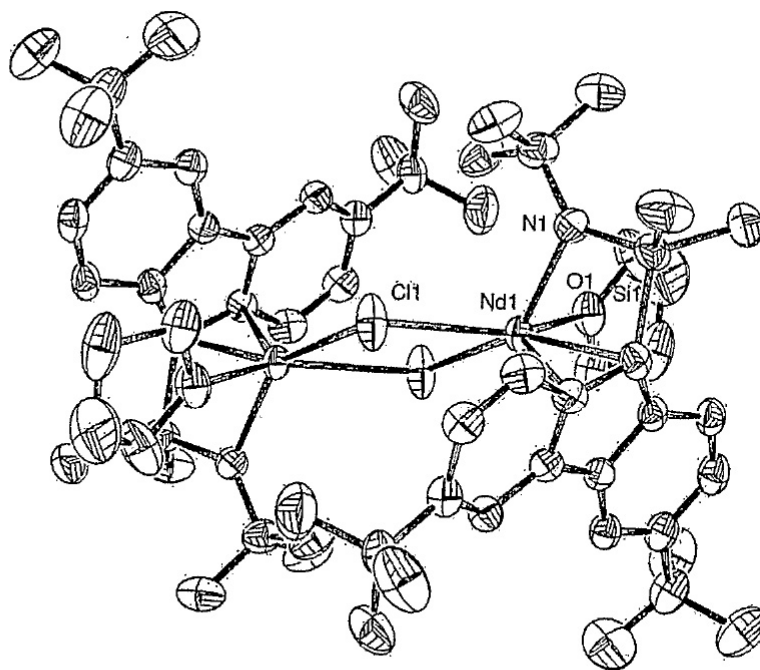


FIGURA 8