

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 158**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12	(2006.01)	C07C 41/01	(2006.01)
C07C 13/465	(2006.01)	C07C 13/38	(2006.01)
C07F 7/08	(2006.01)	C07C 13/36	(2006.01)
C07F 17/00	(2006.01)		
C07F 15/04	(2006.01)		
C08F 110/06	(2006.01)		
C08F 210/06	(2006.01)		
C08F 4/659	(2006.01)		
C08F 4/6592	(2006.01)		
C08F 10/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2012 PCT/EP2012/063288**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2013 WO13007650**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2012 E 12732672 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2729479**

54 Título: **Catalizadores**

30 Prioridad:

08.07.2011 EP 11173344

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

21.11.2017

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**HAFNER, NORBERT;
CASTRO, PASCAL;
KULYABIN, PAVEL SERGEEVICH;
IZMER, VYATCHESLAV;
VOSKOBOYNIKOV, ALEXANDER;
RESONI, LUIGI;
KONONOVICH, DMITRY;
VIRKKUNEN, VILLE y
UBORSKY, DMITRY**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 643 158 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

Catalizadores

5 La presente invención se refiere a nuevos ligandos de bisindenilo asimétricos, a complejos de los mismos y a catalizadores que comprenden los complejos. La invención también se refiere al uso de los nuevos catalizadores de bisindenil metaloceno para la producción de polipropileno con alto peso molecular con buenos niveles de actividad.

10 Los catalizadores de metaloceno se han usado para fabricar poliolefinas durante muchos años. Incontables publicaciones académicas y de patente describen el uso de estos catalizadores en la polimerización de olefinas. Los metalocenos se usan en la actualidad industrialmente y a menudo se producen polietilenos y polipropilenos usando sistemas de catalizadores basados en ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

15 Los presentes inventores buscaron nuevos metalocenos, que proporcionaran la capacidad de alto peso molecular, especialmente en el caso de copolimerización entre etileno y propileno u otras alfa olefinas. En el caso de los catalizadores existentes, el peso molecular del copolímero se reduce a menudo en gran medida por la incorporación de etileno o se obtienen mayores pesos moleculares a costa de la actividad del catalizador. Además, la productividad global de los catalizadores existentes aún necesita mejorarse.

20 Los presentes inventores han descubierto una nueva clase de bisindenil metalocenos asimétricos, quirales, racémicos, anti, con puente, que son sencillos de sintetizar a pesar de su asimetría y que son fácilmente separables de sus isómeros syn (de tipo meso). Los dos ligandos indenilo son diferentes entre sí, es decir, cada ligando indenilo porta un conjunto de sustituyentes que son químicamente diferentes, o están situados en diferentes posiciones con respecto al otro ligando indenilo. Para los fines de la presente invención, anti significa que los dos ligandos indenilo se orientan en direcciones opuestas con respecto al plano ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras que syn significa que los dos ligandos indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo.

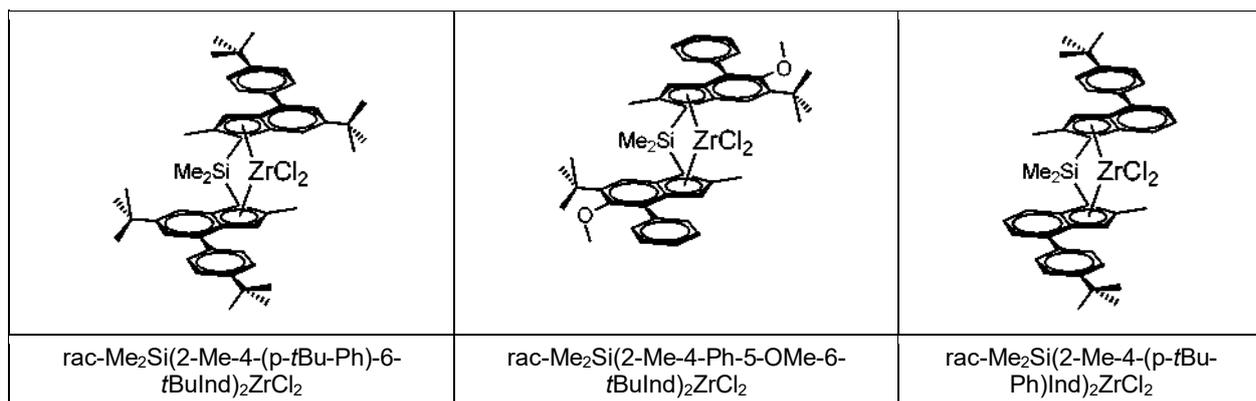
30 Tienen una alta productividad de catalizador y un rendimiento mejorado en la producción de homopolímeros de propileno de alto peso molecular, especialmente aquellos de $MFR_2 < 1$ y en la producción de copolímeros de propileno. Durante la fabricación del copolímero, los metalocenos de la invención poseen una reducida transferencia de cadena para etileno, lo que permite la producción de copolímeros aleatorios y heterofásicos de alto peso molecular.

35 Se desvelan metalocenos C₂-simétricos similares a los que se reivindican posteriormente, por ejemplo, en el documento de Patente WO2007/116034. Este documento informa de la síntesis y la caracterización del metaloceno rac-Me₂Si(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd)₂ZrCl₂ y del uso del mismo como catalizador de polimerización después de la activación con MAO para la homopolimerización de propileno y la copolimerización de propileno con etileno y alfa-olefinas superiores mediante polimerización en solución. Este metaloceno es simétrico y la síntesis de este metaloceno da un rendimiento final de un 35 % y requiere un procedimiento de purificación tedioso.

40 El documento de Patente WO2007/107448 describe la síntesis y el rendimiento de polimerización del metaloceno activado con MAO rac-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBu-Ph)-6-tBuInd)₂ZrCl₂ en solución. De nuevo, este es un metaloceno simétrico y la síntesis de este metaloceno requiere un procedimiento de purificación tedioso y da un rendimiento final muy bajo (<5 %).

45 El documento de Patente WO1998/040331 se refiere a un proceso para la preparación de indanonas sustituidas pero menciona rac-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBu-Ph)Ind)₂ZrCl₂.

50 Estos metalocenos se muestran a continuación.



WO 2007/107448

WO 2007/116034

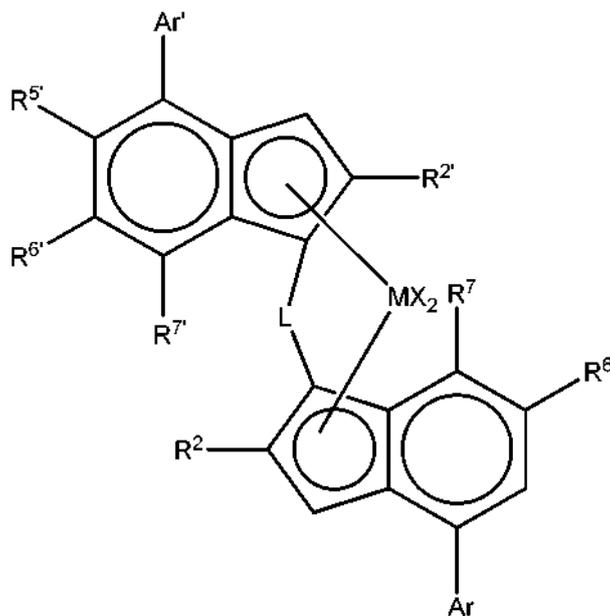
WO 1998/040331

Se han descrito en la bibliografía metallocenos asimétricos capaces de producir polipropileno isotáctico, tal como, por ejemplo, en Spaleck *et al.*, Journal of Molecular catalysis A, 1998, vol. 128, p. 279, o Miyake *et al.*, Macromolecules 1995, vol. 28, p. 3074. Sin embargo, el rendimiento de estos metallocenos distó de ser satisfactorio. Se han descrito nuevos metallocenos asimétricos en la bibliografía de patente y científica, por ejemplo los documentos de Patente EP-A-0834519, WO2001/048034, WO2003/045551, EP-A-1074577, y Elder *et al.*, Kin. Cat. 2006, vol 47(2), p. 192. Aquí, la síntesis de los ligandos también es muy complicada y el rendimiento del catalizador no es completamente satisfactorio, especialmente en lo que se refiere al peso molecular o la actividad del catalizador.

La presente invención se refiere al uso de metallocenos asimétricos, especialmente los isómeros anti de los mismos, que portan como ligandos Π dos indenilos que son diferentes en su patrón de sustitución mientras que aún son relativamente sencillos de sintetizar, en particular cuando la posición 5 de un ligando porta un átomo de hidrógeno y la posición 5 del otro anillo está sustituida con un grupo que no es hidrógeno. Se ha descubierto sorprendentemente que estos metallocenos poseen mayores actividades que los catalizadores asimétricos informados previamente, así como mayores actividades en comparación con sus análogos simétricos.

Sumario de la invención

De ese modo, vista desde un aspecto la invención proporciona un complejo racémico de fórmula (I)



en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'^2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'^2-$, $-R'_2Ge-$, en los que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , tri(alquil C_1-C_{20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} ;

R^2 y $R^{2'}$ son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$R^{5'}$ es ZR^3 en el que Z' es O o S; y $R^{3'}$ es un grupo hidrocarbilo C_{1-10} ;

R^6 y $R^{6'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R^7 y $R^{7'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

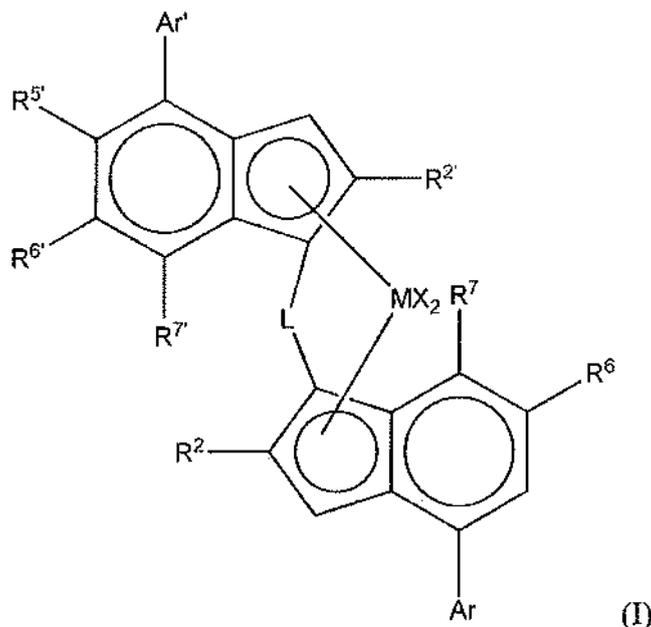
Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático condensado de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^4 ; y cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} .

5

Vista desde otro aspecto la invención proporciona un catalizador que comprende un complejo de fórmula (I)



10

en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

15

L es un puente divalente seleccionado entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'^2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'^2-$, $-R'_2Ge-$, en los que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_{1-20} , tri(alquil C_{1-20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} ;

R^2 y R^2 son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

20

R^5 es $Z'R^3$ en el que Z' es O o S; y R^3 es un grupo hidrocarbilo C_{1-10} ;

R^6 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R^7 y R^7 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

25

Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

30

cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático condensado de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^4 ;

cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} ; y

(ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo Al o boro.

35

El catalizador de la invención se puede usar en forma no soportada o en forma sólida. El catalizador de la invención se puede usar como catalizador homogéneo o como catalizador heterogéneo.

El catalizador de la invención en forma sólida, preferentemente en forma de partículas sólidas puede estar soportado sobre un material portador externo, tal como sílice o alúmina, o, en una realización particularmente preferente, está exento de vehículo externo, aunque sin embargo aún está en forma sólida. Por ejemplo, el catalizador sólido es obtenible mediante un proceso en el que

40

- (a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de los componentes (i) y (ii) del catalizador dispersa en un disolvente de un modo tal que se formen gotitas dispersas; y
 (b) se forman partículas sólidas por solidificación de dichas gotitas dispersas.

5 Vista desde otro aspecto la invención proporciona un proceso para la fabricación de un catalizador como se ha definido anteriormente en el presente documento que comprende obtener un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador como se ha descrito anteriormente en el presente documento;
 10 formar un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende una solución de los componentes (i) y (ii) del catalizador dispersa en un disolvente, y solidificar dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas.

15 Vista desde otro aspecto la invención proporciona el uso en polimerización de olefinas de un catalizador como se ha descrito anteriormente en el presente documento para la formación de un homopolímero de polipropileno o un copolímero de propileno y etileno.

20 Vista desde otro aspecto la invención proporciona un proceso para la preparación de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y etileno que comprende polimerizar propileno y opcionalmente etileno con un catalizador como se ha descrito anteriormente en el presente documento, especialmente para la formación de polipropileno.

Definiciones

En la descripción se emplean las siguientes definiciones.

25 Por exento de portador externo se pretende indicar que el catalizador no contiene ningún soporte externo, tal como un soporte inorgánico, por ejemplo, sílice o alúmina, o un material de soporte polimérico orgánico.

30 La expresión un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ incluye por lo tanto alquilo C₁₋₂₀, alquenilo C₂₋₂₀, alquiniilo C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalquenilo C₃₋₂₀, grupos arilo C₆₋₂₀, grupos alquilarilo C₇₋₂₀ o grupos arilalquilo C₇₋₂₀ o, por supuesto, las mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido con alquilo. Los grupos hidrocarbilo lineales y ramificados no pueden contener unidades cíclicas. Los grupos hidrocarbilo alifáticos no pueden contener anillos de arilo.

35 A menos que se indique otra cosa, los grupos hidrocarbilo C₁₋₂₀ preferentes son alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₄₋₂₀, grupos cicloalquilalquilo C₅₋₂₀, grupos alquilarilo C₇₋₂₀, grupos arilalquilo C₇₋₂₀ o grupos arilo C₆₋₂₀, especialmente grupos alquilo C₁₋₁₀, grupos arilo C₆₋₁₀, o grupos arilalquilo C₇₋₁₂, por ejemplo grupos alquilo C₁₋₈. Los grupos hidrocarbilo más especialmente preferentes son metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, isobutilo, cicloalquilo C₅₋₆, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

40 El término halo incluye grupos fluoro, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos cloro, cuando se refiere a la definición de un complejo.

El estado de oxidación del ion metálico está gobernado principalmente por la naturaleza del ion metálico en cuestión y la estabilidad de los estados de oxidación individuales de cada ion metálico.

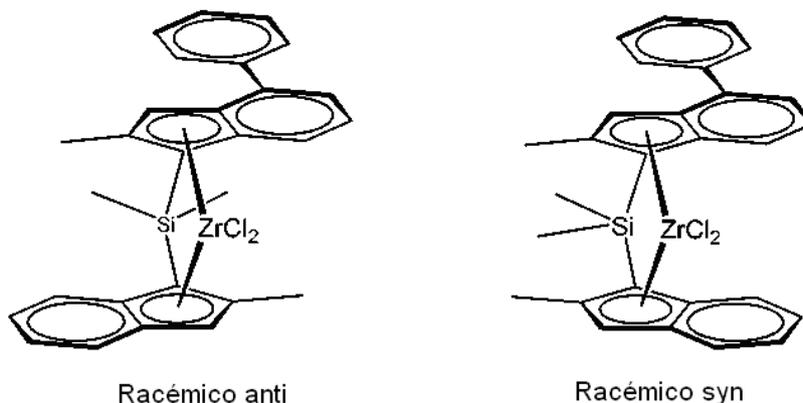
45 Se ha de entender que, en los complejos de la invención, el ion metálico M está coordinado con ligandos X de un modo tal que se satisfaga la valencia del ion metálico y se llenen sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos ligandos σ puede variar en gran medida.

50 La actividad del catalizador se define en la presente solicitud como la cantidad de polímero producida/g de catalizador/h. La actividad de metal de catalizador se define aquí como la cantidad de polímero producida/g de metal/h. El término productividad también se usa en ocasiones para indicar la actividad del catalizador aunque en el presente documento indica la cantidad de polímero producido por unidad de peso de catalizador.

Descripción detallada de la invención

55 Los complejos de la invención son asimétricos. Esto significa simplemente que los dos ligandos indenilo que forman el metaloceno son diferentes, es decir, cada ligando indenilo porta un conjunto de sustituyentes que son químicamente diferentes, o están situados en diferentes posiciones con respecto al otro ligando indenilo. Más precisamente, son bisindenil metalocenos quirales, racémicos, con puente. Aunque los complejos de la invención
 60 pueden estar en su configuración syn, idealmente están en su configuración anti. Para los fines de la presente invención, racémico anti significa que los dos ligandos indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras que racémico syn significa que los dos ligandos indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, como se muestra a continuación en la Figura.

65



La Formula (I) pretende incluir las configuraciones tanto syn como anti, preferentemente anti. Además, se requiere que el grupo R^5 no sea hidrógeno cuando la posición 5 del otro ligando porte un hidrógeno.

De hecho, los metallocenos de la invención tienen simetría C_1 pero mantienen una simetría pseudo C_2 dado que mantienen simetría C_2 en la proximidad cercana del centro metálico, aunque no en la periferia del ligando. Como se podrá observar, el uso de dos ligandos indenilo diferentes como se describe en la presente invención permite una variación estructural mucho más refinada, y por lo tanto un ajuste más preciso del rendimiento del catalizador, en comparación con los catalizadores que tienen simetría C_2 habitual. Por la naturaleza de su química, se forman pares enantioméricos tanto anti como syn durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, mediante el uso de los ligandos de la presente invención, la separación de los isómeros anti preferentes de los isómeros syn es sencilla.

Es preferente que los metallocenos de la invención se empleen en forma del isómero rac anti. Por lo tanto, idealmente al menos un 95 % en moles, tal como al menos un 98 % en moles, especialmente al menos un 99 % en moles del metalloceno está en la forma isomérica racémica anti.

En el catalizador de la invención:

M es preferentemente Zr.

Cada X, que pueden ser igual o diferente, es preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 o PR_2 en el que R es un radical alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , arilo C_{6-20} , alquilarilo C_{7-20} o arilalquilo C_{7-20} , lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16. R es preferentemente un grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo.

Más preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_{1-6} o un grupo R, por ejemplo preferentemente un grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo. Más preferentemente X es cloro o un radical metilo. Preferentemente ambos grupos X son iguales.

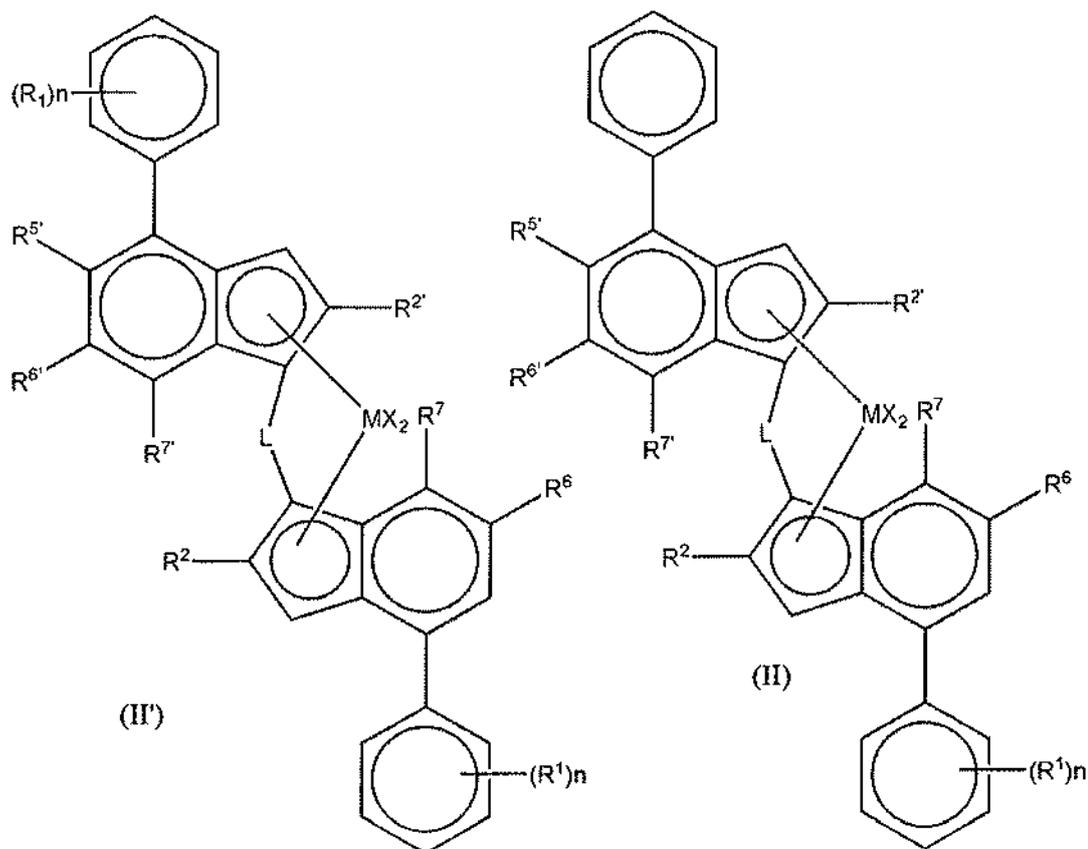
L es preferentemente un conector o un puente de alqueno que comprende un heteroátomo, tal como silicio o germanio, por ejemplo $-SiR^8_2-$, en el que cada R^8 es independientemente alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-10} , arilo C_{6-20} o tri(alquil C_{1-20})sililo, tal como trimetilsililo. Más preferentemente R^8 es alquilo C_{1-6} , especialmente metilo o cicloalquilo C_{3-7} , tal como ciclohexilo. Más preferentemente, L es un puente de dimetilsililo o metilciclohexilsililo (es decir Me-Si-ciclohexilo). También puede ser un puente de etileno.

R^2 y R^2 o de ser diferentes pero son preferentemente iguales. R^2 y R^2 son preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-10} tal como un grupo hidrocarbilo C_{1-6} . Más preferentemente es un grupo alquilo C_{1-10} lineal o ramificado. Más preferentemente es un grupo alquilo C_{1-6} lineal o ramificado, especialmente un grupo alquilo C_{1-6} lineal tal como metilo o etilo.

Los grupos R^2 y R^2 pueden estar interrumpidos con uno o más heteroátomos, tal como 1 o 2 heteroátomos, por ejemplo un heteroátomo, seleccionado entre los grupos 14 a 16 de la tabla periódica. Tal heteroátomo es preferentemente O, N o S, especialmente O. Sin embargo, más preferentemente, los grupos R^2 y R^2 están exentos de heteroátomos. Lo más especialmente R^2 y R^2 son metilo, especialmente ambos metilo.

Los dos grupos Ar, Ar y Ar', pueden ser iguales o diferentes. Sin embargo, es preferente que los grupos Ar sean diferentes. El grupo Ar' puede estar sin sustituir. El Ar' es preferentemente un grupo basado en fenilo opcionalmente sustituido con grupos R', especialmente un grupo fenilo sin sustituir.

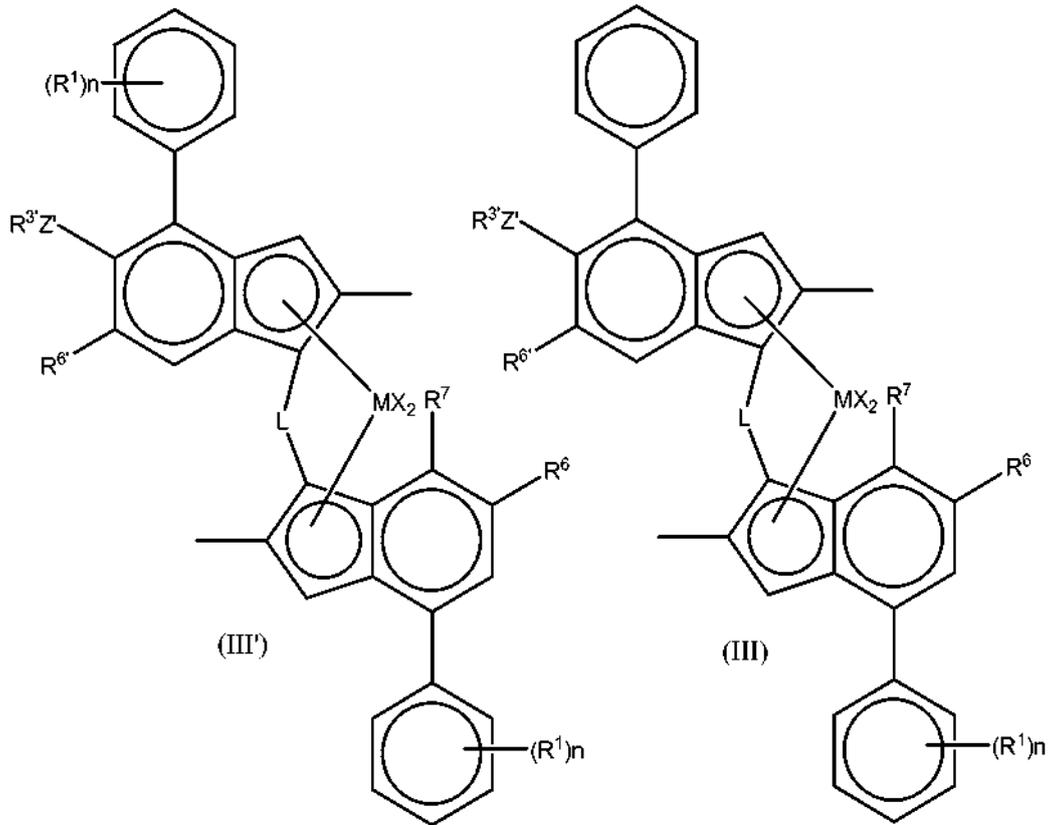
- El grupo Ar es preferentemente un grupo arilo C₆₋₂₀ tal como un grupo fenilo o un grupo naftilo. Aunque el grupo Ar puede ser un grupo heteroarilo, tal como carbazolilo, es preferente que Ar no sea un grupo heteroarilo. El grupo Ar puede estar sin sustituir o sustituido con uno o más grupos R¹, más preferentemente con uno o dos grupos R¹, especialmente en la posición 4 del anillo de arilo unido al ligando indenilo o en las posiciones 3,5.
- 5 En una realización tanto Ar como Ar' están sin sustituir. En otra realización Ar' está sin sustituir y Ar está sustituido con uno o dos grupos R¹.
- 10 R¹ es preferentemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, tal como un grupo alquilo C₁₋₂₀. Los grupos R¹ pueden ser iguales o diferentes, preferentemente iguales. Más preferentemente, R¹ es un grupo alquilo C₂₋₁₀ tal como un grupo alquilo C₃₋₈. Los grupos altamente preferentes son los grupos terc-butilo o isopropilo. Es preferente que el grupo R¹ sea voluminoso, es decir, esté ramificado. La ramificación puede ser alfa o beta con respecto al anillo. Por lo tanto, los grupos alquilo C₃₋₈ ramificados también se ven favorecidos.
- 15 En una realización más, dos grupos R¹ en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático condensado de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴. Tal anillo podría formar un grupo tetrahidroindenilo con el anillo Ar o un grupo tetrahidronaftilo.
- 20 Si está presente el grupo R⁴, solo hay preferentemente 1 de tales grupos. Es preferentemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.
- Es preferente que haya uno o dos grupos R¹ presentes en el grupo Ar. Cuando hay un grupo R¹ presente, el grupo está preferentemente en para con respecto al anillo de indenilo (posición 4). Cuando están presentes dos grupos R¹ estos están preferentemente en las posiciones 3 y 5.
- 25 R⁵ es ZR^{3'} en el que Z' es O o S; y R^{3'} es un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀.
- R⁶ y R^{6'} pueden ser iguales o diferentes. En una realización preferente uno de R⁶ y R^{6'} es hidrógeno, especialmente R⁶. Es preferente que R⁶ y R^{6'} no sean ambos hidrógeno. Si no es hidrógeno, es preferente que cada R⁶ y R^{6'} sea preferentemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, tal como un grupo alquilo C₁₋₂₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀. Más preferentemente, R⁶ y R^{6'} son un grupo alquilo C₂₋₁₀ tal como un grupo alquilo C₃₋₈. Los grupos altamente preferentes son grupos terc-butilo. Es preferente que R⁶ y R^{6'} sean voluminosos, es decir, estén ramificados. La ramificación puede ser alfa o beta con respecto al anillo. Por lo tanto, los grupos alquilo C₃₋₈ ramificados también se ven favorecidos.
- 30 Los grupos R⁷ y R^{7'} pueden ser iguales o diferentes. Cada grupo R⁷ y R^{7'} es preferentemente hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o es un grupo ZR³. Es preferente que R^{7'} sea hidrógeno. Es preferente que R⁷ sea hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o ZR³. Lo más preferente es que la combinación tanto de R⁷ como de R^{7'} sea hidrógeno. También es preferente que ZR³ represente Oalquilo C₁₋₆, tal como metoxi. También es preferente que R⁷ represente alquilo C₁₋₆ tal como metilo.
- 35 Z y Z' son O o S, preferentemente O.
- 40 R³ es preferentemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀, especialmente un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo. Lo más especialmente R³ es un grupo alquilo C₁₋₆, tal como un grupo alquilo C₁₋₆ lineal, por ejemplo metilo o etilo.
- 45 R^{3'} es un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀, especialmente un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo. Lo más especialmente R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₆, tal como un grupo alquilo C₁₋₆ lineal, por ejemplo metilo o etilo.
- 50 De ese modo, los complejos preferentes de la invención son de fórmula (II') o (II)



en la que

- 5 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_{1-6} , alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo;
 L es un puente divalente seleccionado entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'^2_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'^2_2-$, $-R'_2Ge-$, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-10} , tri(alquil C_{1-20})sililo, arilo C_{6-20} , arilalquilo C_{7-20} o alquilarilo C_{7-20} ;
 10 cada R^2 o R^2 es un grupo alquilo C_{1-10} ;
 R^5 es un grupo $Z'R^3$;
 R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ;
 R^6 es un grupo alquilo C_{1-10} o un grupo arilo C_{6-10} ;
 15 R^7 es hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} o un grupo ZR^3 ;
 R^7 es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ;
 Z y Z' son independientemente O o S;
 R^3 es un grupo alquilo C_{1-10} , o un grupo arilo C_{6-10} ;
 20 R^3 es un grupo alquilo C_{1-10} ;
 cada n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo 0, 1 o 2;
 y cada R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , por ejemplo un grupo alquilo C_{1-10} .

Vista desde otro aspecto la invención proporciona un complejo de fórmula (III') o (III):



M es circonio o hafnio;

5 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C- o -R'₂Si- en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀;

10 R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ u Oalquilo C₁₋₆;

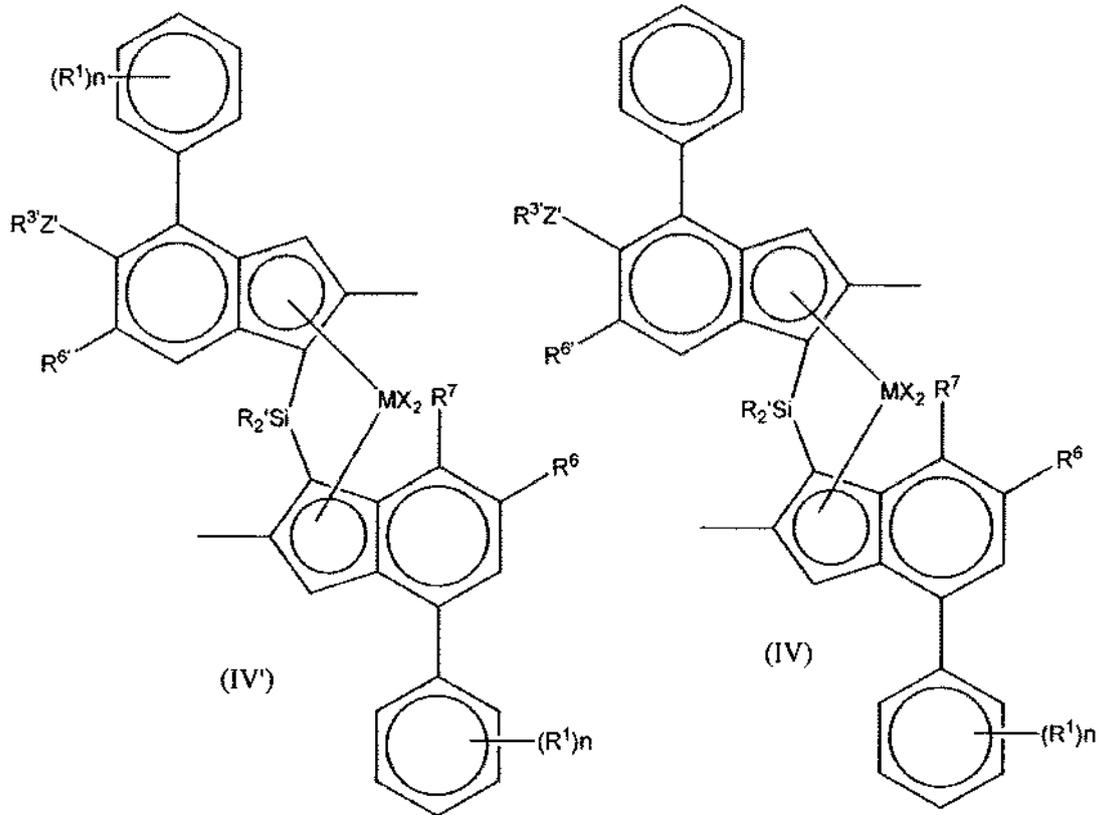
Z' es O o S;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀;

n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2; y

15 cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.

Vista desde un aspecto preferente adicional la invención proporciona un complejo de fórmula (IV') o (IV):



M es circonio o hafnio;

5 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₇;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R⁶ es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀;

10 R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ u Oalquilo C₁₋₆;

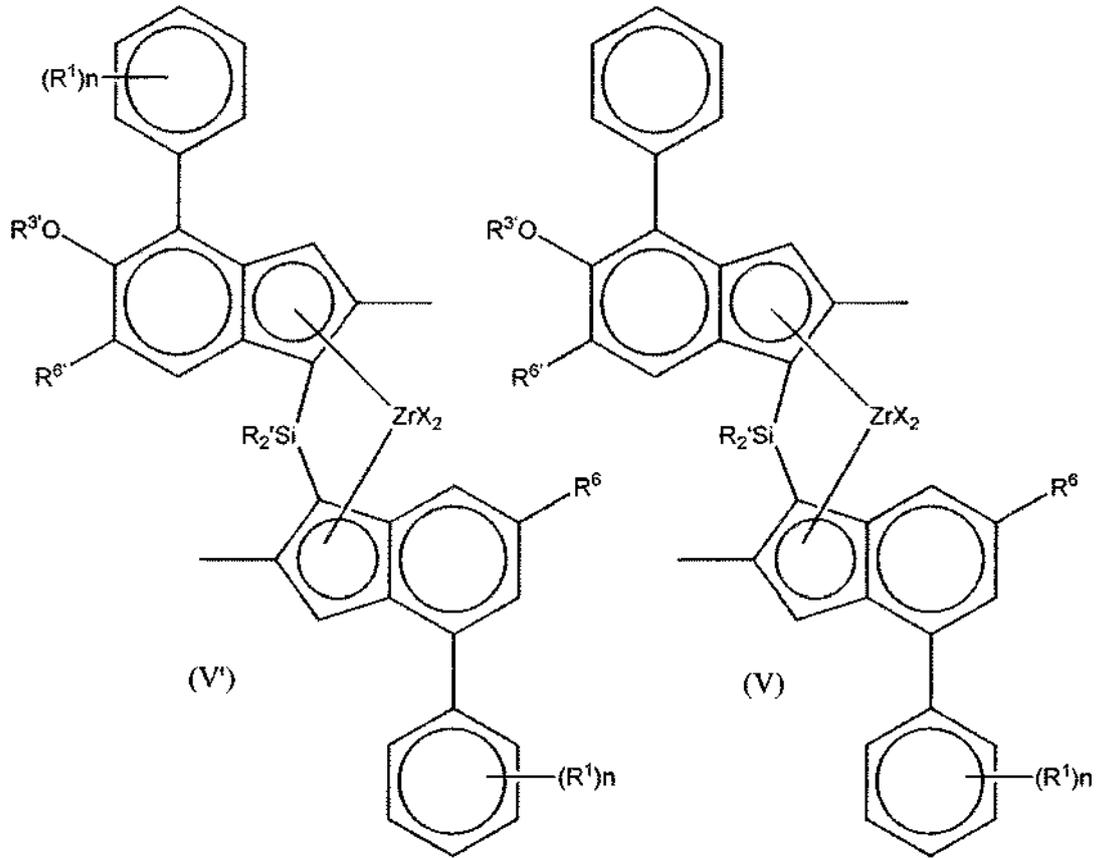
Z' es O o S;

R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀;

n es independientemente 0, 1 a 2; y

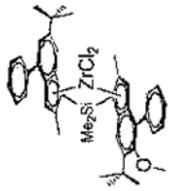
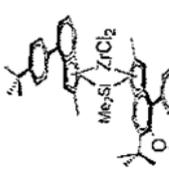
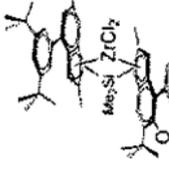
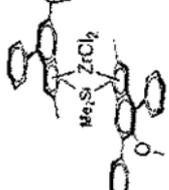
15 cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₃₋₈.

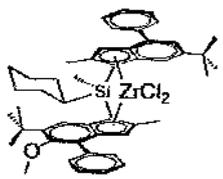
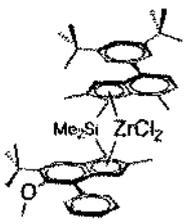
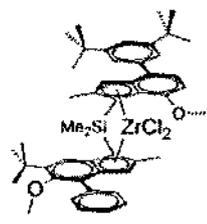
Lo más especialmente, el complejo de la invención es de fórmula (V') o (V):

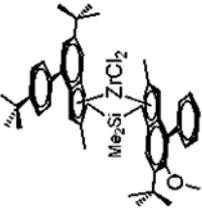
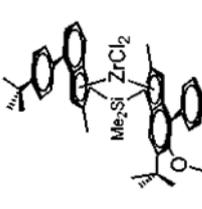
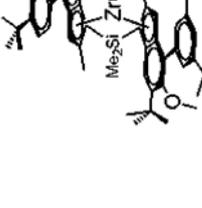
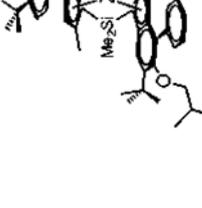


en la que cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno,
 un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;
 5 R' es independientemente un alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₀;
 R¹ es independientemente alquilo C₃₋₈;
 R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;
 R⁶ es un grupo alquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₀;
 R³ es un grupo alquilo C₁₋₆, o un grupo arilo C₆₋₁₀; y
 10 n es independientemente 0, 1 o 2.

Los compuestos particulares de la invención incluyen:

	<p>rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂</p>
	<p>rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂</p>
	<p>rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4,6-di-Ph-5-OMe-Ind)ZrCl₂</p>
	<p>rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4,6-di-Ph-5-OMe-Ind)ZrCl₂</p>

		
<p>rac-anti-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6-<i>t</i>Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-<i>t</i>Bu-Ind)ZrCl₂</p>	<p>rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-<i>t</i>BuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-<i>t</i>Bu-Ind)ZrCl₂</p>	<p>rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-<i>t</i>BuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-<i>t</i>Bu-Ind)ZrCl₂</p>

	<p>rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-fBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-fBu-Ind)ZrCl₂</p>
	<p>rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-fBu2Ph)-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl₂</p>
	<p>rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-fBuPh)-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl₂</p>
	<p>rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(2-Me-4-fBu-Ind)ZrCl₂</p>

Para evitar cualquier duda, cualquier definición más restringida de un sustituyente ofrecida anteriormente se puede combinar con cualquier otra definición amplia o restringida de cualquier otro sustituyente.

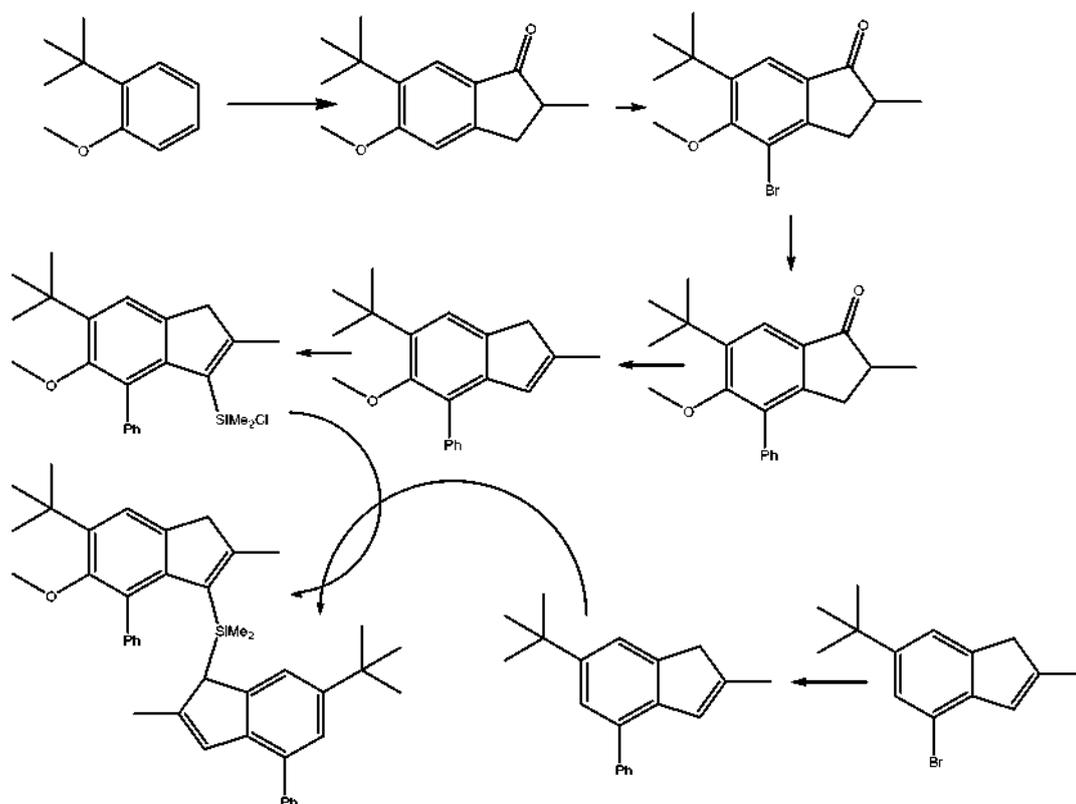
5 En la divulgación anterior, cuando se presenta una definición restringida de un sustituyente, esa definición más restringida se considera desvelada junto con todas las definiciones más amplias y más restringidas de otros sustituyentes en la solicitud.

Síntesis

10 Los ligandos requeridos para formar los complejos y por lo tanto los catalizadores de la invención se pueden sintetizar mediante cualquier proceso y el químico experto en la materia ha de ser capaz de concebir diversos protocolos sintéticos para la preparación de los materiales de ligando necesarios.

Por ejemplo, se puede usar el siguiente esquema sintético general:

15

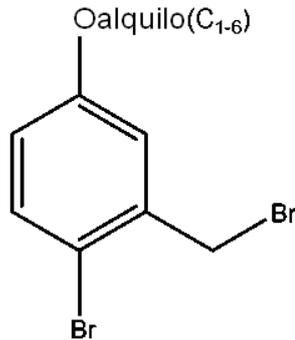


Esquema 1

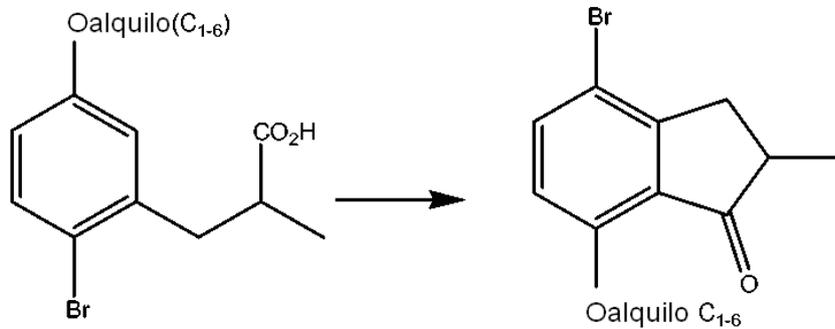
20 Los reactivos adecuados para esta transformación se dan en la sección de ejemplos. Aunque este esquema se refiere a compuestos específicos, los principios generales que se presentan aquí se aplican a los metallocenos de la invención. El punto importante a recordar es que dado que los ligandos son asimétricos, no se puede efectuar una reacción convencional con SiMe_2Cl_2 para unir con un puente dos ligandos ya que conduce a productos simétricos. En su lugar, cada ligando se ha de unir al puente por etapas con control de la estequiometría de la reacción.

25 Es de particular interés la síntesis de los compuestos que tienen un grupo alcoxi en la posición 7 del metalloceno final. Los presentes inventores han concebido un nuevo proceso para la síntesis de los precursores necesarios para preparar tales materiales sustituidos en la posición 7.

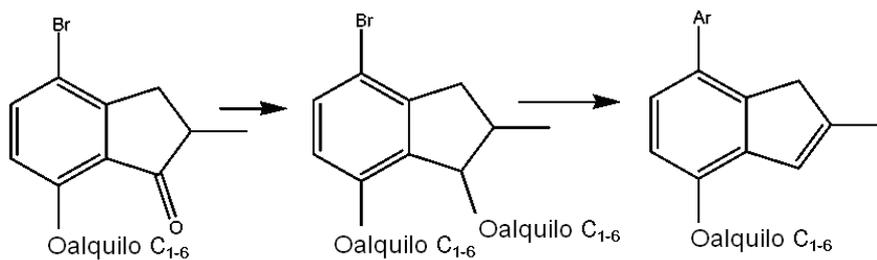
30 El proceso se inicia a partir del compuesto intermedio:



5 donde el alquilo es preferentemente metilo. Este compuesto intermedio se prepara fácilmente y los ejemplos ofrecen diversas opciones para su preparación. Este compuesto intermedio se puede hacer reaccionar a continuación con metilmalonato de dietilo y ciclarse en este proceso:

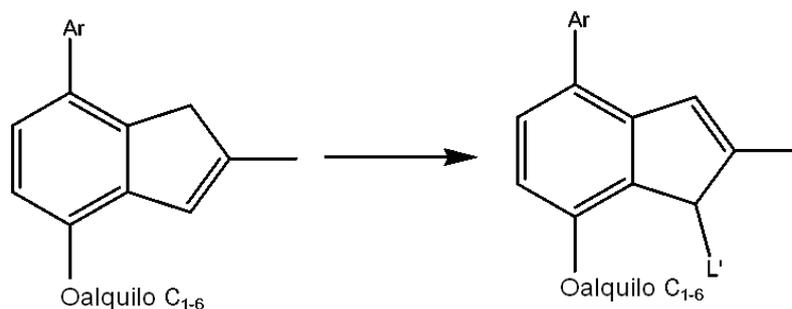


10 La reducción del carbonilo y la alquilación para formar un alcóxido y la posterior química de Grignard en la posición 4 introduce por lo tanto el grupo sustituyente de tipo Ar mientras que también elimina el grupo alcóxido para formar un doble enlace en la posición "1-2" del anillo de 5 miembros:



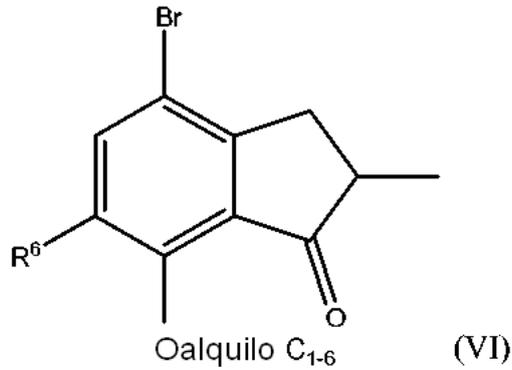
15 La reacción con un grupo precursor de formación de puente (L') tal como SiMe₂Cl₂ en presencia de una base proporciona preferentemente los compuestos en los que el grupo L se une en la posición 1 con el doble enlace desplazado a la posición 2-3 del anillo. Este compuesto intermedio se puede usar a continuación en la preparación adicional del metaloceno como se conoce bien. Por lo tanto, se ha de observar que el método proporciona un grupo alcoxi en la posición 7.

20

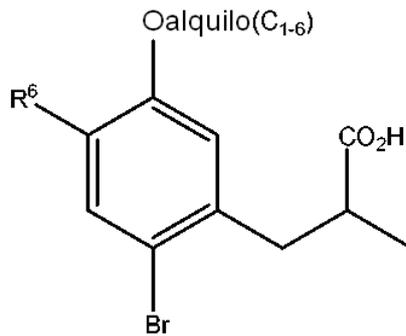


La clave para la presencia del grupo alcoxi en la posición 7 es la formación del sistema de anillos bicíclico en presencia del grupo alcoxi en "posición 7" y esto forma un aspecto adicional de la invención.

5 De ese modo, vista desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (VI)

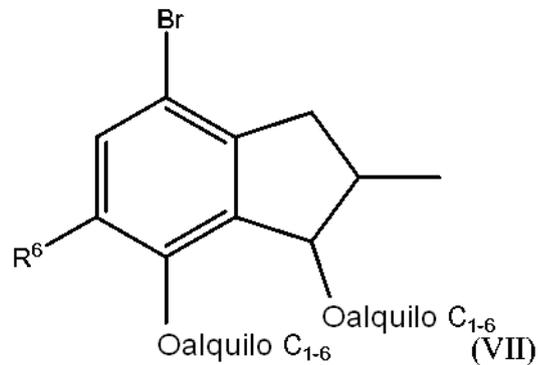


10 en la que R⁶ es como se ha definido anteriormente en el presente documento, preferentemente H, que comprende ciclar un compuesto

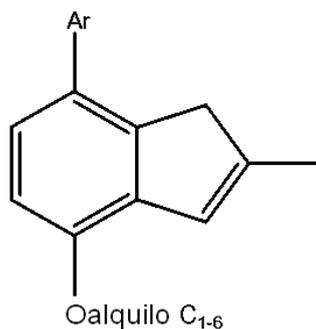


15 preferentemente en presencia de P₄O₁₀ y MeSO₃H (reactivo de Eaton).

En una realización más el compuesto de fórmula (VI) se reduce, por ejemplo en presencia de borohidruro sódico y se hace reaccionar con un agente de alquilación tal como MeI para formar el compuesto (VII)



20 En una realización más el compuesto de fórmula (VII) se convierte en

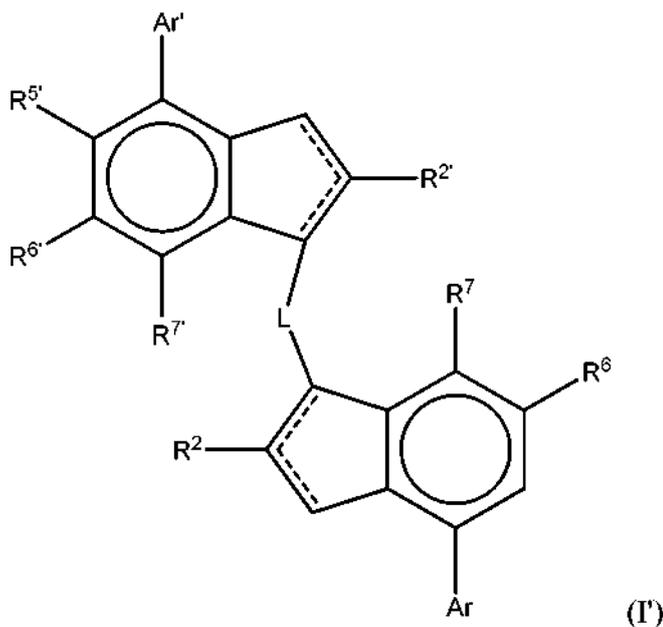


donde Ar es como se ha definido anteriormente en el presente documento.

5 Compuestos intermedios

Aunque la invención se refiere principalmente a catalizadores, se ha de entender que los complejos de la invención y los ligandos usados para formar los complejos también son nuevos. Por lo tanto, la invención se refiere además a complejos de fórmula (I) y ligandos de fórmula (I') de los que se ha retirado la coordinación de MX₂ y el protón se ha devuelto al indenilo.

Por lo tanto, los ligandos de interés son de fórmula (I')



en la que los sustituyentes son como se han definido anteriormente en el presente documento y las líneas de puntos representan un doble enlace presente entre los carbonos 1 y 2 o 2 y 3 del anillo de indenilo. Por lo tanto, se ha de entender que esta molécula contiene isómeros de doble enlace. Por isómeros de doble enlace se pretenden indicar los compuestos en los que el doble enlace está situado entre los átomos 2 y 3 en lugar de los átomos 1 y 2 del anillo bicíclico. Puede ser que esté presente más de un isómero de doble enlace en una muestra. Los ligandos preferentes son análogos de los complejos descritos anteriormente de los que se ha retirado la coordinación de MX₂ y el protón se ha devuelto al indenilo.

Cocatalizador

Para formar la especie catalítica activa normalmente es necesario emplear un cocatalizador como se conoce en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos de los metales del Grupo 13, tales como compuestos de organoaluminio o boratos usados para activar catalizadores de metalloceno son adecuados para su uso en la presente invención.

El sistema de catalizador de polimerización de olefinas de la invención comprende (i) un complejo en el que el ion metálico está coordinado con un ligando de la invención; y normalmente (ii) un compuesto de alquil aluminio (u otro

cocatalizador apropiado), o el producto de reacción de los mismos. De ese modo, el cocatalizador es preferentemente un aluminóxano, tal como MAO o un aluminóxano distinto de MAO.

5 También se emplean cocatalizadores de borato. El experto en la materia ha de entender que cuando se emplean cocatalizadores basados en boro, es normal activar previamente el complejo por reacción del mismo con un compuesto de alquil aluminio, tal como TIBA. Este procedimiento se conoce bien y se puede usar cualquier alquil aluminio adecuado, por ejemplo Al(alquil C₁₋₆)₃.

10 Los cocatalizadores basados en boro de interés incluyen los de fórmula



15 en la que los Y son iguales o diferentes y son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo que tiene cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Los ejemplos preferentes para Y son metilo, propilo, isopropilo, isobutilo o trifluorometilo, grupos insaturados tales como arilo o haloarilo tales como grupos fenilo, toliilo, bencilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentaclorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometil)fenilo. Las opciones preferentes son trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(pentafluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetilfenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

Se da preferencia particular a tris(pentafluorofenil)borano.

25 Sin embargo, es preferente usar boratos, es decir, compuestos que contienen un ion borato 3+. Tales cocatalizadores iónicos contienen preferentemente un anión no coordinante tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato y tetrafenilborato. Los contraiones adecuados son derivados protonados de amina o anilina tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanelinio, difenilamonio, N,N-dimetilanelinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilanelinio o p-nitro-N,N-dimetilanelinio.

30 Los compuestos iónicos preferentes que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen: trietilamoniotetra(fenil)borato, tributilamoniotetra(fenil)borato, trimetilamoniotetra(tolil)borato, tributilamoniotetra(tolil)borato, tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato, tripropilamoniotetra(dimetilfenil)borato, tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato, tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanelinotetra(fenil)borato, N,N-dietilanelinotetra(fenil)borato, N,N-dimetilanelinotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, di(ciclohexil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilfosfoniotetraquis(fenil)borato, trietilfosfoniotetraquis(fenil)borato, difenilfosfoniotetraquis(fenil)borato, tri(metilfenil)fosfoniotetraquis(fenil)borato, tri(dimetilfenil)fosfoniotetraquis(fenil)borato, trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, o ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)borato. Se da preferencia a trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato o N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

45 El uso de B(C₆F₅)₃, C₆H₅N(CH₃)₂H:B(C₆F₅)₄, (C₆H₅)₃C:B(C₆F₅)₄ o Ni(CN)₄[B(C₆F₅)₃]₄²⁻ es especialmente preferente.

El experto en la materia conocerá bien las cantidades adecuadas de cocatalizador.

Fabricación de catalizador

50 El complejo de metaloceno de la presente invención se puede usar en combinación con un cocatalizador adecuado como catalizador para polimerización de olefinas, por ejemplo en un disolvente tal como tolueno o un hidrocarburo alifático (es decir, para polimerización en solución), como se conoce bien la técnica. Preferentemente, la polimerización de olefinas, especialmente propileno, tiene lugar en la fase condensada o en la fase gaseosa.

55 El catalizador de la invención se puede usar en forma soportada o sin soportar. El material de soporte formado por partículas usado es preferentemente un material orgánico o inorgánico, tal como sílice, alúmina o dióxido de circonio o un óxido mixto tal como sílice-alúmina, en particular sílice, alúmina o sílice-alúmina. Es preferente el uso de un soporte de sílice. El experto en la materia es consciente de los procedimientos requeridos para soportar un catalizador de metaloceno.

60 De forma especialmente preferente el soporte es un material poroso de un modo tal que el complejo se pueda cargar en los poros del soporte, por ejemplo usando un proceso análogo al que se describe en los documentos de Patente WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) y WO2006/097497. El tamaño de partícula no es crítico pero está preferentemente en el intervalo de 5 a 200 µm, más preferentemente de 20 a 80 µm. El uso de estos soportes es un rutinario en la técnica.

65

En una realización alternativa, no se usa ningún soporte en absoluto. Tal catalizador se puede preparar en solución, por ejemplo en un disolvente aromático tal como tolueno, poniendo en contacto el metaloceno (en forma de un sólido o en forma de una solución) con el cocatalizador, por ejemplo metilaluminoxano o un borano o una sal de borato disuelta previamente en el disolvente aromático, o se puede preparar añadiendo secuencialmente los componentes de catalizador disueltos al medio de polimerización. En una realización preferente, el metaloceno (cuando X difiere de alquilo o hidrógeno) se hace reaccionar previamente con un alquil aluminio, con una proporción metal/aluminio de 1:1 hasta 1:500, preferentemente de 1:1 hasta 1:250, y a continuación se combina con una solución del cocatalizador de borano o borato disuelto en un disolvente aromático, ya sea en un vaso separado o directamente en el reactor de polimerización. Las proporciones metal/boro preferentes están entre 1:1 y 1:100, más preferentemente de 1:1 a 1:10.

En una realización particularmente preferente, no se usa ningún portador externo pero el catalizador está aún presente en forma de partículas sólidas. De ese modo, no se emplea ningún material de soporte externo tal como un portador orgánico o inorgánico inerte, tal como, por ejemplo, sílice, como se ha descrito anteriormente.

Con el fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida pero sin usar un portador externo, es preferente que se use un sistema de emulsión líquido/líquido. El proceso implica formar una dispersión de los componentes (i) y (ii) del catalizador en un disolvente, y solidificar dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas.

En particular, el método implica preparar una solución de uno o más componentes del catalizador; dispersar dicha solución en un disolvente para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes del catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersa; inmovilizar los componentes de catalizador en las gotitas dispersas, en ausencia de un soporte poroso formado por partículas externo, para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador, y opcionalmente recuperar dichas partículas.

Este proceso permite la fabricación de partículas de catalizador activo con una mejora de la morfología, por ejemplo, con una forma esférica predeterminada, las propiedades superficiales y el tamaño de partícula sin usar ningún material de soporte poroso externo añadido, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo sílice. Mediante la expresión "preparar una solución de uno o más componentes del catalizador" se pretende indicar que los compuestos que forman el catalizador se pueden combinar en una solución que se dispersa en el disolvente inmiscible o, alternativamente, se pueden preparar al menos dos soluciones de catalizador distintas para cada parte de los compuestos que forman el catalizador, que a continuación se dispersan sucesivamente en el disolvente.

En un método preferente para formar el catalizador, se pueden preparar al menos dos soluciones distintas para cada parte de dicho catalizador, que a continuación se dispersan sucesivamente en el disolvente inmiscible.

Más preferentemente, se combina una solución del complejo que comprende el compuesto de metal de transición y el cocatalizador con el disolvente para formar una emulsión en la que el disolvente inerte forma la fase líquida continua y la solución que comprende los componentes del catalizador forma la fase dispersa (fase discontinua) en forma de gotitas dispersas. Las gotitas se solidifican a continuación para formar partículas de catalizador sólidas, y las partículas sólidas se separan del líquido y opcionalmente se lavan y/o se secan. El disolvente que forma la fase continua puede ser inmiscible en la solución del catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo, temperaturas) que se usan durante la etapa de dispersión.

La expresión "inmiscible con la solución del catalizador" significa que el disolvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no totalmente inmiscible con la solución de la fase dispersa.

Preferentemente, dicho disolvente es inerte con respecto a los compuestos del sistema de catalizador que se producen. La divulgación completa de los procesos necesarios se puede encontrar en el documento de Patente WO03/051934 que se incorpora en el presente documento por referencia.

El disolvente inerte debe ser químicamente inerte al menos en las condiciones (por ejemplo, temperatura) que se usan durante la etapa de dispersión. Preferentemente, el disolvente de dicha fase continua no contiene disuelta en el mismo ninguna cantidad significativa de los compuestos que forman el catalizador. De ese modo, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotitas de los compuestos que se obtienen a partir de la fase dispersa (es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersa en la fase continua).

Los términos "inmovilización" y "solidificación" se usan en el presente documento de forma intercambiable para el mismo fin, es decir, para la formación de partículas sólidas de catalizador de fluido libre en ausencia de un portador formado por partículas poroso externo, tal como sílice. De ese modo, la solidificación se produce dentro de las gotitas. Dicha etapa se puede ver afectada de diversas formas como se desvela en dicho documento de Patente WO03/051934. Preferentemente, la solidificación está causada por un estímulo externo al sistema de emulsión tal como un cambio de temperatura que causa la solidificación. De ese modo, en dicha etapa, el componente o los componentes del catalizador permanecen "fijados" dentro de las partículas sólidas formadas. También es posible que uno o más de los componentes del catalizador puedan participar en la reacción de solidificación/inmovilización.

Por lo tanto, se pueden obtener partículas sólidas composicionalmente uniformes que tienen un intervalo de tamaño de partícula predeterminado.

5 Además, el tamaño de partícula de las partículas de catalizador de la invención se puede controlar mediante el tamaño de las gotitas en la solución, y se pueden obtener partículas esféricas con una distribución de tamaño de partícula uniforme.

10 La invención también es industrialmente ventajosa, dado que permite que la preparación de partículas sólidas se lleve a cabo como un procedimiento en un solo paso. También son posibles procesos continuos o semicontinuos para la producción del catalizador.

Fase dispersa

15 Los principios para preparar sistemas de emulsión de dos fases se conocen en el campo químico. De ese modo, con el fin de formar el sistema líquido de dos fases, la solución del componente o los componentes del catalizador y el disolvente que se usa como la fase líquida continua tienen que ser básicamente inmiscibles al menos durante la etapa de dispersión. Esto se puede conseguir de una forma conocida, por ejemplo, mediante la selección de dichos dos líquidos y/o la temperatura de la etapa de dispersión/etapa de solidificación en concordancia.

20 Se puede emplear un disolvente para formar la solución del componente o los componentes del catalizador. Dicho disolvente se selecciona de un modo tal que disuelva dichos componente o componentes del catalizador. El disolvente puede ser preferentemente un disolvente orgánico tal como el usado en el campo, que comprende un hidrocarburo opcionalmente sustituido tal como un hidrocarburo alifático lineal o ramificado, alicíclico o aromático, tal como un alcano lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene halógeno.

25 Algunos ejemplos de hidrocarburos aromáticos son tolueno, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y xileno. El tolueno es un disolvente preferente. La solución puede comprender uno o más disolventes. De ese modo, tal disolvente se puede usar para facilitar la formación de la emulsión, y habitualmente no forma parte de las partículas solidificadas, sino que, por ejemplo, se retira después de la etapa de solidificación junto con la fase continua.

30 Alternativamente, el disolvente puede participar en la solidificación, por ejemplo, se puede usar un hidrocarburo inerte que tenga un punto de fusión elevado (ceras), tal como superior a 40 °C, de forma adecuada superior a 70 °C, por ejemplo superior a 80 °C o 90 °C, como disolvente de la fase dispersa para inmovilizar los compuestos del catalizador dentro de las gotitas formadas.

35 En otra realización, el disolvente consiste parcial o completamente en un monómero líquido, por ejemplo, el monómero de olefina líquida designado para polimerizarse en una etapa de inmovilización "previa a la polimerización".

40 Fase continua

45 El disolvente que se usa para formar la fase líquida continua es un disolvente individual o una mezcla de disolventes diferentes y puede ser inmiscible con la solución de los componentes de catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo, temperatura) que se usan durante la etapa de dispersión. Preferentemente, dicho disolvente es inerte con respecto a dichos compuestos.

50 La expresión "inerte con respecto a dichos compuestos" significa en el presente documento que el disolvente de la fase continua es químicamente inerte, es decir, no experimenta ninguna reacción química con ningún componente que forma el catalizador. De ese modo, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotitas a partir de los compuestos que se originan a partir de la fase dispersa, es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersa en la fase continua.

55 Es preferente que los componentes del catalizador que se usan para formar el catalizador sólido no sean solubles en el disolvente de la fase líquida continua. Preferentemente, dichos componentes del catalizador son básicamente insolubles en dicho disolvente que forma la fase continua.

60 La solidificación tiene lugar básicamente después de que se formen las gotitas, es decir, la solidificación se efectúa dentro de las gotitas, por ejemplo, produciendo una reacción de solidificación entre los compuestos presentes en las gotitas. Además, incluso aunque se añadiera algún agente de solidificación al sistema por separado, reacciona dentro de la fase de la gotita y ningún componente que forma el catalizador iría a la fase continua.

El término "emulsión" usado en el presente documento incluye sistemas tanto bifásicos como multifásicos.

65 En una realización preferente, dicho disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte e incluye un disolvente orgánico halogenado o mezclas de los mismos, preferentemente disolventes orgánicos fluorados y

particularmente disolventes orgánicos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados y derivados funcionalizados de los mismos. Algunos ejemplos de los disolventes mencionados anteriormente son hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados, tales como alcanos, alquenos y cicloalcanos, éteres, por ejemplo éteres perfluorados y aminas, particularmente aminas terciarias, y derivados funcionalizados de los mismos. Son preferentes los hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados, particularmente perfluorados, por ejemplo perfluorohidrocarburos, por ejemplo, C3-C30, tales como C4-C10. Algunos ejemplos específicos de perfluoroalcanos y perfluorocicloalcanos adecuados incluyen perfluoro-hexano, -heptano, -octano y - (metilciclohexano). Los hidrocarburos semifluorados se refieren particularmente a n-alcanos semifluorados, tales como perfluoroalquil-alcano.

Los hidrocarburos "semifluorados" también incluyen tales hidrocarburos en los que se alternan bloques de -C-F y -C-H. "Altamente fluorados" significa que la mayoría de las unidades -C-H se reemplazan con unidades -C-F. "Perfluorado" significa que todas las unidades -C-H se reemplazan con unidades -C-F. Véanse los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie en unserer Zeit", 34. Jahrg. 2000, n.º 6, y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, Elsevier Science.

Etapa de dispersión

La emulsión se puede formar mediante cualquier medio conocido en la técnica: por mezcla, tal como por agitación de dicha solución vigorosamente en dicho disolvente que forma la fase continua o por medio de molinos de mezcla, o por medio de ondas ultrasónicas, o mediante el uso del denominado método de cambio de fase para preparar la emulsión formando en primer lugar un sistema homogéneo que a continuación se transfiere por cambio de la temperatura del sistema a un sistema bifásico de un modo tal que se formen gotitas.

El estado de dos fases se mantiene durante la etapa de formación de emulsión y la etapa de solidificación, por ejemplo, mediante agitación apropiada.

Además, se pueden usar agentes de emulsión/estabilizadores de emulsión, preferentemente de una forma conocida la técnica, para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Se pueden usar para dichos fines, por ejemplo, tensioactivos, por ejemplo una clase basada en hidrocarburos (incluyendo hidrocarburos poliméricos con un peso molecular, por ejemplo, de hasta 10.000 y opcionalmente interrumpidos con un heteroátomo o heteroátomos), preferentemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semifluorados o altamente fluorados que tienen opcionalmente un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, entre -OH, -SH, NH₂, NR₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR=CH₂, donde R es hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C20, alqueno C2-20 o alquino C2-20, grupos oxo, éteres cíclicos y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, tal como grupos alcoxi, o éster de alquilo de ácido carboxílico, preferentemente, hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados que tienen un extremo terminal funcionalizado. Los tensioactivos se pueden añadir a la solución del catalizador, que forma la fase dispersa de la emulsión, para facilitar la formación de la emulsión y estabilizar la emulsión.

Alternativamente, también se puede formar un emulgente y/o un adyuvante de estabilización de la emulsión por reacción de un precursor del tensioactivo que porta al menos un grupo funcional con un compuesto reactivo con dicho grupo funcional y presente en la solución del catalizador o en el disolvente que forma la fase continua. El producto de reacción obtenido actúa como el adyuvante y/o estabilizador de emulsión real en el sistema de emulsión formado.

Algunos ejemplos de los precursores de tensioactivo utilizables para formar dicho producto de reacción incluyen, por ejemplo, tensioactivos conocidos que portan al menos un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, entre -OH, -SH, NH₂, NR₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR=CH₂, donde R es hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C20, alqueno C2-20 o alquino C2-20, grupos oxo, éteres cíclicos con 3 a 5 átomos de anillo, y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, tal como grupos alcoxi, o éster de alquilo de ácido carboxílico; por ejemplo hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados que portan uno o más de dichos grupos funcionales. Preferentemente, el precursor de tensioactivo tiene una funcionalidad terminal como se ha definido anteriormente.

El compuesto que reacciona con tal precursor de tensioactivo está contenido preferentemente en la solución de catalizador y puede ser un aditivo adicional o uno o más de los compuestos que forman el catalizador. Tal compuesto es, por ejemplo, un compuesto del grupo 13 (por ejemplo, MAO y/o un compuesto de alquil aluminio y/o un compuesto de metal de transición).

Si se usa un precursor de tensioactivo, preferentemente se hace reaccionar en primer lugar con un compuesto de la solución del catalizador antes de la adición de compuesto de metal de transición. En una realización, por ejemplo, se hace reaccionar un alcohol Cl-n (de forma adecuada C4-30 o C5-15) altamente fluorado (por ejemplo, heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo, óxido de propeno) o éster de acrilato con un cocatalizador para formar el tensioactivo "real". A continuación, se añaden una cantidad adicional de cocatalizador y el compuesto de metal de transición y la solución obtenida se dispersa en el disolvente que forma la fase continua. La solución de tensioactivo "real" se puede preparar antes de la etapa de dispersión o en el sistema disperso. Si dicha solución se prepara antes de la etapa de dispersión, entonces la solución de tensioactivo "real" preparada y la solución del metal

de transición se pueden dispersar sucesivamente (por ejemplo, la solución de tensioactivo en primer lugar) en el disolvente inmiscible, o se pueden combinar conjuntamente antes de la etapa de dispersión.

Solidificación

La solidificación del componente o componentes del catalizador en las gotitas dispersas se puede efectuar de diversas formas, por ejemplo, provocando o acelerando la formación de dichos productos de reacción que forman el catalizador sólido de los compuestos presentes en las gotitas. Esto se puede efectuar, dependiendo de los compuestos usados y/o la velocidad de solidificación deseada, con o sin un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura del sistema.

En una realización particularmente preferente, la solidificación se efectúa después de que se forme el sistema de emulsión sometiendo el sistema a un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura. La temperatura varía, por ejemplo, de 5 a 100 °C, tal como de 10 a 100 °C, o de 20 a 90 °C, tal como de 50 a 90 °C.

El sistema de emulsión se puede someter a un cambio de temperatura rápido para provocar una solidificación rápida en el sistema disperso. La fase dispersa se puede someter, por ejemplo, a un cambio de temperatura inmediato (de milisegundos a pocos segundos) con el fin de conseguir una solidificación instantánea del componente o componentes dentro de las gotitas. El cambio de temperatura apropiado, es decir, el aumento o la disminución de la temperatura del sistema de emulsión, requerido para la velocidad de solidificación deseada de los componentes no se puede limitar a ningún intervalo específico, sino que depende como consecuencia natural del sistema de emulsión, es decir, de los compuestos usados y de las concentraciones/proporciones de los mismos, así como de los disolventes usados, y se selecciona en consecuencia. También es evidente que se puede usar cualquier técnica para proporcionar un efecto suficiente de calentamiento o refrigeración en el sistema disperso para provocar la solidificación deseada.

En una realización el efecto de calentamiento o refrigeración se obtiene llevando el sistema de emulsión con una cierta temperatura hasta un medio receptor inerte con una temperatura considerablemente diferente, por ejemplo como se ha indicado anteriormente, mediante lo cual dicho cambio de temperatura del sistema de emulsión es suficiente para provocar la solidificación rápida de las gotitas. El medio receptor puede ser gaseoso, por ejemplo aire, o un líquido, preferentemente un disolvente, o una mezcla de dos o más disolventes, en la que el componente o componentes del catalizador es o son inmiscibles y que es inerte con respecto al componente o componentes del catalizador. Por ejemplo, el medio receptor comprende el mismo disolvente inmiscible que se usa como fase continua en la primera etapa de formación de la emulsión.

Dichos disolventes se pueden usar solos o en forma de una mezcla con otros disolventes, tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como alcanos. Se usa preferentemente un disolvente fluorado como medio receptor, que puede ser igual que la fase continua de la formación de la emulsión, por ejemplo un hidrocarburo perfluorado.

Alternativamente, la diferencia temperatura se puede efectuar por calentamiento gradual del sistema de emulsión, por ejemplo hasta 10 °C por minuto, preferentemente de 0,5 a 6 °C por minuto y más preferentemente de 1 a 5 °C por minuto.

En el caso de que se use un fundido, por ejemplo, de un disolvente de hidrocarburo para formar la fase dispersa, la solidificación de las gotitas se puede efectuar por refrigeración del sistema usando la diferencia temperatura que se ha indicado anteriormente.

Preferentemente, el cambio de "una fase" que es utilizable para la formación de una emulsión también se puede utilizar para solidificar los contenidos catalíticamente activos dentro de las gotitas de un sistema de emulsión efectuando, de nuevo, un cambio de temperatura en el sistema disperso, mediante lo cual el disolvente usado en las gotitas se vuelve inmiscible en la fase continua, preferentemente una fase continua fluorada como se ha definido anteriormente, de un modo tal que las gotitas se empobrezcan en disolvente y los componentes que van a solidificar que permanecen en las "gotitas" comiencen a solidificar. De ese modo, se puede ajustar la inmiscibilidad con respecto a los disolventes y las condiciones (temperatura) para controlar la etapa de solidificación.

La miscibilidad de disolventes orgánicos en, por ejemplo, disolventes fluorados se puede encontrar en la bibliografía y se puede seleccionar por el experto en la materia en consecuencia. Además, las temperaturas críticas necesarias para el cambio de fase están disponibles en la bibliografía o se pueden determinar usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, la teoría de Hildebrand-Scatchard. También se hace referencia a los artículos de A. Enders y G. y de Pierandrea Lo Nostro citados anteriormente.

De ese modo, de acuerdo con la invención, se puede convertir la totalidad o solo una parte de la gotita en una forma sólida. El tamaño de la gotita "solidificada" puede ser menor o mayor que el de la gotita original, por ejemplo si la cantidad de monómero usada para la prepolimerización es relativamente elevada.

Las partículas sólidas de catalizador recuperadas se pueden usar, después de una etapa de lavado opcional, en el proceso de polimerización de un olefina. Alternativamente, las partículas sólidas separadas y opcionalmente lavadas se pueden secar para retirar cualquier cantidad de disolvente presente en las partículas antes de su uso en la etapa de polimerización. Las etapas de separación y lavado opcional se pueden efectuar una forma conocida, por ejemplo, por filtración y posterior lavado de los sólidos con un disolvente adecuado.

La forma de la gotita de las partículas se puede mantener básicamente. Las partículas formadas pueden tener un intervalo de tamaño medio de 1 a 500 μm , por ejemplo de 5 a 500 μm , de forma ventajosa de 5 a 200 μm o de 10 a 150 μm . Es posible incluso un intervalo de tamaño medio de 5 a 60 μm . El tamaño se puede seleccionar dependiendo de la polimerización para la que se usa el catalizador. De forma ventajosa, las partículas tienen una forma básicamente esférica, tienen una baja porosidad y una baja área superficial.

La formación de la solución se puede efectuar a una temperatura de 0-100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo a 20-80 $^{\circ}\text{C}$. La etapa de dispersión se puede efectuar a -20 $^{\circ}\text{C}$ -100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo a aproximadamente -10-70 $^{\circ}\text{C}$, tal como de -5 a 30 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo aproximadamente a 0 $^{\circ}\text{C}$.

Se puede añadir a la dispersión obtenida un agente emulgente como se ha definido anteriormente para mejorar/estabilizar la formación de gotitas. La solidificación del componente del catalizador en las gotitas se efectúa preferentemente aumentando la temperatura de la mezcla, por ejemplo de una temperatura de 0 $^{\circ}\text{C}$ hasta 100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo hasta 60-90 $^{\circ}\text{C}$, de forma gradual. Por ejemplo, en 1 a 180 minutos, por ejemplo 1-90 o 5-30 minutos, o como un cambio de calor rápido. El tiempo de calentamiento depende del tamaño del reactor.

Durante la etapa de solidificación, que se lleva a cabo preferentemente de aproximadamente 60 a 100 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente de aproximadamente 75 a 95 $^{\circ}\text{C}$ (por debajo del punto de ebullición de los disolventes), preferentemente se pueden retirar los disolventes y opcionalmente se lavan los sólidos con una solución de lavado, que puede ser cualquier disolvente o mezcla de disolventes tal como los que se han definido anteriormente y/o se usan en la técnica, preferentemente un hidrocarburo, tal como pentano, hexano o heptano, de forma adecuada heptano. El catalizador lavado se puede secar o se puede formar una suspensión en un aceite y usarse como una suspensión catalizador-aceite en el proceso de polimerización.

La totalidad o parte de las etapas de preparación se pueden realizar de forma continua. Se hace referencia al documento de Patente WO2006/069733 que describe los principios de tales métodos de preparación continuos o semicontinuos de tipos sólidos de catalizador, preparados mediante un método de emulsión/solidificación.

Polimerización

La olefina polimerizada usando el catalizador de la invención es preferentemente propileno o una alfa-olefina superior. También puede ser etileno o una mezcla de etileno y una α -olefina. Alternativamente, también puede ser una mezcla de alfa olefinas, por ejemplo olefinas C_{2-20} , por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, etc. Las olefinas polimerizadas en el método de la invención pueden incluir cualquier compuesto que incluya grupos polimerizables insaturados. De ese modo, por ejemplo, se pueden incluir compuestos insaturados, tales como olefinas C_{6-20} (incluyendo olefinas cíclicas y policíclicas (por ejemplo, norborneno)), y polienos, especialmente dienos C_{4-20} , en una mezcla de comonómeros con olefinas inferiores, por ejemplo α -olefinas C_{2-5} . Se usan de forma adecuada diolefinas (es decir, dienos) para introducir ramificación de cadena larga en el polímero resultante. Algunos ejemplos de tales dienos incluyen α,ω dienos lineales tales como 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, etc.

Los catalizadores de la presente invenciones son particularmente adecuados para su uso en la fabricación de polímeros de polipropileno, o copolímeros u homopolímeros de los mismos.

Como comonómeros para propileno se usan preferentemente etileno, u olefinas superiores, por ejemplo olefinas C_4 - C_{12} , tales como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o cualquier mezcla de las mismas, preferentemente etileno. Es especialmente preferente que el copolímero sea un copolímero de propileno y etileno. Ese copolímero puede ser un copolímero aleatorio o un copolímero heterofásico. El contenido de etileno de tal polímero puede ser hasta un 50 % en peso, por ejemplo de un 0,5 a un 20 % en peso, dependiendo de las propiedades deseadas del polímero. Especialmente, los catalizadores se usan para fabricar homopolímeros de polipropileno, copolímeros de polipropileno aleatorios o copolímeros de polipropileno heterofásicos, preferentemente con etileno como comonómero. Los copolímeros heterofásicos pueden contener un homopolímero de propileno o una matriz de copolímero con un componente de copolímero de propileno amorfo. Tales polímeros se preparan por lo general en un proceso de múltiples etapas bien conocido en la técnica.

La polimerización en el método de la invención se puede efectuar en uno o más, por ejemplo 1, 2 o 3, reactores de polimerización, usando técnicas de polimerización convencionales, por ejemplo polimerización en fase gaseosa, en fase de solución, en suspensión o en masa.

En general, a menudo es preferente una combinación de reactor de suspensión (o masa) y al menos un reactor de fase gaseosa, siendo particularmente el orden de los reactores suspensión (o masa) y a continuación uno o más reactores de fase gaseosa.

5 En el caso de polimerización de propileno para reactores de suspensión, la temperatura estará generalmente en el intervalo de 60 a 110 °C (por ejemplo, 60-90 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bar (por ejemplo, 20-60 bar), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,1 a 5 horas (por ejemplo, de 0,3 a 2 horas). Se usa habitualmente el monómero como medio de reacción.

10 Para reactores en fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, de 70 a 110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bar, y el tiempo de residencia será generalmente de 0,5 a 8 horas (por ejemplo, de 0,5 a 4 horas). El gas usado será el monómero opcionalmente en forma de una mezcla con un gas no reactivo tal como nitrógeno o propano. Además de las etapas y reactores de polimerización reales, el proceso puede contener cualquier etapa de polimerización
15 adicional, tal como una etapa de prepolimerización, y cualquier etapa adicional de manipulación después del reactor como se conoce en la técnica.

20 Para polimerización en solución, se puede usar un disolvente alifático o aromático para disolver el monómero y el polímero, y la temperatura de polimerización estará generalmente en el intervalo de 80 a 200 °C (por ejemplo, de 90 a 150 °C).

25 Generalmente, la cantidad de catalizador usada dependerá de la naturaleza de catalizador, los tipos de reactor y las condiciones y las propiedades deseadas para el producto de polímero. Como se conoce en la técnica, se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

Los catalizadores de metalloceno de la invención poseen una excelente actividad de catalizador y una buena respuesta al hidrógeno. Los catalizadores también son capaces de proporcionar polímeros de alto peso molecular promedio en peso, Mw.

30 Además, el comportamiento de copolimerización aleatoria de los catalizadores de metalloceno de la invención muestra una actividad de polimerización y un decaimiento de la actividad con el aumento de la alimentación de etileno comparables con un análogo simétrico pero, de forma importante, el peso molecular promedio en peso Mw no muestra una correlación negativa con el aumento de la alimentación de etileno como se presencia con los catalizadores simétricos. Esto indica una tendencia reducida de transferencia de cadena al etileno.
35

Otra diferencia significativa es la conversión superior de etileno con los metallocenos de la invención.

Los polímeros obtenidos con los metallocenos de la invención tienen morfologías de partícula normales.

40 Se pueden preparar copolímeros heterofásicos con los catalizadores de la invención y la actividad de este catalizador en fase tanto líquida como gaseosa es mucho mejor que la obtenida con un metalloceno simétrico convencional. La mayor actividad en fase en masa y gaseosa hace los catalizadores de la invención preferentes sobre los simétricos.

45 Por lo tanto, el catalizador de la invención puede proporcionar en general:

- alta actividad en polimerización de propileno en masa;
- capacidad de peso molecular muy alto (Mw > 900 kg/mol);
- mejora de incorporación de etileno en copolímeros de propileno;
- 50 - alta actividad obtenida en copolimerización C2/C3 en fase gaseosa;
- mayor peso molecular del copolímero C2/C3 producido en fase gaseosa;
- buena morfología de polímero.

55 Es una característica de la invención que los catalizadores reivindicados permiten la formación de polímeros con alto peso molecular. Estas características se pueden conseguir a temperaturas de polimerización comercialmente interesantes, por ejemplo a 60 °C o más. Es una característica preferente de la invención que el catalizador de la invención se usa para polimerizar propileno a una temperatura de al menos 60 °C, preferentemente al menos 65 °C, tal como al menos 70 °C.

60 El Mw de los polímeros preparados usando el catalizador de la invención pueden exceder de 200.000, preferentemente al menos 250.000, por ejemplo al menos 350.000. También se han conseguido valores de más de 500.000. Los valores de Mw/Mn son generalmente bajos, por ejemplo menos de 4, tal como menos de 3,5 o incluso menos de 3.

Los polipropilenos preparados con los metallocenos de la invención se puede preparar con valores de MFR_{21} en el intervalo de 0,1 a 100 g/10 min dependiendo de la cantidad de contenido de comonomero y/o el uso y la cantidad de hidrógeno usado como agente regulador de MFR.

5 Los polímeros preparados con los catalizadores de la invención son útiles en todas las clases de artículos finales tales como tubos, películas (películas fundidas, sopladas o BOPP, tales como, por ejemplo, BOPP para película de capacitor), fibras, artículos moldeados (por ejemplo, artículos moldeados por inyección, moldeados por soplado, rotomoldeados), revestimientos por extrusión, etc.

10 A continuación la invención se ilustra por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ensayos analíticos

Métodos de medición:

15 Determinación de Al y Zr (método ICP)

20 Se llevó a cabo el análisis elemental de un catalizador tomando una muestra sólida de masa, M, que se enfrió sobre hielo seco. Las muestras se diluyeron hasta un volumen conocido, V, por disolución en ácido nítrico (HNO_3 , 65 %, 5 % de V) y agua desionizada (DI) recientemente (5 % de V). A continuación se añadió a la solución ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V), se diluyó con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó que se estabilizará durante dos horas.

25 El análisis se procesó a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica acoplado inductivamente a plasma (ICP-OES) Thermo Elemental iCAP 6300 que se calibró usando un blanco (una solución de HNO_3 al 5 %, HF al 3 % en agua DI), y 6 estándares de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, con 0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm de Hf y Zr en soluciones de HNO_3 al 5 %, HF al 3 % en agua DI.

30 Inmediatamente antes del análisis, se recalculó la pendiente de la calibración usando el blanco y un estándar de 100 ppm de Al, 50 ppm de Hf, Zr, y se procesa una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 5 ppm de Hf, Zr en una solución de HNO_3 al 5 %, HF al 3 % en agua DI) para confirmar la pendiente recalculada. La muestra de QC también se procesa después de cada 5 muestras y al final del conjunto de análisis programado.

35 El contenido de hafnio se monitorizó usando las líneas de 282,022 nm y 339,980 nm y el contenido de circonio usando la línea de 339,198 nm. El contenido de aluminio se monitorizó a través de la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra ICP estaba entre 0-10 ppm (calibrado solo hasta 100 ppm) y a través de la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al superiores a 10 ppm.

40 Los valores informados son el promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se referencian con respecto al catalizador original introduciendo la masa original de la muestra y el volumen de dilución en el software.

Análisis por DSC

45 El punto de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se determinaron en un instrumento DSC200 TA, colocando una muestra de polímero de 5-7 mg, en un portamuestras de aluminio de DSC cerrado, calentando la muestra de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min, manteniendo durante 5 min a 210 °C, enfriando de 210 °C a -10 °C, manteniendo durante 5 min a -10 °C, calentando de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min. La T_m informada es el máximo de la curva del segundo barrido de calentamiento y T_c es el máximo de la curva del barrido de enfriamiento.

50 Caudal de fusión

55 El caudal de fusión (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por lo tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor es el caudal de fusión, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 230 °C y se puede determinar con diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR_2) o 21,6 kg (MFR_{21}).

La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C).

60 GPC: pesos moleculares promedio, distribución de peso molecular, índice de polidispersidad (M_n , M_w , M_w/M_n)
Los pesos moleculares promedio (M_w , M_n), la distribución del peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita mediante el índice de polidispersidad, $PDI = M_w/M_n$ (en el que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector diferencial de índice de refracción y viscosímetro en línea con 2 x GMHXL-HT y 1 x G7000HXL-HT columnas de gel TSK de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-

butil-4-metilfenol) como disolvente a 140 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con estándares de poliestireno (PS) de MWD reducida de al menos 15 en el intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son como para la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon por disolución de 0,5 - 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante un máximo de 3 horas a un máximo de 160 °C con agitación suave continua antes de la toma de muestra en el instrumento de GPC.

Determinación de la fracción soluble de xileno (XS):

Se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135 °C con agitación. Después de 30 minutos la solución se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se deja que se sedimente durante 30 minutos a 25 °C. La solución se filtra con papel de filtro en dos matraces de 100 ml.

La solución del primer vaso de 100 ml se evapora con arrastre de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90 °C hasta que se alcanza un peso constante.

$XS\% = (100 \cdot m \cdot V_0) / (m_0 \cdot v)$; m_0 = cantidad inicial de polímero (g); m = peso del residuo (g); V_0 = volumen inicial (ml); v = volumen de muestra analizada (ml).

Contenido de etileno (FTIR C₂)

El contenido de etileno se midió mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con los resultados obtenidos por espectroscopia de RMN ¹³C usando un método que justifica la inserción regioirregular de propeno. Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (espesor de aproximadamente 0,220 a 0,250 mm) mediante presión en caliente a 230 °C (calentamiento previo durante 5 min, presión durante 1 min, refrigeración (agua fría) durante 5 min) usando una prensa Graseby Specac. Los espectros FTIR de la muestra se registraron inmediatamente con un espectrómetro Nicolet Protégé 460 de 4000 a 400 cm⁻¹, resolución de 4 cm⁻¹, 64 barridos. Se evaluaron el área del pico de absorción a 733 cm⁻¹ (línea base de 700 cm⁻¹ a 760 cm⁻¹) y la altura del pico de referencia a 809 cm⁻¹ (línea base de 780 cm⁻¹ a 880 cm⁻¹). El resultado se calculó usando la siguiente fórmula

$$E_{\text{tot}} = a \times A/R + b$$

donde

A = área del pico de absorción a 733 cm⁻¹
 R = altura del pico de referencia a 809 cm⁻¹
 E_{tot} = contenido de C₂ (% en peso)

a, b son constantes de calibración determinadas por correlación de múltiples estándares de calibración con un contenido conocido de etileno que se determinan mediante espectroscopia de RMN ¹³C para A/R.

El resultado se informó como el promedio de dos mediciones.

DMTA

Los datos del análisis dinámico-mecánico (DMTA) se obtuvieron de acuerdo con la norma ISO 6721-1 (principios generales) y 6721-7 (Liberación torsional - método de no resonancia)

Sistema experimental:

Se usan un reómetro Rheometric scientific ARES, equipado con una unidad de nitrógeno líquido y un horno (calentamiento por convección y radiación), una herramienta rectangular de torsión estándar y el software Orchestrator V6.5.8, o un reómetro Anton Paar MCR301 con una unidad de control de temperatura TC30 combinada con una unidad de nitrógeno líquido y un horno CTD600 (calentamiento por convección y radiación), una herramienta rectangular de torsión estándar y el software RHEOPLUS/32 v3.40.

Preparación de la muestra

Se moldean por compresión microgránulos secos estabilizados a 210 °C (tiempo de gel 5 min, tiempo de presión a 25 bar/3 min, tiempo de refrigeración a 25 bar/ 15 K/min, temperatura de desmoldeado 40 °C) en un molde de 100 x 100 x 1 mm. Solo a partir de placas homogéneas y exentas de burbujas, se perforan tiras de 50 x 10 x 1 mm y se acondicionan al menos 96 horas a temperatura ambiente.

Realización del experimento

El dispositivo se enfría con la muestra sujeta con abrazaderas a la temperatura inicial (estándar -130 °C). Después de un tiempo de retraso de 5 min, el experimento se inicia con una frecuencia de ensayo de 1 Hz, una tasa de calentamiento de 2 K/min y una tensión ϵ de un 0,1 %.

Las mediciones se llevan a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno) y con una fuerza de tracción (verticalmente) de 50 g (+/- 20 g).

Se usan la dependencia de la temperatura del módulo de almacenamiento G' , el módulo de pérdida G'' , y la tangente del ángulo de pérdida $\tan(\delta)$ para las evaluaciones.

Las terminaciones de las secciones de transición (por ejemplo, temperatura de transición vítrea, T_g) se basan en la curva de la tangente de pérdida $\tan(\delta)$ frente a la temperatura (pico de la curva). Número de muestras: 1. Precisión: +/- 5 %, valores de temperatura: +/- 1,5 K.

Ejemplos

Agentes químicos

Todos los agentes químicos y las reacciones químicas se manipularon en una atmósfera de gas inerte usando técnicas de Schlenk y caja de guantes, con objetos de vidrios secados al horno, jeringas, agujas o cánulas.

El MAO se adquirió en Albermarle y se usó como una solución al 30 % en peso en tolueno. La mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo (número CAS 65605-70-1) se adquirió en la compañía Cytonix, se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó con burbujeo de argón antes de su uso. El hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano (número CAS 335-27-3) se obtuvo a partir de fuentes comerciales y se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó con burbujeo de argón antes de su uso. El trietilaluminio se adquirió en Crompton y se usó en forma pura. El hidrógeno lo proporciona AGA y se purifica antes de su uso. El propileno lo proporciona Borealis y se purifica adecuadamente antes de su uso.

El 1-*terc*-butil-2-metoxibenceno se sintetizó a través de alquilación de 2-*terc*-butilfenol (Acros) con sulfato de dimetilo (Merck) en presencia de NaOH acuoso (Reachim, Rusia) como se describe en [Stork, G.; White, W. N. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 4604]. La 2-metil-4-bromo-6-*terc*-butilindanona-1 se obtuvo como se describe en la bibliografía [Resconi, L.; Nifant'ev, I. E.; Ivchenko, P. V.; Bagrov, V.; Focante, F.; Moscardi, G. Documento de solicitud de patente internacional WO2007/107448 A1].

El 7-bromo-5-*terc*-butil-2-metil-1*H*-indeno se obtuvo a partir de 2-metil-4-bromo-6-*terc*-butilindanona-1 como se describe en [Voskoboynikov, A. Z.; Asachenko, A. F.; Kononovich, D. S.; Nikulin M. V.; Tsarev, A. A.; Maaranen, J.; Vanne, T.; Kauhanen, J.; Mansner, E.; Kokko, E.; Saarinen, L. Documento de solicitud de patente internacional WO2009/027075].

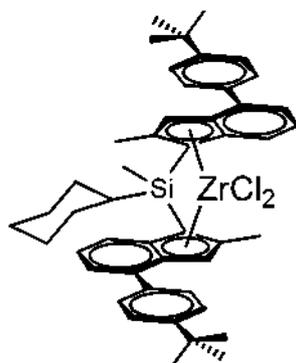
El cloruro de *bis*(2,6-diisopropilfenil)imidazolio, es decir $\text{IPr}(\text{HCl})$, e $(\text{IPr})\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)$ se sintetizaron como se describe en [Hintermann, L. Beilstein J. Org. Chem. 2007, 3, 1.] y [Matsubara, K.; Ueno, K.; Shibata, Y. Organometallics 2006, 25, 3422.], respectivamente.

El 4/7-bromo-2-metil-3/1*H*-indeno se obtuvo como se describe en [Izmer, V.V.; Lebedev, A.Y.; Nikulin, M.V.; Ryabov, A.N.; Asachenko, A.F.; Lygin, A.V.; Sorokin, D.F.; Voskoboynikov, A.Z. Organometallics 2006, 25, 1217.].

El anisol (Acros), 3-metilanol (Acros), *terc*-Butiltolueno (Aldrich), 1-Bromo-4-*terc*-butilbenceno (Acros), P_4O_{10} (Reachim), $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (Strem), ZnCl_2 1,0 M en THF (Aldrich), bromuro de 3,5-di-*terc*-butilfenilmagnesio 1,0 M en THF (Aldrich), hexanos (Reachim, Rusia), N-bromosuccinimida (Acros), metilmalonato de dietilo (Aldrich), yoduro de metilo (Acros), acetona (Reachim, Rusia), yoduro de tetraetilamonio (Acros), trifenilfosfina (Acros), CuCN (Merck), ácido metanosulfónico (Aldrich), tetrafenilborato sódico (Aldrich), acetato de paladio (Aldrich), cianuro de cobre (Merck), limaduras de magnesio (Acros), hidruro de litio y aluminio (Aldrich), bromobenceno (Acros), $^n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos (Chemetall), $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (Aldrich), NaBH_4 (Aldrich), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (Aldrich), gel de sílice 60 (40-63 μm , Merck), AlCl_3 (Merck), bromo (Merck), peróxido de benzoilo (Aldrich), yodo (Merck), NaHCO_3 (Merck), Na_2CO_3 (Merck), K_2CO_3 (Merck), Na_2SO_4 (Merck), Na_2SO_3 (Merck), sodio metálico (Merck), cloruro de tionilo (Merck), acetato sódico, trihidrato (Merck), yoduro de tetraetilamonio (Acros), trifenilfosfina (Acros), KOH (Merck), Na_2SO_4 (Akzo Nobel), TsOH (Aldrich), HCl 12 M (Reachim, Rusia), metanol (Merck), etanol anhidro (Merck), CDCl_3 y DMSO-d_6 (Deutero GmbH) así como hexanos (Merck), tetracloruro de carbono (Merck), éter (Merck), acetato de etilo (Merck), tolueno (Merck) y CH_2Cl_2 (Merck) para extracciones se usaron tal como se recibieron.

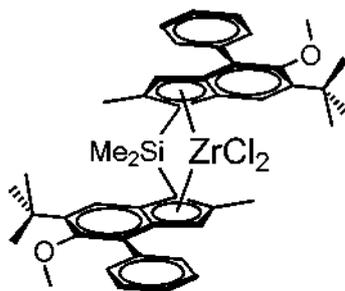
Para la síntesis organometálica se usaron tetrahidrofurano (Merck), éter (Merck), y dimetoxietano (Acros) recién destilados a partir de cetilo de benzofenona. El diclorometano (Merck) para síntesis organometálica así como CD_2Cl_2 (Deutero GmbH) para experimentos de RMN se secaron y se mantuvieron sobre CaH_2 . El tolueno (Merck), n-octano (Merck), y hexanos (Merck) para la síntesis organometálica se mantuvieron y se destilaron sobre una aleación de Na/K. El diclorodimetilsilano (Merck) y ácido metacrílico (Acros) se destilaron antes de su uso.

Dicloruro de *rac*-metil(ciclohexil)silanodiilbis[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)indenil] circonio (C1):



5 se adquirió a partir de una fuente comercial.

Dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindenil)circonio (C2):



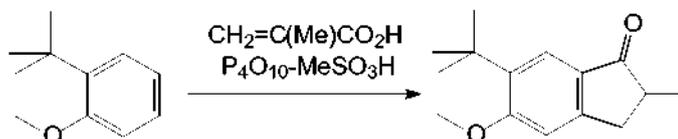
10 se sintetizó como se describe en el documento de patente WO 2007/116034.

Preparación de complejos de metalloceno de la invención

15 Síntesis de dicloruro de anti-Dimetilsililen(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-fenil-6-*terc*-butil-indenil)circonio

(Metaloceno E1)

20 6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona



25 A un reactivo de Eaton obtenido a partir de 110 g de P_4O_{10} y 560 ml de ácido metanosulfónico se añadió una mezcla de 65,6 g (0,399 mol) de 1-*terc*-butil-2-metoxibenceno y 43,0 g (0,50 mol) de ácido metacrílico durante aprox. 1 h a 50-55 °C. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a esta temperatura, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, y se vertió sobre una mezcla de 1 litro de agua fría y 1 kg de hielo. El producto en bruto se extrajo con 3 x 500 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con K_2CO_3 acuoso y a continuación se evaporó a sequedad. La rectificación fraccionada del residuo proporcionó 64,9 g de aceite de color amarillento que cristaliza a temperatura ambiente. Basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN, este producto incluye aprox. un 90 % del material diana. A continuación, este producto se disolvió en 180 ml de hexanos calientes. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 100 ml de hexanos fríos, y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 39,6 g (43 %) de la indanona sustituida analíticamente pura.

35 Anál. calc. para $C_{15}H_{20}O_2$: C, 77,55; H, 8,68. Encontrado: C, 77,48; H, 8,79.

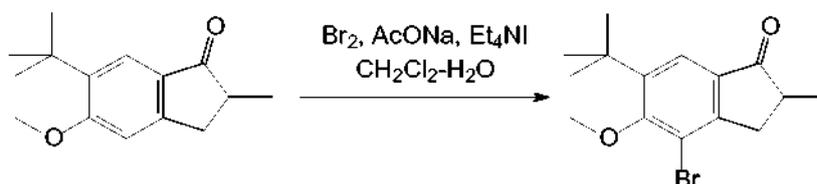
RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,68 (s, 1H, 7-H en indanona), 6,87 (s, 1H, 4-H en indanona), 3,93 (s, 3H, OMe), 3,32 (m, 1H, 3-H en indanona), 2,69 (m, 1H, 2-H en indanona), 2,64 (m, 1H, 3'-H en indanona), 1,37 (s, 9H, tBu), 1,29 (d, J = 7,3 Hz,

3H, 2-Me en indanona). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 208,1, 164,6, 154,4, 138,8, 128,7, 122,1, 107,8, 55,2, 42,1, 35,0, 34,7, 29,6, 16,6.

6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona (segundo experimento)

5 Al reactivo de Eaton obtenido a partir de 118 g de P_4O_{10} y 600 ml de ácido metanosulfónico se añadió una mezcla de 70,3 g (0,428 mol) de 1-*terc*-butil-2-metoxibenceno y 295,0 g (3,43 mol, 8 eqv.) de ácido metacrílico durante aprox. 1 h a 50-55 °C. La mezcla resultante se agitó durante 0,5 h a esta temperatura, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, y se vertió sobre una mezcla de 1,5 litro de agua fría y 2 kg de hielo. Después de fundirse el hielo, la 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en bruto precipitada se retiró por filtración y a continuación se lavó con 2 x 100 ml de agua fría. El producto en bruto se disolvió en 500 ml de diclorometano, y esta solución se lavó con K_2CO_3 acuoso, se secó sobre K_2CO_3 anhidro, y a continuación se evaporó en Rotavap. El residuo se destiló al vacío para dar 70,6 g de 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en bruto, p.e. 155-165 °C/5 mm de Hg. Este producto se disolvió en 200 ml de hexanos calientes. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución a 5 °C se recogieron, se lavaron con 50 ml de hexanos fríos, y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 64,1 g (65 %) de la indanona sustituida anáficamente pura.

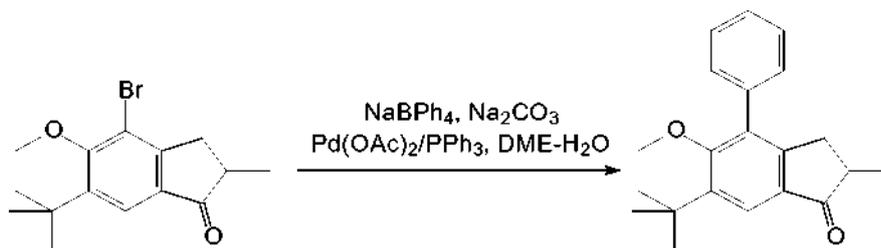
4-Bromo-6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona



20 A una mezcla de 60,0 g (0,258 mol) de 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona, 130 g de $\text{NaOAc}(\text{H}_2\text{O})_3$, 1,5 g de Et_4NI , 220 ml de diclorometano, y 450 ml de agua enfriada a 5 °C se añadieron 45,0 g (0,282 mol) de bromo durante aprox. 5 min con agitación vigorosa. Esta mezcla se agitó durante 1 h a 5 °C, y a continuación se añadió una solución de 60,0 g de $\text{NaOAc}(\text{H}_2\text{O})_3$ en 200 ml de agua. A la mezcla resultante se añadieron 23,5 (0,147 mmol) de bromo a 5 °C. La solución resultante se agitó durante 30 min y a continuación se añadió Na_2SO_3 en porciones pequeñas para retirar un exceso de bromo. La fase de CH_2Cl_2 se separó de la fase acuosa superior y la última se extrajo con 2 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 , se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm) y a continuación se evaporó a sequedad. El residuo se secó al vacío para dar 79,9 g (99 %) del compuesto del título que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

30 Anál. calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$: C, 57,89; H, 6,15. Encontrado: C, 57,70; H, 6,08.
 RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,70 (s, 1H, 7-H en indanona), 4,03 (s, 3H, OMe), 3,31 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 7,8$ Hz, 1H, 3-H en indanona), 2,72 (m, 1H, 2-H en indanona), 2,62 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 3,8$ Hz, 1H, 3'-H en indanona), 1,40 (s, 9H, ^tBu), 1,32 (d, $J = 7,6$ Hz, 3H, 2-Me en indanona). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 208,0, 162,8, 154,0, 145,5, 132,7, 121,5, 116,7, 61,7, 42,2, 36,1, 35,7, 30,6, 16,4.

35 6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona



40 A una mezcla de 46,7 g (0,150 mol) de 4-bromo-6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona, 44,0 g (0,415 mol) de Na_2CO_3 , 25,7 g (0,075 mol) de NaBPh_4 , 600 ml de DME, y 240 ml de agua se añadieron 1,01 g (4,50 mmol) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y 2,36 g (9,00 mmol) de PPh_3 . La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 12 h, se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación se evaporó a sequedad. Al residuo se le añadió 1 litro de agua fría, y el producto en bruto se extrajo con 3 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: hexanos-diclorometano-éter = 20:10:1, vol.). Rendimiento de 46,0 g (99 %) de sólido cristalino de color amarillento.

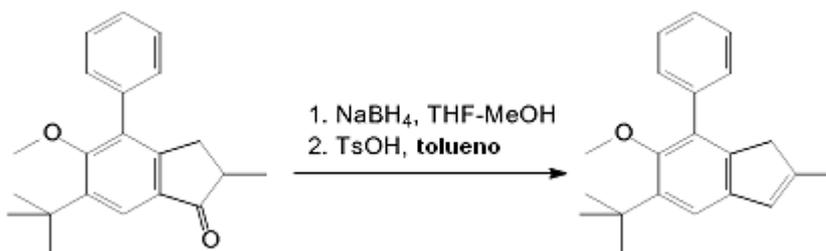
50 Anál. calc. para $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 81,78; H, 7,84. Encontrado: C, 81,90; H, 7,93.
 RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,76 (s, 1H, 7-H en indanona), 7,47 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,42 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,39 (m, 1H, 4-H en Ph), 3,29 (s, 3H, OMe), 3,13 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 7,8$ Hz, 1H, 3-H en indanona), 2,63 (m, 1H, 2-H en

indanona), 2,47 (dd, $J = 17,4$ Hz, $J = 3,8$ Hz, 1H, 3'-H en indanona), 1,43 (s, 9H, t Bu), 1,25 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H, 2-Me en indanona). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 208,7, 163,5, 152,7, 143,5, 136,4, 132,5, 131,0, 129,5, 128,7, 127,5, 121,6, 60,5, 42,2, 35,4, 34,3, 30,5, 16,4.

5 6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona (segundo experimento)

10 A una mezcla de 46,7 g (0,150 mol) de 4-bromo-6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metilindan-1-ona, 44,5 g (0,420 mol) de Na_2CO_3 , 22,0 g (0,180 mol) de $\text{PhB}(\text{OH})_2$, 570 ml de DME, y 195 ml de agua se añadieron 0,674 g (3,0 mmol) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y 1,58 g (6,00 mmol) de PPh_3 . La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 12 h, se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación el DME se evaporó en Rotavap. Al residuo se le añadió 1 litro de agua fría, y el producto en bruto se extrajo con 3 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se evaporó a sequedad. El residuo después de la evaporación se extrajo con hexano caliente (500 ml, a continuación 3 x 250 ml) y estos extractos mientras estaban calientes se pasaron a través de un lecho corto de gel de sílice, se evaporó en Rotavap para producir 45,1 g (98 %) de 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona en forma de un sólido cristalino de color ligeramente amarillento que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

5-*terc*-Butil-6-metoxi-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno



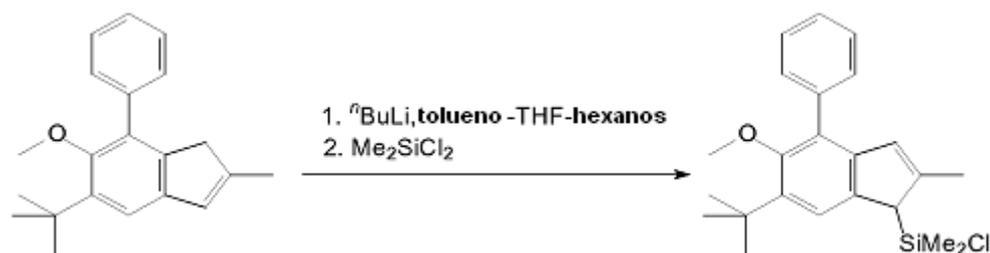
20 A una solución de 45,9 g (0,149 mmol) de 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona en 300 ml de THF enfriado a se añadió 5 °C 8,51 g (0,225 mol) de NaBH_4 . A continuación, a esta mezcla se añadieron 150 ml de metanol gota a gota mediante agitación vigorosa durante aprox. 7 h a 5 °C. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente, y a continuación se añadieron 1 litro de agua fría y HCl 12 M a $\text{pH} \sim 1$. El producto en bruto se extrajo con 3 x 200 ml de diclorometano, el extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se evaporó a sequedad. A una solución del residuo en 800 ml de tolueno se añadió 1,0 g de TsOH , esta mezcla se calentó a reflujo con cabeza de Dean-Stark durante 10 min y a continuación se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua. La solución resultante se lavó con Na_2CO_3 acuoso al 10 %, la fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad. Este procedimiento proporcionó 43,1 g (99 %) de aceite de color amarillento que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

35 Anál. calc. para $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}$: C, 86,26; H, 8,27. Encontrado: C, 86,39; H, 8,37.
 RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,47-7,49 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,43 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,34 (m, 1H, 4-H en Ph), 7,22 (s, 1H, 4-H en indeno), 6,44 (m, 1H, 3-H en indeno), 3,22 (s, 3H, OMe), 3,12 (s, 2H, 1,1'-H en indeno), 2,06 (s, 3H, 2-Me en indeno), 1,44 (s, 9H, t Bu). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 154,3, 145,3, 141,7, 141,0, 138,5, 131,6, 129,5, 128,3, 126,9, 126,8, 117,2, 60,7, 42,8, 35,2, 31,0, 16,6.

40 5-*terc*-Butil-6-metoxi-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno (segundo experimento)

45 A una solución de 44,3 g (0,144 mmol) de 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona en 150 ml de THF enfriado a 5 °C se añadieron 2,72 g (71,9 mmol) de NaBH_4 . A continuación, a esta mezcla se añadieron 75 ml de metanol gota a gota con agitación vigorosa durante 1 h a 5 °C. La mezcla resultante se agitó adicionalmente 1 h a 5 °C, a continuación 0,5 h a temperatura ambiente, y a continuación se añadió a 1 litro de agua fría y 30 ml de HCl 12 M en embudo de separación. El producto en bruto se extrajo de forma secuencial con 250, 100 y 50 ml de diclorometano, y el extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad. A una solución del residuo en 500 ml de tolueno se añadió 1,0 g de TsOH , esta mezcla se calentó a reflujo con cabeza de Dean-Stark durante 10 min y a continuación se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua. La solución resultante se lavó con K_2CO_3 acuoso (20 g de K_2CO_3 en 200 ml de H_2O), la fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm , aprox. 10 g). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 50 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad. Este procedimiento proporcionó 42,0 g (~100 %) de aceite de color amarillento que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

(6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano

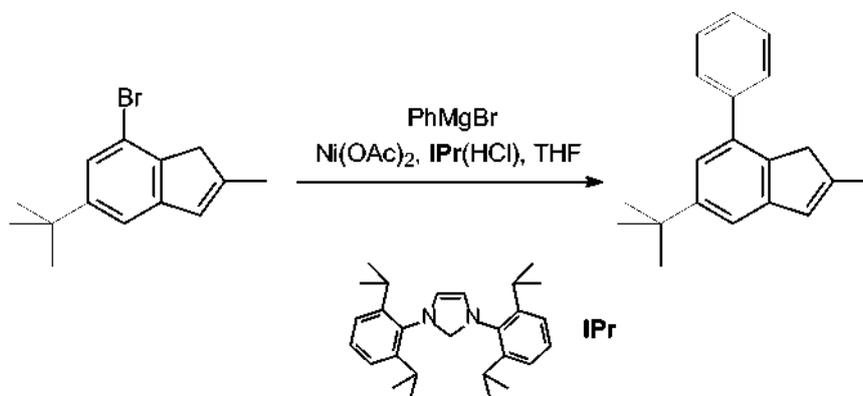


5 A una solución de 16,2 g (55,4 mmol) de 5-*terc*-butil-6-metoxi-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno en 300 ml de tolueno, se añadieron 22,2 ml (55,5 mmol) de ^tBuLi 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución viscosa resultante se agitó durante 2 h, y a continuación se añadieron 15 ml de THF. La suspensión formada se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, aprox. 2 h a 60 °C, a continuación se enfrió a -20 °C, y se añadieron 35,8 g (277 mmol) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 1 h a esta temperatura. La mezcla resultante se evaporó a aprox. 1/2 de su volumen, a continuación se filtró a través de frita sinterizada (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 20 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad para dar 21,2 g (99 %) de aceite de color amarillento viscoso.

Anál. calc. para C₂₃H₂₉ClOSi: C, 71,75; H, 7,59. Encontrado: C, 71,92; H, 7,80.

10 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,52-7,54 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,48 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,45 (s, 1H, 7-H en indenilo), 7,38 (m, 1H, 4-H en Ph), 6,49 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,59 (m, 1H, 1-H en indenilo), 3,27 (s, 3H, OMe), 2,23 (m, 3H, 2-Me en indenilo), 1,48 (s, 9H, ^tBu), 0,47 (s, 3H, SiMeMe'), 0,22 (s, 3H, SiMeMe'). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 155,8, 146,2, 143,7, 138,2, 137,6, 137,0, 130,2, 128,3, 127,4, 126,7, 126,5, 121,1, 60,5, 50,1, 35,2, 31,2, 17,6, 1,1, -0,6.

20 5-*terc*-Butil-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno

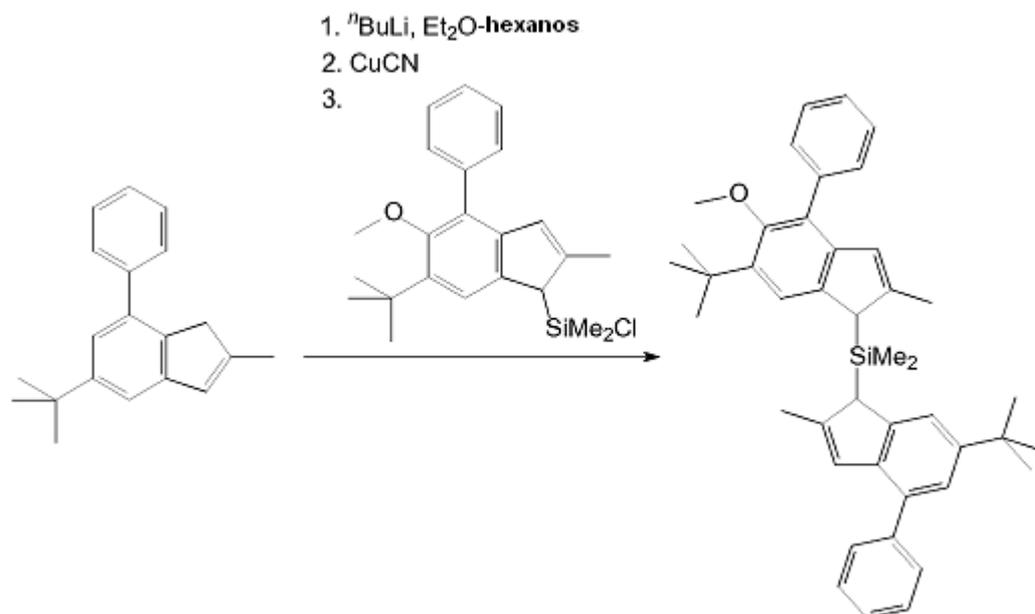


25 A una solución de PhMgBr obtenida a partir de 89,0 g (567 mmol) de bromobenceno, 15,8 g (650 mmol) de limaduras de magnesio y 450 ml de THF, se añadieron 1,60 g (3,76 mmol) de cloruro de *bis*(2,6-diisopropilfenil)imidazolio, es decir IPr(HCl) y 0,66 g (3,76 mmol) de Ni(OAc)₂. A continuación, se añadió una solución de 50,0 g (189 mmol) de 7-bromo-5-*terc*-butil-2-metil-1*H*-indeno en 50 ml de THF. La mezcla resultante se agitó durante 2 h a temperatura ambiente, se calentó a reflujo durante 1 h, se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación se añadieron 200 ml de agua gota a gota. Por último, se añadieron 100 ml de HCl 12 M gota a gota. El producto se extrajo con 300 ml de éter. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 150 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K₂CO₃, se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm), y a continuación se evaporó a sequedad. La rectificación fraccionada del residuo proporcionó 34,7 g (70 %) de aceite de color amarillo viscoso, p.e. 180-210 °C/5 mm de Hg. El producto es una mezcla de aprox. 1 a 1 de 6-*terc*-butil-2-metil-4-fenil-1*H*-indeno y 5-*terc*-butil-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno.

35 Anál. calc. para C₂₀H₂₂: C, 91,55; H, 8,45. Encontrado: C, 91,61; H, 8,50.

40 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,52 (m, 4H), 7,40-7,43 (m, 6H), 7,29-7,33 (m, 3H), 7,17 (m, 1H), 6,62 (m, 1H), 6,50 (m, 1H), 3,32 (s, 4H), 2,10 (s, 6H), 1,37 (s, 9H), 1,36 (s, 9H).

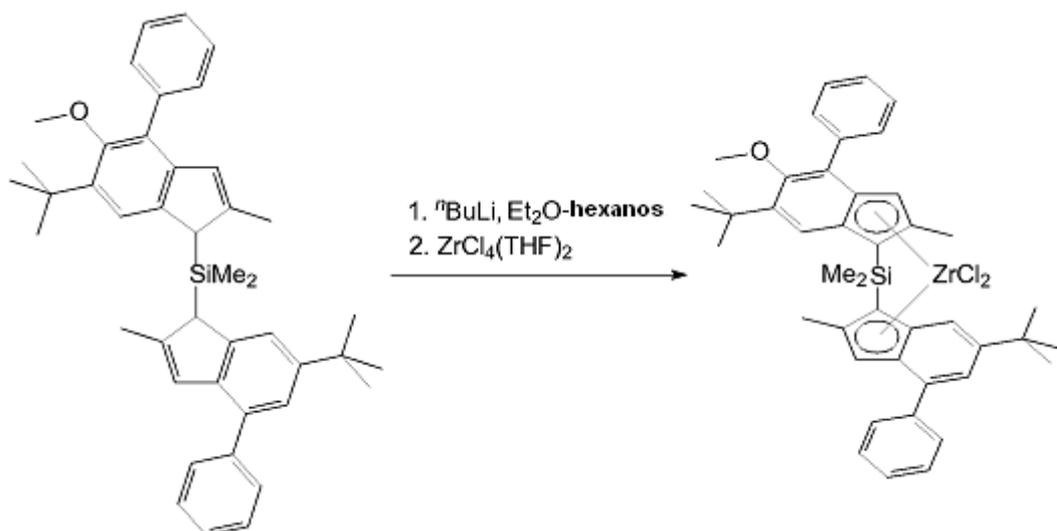
(6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)-(6-*terc*-butil-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)dimetilsilano



- 5 A una solución de 14,5 g (55,4 mmol) de 5-*terc*-butil-2-metil-7-fenil-1*H*-indeno en 400 ml de éter enfriado -78 °C, se añadieron 22,2 ml (55,5 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos se añadió. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -78 °C, y se añadieron 200 mg (2,23 mmol) de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 30 min a -20 °C, a continuación se enfrió a -78 °C, y se añadió una solución de 21,2 g (55,4 mmol) de (6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano en 200 ml de éter. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se añadió 1 ml de agua. La mezcla obtenida se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm), el eluato se evaporó a sequedad. El producto se aisló mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexanos-diclorometano = 10:1, vol., a continuación a 3:1, vol.). Este procedimiento proporcionó 24,5 g (72 %) de sólido vítreo de color amarillento.
- 10 Anál. calc. para C₄₃H₅₀OSi: C, 84,54; H, 8,25. Encontrado: C, 84,69; H, 8,34.
- 15 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,35-7,62 (m), 6,81 (s), 6,75 (s), 6,63 (s), 6,45 (s), 3,73 (s), 3,71 (s), 3,70 (s), 3,30 (s), 2,23 (s), 2,22 (s), 2,15 (s), 2,08 (s), 1,50 (s), 1,49 (s), 1,43 (s), 1,42 (s), 0,06 (s), -0,06 (s), -0,07 (s), -0,08 (s), -0,12 (s).

Dicloruro de anti-dimetilsililen(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-fenil-6-*terc*-butil-indenil)circonio (metaloceno E1)

20



- 25 A una solución de 7,64 g (12,5 mmol) de (6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(6-*terc*-butil-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il) dimetilsilano en 200 ml de éter enfriado a -78 °C, se añadieron 10,0 ml (25,0 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -78 °C, y se añadieron 4,72 g (12,5 mmol) de ZrCl₄(THF)₂. Esta mezcla se agitó durante 24 h a temperatura

ambiente. Basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN, esta mezcla incluía los circonocenos anti y syn en una proporción igual a aprox. 70:30. Esta mezcla se filtró a través de fritas sinterizadas (G4), el filtrado se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en una mezcla de 60 ml de n-octano y 15 ml de tolueno a reflujo. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución a -30 °C se recogieron, se lavaron con 2 x 10 ml de hexanos fríos, y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 1,97 g (20 %) del circonoceno anti racémico puro. De una manera similar, a partir de las aguas madre se obtuvo una cantidad adicional de este producto. De ese modo, el rendimiento combinado del producto fue de 3,54 g (37 %) en forma de un sólido cristalino de color amarillento-naranja.

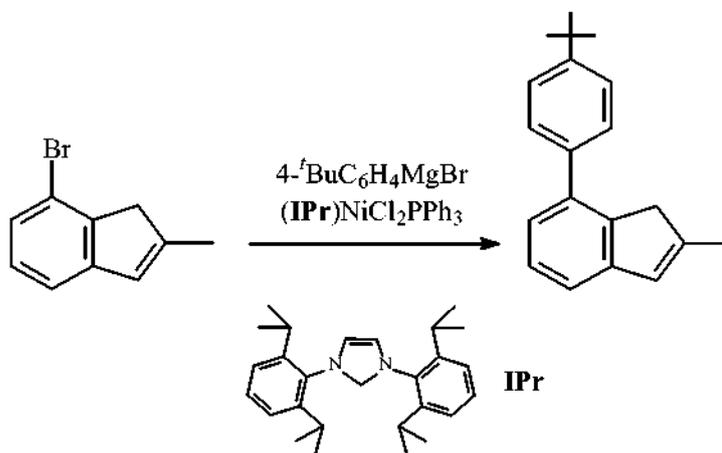
Anál. calc. para $C_{43}H_{48}Cl_2OSiZr$: C, 66,98; H, 6,27. Encontrado: C, 67,09; H, 6,33.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,28-7,70 (m, 13H, 7-H y 5,7-H en indenilos y Ph), 6,94 (s, 1H, 3-H en indenilo), 6,60 (s, 1H, 3-H en indenilo), 3,41 (s, 3H, OMe), 2,26 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 2,23 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,42 (s, 9H, tBu), 1,36 (s, 3H, SiMeMe'), 1,35 (s, 9H, tBu), 1,34 (s, 3H, SiMeMe').

Síntesis de dicloruro de anti-dimetilsililen(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)indenil)circonio

(Metaloceno E2)

4/7-(4-*terc*-Butilfenil)-2-metil-3/1*H*-indeno

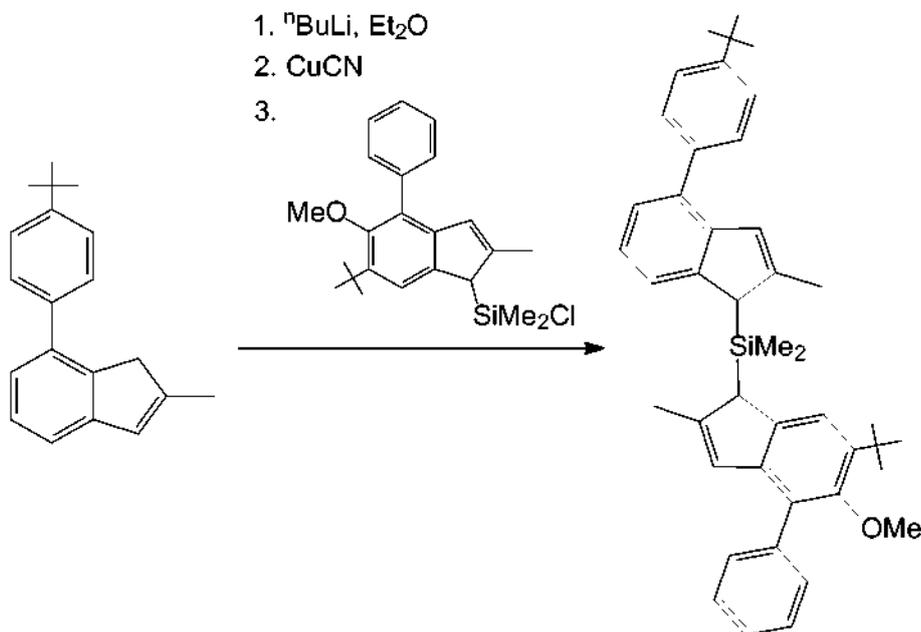


A una solución de bromuro de 4-*terc*-butilfenilmagnesio obtenida a partir de 110 g (0,518 mol) de 1-bromo-4-*terc*-butil-benceno y 12,6 g (0,518 mol) de limaduras de magnesio en 500 ml de THF, se añadieron 0,65 g (0,83 mmol) $(IPr)NiCl_2PPh_3$ y una solución de 77,6 g (0,371 mol) de 4/7-bromo-2-metil-3/1*H*-indeno en 50 ml de THF. Esta mezcla se agitó a la temperatura de reflujo durante 30 min, y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Por último, se añadieron 150 ml de agua y a continuación 70 ml de HCl 4 M. El producto se extrajo con 200 ml de éter y a continuación con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 , se pasó a través de una columna corta con Gel de Sílice 60, y se evaporó a sequedad. La rectificación del residuo, p.e. 163-171 °C/5 mm de Hg, proporcionó 93,8 g (96 %) de una mezcla de los indenos isoméricos del título en forma de un aceite viscoso de color amarillento que cristaliza lentamente.

Anál. calc. para $C_{20}H_{22}$: C, 91,55; H, 8,45. Encontrado: C, 91,62; H, 8,52.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,62 (m, C_6H_4 de ambos isómeros), 7,46 (m, 5- y 6-H en 4- y 7-arilindenos), 7,40 (m, 7- y 4-H en 4- y 7-arilindenos), 7,31 (m, 6- y 5-H en 4- y 7-arilindenos), 6,88 (m, 3-H en 4/7-arilindeno), 6,68 (m, 3-H en 7/4-arilindeno), 3,55 (m, 1- CH_2 en 7/4-arilindeno), 3,49 (m, 1- CH_2 en 4/7-arilindeno), 2,28 (2-Me en 4/7-arilindeno), 2,27 (2-Me en 7/4-arilindeno), 1,54 (s, tBu en 4- y 7-arilindenos).

(6-*terc*-Butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano

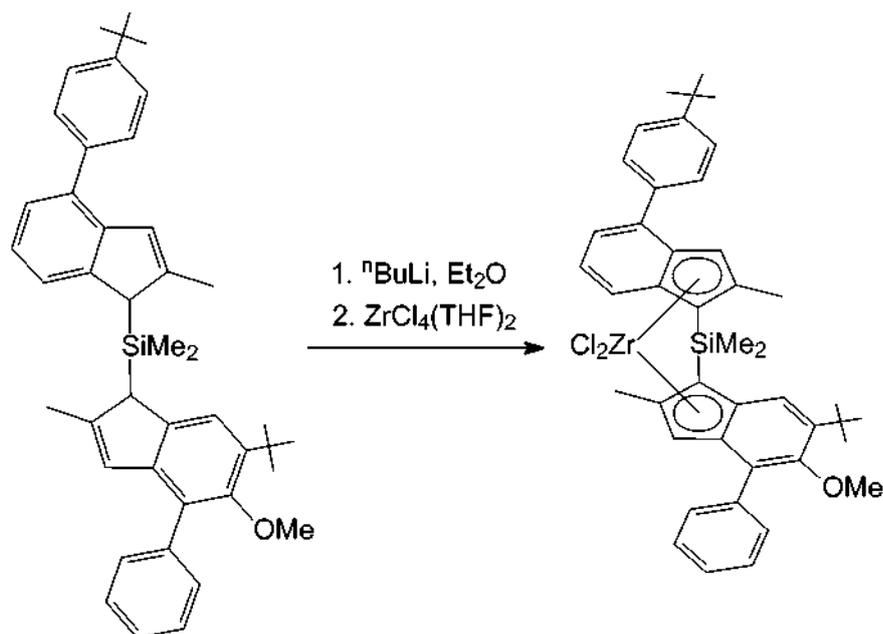


5 A una solución de 11,5 g (43,8 mmol) de 7-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno en 300 ml de éter, se añadieron 17,0 ml (42,5 mmol) de $n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos en una porción a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a $-60\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadieron 150 mg de CuCN . La mezcla resultante se agitó durante 1 h a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, a continuación se enfrió a $-70\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadieron 16,2 g de (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)-dimetilsilano (42,08 mmol) en 150 ml de éter. A continuación, esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una capa de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad, y el aceite de color amarillento obtenido se purificó por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: hexano-diclorometano, de 10:1 a 3:1, vol.). Este procedimiento proporcionó 23,4 g (91 %) del compuesto del título en forma un cristal de color amarillento.

15 Anál. calc. para $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{OSi}$: C, 84,54; H, 8,25 %. Encontrado: C, 84,70; H, 8,33 %.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,59-7,18 (m), 6,89 (m), 6,83 (m), 6,51 (m), 6,48 (m), 3,77 (m), 3,73 (m), 3,68-3,70 (m), 3,31 (s), 3,29 (s), 2,25 (s), 2,23 (s), 2,16 (s), 2,10 (s), 1,50 (s), 1,48 (s), 1,45 (s), 1,44 (s), 0,00 (s), -0,09 (s), -0,11 (s), -0,12 (s).

20 Dicloruro de *anti*- y *syn*- dimetilsililen(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*tert*-butil-fenil)indenil)circonio



A una solución de 15,3 g (25,0 mmol) de (6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(4-*terc*-butil-fenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano en 300 ml de éter enfriado a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 20,0 ml (50,0 mmol) de $n\text{-BuLi}$ 2,5 M en hexanos se añadió en una porción. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a $-60\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadieron 9,43 g (25,0 mmol) de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$. La mezcla resultante se agitó durante 24 h (se formó una solución de color naranja claro con una cantidad significativa de precipitado), a continuación se evaporó a sequedad, y se añadieron 350 ml de tolueno. La solución resultante se calentó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y se filtró a través de frita sinterizada (G4) para formar de acuerdo con las evidencias de la espectroscopía de RMN una mezcla de aprox. 1 a 1 mezcla de circonocenos *anti* y *syn*. Los cristales que precipitaron durante una noche a partir de esta solución a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 2 x 10 ml de tolueno frío, y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 3,50 g del circonoceno *syn* puro en forma de un polvo microcristalino de color naranja claro. Las aguas madre se evaporaron a aprox. 100 ml. Los cristales que precipitaron durante la noche a partir de esta solución a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 10 ml de tolueno frío, y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó una cantidad adicional (4,10 g) del circonoceno *syn* puro. De ese modo, el rendimiento combinado del circonoceno *syn* puro fue de 7,60 g (39 %) en forma de un polvo microcristalino de color naranja claro. Los cristales que precipitaron después de 3 días a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron by 10 ml de tolueno frío, y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 2,95 g del circonoceno *anti* en forma de un polvo microcristalino de color ligeramente naranja. Una cantidad adicional de este producto se obtuvo de una manera similar a partir de las aguas madre evaporadas a aprox. 35 ml. De ese modo, el rendimiento combinado del circonoceno *anti* fue de 5,65 g (29 %).

E2 *anti*

Anál. calc. para $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$: C, 66,98; H, 6,27 %. Encontrado: C, 67,00; H, 6,31 %.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,61-7,63 (m, 3H, 2,6-H en C_6H_4 y 5-H en indenilo de I), 7,54 (s, 1H, 7-H en indenilo de II), 7,46-7,48 (m, 2H, 3,5-H en C_6H_4 de I), 7,42 (m, 2H, 3,5-H en Ph de II), 7,37 (d, $J = 7,1\text{ Hz}$, 1H, 7-H en indenilo de I), 7,32 (m, 1H, 4-H en Ph de II), 7,09 (dd, $J = 8,6\text{ Hz}$, $J = 7,1\text{ Hz}$, 1H, 6-H en indenilo de I), 7,02 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 6,57 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 3,39 (s, 3H, OMe), 2,25 (s, 3H, 2-Me en I), 2,17 (s, 3H, 2-Me en II), 1,39 (s, 9H, 6- $t\text{-Bu}$ en II), 1,33 (s, 9H, 4- $t\text{-Bu}$ en I), 1,31 (s, 6H, SiMe_2); en el que I es 4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo, II - 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

E2 *syn*

Anál. Encontrado: C, 66,12; H, 6,35 %.

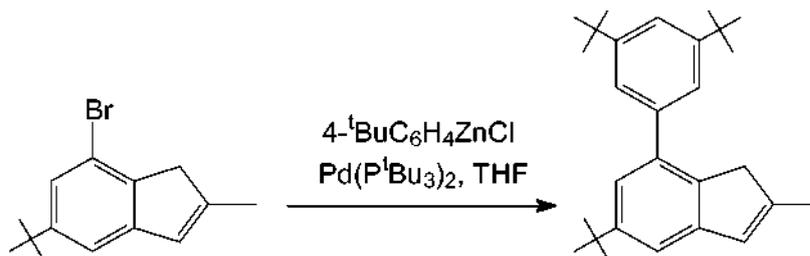
RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,64 (m, 1H, 5-H en indenilo de I), 7,56-7,58 (m, 2H, 2,6-H en C_6H_4 de I), 7,54 (s, 1H, 7-H en indenilo de II), 7,44-7,46 (m, 2H, 3,5-H en C_6H_4 de I), 7,41 (m, 2H, 3,5-H en Ph de II), 7,30 (m, 1H, 4-H en Ph de II), 7,15 (d, $J = 7,1\text{ Hz}$, 1H, 7-H en indenilo de I), 6,91 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 6,87 (dd, $J = 8,6\text{ Hz}$, $J = 7,1\text{ Hz}$, 1H, 6-H en indenilo de I), 6,47 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 3,20 (s, 3H, OMe), 2,44 (s, 3H, 2-Me en I), 2,37 (s, 3H, 2-Me

en II), 1,44 (s, 3H, SiMeMe'), 1,34 (s, 9H, 6-^tBu en II), 1,33 (s, 9H, 4-^tBu en I), 1,22 (s, 3H, SiMeMe'); en el que I es 4-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo, II - 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

Síntesis de dicloruro de anti-dimetilsililen(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-indenil)(2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butil-fenil)-6-*tert*-butil-indenil)circonio

(Metaloceno E3)

4/7-Bromo-2-metil-6/5-*tert*-butil-1*H*-indeno

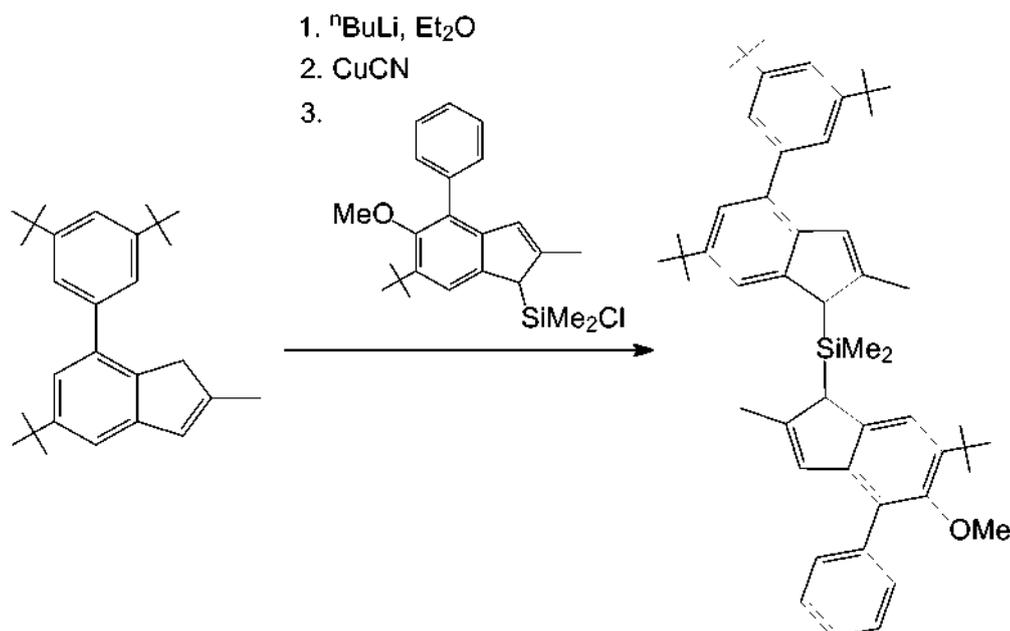


A 81,0 ml (47,0 mmol) de bromuro de 3,5-di-*tert*-butilfenilmagnesio 0,58 M en THF, se añadieron 51,0 ml (51,0 mmol) de ZnCl₂ 1,0 M en THF se añadió. A continuación, se añadió una solución de 11,4 g (43,0 mmol) de 7-bromo-2-metil-5-*tert*-butil-1*H*-indeno y 438 mg de Pd(P^tBu₃)₂ en 100 ml de THF. La mezcla resultante se agitó durante una noche a 65 °C, a continuación se enfrió a temperatura ambiente y, por último, se vertió en 200 ml de agua. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo con 3 x 100 ml de acetato de etilo. El extracto orgánico combinado se lavó con 2 x 100 ml de agua fría, se secó sobre Na₂SO₄, y se evaporó a sequedad. El residuo se destiló al vacío usando un aparato Kugelrohr. Este procedimiento proporcionó 12,0 g (74 %) de un sólido cristalino de color blanco.

Anál. calc. para C₂₈H₃₈: C, 89,78; H, 10,22 %. Encontrado: C, 89,69; H, 10,29 %.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,42 (m), 7,38 (m), 7,35 (m), 7,30-7,32 (m), 7,19 (m), 6,59 (m, 3-H en indenilo), 6,62 (m, 3-H en indenilo), 3,36 (m, 1,1-H en indenilo), 3,33 (m, 1,1-H en indenilo), 2,13 (s, 2-Me en indenilo), 1,38-1,39 (s, 27H, ^tBu).

[6-*tert*-Butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]-(6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)dimetilsilano

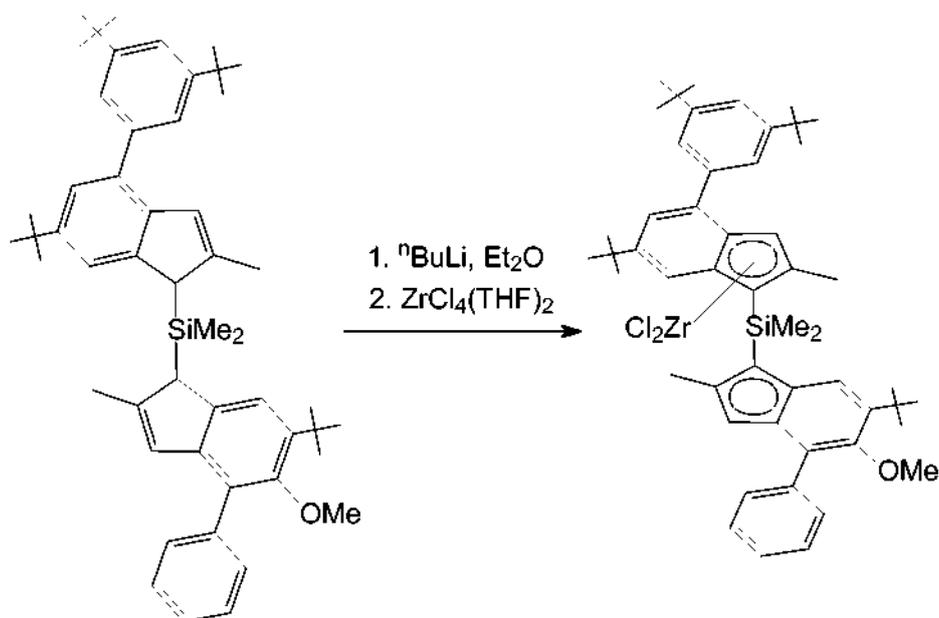


A una solución de 11,1 g (29,6 mmol) de 4/7-bromo-2-metil-6/5-*terc*-butil-1*H*-indeno en 250 ml de éter, 11,9 ml (29,8 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos se añadió en una porción a -78 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -60 °C, y se añadieron 150 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, y a continuación se añadió rápidamente una solución de 11,4 g (29,6 mmol) de (6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)-dimetilsilano en 200 ml de éter a -70 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante una noche, a continuación se trató con 0,5 ml de agua, se filtró a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 µm). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El eluato combinado se evaporó a sequedad proporcionando un aceite de color amarillento que se purificó por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (4-63 µm; eluyente: hexanos-diclorometano de 10:1 a 3:1, vol.). Este procedimiento proporcionó 15,2 g (71 %) del producto del título en forma de un sólido vítreo de color amarillento.

Anál. calc. para C₅₁H₆₆O_{Si}: C, 84,70; H, 9,20 %. Encontrado: C, 84,92; H, 9,34 %.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,42-7,70 (m), 6,85 (s), 6,57 (s), 6,53 (s), 3,84 (m), 3,80 (m), 3,77 (m), 3,34 (s), 1,54 (s), 1,53 (s), 1,51 (s), 1,50 (s), 1,49 (s), 1,48 (s), -0,04 (s), -0,06 (s), -0,10 (s), -0,11 (s).

Complejos de dicloruro de *anti*- y *syn*-dimetilsilanodiiil[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-*terc*-butil-inden-1-il](2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-1*H*-inden-1-il)circonio



A una solución de 15,0 g (20,7 mmol) de [6-*terc*-butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il](6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)dimetilsilano en 200 ml de éter enfriado a -78 °C, se añadieron 16,5 ml (41,3 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -78 °C, y se añadieron 7,80 g (20,7 mmol) de ZrCl₄(THF)₂. La mezcla resultante se agitó durante 24 h (se formó una solución de color naranja claro con una cantidad significativa de precipitado), a continuación se evaporó a sequedad, y se añadieron 350 ml de tolueno. La mezcla resultante calentada a 80 °C se filtró a través de frita sinterizada (G4). Basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN, esta mezcla contenía circonocenos *anti* y *syn* en una proporción de aprox. 70:30. El filtrado se evaporó a 100 ml, se calentó a 80 °C, y se añadieron 25 ml de n-octano. Los cristales que precipitaron después de 24 h a -30 °C se recogieron, se lavaron con 2 x 10 ml de una mezcla de aprox. 1 a 1 (vol.) de tolueno y n-hexano, y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 6,62 g (36 %) de circonoceno *anti* puro en forma de un polvo cristalino de color naranja claro. Las aguas madre se evaporaron a 50 ml, se diluyeron con 100 ml de n-hexano, y cristalizaron durante una noche a -30 °C. El precipitado formado se filtró a través de frita sinterizada (G3) y a continuación se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 6,40 g de una mezcla de circonoceno *anti* y *syn* en la proporción de 3:2. Las aguas madre se evaporaron a sequedad, y el residuo se disolvió en 20 ml de n-octano caliente. Los cristales que precipitaron a -30 °C se recogieron, se lavaron con 2 x 5 ml de n-hexano frío y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó una cantidad adicional (450 mg) de circonoceno *anti* puro. Un precipitado formado después de mantener las aguas madre a temperatura ambiente durante 3 días se retiró por filtración (G3), y a continuación se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 210 mg de circonoceno *syn* puro.

E3 *anti*

Anál. calc. para $C_{51}H_{64}Cl_2OSiZr$: C, 69,35; H, 7,30 %. Encontrado: C, 69,43; H, 7,41 %.

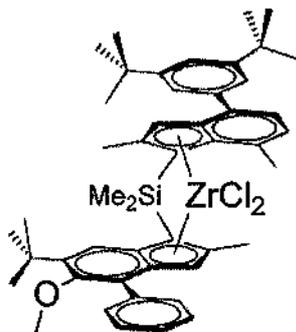
5 RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,15-7,60 (m, 11H, 5,7-H en indenilo y 2,4,6-H en arilo de I así como 7-H en indenilo y Ph en II), 6,87 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 6,53 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 3,40 (s, 3H, OMe), 2,22 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 2,20 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,40 (s, 9H, 6- t Bu en indenilo de I), 1,36 (s, 18H, 3,5- t Bu en arilo), 1,33 (s, 9H, 6- t Bu en indenilo de II), 1,32 (s, 3H, SiMeMe'), 1,30 (s, 3H, SiMeMe'), en el que I es 6-*terc*-butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo, II - 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

10 E3 *syn*

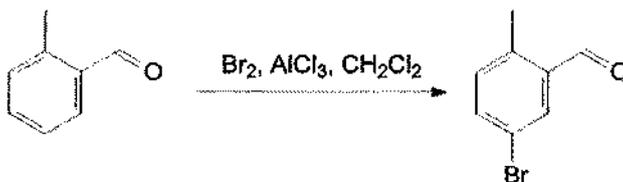
Anál. Encontrado: C, 69,47; H, 7,40 %.

15 RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,16-7,54 (m, 11H, 5,7-H en indenilo y 2,4,6-H en arilo de I así como 7-H en indenilo y Ph en II), 6,88 (s, 1H, 3-H en indenilo de I), 6,53 (s, 1H, 3-H en indenilo de II), 3,17 (s, 3H, OMe), 2,45 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 2,40 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,45 (s, 3H, SiMeMe'), 1,38 (s, 18H, 3,5- t Bu en arilo), 1,35 (s, 9H, 6- t Bu en indenilo de I), 1,31 (s, 9H, 6- t Bu en indenilo de II), 1,21 (s, 3H, SiMeMe'), en el que I es 6-*terc*-butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo, II - 6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

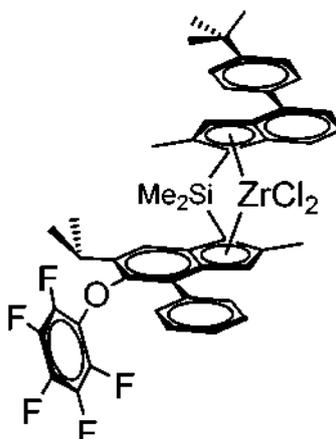
20 Síntesis de dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)[2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)indenil]circonio (metalloceno E5)



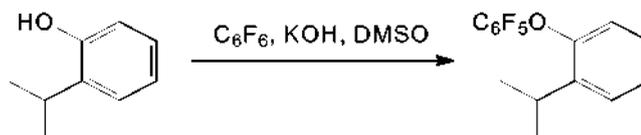
25 5-Bromo-2-metilbenzaldehído



30 Síntesis de dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il][2-metil-4-fenil-5-(pentafluorofenoxi)-6-isopropil-inden-1-il]circonio (metalloceno E4)



1-(Pentafluorofenoxy)-2-isopropilbenceno



5

Una mezcla de 50,0 g (0,36 mol) de 2-isopropilfenol, 137 g (0,72 mol) de hexafluorobenceno, 50,4 g (0,90 mol) de KOH en polvo, y 1000 ml de DMSO se agitó durante 48 h a 80 °C. Esta mezcla se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se vertió en 3000 ml de agua. El producto se extrajo con 4 x 500 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na₂SO₄ y a continuación se evaporó en Rotavap. El residuo se destiló al vacío, 130-140 °C/13 mm de Hg. Rendimiento de 68,3 g (63 %).

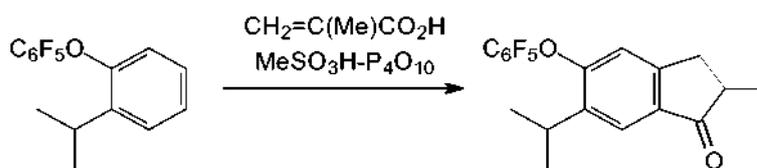
10

Anál. calc. para C₁₅H₁₁F₅O: C, 59,61; H, 3,67. Encontrado: C, 59,76; H, 3,80.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,42-7,38 (m, 1H, 4-H), 7,17-7,12 (m, 2H, 3,5-H), 6,61 (m, 1H, 6-H), 3,61-3,53 (m, 1H, CHMe₂), 1,42-1,36 (m, 6H, CHMe₂).

15

6-Isopropil-2-metil-5-(pentafluorofenoxy)indan-1-ona



Una mezcla de 39,3 g (0,46 mol) de ácido metacrílico y 115 g (0,38 mol) de 1-(pentafluorofenoxy)-2-isopropilbenceno se añadió gota a gota a reactivo de Eaton (preparado a partir de 99 g de P₄O₁₀ y 500 ml de MeSO₃H) durante 1 h a 70 °C. La mezcla resultante se agitó a 70 °C durante 1 h, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, y se vertió sobre 1000 cm³ de hielo. El producto en bruto se extrajo con 3 x 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico se lavó con K₂CO₃ acuoso, se secó sobre Na₂SO₄, y a continuación se evaporó a sequedad. El producto se purificó por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: n-hexano-diclorometano = 5:1, vol., a continuación n-hexano-diclorometano-éter = 50:25:1, vol.) para dar 30,1 g (20 %) de la indanona del título. Además, también se aislaron 39,4 g del 1-(pentafluorofenoxy)-2-isopropilbenceno de partida.

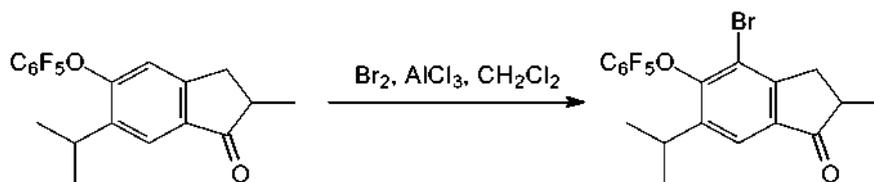
25

Anál. calc. para C₁₉H₁₅F₅O₂: C, 61,62; H, 4,08. Encontrado: C, 61,85; H, 4,22.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,76 (s, 1H, 7-H), 6,54 (s, 1H, 4-H), 3,49 (sept, J = 6,8 Hz, 1H, CHMe₂), 3,25 (dd, J = 17,1 Hz, J = 7,7 Hz, 1H, 3-H), 2,74-2,65 (m, 1H, 2-H), 2,59 (dd, J = 17,1 Hz, J = 3,5 Hz, 1H, 3'-H), 1,33 (d, J = 6,8 Hz, 6H, CHMe₂), 1,29 (d, J = 7,5 Hz, 3H, 2-Me).

30

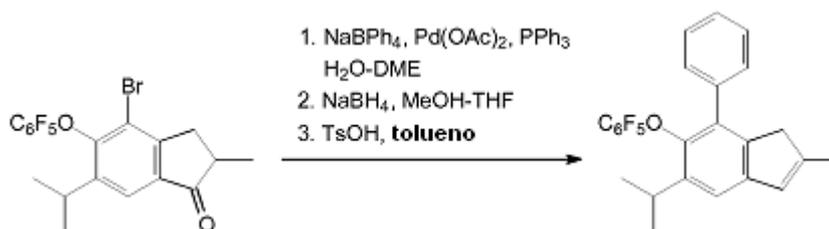
4-Bromo-6-isopropil-2-metil-5-(pentafluorofenoxy)indan-1-ona



5 A una suspensión de 17,5 g (131 mmol) de AlCl_3 en 28 ml de diclorometano enfriado a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ se añadió una solución de 32,4 g (87,5 mmol) de 6-isopropil-2-metil-5-(pentafluorofenoxi)indan-1-ona en 46 ml de diclorometano gota a gota. A continuación, esta solución se calentó a $0\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadieron 4,80 ml (96,0 mmol) de bromo gota a gota con agitación vigorosa durante 0,5 h. Esta mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente y a continuación se vertió en Na_2SO_3 acuoso frío para retirar un exceso de bromo. El producto se extrajo con 3 x 50 ml de diclorometano. El extracto combinado se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: n-hexano-diclorometano-éter = 50:50:1, vol.). Rendimiento de 20,1 g (51 %). Además, se recuperaron 15,0 g de la indanona de partida.

10 Anál. calc. para $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{BrF}_5\text{O}_2$: C, 50,80; H, 3,14. Encontrado: C, 51,14; H, 3,40.
 RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,72 (s, 1H, 7-H), 3,38-2,28 (m, 2H, 3-H y CHMe_2), 2,82-2,73 (m, 1H, 2-H), 2,62 (dd, J = 17,5 Hz, J = 3,9 Hz, 1H, 3'-H), 1,34 (d, J = 7,5 Hz, 3H, 2-Me), 1,27 (d, J = 6,9 Hz, 6H, CHMe_2).

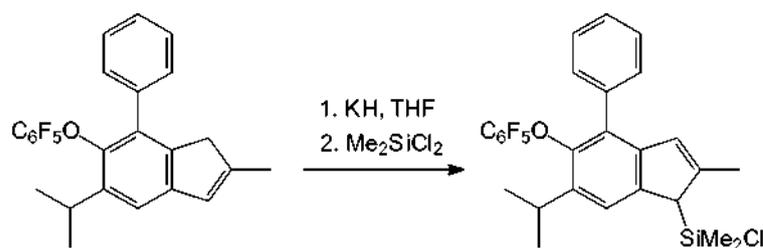
15 5-Isopropil-2-metil-6-(pentafluorofenoxi)-7-fenil-1H-indeno



20 Una mezcla de 33,4 g (74,4 mmol) de 4-bromo-5-(pentafluorofenoxi)-6-isopropil-2-metilindanona, 25,4 g (74,4 mmol) de NaBPh_4 , 21,8 g (206 mmol) de Na_2CO_3 , 1,00 g (4,46 mmol, 6 % en mol.) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 2,34 g (8,93 mmol, 12 % en mol.) de PPh_3 , 100 ml de agua, y 300 ml de DME se calentó a reflujo durante 12 h y a continuación se interrumpió con agua. Los disolventes orgánicos se evaporaron usando Rotavap. El residuo se disolvió en 500 ml de diclorometano, la solución se lavó con 500 ml de agua. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 100 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se evaporó a sequedad. El producto en bruto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: n-hexano-diclorometano = 2:1, vol.). A continuación, este producto en bruto se recrystalizó a partir de n-hexano para dar 27,3 g (80 %) de un sólido de color amarillento de la indanona respectiva sustituida con arilo. A una mezcla de 14,8 g (32,0 mmol) de esta indanona sustituida con arilo y 1,88 g de NaBH_4 en 100 ml de THF se añadieron 50 ml de metanol gota a gota con agitación vigorosa durante 1 h a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente y a continuación se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 50 ml de diclorometano, y esta solución se lavó con 3 x 50 ml de agua y a continuación se evaporó a sequedad. A una solución del residuo en 250 ml de tolueno se añadieron 250 mg de TsOH . Esta mezcla se calentó a reflujo durante 15 min con cabeza de Dean-Stark y a continuación se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua. La solución de color rojizo resultante se lavó con Na_2CO_3 acuoso al 10 %, la fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se secó sobre K_2CO_3 y a continuación se filtró a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 50 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar 14,6 g (99 %) del producto del título en forma de un aceite de color amarillento.

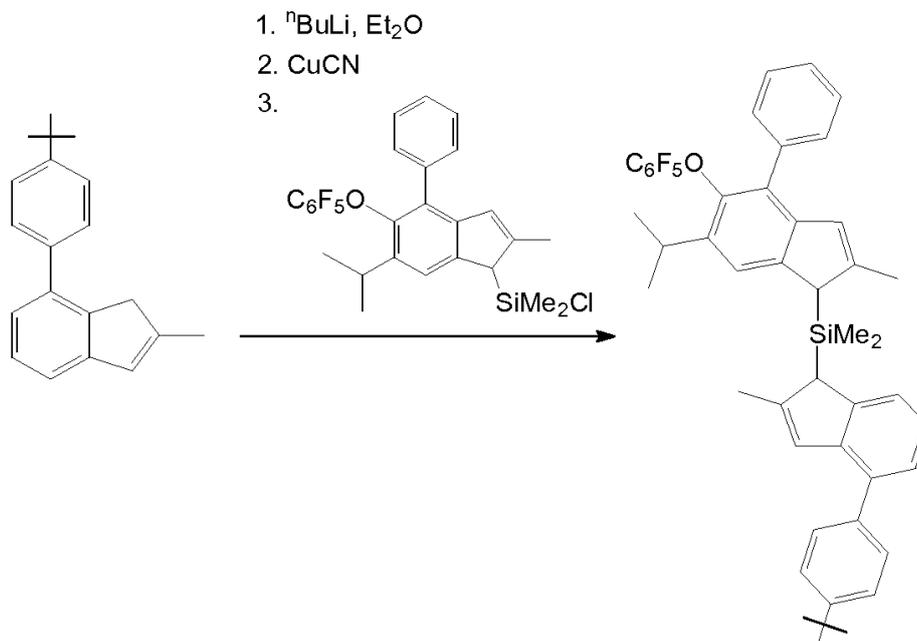
35 Anál. calc. para $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{F}_5\text{O}$: C, 69,76; H, 4,45. Encontrado: C, 69,95; H, 4,49.
 40 RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,26-7,12 (m, 5H, 2,3,4,5,6-H en Ph), 6,48 (s, 1H, 3-H en indenilo), 3,41 (sept, J = 6,9 Hz, 1H, CHMe_2), 3,03 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,06 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,30 (d, J = 6,9 Hz, 6H, CHMe_2).

Cloro[6-isopropil-2-metil-5-(pentafluorofenoxi)-4-fenil-1*H*-inden-1-il] dimetilsilano



- 5 A una solución de 8,61 g (20,0 mmol) de 5-isopropil-2-metil-6-(pentafluorofenoxi)-7-fenil-1*H*-indeno en 200 ml de THF enfriado a -25 °C, se añadieron 885 mg (22,1 mmol) de hidruro potásico. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente, se filtró a través de frita sinterizada (G3) para retirar un exceso de KH, a continuación se enfrió a -25 °C, y se añadieron 13,0 g (101 mmol, 5 equiv.) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 200 ml de tolueno, y la suspensión formada se filtró a través de frita sinterizada (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 30 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad para dar 10,5 g (99 %) del producto del título que se usó adicionalmente sin purificación adicional.
- 10 Anál. calc. para C₂₇H₂₄ClF₅OSi: C, 62,00; H, 4,63. Encontrado: C, 62,53; H, 4,80.
- 15 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,43 (s, 1H, 7-H en indenilo), 7,27-7,18 (m, 5H, 2,3,4,5,6-H en Ph), 6,31 (s, 1H, 3-H en indenilo), 3,64 (s, 1H, 1-H en indenilo), 3,43 (sept, J = 6,7 Hz, 1H, CHMe₂), 2,19 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,30 (t, J = 6,7 Hz, 6H, CHMe₂), 0,38 (s, 3H, SiMeMe'Cl), 0,19 (s, 3H, SiMeMe'Cl).

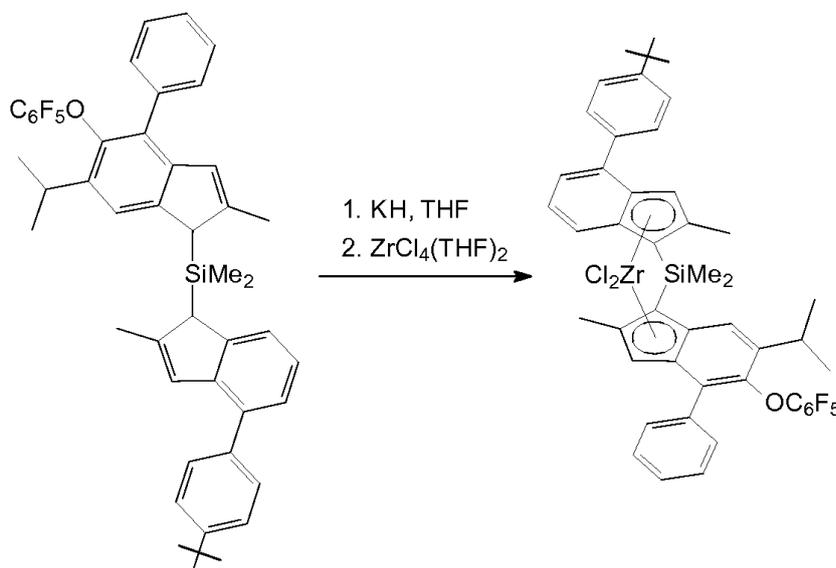
[4-(4-*tert*-Butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il][6-isopropil-2-metil-5-(pentafluorofenoxi)-4-fenil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano



- 20 A una solución de 6,39 g (24,4 mmol) de 7-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno en 200 ml de éter se añadieron 9,80 ml (24,5 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -40 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -40 °C, y se añadieron 150 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, a continuación se enfrió a -40 °C, y se añadió una solución de 10,5 g (20,0 mmol) de cloro[6-isopropil-2-metil-5-(pentafluorofenoxi)-4-fenil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano en 200 ml de éter en una porción. A continuación, esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una capa de gel de sílice 60 (40-63 μm) que a continuación se lavó adicionalmente con 2 x 75 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se secó al vacío. El producto se aisló mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexanos-diclorometano = 10:1, vol., a continuación 5:1, vol.). Este procedimiento proporcionó 7,86 g (53 %) del producto del título (de aprox. un 90 % de pureza en forma de una mezcla a aprox. 1:1 de los estereoisómeros basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN) en forma de un cristal de color amarillento.
- 25 Anál. calc. para C₄₇H₄₅F₅OSi: C, 75,37; H, 6,06. Encontrado: C, 75,91; H, 6,55.
- 30

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,49 (s), 7,46 (s), 7,41-7,36 (m), 7,30-7,16 (m), 6,86 (s), 6,79 (s), 6,32 (s), 6,26 (s), 3,76 (s), 3,71 (s), 3,70 (s), 3,68 (s), 3,46-3,38 (m), 2,21 (s), 2,18 (s), 2,13 (s), 2,02 (s), 1,39 (s), 1,29-1,26 (m), -0,10 (s), -0,11 (s), -0,18 (s), -0,20 (s).

- 5 Dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil[[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il][2-metil-4-fenil-5-(pentafluorofenoxi)-6-isopropilinden-1-il]circonio (metaloceno E4)



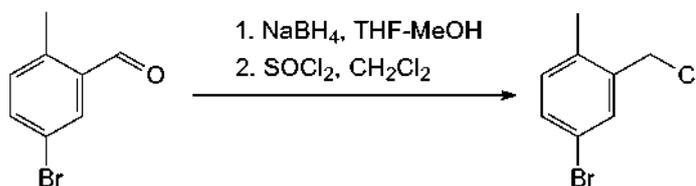
- 10 A una solución de 3,93 g (5,25 mmol) de [4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il][6-isopropil-2-metil-5-(pentafluorofenoxi)-4-fenil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano (obtenida como se ha descrito anteriormente) en 100 ml de THF enfriado a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ se añadieron 463 mg (11,5 mmol, 2,2 equiv.) de hidruro potásico. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se filtró a través de frita sinterizada (G3) para retirar un exceso de KH (el precipitado se lavó adicionalmente con 10 ml de THF). El filtrado combinado se enfrió a $-25\text{ }^\circ\text{C}$,
 15 y se añadieron 1,98 g (5,25 mmol) de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ en una porción. La solución resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 100 ml de tolueno caliente, la suspensión formada se filtró a través de frita sinterizada (G4), y el precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 10 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad, el residuo se disolvió en 45 ml de *n*-octano. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución después de 2 días a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ se recogieron, se lavaron con 3 x 10 ml de *n*-hexano, y se descartaron. Las aguas madre se evaporaron a sequedad, y se añadieron 25 ml de *n*-hexano. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución durante una noche.

- A una suspensión de 344 g (2,58 mol, 1,5 equiv.) de AlCl_3 en 1100 cm^3 de diclorometano se añadieron 206,8 g (1,72 mol) de 2-metilbenzaldehído gota a gota con agitación vigorosa durante 15 min a $5\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla resultante se agitó durante 15 min a $5\text{ }^\circ\text{C}$, y a continuación se añadieron 88,9 ml (276 g, 1,73 mol) de bromo durante 1 h a esta temperatura. La mezcla final se agitó adicionalmente durante 6 h a temperatura ambiente y a continuación se vertió en 2 kg de hielo. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con NaHCO_3 acuoso, se secó sobre Na_2SO_4 , y a continuación se evaporó a sequedad para producir un líquido de color rojizo. Este producto en bruto se destiló al vacío, p.e. $100\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ mm}$ de Hg. el líquido incoloro obtenido (que cristaliza completamente a $5\text{ }^\circ\text{C}$) se disolvió en 900 ml de *n*-hexano. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución durante 3 días a $5\text{ }^\circ\text{C}$ se recogieron y se secaron al vacío. Basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN esta mezcla consiste en 5-bromo-2-metilbenzaldehído y 3-bromo-2-metilbenzaldehído en una proporción igual a aprox. 3 a 1. Esta mezcla se recrystalizó en 500 ml de *n*-hexano caliente. Los cristales de color blanco que precipitan a $5\text{ }^\circ\text{C}$ se recogieron, se lavaron con 150 ml de *n*-hexano frío ($+5\text{ }^\circ\text{C}$), y se secaron al vacío ($-60\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ mm}$ de Hg) para dar un líquido incoloro que cristaliza a temperatura ambiente. Rendimiento de 80,9 g (24 %) de 5-bromo-2-metilbenzaldehído que incluye aproximadamente un 2 % de 3-bromo-2-metilbenzaldehído.

Anál. calc. para $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$: C, 48,27; H, 3,54. Encontrado: C, 48,05; H, 3,41.

- RMN ^1H (CDCl_3): δ 10,21 (s, 1H, CHO), 7,90 (d, $J = 2,2\text{ Hz}$, 1H, 6-H), 7,57 (dd, $J = 8,2\text{ Hz}$, $J = 2,3\text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7,14 (d, $J = 8,2\text{ Hz}$, 1H, 3-H), 2,61 (s, 3H, Me). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 191,0, 139,3, 136,4, 135,5, 134,1, 133,4, 120,0, 18,85.

Cloruro de 5-bromo-2-metilbencilo

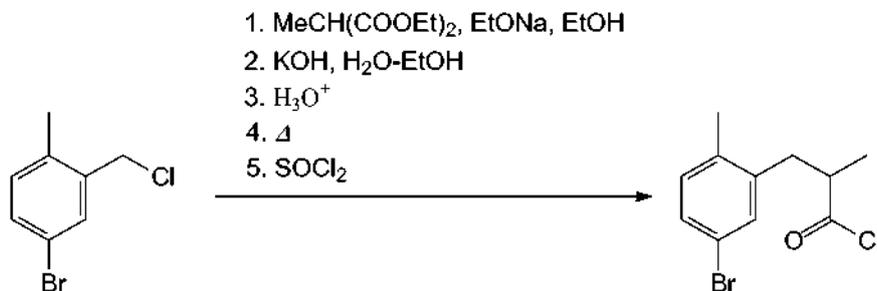


5 A una mezcla de 80,9 g (0,406 mol) de 5-bromo-2-metilbenzaldehído y 7,80 g (0,206 mol) de NaBH₄ en 300 ml de THF se añadieron 200 ml de metanol gota a gota con agitación vigorosa durante 5 h a 0-5 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente y a continuación se añadió a 1 litro de agua fría. La mezcla resultante se acidificó con HCl 2 M a pH~1, y el (5-bromo-2-metilfenil)metanol formado se extrajo con 3 x 250 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó a sequedad. Al residuo disuelto en 450 ml de diclorometano se añadieron 37 ml de SOCl₂ gota a gota a +5 °C. La solución resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente, se evaporó a sequedad, el residuo se disolvió en 500 ml de CH₂Cl₂, y la solución obtenida se lavó con 500 ml de agua. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μ m), el filtrado se evaporó a sequedad, y el residuo se secó al vacío para producir cloruro de 5-bromo-2-metilbencilo en forma de un líquido de color ligeramente amarillento que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anál. calc. para C₈H₈BrCl: C, 43,77; H, 3,67. Encontrado: C, 43,89; H, 3,80.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,45 (d, J = 2,0 Hz, 1H, 3-H), 7,35 (dd, J = 8,2 Hz, J = 2,0 Hz, 1H, 5-H), 7,06 (d, J = 8,2 Hz, 1H, 6-H), 4,53 (s, 2H, CH₂Cl), 2,36 (s, 3H, Me). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 137,5, 136,0, 132,4, 132,3, 131,7, 119,5, 43,8, 18,3.

Cloruro de 3-(5-bromo-2-metilfenil)-2-metilpropanoilo



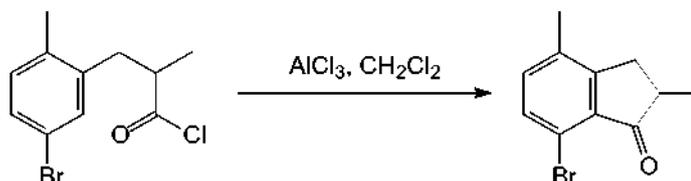
25 En un matraz de fondo redondo de tres bocas se disolvieron 9,50 g (0,413 mol) de sodio metálico en 260 ml de etanol seco. A la solución resultante se le añadieron 72,0 g (0,413 mol) de dimetil malonato. Esta mezcla se agitó durante 15 min, a continuación el cloruro de 5-bromo-2-metilbencilo preparado anteriormente se añadió con agitación vigorosa a una tasa tal como para mantener un reflujo moderado. Esta mezcla se calentó a reflujo durante un periodo adicional de 2 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió una solución de 85 g de KOH en 250 ml de agua. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 4 h para saponificar el éster formado. El etanol agua se retiraron por destilación hasta que la temperatura alcanzó 95 °C, y al residuo se le añadieron 1000 ml de agua y a continuación HCl 12 M (para pH 1). El ácido dimetilmalónico sustituido precipitado se retiró por filtración, se lavó con 3 x 100 ml de agua, y a continuación se descarboxiló a 180 °C para dar ácido 3-(5-bromo-2-metilfenil)-2-metilpropanoico. Una mezcla de este ácido y 105 ml de SOCl₂ se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de la evaporación de un exceso de cloruro de tionilo, el residuo se destiló al vacío para dar 85,3 g (75 % a partir de 5-bromo-2-metilbenzaldehído) de cloruro de 3-(5-bromo-2-metilfenil)-2-metilpropanoilo, p.e. 115 °C/1 mm de Hg.

Anál. calc. para C₁₁H₁₂BrClO: C, 47,94; H, 4,39. Encontrado: C, 48,12; H, 4,45.

40 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,28-7,26 (m, 2H, 6,4-H en Ph), 7,03 (d, J = 7,7 Hz, 1H, 3-H en Ph), 3,18 (dd, J = 13,8 Hz, J = 5,9 Hz, 1H, ArCHH'), 3,10 (m, 1H, CHCOCl), 2,65 (dd, J = 13,8 Hz, J = 8,1 Hz, 1H, ArCHH'), 2,28 (s, 3H, ArMe), 1,29 (d, J = 6,7 Hz, 3H, CHMe). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 176,9, 138,1, 135,2, 132,4, 132,2, 130,0, 119,5, 51,8, 36,1, 19,0, 16,6.

45

7-Bromo-2,4-dimetilindan-1-ona



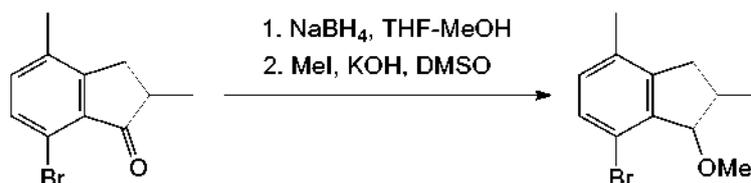
5 A una suspensión agitada de 49,5 g (0,371 mol, 1,2 equiv.) de AlCl₃ en 300 ml de diclorometano se añadió una solución de 85,3 g (0,310 mol) de cloruro de 3-(5-bromo-2-metilfenil)-2-metilpropanoilo en 50 ml de diclorometano gota a gota. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente y a continuación se vertió sobre 500 g de hielo. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 3 x 75 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con K₂CO₃ acuoso, se secó sobre K₂CO₃, se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice, y a continuación se evaporó a sequedad. Este procedimiento proporcionó 74,0 g (> 99 %) de 7-bromo-2,4-dimetilindan-1-ona en forma de un líquido de color naranja claro, que solidifica a temperatura ambiente, que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anál. calc. para C₁₁H₁₁BrO: C, 55,25; H, 4,64. Encontrado: C, 55,40; H, 4,81.

15 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,41 (d, J = 8,0 Hz, 1H, 6-H en indan-1-ona), 7,21 (d, J = 8,0 Hz, 1H, 5-H en indan-1-ona), 3,24 (dd, J = 17,3 Hz, J = 7,9 Hz, 3-H en indan-1-ona), 2,73 (m, 1H, 2-H en indan-1-ona), 2,54 (dd, J = 17,3 Hz, J = 4,1 Hz, 1H, 3'-H en indan-1-ona), 2,29 (s, 3H, 4-Me en indan-1-ona), 1,33 (d, J = 7,3 Hz, 3H, 2-Me en indan-1-ona). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 207,0, 155,0, 135,6, 134,8, 133,1, 132,3, 116,5, 42,4, 33,0, 17,4, 16,4.

7-Bromo-1-metoxi-2,4-dimetilindano

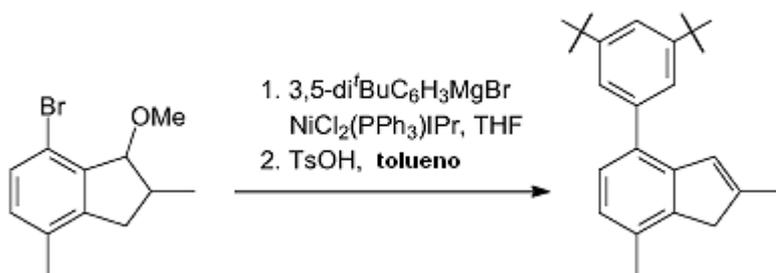
20



25 A una mezcla de 74,0 g (0,310 mol) de 7-bromo-2,4-dimetilindan-1-ona y 5,86 g (0,155 mol) de NaBH₄ en 310 ml de THF 155 ml de metanol se añadió gota a gota con agitación vigorosa durante 5 h a 0-5 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente y a continuación se añadió a 1 litro de agua fría. La mezcla resultante se acidificó con HCl 2 M a pH~5, y a continuación se extrajo con 3 x 250 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó. El aceite de color naranja resultante se disolvió en 600 ml de DMSO, a continuación se añadieron 70 g (1,25 mol) de KOH y 88 g (0,62 mol) de MeI a la solución resultante. Esta mezcla se agitó durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación, la solución se decantó a partir de un exceso de KOH, el último se lavó con 2 x 200 ml de diclorometano, y se añadieron 2000 cm³ de agua a la solución combinada. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó adicionalmente con 5 x 1500 ml de agua, secó sobre Na₂SO₄, y se evaporó a sequedad. La destilación fraccionada del residuo al vacío proporcionó 72,3 g (92 %) de 7-bromo-1-metoxi-2,4-dimetilindano, p.e. 107-112 °C/ 5 mm de Hg.

35 Anál. calc. para C₁₂H₁₅BrO: C, 56,49; H, 5,93. Encontrado: C, 56,43; H, 6,02.

40 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,25 (t, J = 8,57 Hz, 2H, 6-H de isómeros *syn* y *anti*), 6,93 (t, J = 8,57 Hz, 2H, 5H de isómeros *syn* y *anti*), 4,57 (d, J = 5,5 Hz, 1H, 1-H de isómero *syn*), 4,42 (s, 1H, 1-H de isómero *anti*), 3,53 (s, 3H, OMe de isómero *syn*), 3,45 (s, 3H, OMe de isómero *anti*), 3,27 (dd, J = 16,6 Hz, J = 7,3 Hz, 1H, 3-H de isómero *anti*), 2,87 (dd, J = 15,7 Hz, J = 7,5 Hz, 1H, 3-H de isómero *syn*), 2,68 (dd, J = 15,7 Hz, J = 9,8 Hz, 1H, 3'-H de isómero *syn*), 2,57 (m, 1H, 2-H de isómero *anti*), 2,44 (m, 1H, 2-H de isómero *syn*), 2,39 (dd, J = 16,6 Hz, J = 1,4 Hz, 3'-H de isómero *anti*), 2,18 (s, 6H, 4-Me de isómeros *syn* y *anti*), 1,26 (d, J = 6,9 Hz, 3H, 2-Me de isómero *syn*), 1,05 (d, J = 7,3 Hz, 2-Me de isómero *anti*).

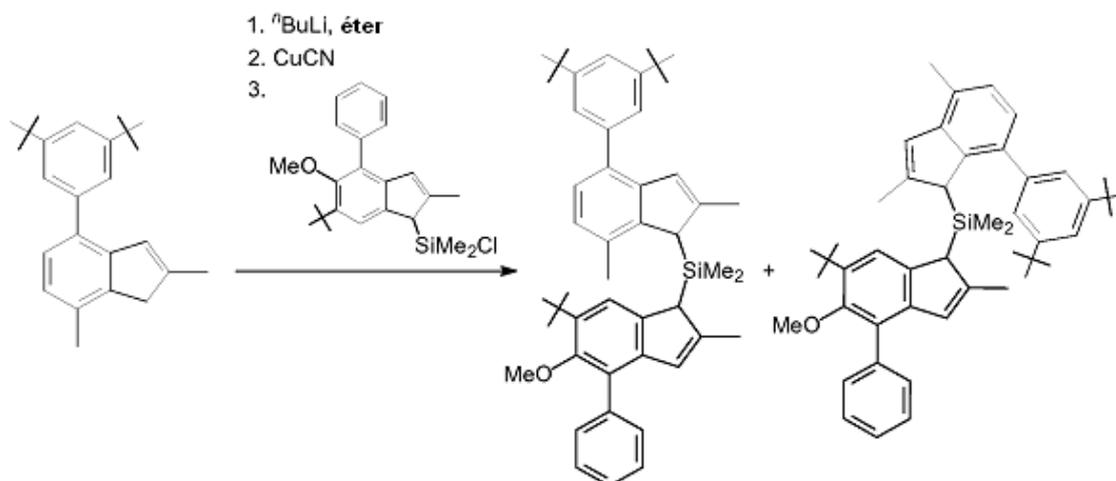
4-(3,5-Di-*tert*-butilfenil)-2,7-dimetil-1*H*-indeno

- 5 A una solución de bromuro de 3,5-di-*tert*-butilfenilmagnesio obtenida a partir de 59,0 g (0,219 mol) de 1-bromo-3,5-di-*tert*-butilbenceno y 9,31 g (0,383 mol, 1,75 equiv.) de limaduras de magnesio en 550 ml de THF se añadieron 1,0 g (1,28 mmol, 0,71 % en mol.) $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ y una solución de 46,1 g (0,181 mol) de 7-bromo-1-metoxi-2,4-dimetilindano en 50 ml de THF. Aproximadamente después de un minuto se produce un reflujo moderado que cesaba después de los siguientes 30 segundos. Esta mezcla se calentó a reflujo adicionalmente durante 1 h. Por último, se añadieron 50 ml de agua, y la parte principal del THF se retiró por destilación sobre el rotavapor. A continuación, se añadieron 500 ml de diclorometano y 500 ml de HCl 2 M al residuo. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar un aceite de color amarillento. A una solución de este aceite en 700 ml de tolueno se añadieron 0,8 g de TsOH. La mezcla resultante se calentó a reflujo usando una cabeza de Dean-Stark durante 20 min, se añadió una porción más (0,8 g) de TsOH, y la mezcla se calentó a reflujo durante otros 20 min. La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente, se lavó con 200 ml de NaHCO_3 acuoso al 10 %. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad, una solución del residuo en 500 ml de diclorometano se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm) y a continuación se evaporó a sequedad para dar un material cristalino de color amarillento. Este producto en bruto se recrystalizó en 200 ml de *n*-hexano caliente. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución a 5 °C se recogieron y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 49,8 g de un producto microcristalino de color blanco. Las aguas madre se evaporaron a sequedad, y la parte principal del 1,3-di-*tert*-butilbenceno se retiró por destilación a temperatura elevada en el rotavapor. A continuación con el residuo se recrystalizó a partir de 80 ml de *n*-hexano a -30 °C durante una noche. Esto proporcionó una cantidad adicional de 6,21 g del producto. De ese modo, el rendimiento total del 4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2,7-dimetil-1*H*-indeno fue 56,0 g (93 %).

Anál. calc. para $\text{C}_{25}\text{H}_{32}$: C, 90,30; H, 9,70. Encontrado: C, 90,44; H, 9,89.

RMN ^1H (CDCl_3): δ (t, $J = 1,8$ Hz, 1H, 4-H en $\text{C}_6\text{H}_3(\text{tBu})_2$), 7,33 (d, $J = 1,8$ Hz, 2H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_3(\text{tBu})_2$), 7,24 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, 5-H en indenilo), 7,01 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, 6-H en indenilo), 6,67 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,27 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,37 (s, 3H, 7-Me en indenilo), 2,16 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,37 (s, 18H, ^tBu). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 150,5, 146,0, 143,1, 142,4, 140,2, 133,0, 131,3, 127,2, 126,7, 125,2, 123,3, 120,4, 42,0, 34,9, 31,5, 18,5, 17,0.

- 35 Mezcla de (2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-1*H*-inden-1-il)[2,7-dimetil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il] dimetilsilano y (2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-1*H*-inden-1-il)[2,4-dimetil-7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il] dimetilsilano

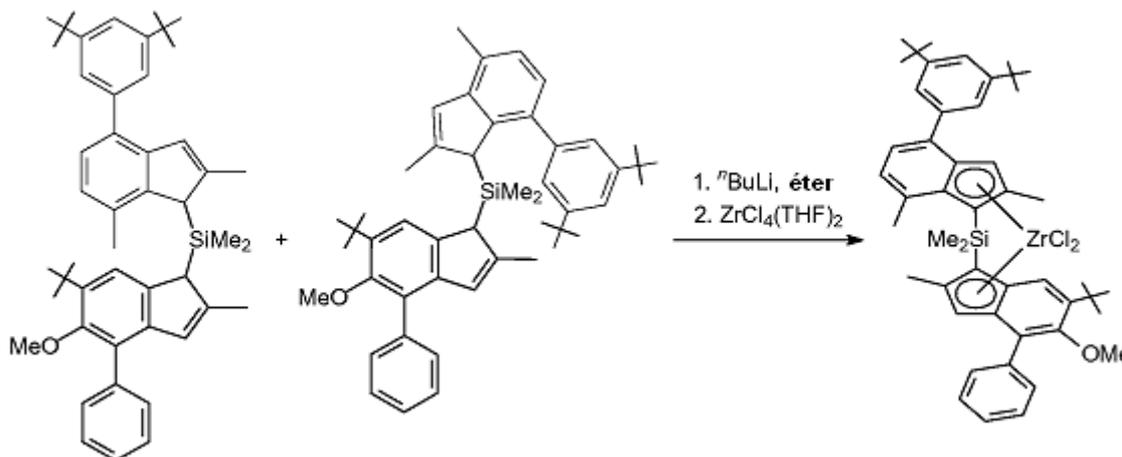


A una solución de 11,4 g (34,3 mmol) de 4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2,7-dimetil-1*H*-indeno en 200 ml de éter se añadieron 13,7 ml (34,3 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -40 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -40 °C, y se añadieron 200 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, a continuación se enfrió a -40 °C, y se añadió una solución de 13,2 g (34,3 mmol) de (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano en 150 ml de éter en una porción. A continuación, esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, y a continuación se añadieron 0,5 ml de agua. La mezcla formada se filtró a través de una capa de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 24,2 g de una mezcla de aprox. 1 a 1 de (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2,7-dimetil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2,4-dimetil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano (> 90 % de pureza basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN) que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anál. calc. para C₄₈H₆₀OSi: C, 84,65; H, 8,88. Encontrado: C, 84,82; H, 9,15.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,55-7,28 (m), 7,21-6,93 (m), 6,76 (s), 6,73 (s), 6,71 (s), 6,68 (s), 6,44 (s), 6,41 (s), 6,20 (s), 6,18 (s), 4,42 (s), 4,15 (s), 4,01 (s), 3,79 (s), 3,67 (s), 3,65 (s), 3,24 (s), 3,22 (s), 3,18 (s), 3,16 (s), 2,45 (s), 2,44 (s), 2,36 (s), 2,29 (s), 2,25 (s), 2,23 (s), 2,21 (s), 2,20 (s), 2,12 (s), 2,06 (s), 1,80 (s), 1,61 (s), 1,46 (s), 1,43 (s), 1,39 (s), 1,38 (s), 1,38 (s), 1,33 (s), 1,31 (s), -0,15 (s), -0,18 (s), -0,24 (s), -0,30 (s), -0,37 (s), -0,64 (s), -0,67 (s), -0,71 (s).

Dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiiil(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-indenil)[2,7-dimetil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)indenil]circonio (metaloceno E5)



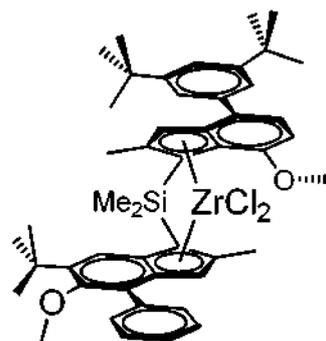
A una solución de 24,2 g (aprox. 34,3 mmol, > 90 % de pureza) de una mezcla de (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2,7-dimetil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y (6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2,4-dimetil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano en 250 ml de éter se añadieron 28,4 ml (71,0 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -30 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -40 °C, y se añadieron 13,4 g (35,5 mmol) de ZrCl₄(THF)₂. La mezcla resultante se agitó durante 24 h, a continuación, el precipitado de color naranja se filtró a partir de una solución de color rojo a través de fritta sinterizada (G4), el precipitado se lavó con 30 ml de éter. Basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN, este precipitado incluye el circonoceno *anti* deseado (isómero A), aunque en el filtrado hay complejos isoméricos A, B, y C en una proporción igual a 1:2:2. Este precipitado se disolvió en 100 ml de tolueno caliente, y la solución formada se filtró a través de fritta sinterizada (G4) para retirar el LiCl. El filtrado se evaporó a sequedad, y el residuo se recrystalizó en 40 ml de n-octano caliente. Los cristales que precipitan a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 15 ml de n-hexano, y se secaron al vacío para dar 5,72 g de complejo *anti*. A las aguas madre se le añadieron 5 ml de hexanos, la solución formada se calentó a reflujo. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución a temperatura ambiente se recogieron y se secaron al vacío para dar 0,42 g de complejo *anti*. Los cristales que precipitaron después de una semana a partir del filtrado que se ha descrito anteriormente que incluía los complejos A, B, y C en una proporción igual a 1:2:2 se recogieron y se secaron al vacío para dar 4,40 g de un sólido cristalino de color rojo-naranja en forma de una mezcla de aprox. 2 a 5 de los complejos isoméricos A y B. Las aguas madre se evaporaron a sequedad, el residuo se disolvió en 50 ml de tolueno caliente, a continuación se añadieron 50 ml de n-hexano. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución a temperatura ambiente se recogieron y se secaron al vacío para dar 2,70 g de a aprox. 2 to 3 mezcla de los complejos isoméricos A y B. De nuevo, las aguas madre se evaporaron a sequedad, el residuo se recrystalizó a partir de 45 ml de n-hexano-tolueno (2:1, vol.). Este procedimiento proporcionó 0,95 g de una mezcla de aprox. 1 a 1,2 de los complejos isoméricos A y B. De ese modo, el rendimiento global de los circonocenos *ansa* puede 14,2 g (49 %). La asignación en los espectros de RMN se realizó usando las siguientes abreviaturas: L¹ para 4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2,7-dimetil-1*H*-inden-1-ilo y L² para 6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

Circonoceno *anti*.

Anál. calc. para C₄₈H₅₈Cl₂OSiZr: C, 68,54; H, 6,95. Encontrado: C, 68,48; H, 7,11.

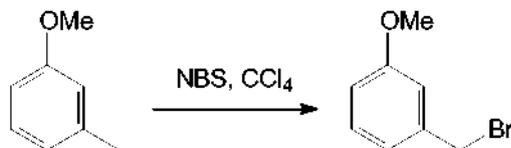
RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,61-7,57 (m, 2H, 2,6-H en Ph), 7,55 (s, 1H, 7-H en L^2), 7,50 (d, 2-H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,44-7,40 (m, 3H, 3,5-H en Ph y 4-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,32 (m, 1H, 4-H en Ph), 7,30 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H, 5-H en L^1), 7,05 (s, 1H, 3-H en L^1), 6,98 (d, $J = 7,1$ Hz, 6-H en L^1), 6,58 (s, 1H, 3-H en L^2), 3,39 (s, 3H, OMe), 2,65 (s, 3H, 7-Me en L^1), 2,31 (s, 3H, 2-Me en L^1), 2,07 (s, 3H, 2-Me en L^2), 1,40 (s, 9H, 6- ^tBu en L^2), 1,35 (s, 3H, SiMeMe'), 1,34 (s, 18H, ^tBu en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 1,27 (s, 3H, SiMeMe').

Síntesis de dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butil-indenil)(2-metil-4-(3,5-di-terc-butilfenil)-7-metoxi-inden-1-il)circonio (metalloceno E6)



1-Bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno

Método 1



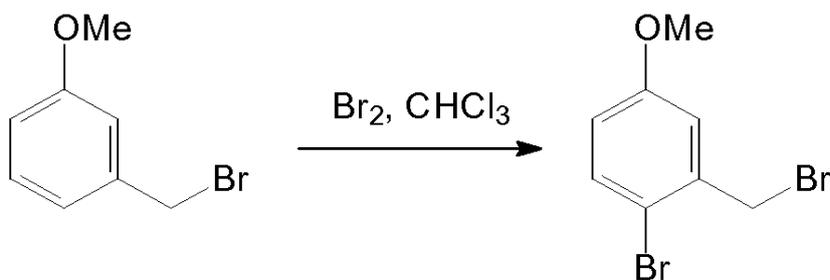
1-(Bromometil)-3-metoxibenceno

A una solución de 122 g (1,0 mol) de 1-metoxi-3-metilbenceno en 900 ml de CCl_4 , se añadieron 178 g (1,0 mol) de NBS y 1,0 g de $(\text{PhCO}_2)_2$ a temperatura ambiente. Esta mezcla se calentó a reflujo durante 3 h, se enfrió a temperatura ambiente, y la succinimida formada se retiró por filtración. La succinimida se lavó adicionalmente con 2 x 150 ml de CCl_4 . El filtrado combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se destinó al vacío, p.e. 112-125 $^\circ\text{C}/8$ mm de Hg. Este procedimiento proporcionó 152,5 g de 1-(bromometil)-3-metoxibenceno contaminado con aproximadamente un 25 % del producto isomérico, es decir 1-bromo-4-metoxi-2-metilbenceno.

Anál. calc. para $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}$: C, 47,79; H, 4,51. Encontrado: C, 47,93; H, 4,65.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,26 (m, 1H, 5-H), 6,98 (m, 1H, 6-H), 6,94 (m, 1H, 2-H), 6,85 (m, 1H, 4-H), 4,47 (s, 2H, CH_2Br), 3,81 (s, 3H, OMe).

1-Bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno



A una solución del 1-(bromometil)-3-metoxibenceno (152,5 g) en bruto descrito anteriormente en 1 l de cloroformo se le añadió una solución de 134 g (0,841 mol) de bromo en 200 ml de cloroformo gota a gota con agitación vigorosa a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente y a continuación se evaporó a sequedad. El residuo se trituró con 1000 ml de n-hexano, y el precipitado se retiró por filtración, se lavó con 100 ml de n-hexano, y a continuación se secó al vacío. Una cantidad adicional del producto se obtuvo por

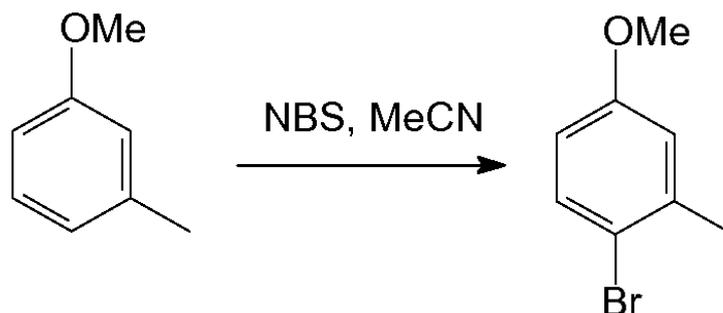
evaporación de las aguas madre seguido por el tratamiento del residuo con 200 ml de n-hexano. En total, este procedimiento proporcionó 153 g (55 % de rendimiento global para dos etapas) de 1-bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno. (Promedio de dos realizaciones).

Anál. calc. para $C_8H_8Br_2O$: C, 34,32; H, 2,88. Encontrado: C, 34,30; H, 3,01.

5 RMN 1H ($CDCl_3$): δ 4,48 (d, J = 8,8 Hz, 1H, 6-H), 7,02 (d, J = 3,0 Hz, 1H, 3-H), 6,76 (dd, J = 8,8 Hz, J = 3,0 Hz, 1H, 5-H), 4,58 (s, 2H, CH_2Br), 3,83 (s, 3H, OMe).

Método 2

10 1-Bromo-4-metoxi-2-metilbenceno

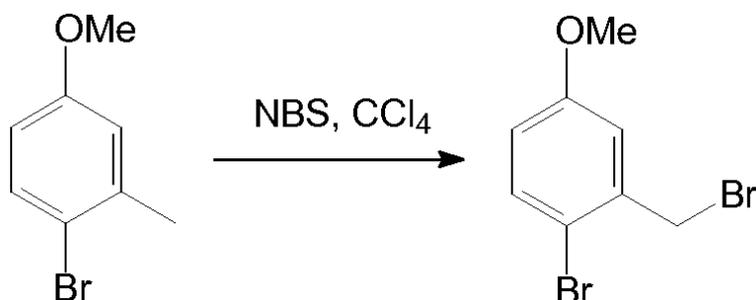


15 A una solución de 122 g (1,0 mol) de 1-metoxi-3-metilbenceno en 1 l de acetonitrilo se le añadieron 178 g (1,0 mol) de NBS en porciones pequeñas con agitación vigorosa durante 1 h a 10 °C. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante una noche y a continuación se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 1 l de n-hexano y se filtró a través de fritta sinterizada (G2). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 150 ml de n-hexano. El filtrado combinado se evaporó a sequedad para dar 173 g (86 %) de 1-bromo-4-metoxi-2-metilbenceno.

Anál. calc. para C_8H_9BrO : C, 47,79; H, 4,51. Encontrado: C, 47,83; H, 4,69.

20 RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,43 (d, J = 8,8 Hz, 1H, 6-H), 6,82 (d, J = 2,9 Hz, 1H, 3-H), 6,64 (dd, J = 8,8 Hz, J = 2,9 Hz, 1H, 5-H), 3,80 (s, 3H, OMe), 2,40 (s, 3-H, 2-Me).

1-Bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno

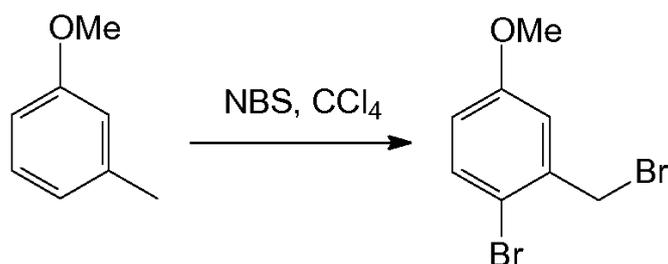


25 A una solución de 173 g (0,86 mol) de 1-bromo-4-metoxi-2-metilbenceno en 850 ml de CCl_4 se le añadieron 153 g (0,86 mol) de NBS y 1,0 g de $(PhCOO)_2$ se añadieron a temperatura ambiente. Esta mezcla se calentó a reflujo durante 16 h, se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación se filtró a través de fritta sinterizada (G2). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 150 ml de CCl_4 . El filtrado combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se trituró con 600 ml de n-hexano. El precipitado se retiró por filtración (G3 fritta sinterizada), se lavó con 50 ml de n-hexano, y se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 121 g del producto del título. Una cantidad adicional del producto se obtuvo por evaporación de las aguas madre seguido de cristalización del residuo a partir de 200 ml de n-hexano a -25 °C. En total, se aislaron 157 g (65 %; o 56 % de rendimiento global para dos etapas) de 1-bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno.

35 Anál. calc. para $C_8H_8Br_2O$: C, 34,32; H, 2,88. Encontrado: C, 34,44; H, 2,95.

Método 3

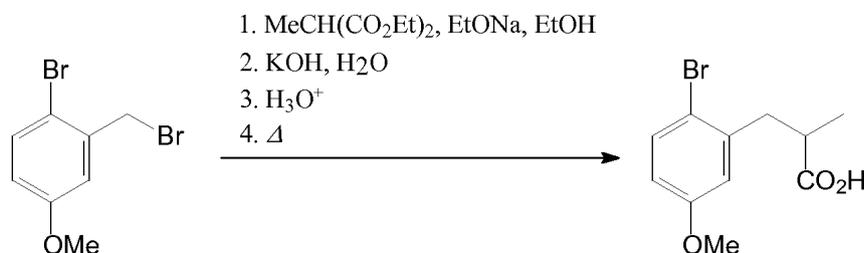
40 1-Bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno



A una solución de 15,1 g (123 mmol) de 3-metilanisol en 240 ml de tetraclorometano se añadió N-bromosuccinimida (45,9 g). La mezcla se calentó a reflujo durante 14 h con 0,3 g de peróxido de benzoilo. La mezcla resultante se filtró a través de fritta sinterizada (G3), al filtrado se le añadieron 100 ml de diclorometano y 300 ml de agua fría. La fase orgánica se separó, se secó sobre Na_2SO_4 , y a continuación se evaporó a sequedad. El residuo se recrystalizó a partir de hexanos calientes para dar 16,0 g del compuesto del título. Las aguas madre se evaporaron a sequedad, y el residuo se recrystalizó en hexanos para dar una cantidad adicional de 6,1 g del material de título. Rendimiento total de 22,1 g (64 %) de un sólido cristalino de color blanco.

Anál. calc. para $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$: C, 34,32; H, 2,88. Encontrado: C, 34,47; H, 3,02.

Ácido 3-(2-bromo-5-metoxifenil)-2-metilpropanoico

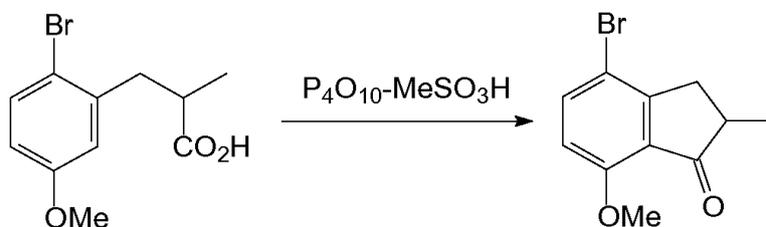


A una solución de etóxido sódico obtenida a partir de 15,2 g (0,661 mol) de sodio y 540 ml de etanol seco se le añadieron 115 g (0,658 mol) de dietil metilmalonato. Esta mezcla se agitó durante 15 min; a continuación se añadieron 184 g (0,659 mol) de 1-bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno con agitación vigorosa a una tasa tal como para mantener un reflujo suave. Esta mezcla se calentó a reflujo durante un periodo adicional de 2 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió una solución de 130 g de KOH en 400 ml de agua. La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 4 h para saponificar el éster formado. El etanol y el agua se retiraron por destilación hasta que la temperatura del vapor alcanzó 95 °C. Al residuo enfriado a temperatura ambiente se le añadieron 1500 ml de agua y a continuación HCl 12 M (hasta pH 1). El precipitado formado de ácido (2-bromo-5-metoxibencil)(metil)malónico se retiró por filtración, se lavó con 2 x 200 ml de agua fría, se secó al aire. La descarboxilación del ácido metilmalónico a 180 °C proporcionó 152 g (84 %) del producto del título.

Anál. calc. para $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$: C, 48,37; H, 4,80. Encontrado: C, 48,21; H, 4,92.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,45 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, 3-H en arilo), 6,82 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H, 6-H en arilo), 6,69 (dd, $J = 8,8$ Hz, $J = 3,0$ Hz, 1H, 4-H en arilo), 3,79 (s, 3H, OMe), 3,17 (dd, $J = 13,6$ Hz, $J = 7,1$ Hz, 1H, $\text{CHH}'\text{CH}$), 2,94 (m, 1H, CHMe), 2,82 (dd, $J = 13,6$ Hz, $J = 7,5$ Hz, 1H, $\text{CHH}'\text{CH}$), 1,26 (d, $J = 7,1$ Hz, 3H, CHMe).

4-Bromo-7-metoxi-2-metilindan-1-ona



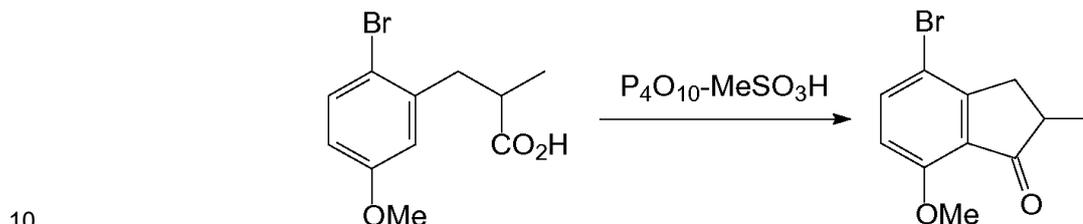
Al reactivo de Eaton obtenido a partir de 153 g de P_4O_{10} y 780 ml de MeSO_3H se le añadieron 149 g (0,544 mol) de ácido 3-(2-bromo-5-metoxifenil)-2-metilpropanoico con agitación vigorosa durante 50 min a 60-62 °C. La mezcla resultante se agitó adicionalmente durante 30 min a la misma temperatura y a continuación se vertió en una mezcla de 2 kg de hielo y 2000 cm^3 de agua fría. El producto en bruto se extrajo con 800 ml de diclorometano, a continuación la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 200 ml de diclorometano por cada 2 l de la fase acuosa. El extracto orgánico combinado se lavó con K_2CO_3 acuoso, se secó sobre K_2CO_3 , y a continuación se evaporó a sequedad. El aceite de color rojo resultante se destiló al vacío a 155-170 °C/5 mm de Hg para producir

104 g (75 %) de 4-bromo-7-metoxi-2-metilindan-1-ona en forma de un aceite de color amarillo que cristaliza lentamente a temperatura ambiente.

Anál. calc. para $C_{11}H_{11}BrO_2$: C, 51,79; H, 4,35. Encontrado: C, 51,84; H, 4,40.

5 RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,64 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, 5-H), 6,73 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, 6-H), 3,94 (s, 3H, OMe), 3,27 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 8,1$ Hz, 1H, $CHH'CH$), 2,70 (m, 1H, $CHMe$), 2,59 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 3,9$ Hz, 1H, $CHH'CH$), 1,31 (d, $J = 7,5$ Hz, 3H, 2-Me).

4-Bromo-1,7-dimetoxi-2-metilindano

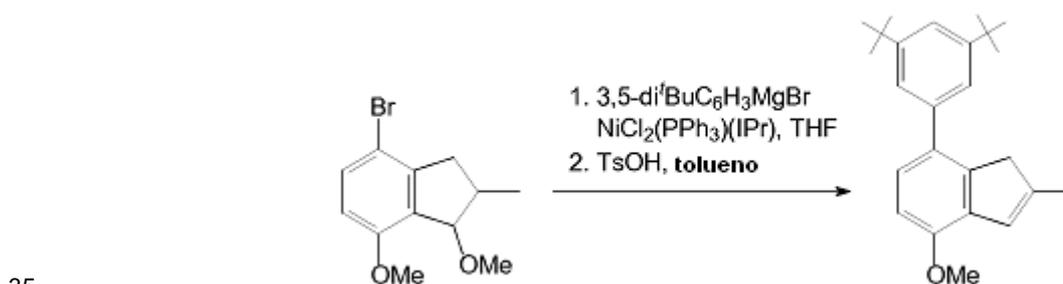


A una mezcla de 104 g (0,407 mmol) de 4-bromo-7-metoxi-2-metilindan-1-ona y 15,0 g (0,397 mmol) de $NaBH_4$ en una mezcla de 410 ml de THF se añadieron 205 ml de metanol gota a gota con agitación vigorosa durante 4 h a +5 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente y a continuación se añadió a 1 litro de agua fría. La mezcla resultante se acidificó con cuidado con HCl 2 M a pH 5,0, y el indan-1-ol formado se extrajo con 500 ml de diclorometano. La fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad. Al líquido de color amarillento resultante del 4-bromo-7-metoxi-2-metilindan-1-ol en bruto se le añadieron 800 ml de DMSO, 92,0 g (1,64 mol, 4,0 equiv.) de KOH, y 116 g (0,817 mol, 2,0 equiv.) de MeI. Esta mezcla se agitó durante 3 h a temperatura ambiente y a continuación se añadió a 3 l de agua fría. El producto en bruto se extrajo con diclorometano (500 ml, a continuación 3 x 250 ml). El extracto orgánico combinado se lavó 5 veces con 1 litro de agua y a continuación se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: hexanos-diclorometano = 2:1, a continuación 1:2 y, por último, 1:5, vol.) seguido de rectificación al vacío, 149-154 °C/8 mm de Hg. Rendimiento de 96,0 g (87 %) de una mezcla de aprox. 1 a 2 de dos diastereómeros.

25 Anál. calc. para $C_{12}H_{15}BrO_2$: C, 53,15; H, 5,58. Encontrado: C, 53,08; H, 5,65.

30 RMN 1H ($CDCl_3$), diastereómero mayoritario: δ 7,36 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, 5-H), 6,62 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, 6-H), 4,68 (d, $J = 1,3$ Hz, 1H, $CHOMe$), 3,82 (s, 3H, 7-OMe), 3,38 (s, 3H, 1-OMe), 3,27 (dd, $J = 16,7$ Hz, $J = 7,3$ Hz, 1H, 3-H), 2,54 (m, 1H, 2-H), 2,41 (dd, $J = 16,7$ Hz, $J = 2,0$ Hz, 1H, 3'-H), 1,03 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H, 2-Me); diastereómero secundario: δ 7,33 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, 5-H), 6,61 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, 6-H), 4,69 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H, $CHOMe$), 3,81 (s, 3H, 7-OMe), 3,38 (s, 3H, 1-OMe), 3,27 (dd, $J = 16,0$ Hz, $J = 7,8$ Hz, 1H, 3-H), 2,41 (dd, $J = 16,0$ Hz, $J = 9,6$ Hz, 1H, 3'-H), 2,54 (m, 1H, 2-H), 1,22 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H, 2-Me).

2-Metil-4-metoxi-7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1H-indeno



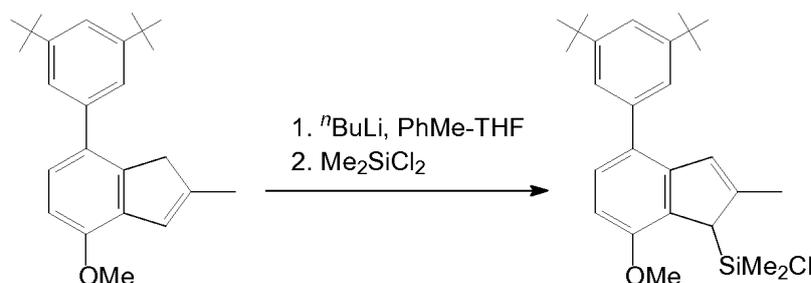
A una solución de bromuro de 3,5-di-*tert*-butilfenilmagnesio obtenida a partir de 59,3 g (0,220 mol) de 1-bromo-3,5-di-*tert*-butilbenceno y 7,60 g (0,313 mol, 1,42 eqv.) de limaduras de magnesio en 450 ml de THF se añadieron 1,00 g (1,28 mmol, 0,65 % en mol.) de $NiCl_2(PPh_3)IPr$ y una solución de 53,4 g (0,197 mol) de 4-bromo-1,7-dimetoxi-2-metilindano en 50 ml de THF. Aproximadamente después de aprox. 30 segundos se produjo un reflujo vigoroso y que solo después de los siguientes 30 segundos. Esta mezcla se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Por último, se añadieron 1000 ml de agua y a continuación 50 ml de HCl 12 M. El producto se extrajo con 500 ml de diclorometano, la fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 , se pasó a través de una columna corta con gel de sílice 60 (40-63 μm), y a continuación se evaporó a sequedad. Al residuo disuelto en 700 ml de tolueno se le añadieron 1,4 g de TsOH ó. Esta solución se caben reflujo usando una cabeza de Dean-Stark durante 20 min, se enfrió a temperatura ambiente, se lavó con 200 ml de $NaHCO_3$ acuoso al 10 %. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: hexano-diclorometano = 10:1, a continuación

1:1, vol.). Este procedimiento proporcionó 67,6 g (99 %) de 2-metil-4-metoxi-7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-indeno en forma de un polvo cristalino de color amarillento. El último se puede recrystalizar a partir de *n*-hexano con una pérdida mínima de peso.

Anál. calc. para C₂₅H₃₂O: C, 86,15; H, 9,25. Encontrado: C, 86,09; H, 9,23.

5 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,40 (m, 1H, 4-H en ^tBu₂C₆H₃), 7,35 (m, 2H, 2,6-H en ^tBu₂C₆H₃), 7,15 (d, J = 8,4 Hz, 1H, 6-H en indenilo), 6,88 (d, J = 8,4 Hz, 1H, 5-H en indenilo), 6,70 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,92 (s, 3H, OMe), 3,41 (m, 2H, 2,2'-H en indenilo), 2,15 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,38 (s, 18H, ^tBu).

10 Cloro[4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano



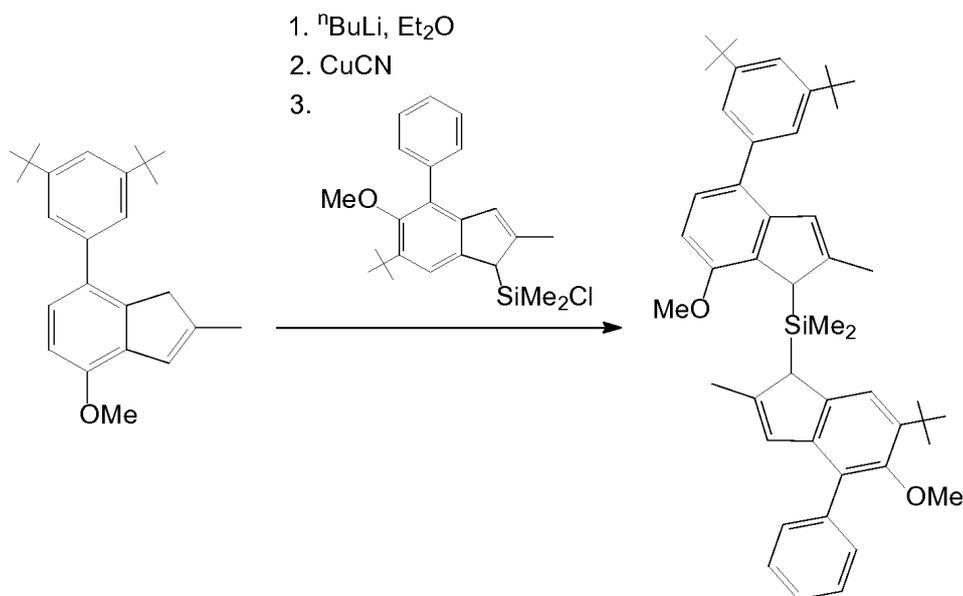
15 A una solución de 13,1 g (37,5 mmol) de 7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-4-metoxi-2-metil-1*H*-indeno en 200 ml de tolueno se añadieron 15,0 ml (37,5 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución viscosa resultante se agitó durante 2 h, y a continuación se añadieron 10 ml de THF. La suspensión formada se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, aprox. 2 h a 60 °C, se enfrió a -20 °C, y se añadieron 24,0 g (0,186 mol, 5 equiv.) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución resultante se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante 2 h a esta temperatura, se evaporó a aprox. 1/2 de su volumen, y a continuación se filtró a través de fritta sinterizada (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 30 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad para dar un aceite de color amarillento viscoso que contenía aprox. un 90 % de cloro[4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-2-

20 metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano. Este producto se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anál. calc. para C₂₇H₃₇ClOSi: C, 73,51; H, 8,45. Encontrado: C, 73,70; H, 8,57.

25 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,41 (m, 1H, 4-H en ^tBu₂C₆H₃), 7,34 (m, 2H, 2,6-H en ^tBu₂C₆H₃), 7,29 (d, J = 8,5 Hz, 1H, 6-H en indenilo), 6,76 (m, 1H, 3-H en indenilo), 6,74 (d, J = 8,5 Hz, 1H, 5-H en indenilo), 3,89 (s, 3H, OMe), 3,84 (s, 1H, 1-H en indenilo), 2,31 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,40 (s, 18H, ^tBu), 0,64 (s, 3H, SiMeMe'Cl), 0,01 (s, 3H, SiMeMe'Cl).

[2-Metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-1*H*-inden-1-il]-[2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano



30 A una solución de 12,3 g (35,3 mmol) de 7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-4-metoxi-2-metil-1*H*-indeno en 200 ml de éter se añadieron 14,2 ml (35,5 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -50 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -40 °C, y se añadieron 150 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, a continuación se enfrió a -40 °C, y se añadió una solución de 13,6 g (35,3 mmol) de (2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-1*H*-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano en 200 ml de éter en una porción. A continuación, esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se

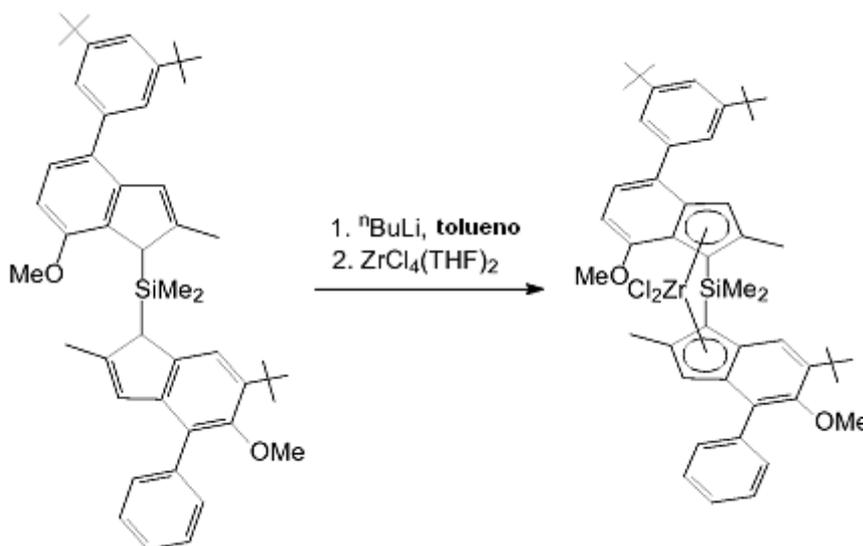
35

añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una capa de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad y se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 24,9 g de un cristal de color amarillento. Este producto con una pureza de aprox. un 90 % se usó adicionalmente sin purificación adicional.

5 Anál. calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{Si}$: C, 82,70; H, 8,68. Encontrado: C, 83,07; H, 8,80.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,70 (s), 7,29-7,55 (m), 6,72-6,81 (m), 6,49 (m), 6,43 (m), 4,07 (s), 3,95 (s), 3,94 (s), 3,89 (s), 3,88 (s), 3,95 (s), 3,84 (s), 3,28 (s), 3,26 (s), 2,33 (s), 2,20 (s), 2,12 (s), 1,99 (s), 1,49 (s), 1,45 (s), 1,43 (s), 1,42 (s), -0,13 (s), -0,15 (s), -0,23 (s), -0,31 (s).

10 Dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil(2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-inden-1-il)(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-inden-1-il)circonio (Metaloceno E6)



15 A una solución de 24,9 g (aprox. 35,3 mmol, pureza de aprox. un 90 %) de [6-*tert*-butil-5-metoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il][4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano en 300 ml de tolueno se añadieron 28,3 ml (70,8 mmol) de $n\text{-BuLi}$ 2,5 M en hexanos en una porción a temperatura ambiente. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a $-25\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadieron 13,3 g (35,3 mmol) de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$. La mezcla resultante se agitó durante 24 h, a continuación se añadieron 20 ml de THF, y la mezcla de reacción se agitó 2 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Después de la evaporación de aprox. 50 ml de los disolventes, la solución resultante calentada a $80\text{ }^\circ\text{C}$ se filtró a través de frita sinterizada (G4) para dar una solución de una mezcla de aprox. 1 a 1 de circonocenos *anti* y *syn*. Esta solución se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en una mezcla de 60 ml de tolueno y 10 ml de *n*-octano a reflujo. Los cristales de color naranja que precipitaron a partir de esta solución a temperatura ambiente se retiraron por filtración (G3), se lavaron con 3 x 10 ml de tolueno frío (esto condujo a una notable disminución de la cantidad del precipitado en el filtro), 3 x 10 ml de *n*-hexano frío, y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 6,12 g (20 %) del circonoceno *anti* puro. Los cristales de color rojo que precipitaron a partir de las aguas madre combinadas a temperatura ambiente después del reposo de esta solución durante una semana se retiraron por filtración, se lavaron con 3 x 10 ml de tolueno frío, 3 x 10 ml de *n*-hexano frío, y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 2,72 g del circonoceno *syn* puro. Las aguas madre se diluyeron con una cierta cantidad de *n*-hexano. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución se recogieron y se trataron como se ha descrito anteriormente. Este procedimiento se repitió tres veces en total para dar una cantidad adicional del circonoceno *syn* puro. De ese modo, se aislaron en total 8,32 g (28 %) del circonoceno *syn* puro.

Complejo *anti*:

35 Anál. calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{SiZr}$: C, 67,26; H, 6,82. Encontrado: C, 67,40; H, 6,93. RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,59 (s a, 2H, 2,6-H en Ph), 7,57 (s, 1H, 7-H en 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butilindenilo), 7,47 (d, $J = 1,8\text{ Hz}$, 2H, 2,6-H en 3,5-*t*Bu $_2$ C $_6$ H $_3$), 7,43 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,88 (t, $J = 1,8\text{ Hz}$, 1H, 4-H en 3,5-*t*Bu $_2$ C $_6$ H $_3$), 7,33 (d, $J = 7,8\text{ Hz}$, 1H, 5-H en 2-metil-4-aril-7-metoxiindenilo), 7,32 (m, 1H, 4-H en Ph), 6,97 (s, 1-H, 3-H en 2-metil-4-aril-7-metoxiindenilo), 6,55 (s, 1-H, 3-H en 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butilindenilo), 6,39 (d, $J = 7,8\text{ Hz}$, 1H, 6-H en 2-metil-4-aril-7-metoxiindenilo), 3,88 (s, 3H, OMe en 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butilindenilo), 3,39 (s, 3H, OMe en 2-metil-4-aril-7-metoxiindenilo), 2,26 (s, 3H, 2-Me en 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butilindenilo), 2,04 (s, 3H, 2-Me en 2-metil-4-aril-7-metoxiindenilo), 1,40 (s, 9H, *t*Bu en 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butilindenilo), 1,35 (s, 18H, *t*Bu en 3,5-*t*Bu $_2$ C $_6$ H $_3$), 1,30 (s, 3H, SiMeMe'), 1,18 (s, 3H, SiMeMe').

45

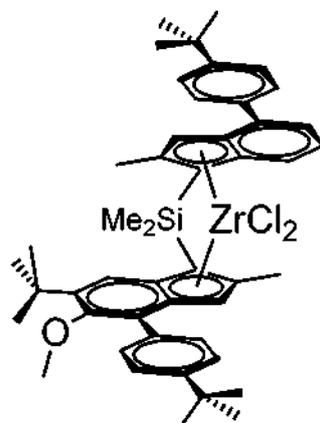
Complejo *syn*:

Encontrado: C, 67,33; H, 6,90.

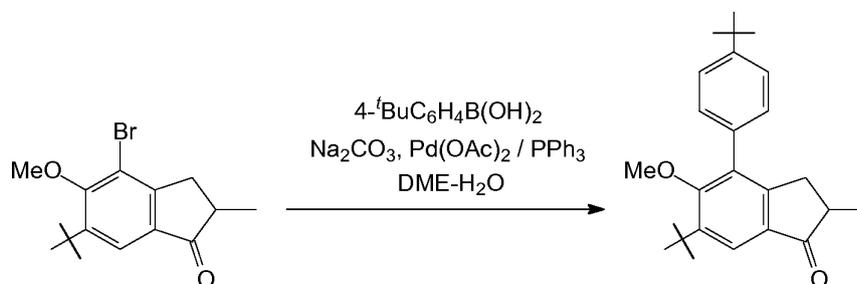
RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,70 (s, 1H, 7-H en 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindenilo), 7,59 (s a, 2H, 2,6-H en Ph), 7,50 (d, J = 1,8 Hz, 2H, 2,6-H en 3,5-*t*Bu₂C₆H₃), 7,43 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,36 (t, J = 1,8 Hz, 1H, 4-H en 3,5-*t*Bu₂C₆H₃),

7,32 (m, 1H, 4-H en Ph), 7,17 (d, J = 7,8 Hz, 1H, 5-H en 2-metil-4-aril-7-metoxiindenilo), 6,94 (s, 1-H, 3-H en 2-metil-4-aril-7-metoxiindenilo), 6,54 (s, 1-H, 3-H en 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindenilo), 6,33 (d, J = 7,8 Hz, 1H, 6-H en 2-metil-4-aril-7-metoxiindenilo), 3,99 (s, 3H, OMe en 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindenilo), 3,19 (s, 3H, OMe en 2-metil-4-aril-7-metoxiindenilo), 2,44 (s, 3H, 2-Me en 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindenilo), 2,41 (s, 3H, 2-Me en 2-metil-4-aril-7-metoxiindenilo), 1,35 (s, 18H, *t*Bu en 3,5-*t*Bu₂C₆H₃), 1,32 (s, 3H, SiMeMe'), 1,30 (s, 9H, *t*Bu en 2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindenilo), 1,20 (s, 3H, SiMeMe').

Síntesis de dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il] [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-6-*terc*-butil-inden-1-il]circonio (metalloceno E7)



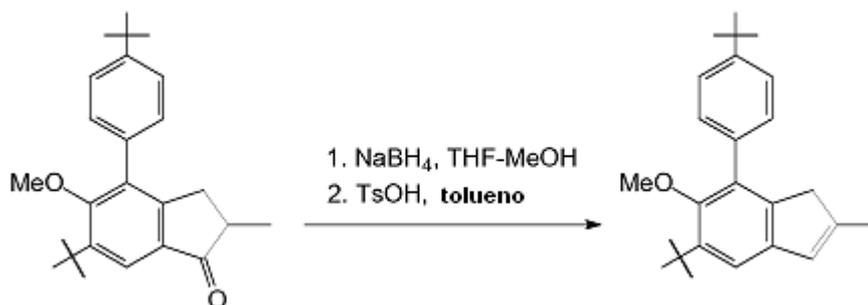
6-*terc*-Butil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-2-metilindan-1-ona



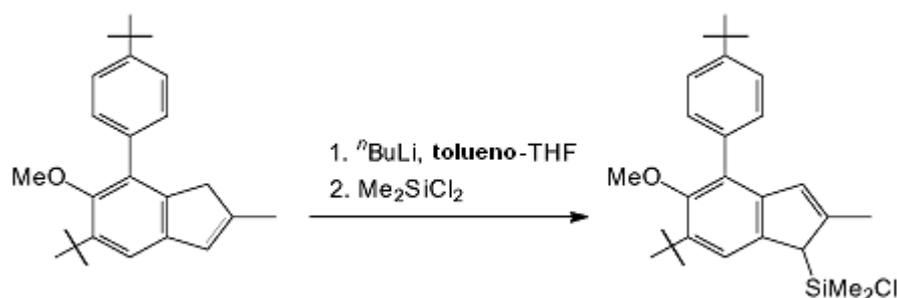
Una mezcla de 31,1 g (100 mmol) de 4-bromo-6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metilindanona, 25,0 g (140 mmol) de ácido 4-*terc*-butilfenilborónico, 29,4 g (280 mmol) de Na₂CO₃, 1,35 g (6,00 mmol, 6 % en mol.) de Pd(OAc)₂, y 3,15 g (12,0 mmol, 12 % en mol.) de PPh₃ en 130 ml de agua y 380 ml de DME se calentó a reflujo durante 6 h en atmósfera de argón. La mezcla formada se evaporó a sequedad. Al residuo se le añadieron 500 ml de diclorometano y 500 ml de agua. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na₂SO₄, se evaporó a sequedad, y el producto en bruto se aisló usando cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexanos-diclorometano = 2:1, vol.). Este producto en bruto se recrystalizó en n-hexano para dar 29,1 g (81 %) de un sólido de color blanco.

Anál. calc. para C₂₅H₃₂O₂: C, 82,37; H, 8,85. Encontrado: C, 82,26; H, 8,81.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,74 (s, 1H, 7-H en indenilo), 7,48 (d, J = 8,0 Hz, 2H, 2,6-H en C₆H₄^tBu), 7,33 (d, J = 8,0 Hz, 2H, 3,5-H en C₆H₄^tBu), 3,27 (s, 3H, OMe), 3,15 (dd, J = 17,3 Hz, J = 7,7 Hz, 1H, 3-H en indan-1-ona), 2,67-2,59 (m, 1H, 2-H en indan-1-ona), 2,48 (dd, J = 17,3 Hz, J = 3,7 Hz, 3'-H en indan-1-ona), 1,42 (s, 9H, ^tBu en C₆H₄^tBu), 1,38 (s, 9H, 6-^tBu en indan-1-ona), 1,25 (d, J = 7,3 Hz, 3H, 2-Me en indan-1-ona).

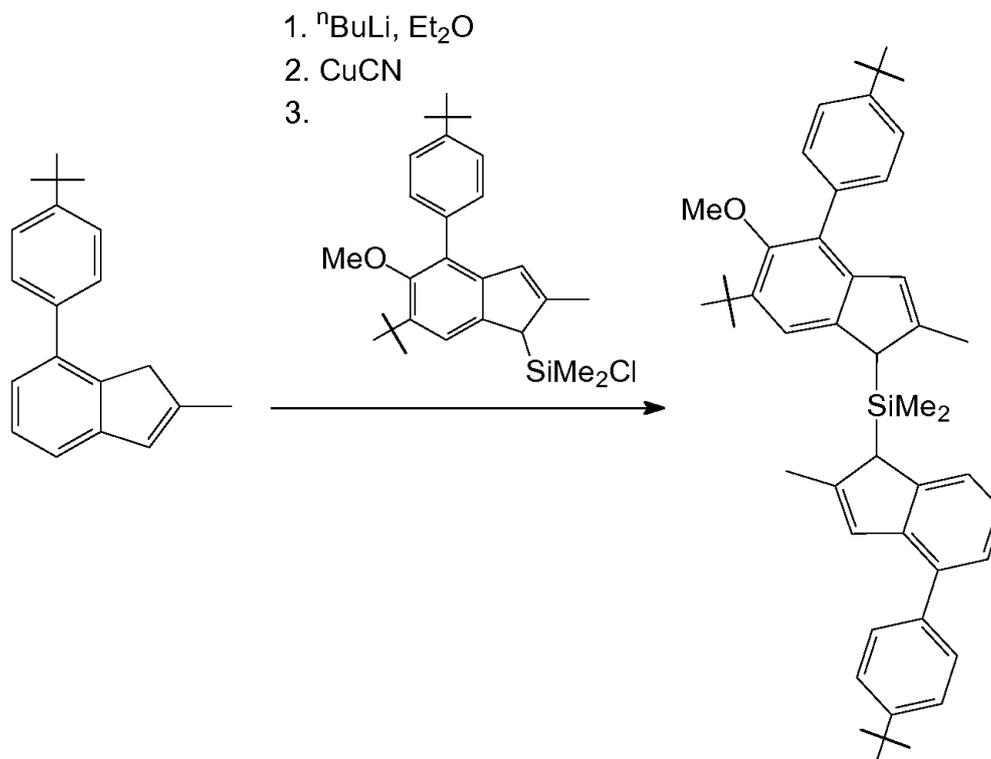
5-*terc*-Butil-7-(4-*terc*-butilfenil)-6-metoxi-2-metil-1*H*-indeno

- 5 A una solución de 28,9 g (79,2 mmol) de 6-*terc*-butil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en 400 ml de THF enfriado a 5 °C se añadieron 5,00 g (132 mmol) de NaBH₄. A continuación, se añadieron 100 ml de metanol gota a gota a esta mezcla con agitación vigorosa durante aprox. 7 h a 5 °C. La mezcla resultante se evaporó a sequedad, y el residuo se repartió entre 500 ml de diclorometano y 1000 ml de HCl 0,5 M. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar un aceite incoloro. A una solución de este aceite en 500 ml de tolueno se añadió 1,0 g
- 10 de TsOH. La mezcla formada se calentó a reflujo con cabeza de Dean-Stark durante 15 min y a continuación se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua. La solución de color rojizo resultante se lavó con Na₂CO₃ acuoso al 10 %, la fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K₂CO₃ y a continuación se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm). El lecho de gel de sílice se lavó adicionalmente con 50 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar una masa cristalina de color amarillento. El producto se aisló mediante la recristalización de esta masa a partir de 150 ml de n-hexano caliente. Los cristales precipitados a 5 °C se recogieron y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 23,8 g de 5-*terc*-butil-7-(4-*terc*-butilfenil)-6-metoxi-2-metil-1*H*-indeno macrocristalino de color blanco. Las aguas madre se evaporaron a sequedad y el residuo se recristalizó en 20 ml de n-hexano caliente de la misma forma. Este procedimiento proporcionó 2,28 g adicionales del
- 15 producto. De ese modo, el rendimiento total del producto del título fue de 26,1 g (95 %).
Anál. calc. para C₂₅H₃₂O: C, 86,15; H, 9,25. Encontrado: C, 86,24; H, 9,40.
RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,44 (d, J = 8,5 Hz, 2H, 2,6-H en C₆H₄^tBu), 7,40 (d, J = 8,5 Hz, 2H, 3,5-H en C₆H₄^tBu), 7,21 (s, 1H, 4-H en indenilo), 6,43 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,20 (s, 3H, OMe), 3,15 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,05 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,43 (s, 9H, 5-^tBu en indenilo), 1,37 (s, 9H, ^tBu en C₆H₄^tBu).
- 20
- 25

[6-*terc*-Butil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il](cloro)dimetilsilano

- 30 A una solución de 10,5 g (30,0 mmol) de 5-*terc*-butil-7-(4-*terc*-butilfenil)-6-metoxi-2-metil-1*H*-indeno en 200 ml de tolueno se añadieron 12,0 ml (30,0 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución viscosa resultante se agitó durante 10 h, y a continuación se añadieron 10 ml de THF. La mezcla formada se agitó durante 2 h a 60 °C, a continuación se enfrió a -20 °C, y se añadieron 19,4 g (150 mmol, 5 equiv.) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución resultante se calentó a temperatura ambiente, se calentó a reflujo durante 1 h, y a continuación se filtró a través de fritta sinterizada (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 10 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad para dar 13,2 g (99 %) del producto del título en forma de un
- 35 aceite de color amarillento que se usó adicionalmente sin purificación adicional.
Anál. calc. para C₂₇H₃₇ClOSi: C, 73,51; H, 8,45. Encontrado: C, 73,38; H, 8,50.
RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,45 (d, J = 8,5 Hz, 2H, 2,6-H en C₆H₄^tBu), 7,41-7,38 (m, 3H, 3,5-H en C₆H₄^tBu y 7-H en indenilo), 6,48 (s, 1H, 3-H en indenilo), 3,54 (s, 1H, 1-H en indenilo), 3,20 (s, 3H, OMe), 2,19 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,43 (s, 9H, 6-^tBu en indenilo), 1,38 (s, 9H, ^tBu en C₆H₄^tBu), 0,43 (s, 3H, SiMeMe'Cl), 0,16 (s, 3H, SiMeMe'Cl).
- 40
- 45

[6-*tert*-Butil-4-(4-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il][4-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano

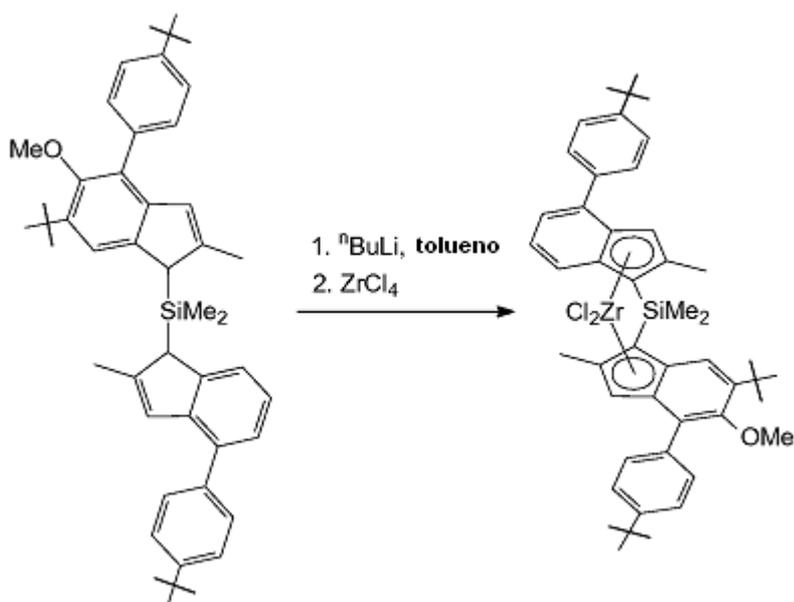


5 A una solución de 7,88 g (30,0 mmol) de 7-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno en 200 ml de éter se añadieron
 12,0 ml (30,0 mmol) de $n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos en una porción a $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Esta mezcla se agitó durante una noche a
 temperatura ambiente, a continuación se enfrió a $-40\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadieron 215 mg de CuCN . La mezcla resultante se
 agitó durante 1 h a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, a continuación se enfrió a $-40\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadió una solución de 13,2 g (30,0 mmol) de [6-
 10 *tert*-butil-4-(4-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il](cloro)dimetilsilano (preparada como se ha descrito
 anteriormente) en 150 ml de éter en una porción. A continuación, esta mezcla se agitó durante una noche a
 temperatura ambiente, a continuación se añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una capa de
 gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con 2 x 75 ml de diclorometano. El eluato orgánico
 combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 20,1 g del
 producto del título (basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN, éste tiene una pureza de aprox. un
 15 90 % y es una mezcla de aprox. 1:1 de los diastereómeros) en forma de un cristal de color amarillento que se usó
 adicionalmente sin purificación adicional.

Anál. calc. para $\text{C}_{47}\text{H}_{58}\text{OSi}$: C, 84,63; H, 8,76. Encontrado: C, 84,31; H, 8,57.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,51-7,40 (m), 7,34 (s), 7,33 (s), 7,28-7,21 (m), 7,16-7,10 (m), 6,83 (s), 6,82 (s), 6,50 (s), 3,71 (s),
 3,68 (s), 3,66 (s), 3,23 (s), 3,22 (s), 2,19 (s), 2,17 (s), 2,16 (s), 2,11 (s), 1,44 (s), 1,42 (s), 1,39 (s), 1,39 (s), 1,38 (s), -
 20 0,12 (s), -0,18 (s), -0,22 (s).

Dicloruro de *anti*- y *syn*-dimetilsilanodiiil[2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-inden-1-il]-[2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-6-
tert-butil-inden-1-il]circonio (metaloceno E7)



A una solución de 20,1 g (aprox. 30,0 mmol) de [6-*tert*-butil-4-(4-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il][4-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetil-silano (con una pureza de aprox. un 90 % como se ha descrito anteriormente) en 250 ml de éter enfriado a -30 °C se añadieron 24,0 ml (60,0 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La solución de color rojo resultante se enfrió a -30 °C, y se añadieron 7,00 g (30,0 mmol) de ZrCl₄. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h dando como resultado una solución con una gran cantidad de precipitado de color naranja claro. La misma proporción de *anti/syn* igual a 55/45 se encontró tanto en solución como en precipitado mediante espectroscopía de RMN. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad, el residuo se trató con 450 ml de tolueno caliente, y la suspensión caliente resultante se filtró en caliente a través de fritta sinterizada (G4). Los cristales que precipitaron a partir del filtrado a temperatura ambiente se recogieron y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó aprox. 10 g de a aprox. 4:1 mezcla de circonocenos *syn* y *anti*. La cristalización de esta mezcla a partir de 125 ml de tolueno caliente proporcionó 6,20 g (25 %) del circonoceno *syn* puro. Las aguas madre se evaporaron a sequedad, y el residuo se recrystalizó a partir de 45 ml de tolueno para dar 2,53 g (10 %) de circonoceno *anti* en forma de un polvo de color ligeramente naranja. De nuevo, las aguas madre se evaporaron a sequedad, y a continuación se añadieron 100 ml de n-hexano. La suspensión se filtró a través de fritta sinterizada (G3), y el precipitado se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 9,20 g de una mezcla de circonocenos *anti* y *syn* de aprox. 70:30. De ese modo, el rendimiento total de los circonocenos *ansa* aislados fue 17,9 g (72 %). La asignación en los espectros de RMN se realizó usando las siguientes abreviaturas: L¹ para 4-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo y L² para 6-*tert*-butil-4-(4-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-ilo.

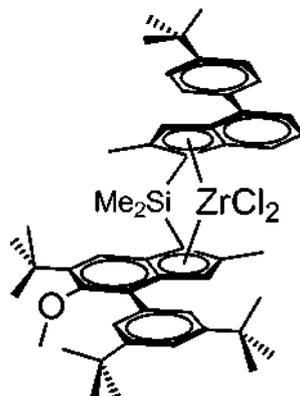
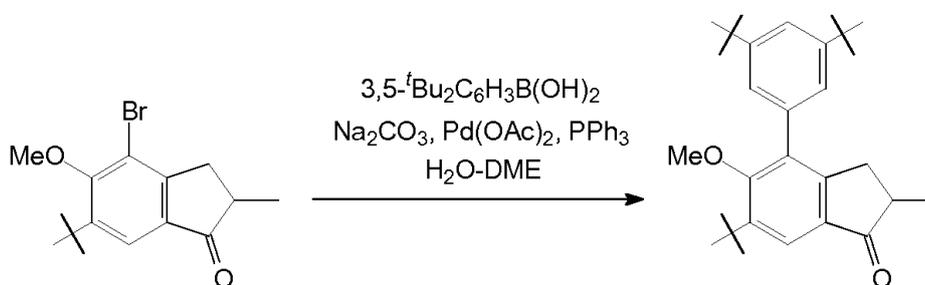
Circonoceno *anti*

Anál. calc. para C₄₇H₅₆Cl₂OSiZr: C, 68,25; H, 6,82. Encontrado: C, 68,43; H, 7,01. RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,63-7,61 (m, 3H, 2,6-H en C₆H₄^tBu en L¹ y 7-H en L¹), 7,53-7,51 (m, 3H, 2,6-H en C₆H₄^tBu en L² y 7-H en L²), 7,47-7,42 (m, 4H, 3,5-H en C₆H₄^tBu en L¹ y 3,5-H en C₆H₄^tBu en L²), 7,37 (d, J = 7,0 Hz, 1H, 5-H en L¹), 7,08 (dd, J = 8,5 Hz, J = 7,0 Hz, 1H, 6-H en L¹), 7,01 (s, 1H, 3-H en L¹), 6,62 (s, 1H, 3-H en L²), 3,36 (s, 3H, OMe), 2,24 (s, 3H, 2-Me en L¹), 2,17 (s, 3H, 2-Me en L²), 1,39 (s, 9H, ^tBu en C₆H₄^tBu en L¹), 1,33-1,31 (m, 24H, ^tBu en C₆H₄^tBu en L², 6-^tBu en L², SiMeMe' y SiMeMe').

Circonoceno *syn*

Anál. calc. para C₄₇H₅₆Cl₂OSiZr: C, 68,25; H, 6,82. Encontrado: C, 68,33; H, 6,98. RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,64 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 7-H en L¹), 7,57 (d, J = 7,7 Hz, 2H, 2,6-H en C₆H₄^tBu en L¹), 7,52-7,41 (m, 7H, 2,6-H en C₆H₄^tBu en L², 7-H en L², 3,5-H en C₆H₄^tBu en L¹ y 3,5-H en C₆H₄^tBu en L²), 7,17-7,14 (m, 1H, 5-H en L¹), 6,91 (s, 1H, 3-H en L¹), 7,08 (t, J = 7,6 Hz, 1H, 6-H en L¹), 6,51 (s, 1H, 3-H en L²), 3,18 (s, 3H, OMe), 2,43 (s, 3H, 2-Me en L¹), 2,37 (s, 3H, 2-Me en L²), 1,44 (s, 3H, SiMeMe'), 1,33 (m, 27H, ^tBu en C₆H₄^tBu en L¹, ^tBu en C₆H₄^tBu en L², 6-^tBu en L²), 1,22 (s, 3H, SiMeMe').

Síntesis de dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-inden-1-il] [2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butil-fenil)-5-metoxi-6-*tert*-butil-inden-1-il]circonio (metalloceno E8)

6-*terc*-Butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-2-metilindan-1-ona

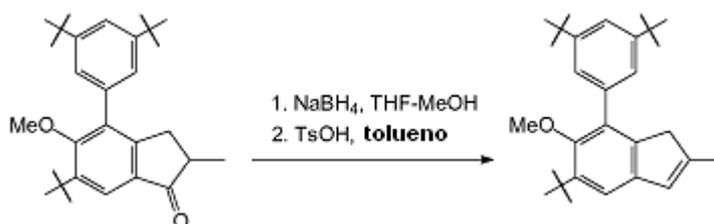
5

Una mezcla de 30,7 g (98,6 mmol) de 4-bromo-6-*terc*-butil-5-metoxi-2-metilindanona, 30,6 g (128 mmol) de ácido 3,5-di-*terc*-butilfenilborónico, 29,7 g (280 mmol) de Na₂CO₃, 1,35 g (5,92 mmol; 6 % en mol.) de Pd(OAc)₂, 3,15 g (11,8 mmol; 12 % en mol.) de PPh₃, 130 ml de agua, y 380 ml de 1,2-dimetoxietano se calentó a reflujo durante 12 h. A continuación, la mezcla de reacción se inactivó con agua, los disolventes se evaporaron. El residuo se disolvió en 500 ml de diclorometano, y esta solución se lavó con 500 ml de agua. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na₂SO₄, a continuación se evaporó a sequedad. El producto en bruto aislado a partir del residuo usando cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μ m, hexanos-diclorometano = 2:1, vol.) se recristalizó a continuación a partir de *n*-hexano para dar 18,5 g (43 %) de un sólido de color blanco.

Anál. calc. para C₂₉H₄₀O₂: C, 82,81; H, 9,59. Encontrado: C, 83,04; H, 9,75.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,74 (s, 1H, 7-H en indan-1-ona), 7,41 (t, J = 1,6 Hz, 1H, 4-H en C₆H₃^tBu₂), 7,24 (d, J = 1,6 Hz, 2,6-H en C₆H₃^tBu₂), 3,24 (s, 3H, OMe), 3,17 (dd, J = 17,3 Hz, J = 8,0 Hz, 1H, 3-H en indan-1-ona), 2,64 (m, 1H, 2-H en indan-1-ona), 2,47 (dd, J = 17,3 Hz, J = 3,7 Hz, 1H, 3-H' en indan-1-ona), 1,43 (s, 9H, 6-^tBu en indan-1-ona), 1,36 (s, 18H, ^tBu en C₆H₃^tBu₂), 1,25 (d, J = 7,3 Hz, 3H, 2-Me en indan-1-ona).

20

5-*terc*-Butil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-metoxi-2-metil-1*H*-indeno

25

A una solución de 16,3 g (38,8 mmol) de 6-*terc*-butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-2-metilindan-1-ona en 200 ml de THF enfriado a 5 °C se añadieron 1,47 g (38,9 mmol) de NaBH₄. A continuación, se añadieron 80 ml de metanol gota a gota a esta mezcla con agitación vigorosa durante aprox. 7 h a 5 °C. La mezcla resultante se evaporó a sequedad, y el residuo se trató con 300 ml de diclorometano y 300 ml de HCl 2 M. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar un aceite incoloro. A una solución de este aceite en 250 ml de tolueno se añadieron 0,1 g de TsOH, esta mezcla se calentó a reflujo con cabeza de Dean-Stark durante 15 min y a continuación se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua. La solución resultante se lavó con Na₂CO₃ acuoso al 10 %. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se

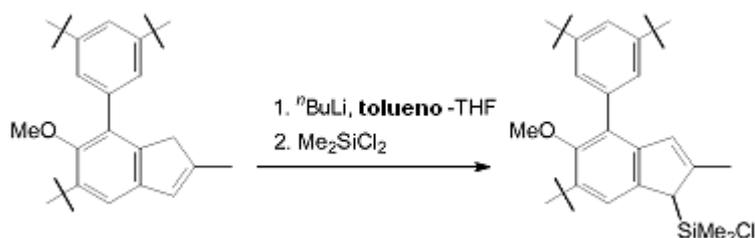
30

secó sobre K_2CO_3 y a continuación se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μ m). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar 15,7 g (99 %) de un producto cristalino de color blanco que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anál. calc. para $C_{29}H_{40}O$: C, 86,08; H, 9,96. Encontrado: C, 86,26; H, 10,21.

5 RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,36 (t, $J = 1,8$ Hz, 1H, 4H en $C_6H_3^tBu_2$), 7,33 (d, $J = 1,8$ Hz, 2H, 2,6-H en $C_6H_3^tBu_2$), 7,21 (s, 1H, 4-H en indenilo), 6,44 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,17 (s, 3H, OMe), 3,14 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,06 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,44 (s, 9H, 5- tBu en indenilo), 1,35 (s, 18H, tBu en $C_6H_3^tBu_2$). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 150,4, 145,2 (dos resonancias), 141,7, 140,9, 140,6, 137,3, 132,5, 126,9, 124,0, 120,1, 116,9, 60,2, 43,0, 35,2, 34,9, 31,5, 31,0, 16,7.

10 [6-*tert*-Butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il](cloro)-dimetilsilano



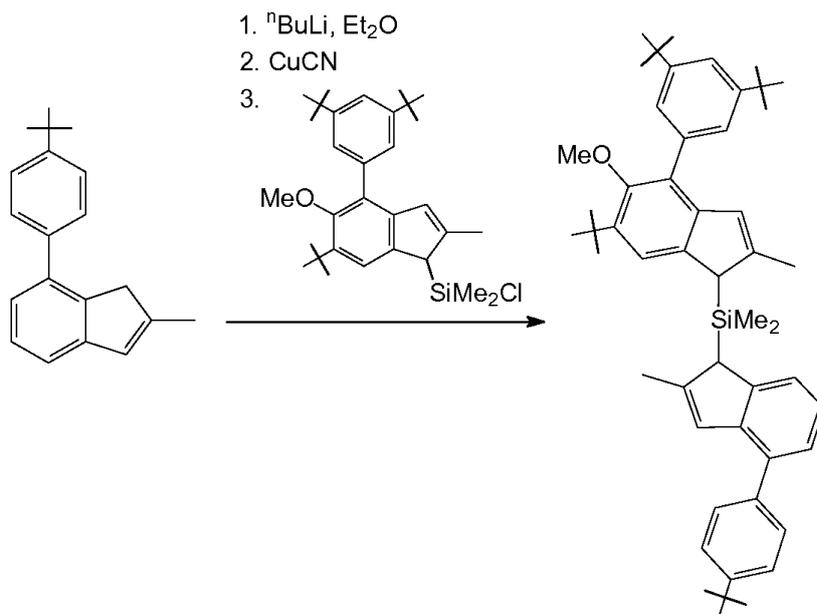
15 A una solución de 15,7 g (38,8 mmol) de 5-*tert*-butil-7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-6-metoxi-2-metil-1*H*-indeno en 200 ml de tolueno se añadieron 16,0 ml (40,0 mmol) de $nBuLi$ 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución viscosa resultante se agitó durante 10 h, y a continuación se añadieron 10 ml de THF. Esta mezcla se agitó durante 2 h a 60 $^{\circ}C$, a continuación se enfrió a -20 $^{\circ}C$, y se añadieron 25,0 g (194 mmol, 5 equiv.) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución resultante se calentó a reflujo durante 2 h, a continuación se evaporó a aprox. 3/4 de su volumen, y se filtró a través de fritta sinterizada (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 30 ml de tolueno.

20 El filtrado combinado se evaporó a sequedad para dar 19,2 g (99 %) de un sólido de color blanco que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anál. calc. para $C_{31}H_{45}ClOSi$: C, 74,88; H, 9,12. Encontrado: C, 75,12; H, 9,37.

25 RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,38 (s, 1H, 7-H en indenilo), 7,36 (t, $J = 1,6$ Hz, 1H, 4-H en $C_6H_3^tBu_2$), 7,33 (d, $J = 1,6$ Hz, 2H, 2,6-H en $C_6H_3^tBu_2$), 6,49 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,54 (s, 1H, 1-H en indenilo), 3,17 (s, 3H, OMe), 2,19 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,44 (s, 9H, 6- tBu en indenilo), 1,36 (s, 18H, tBu en $C_6H_3^tBu_2$), 0,45 (s, 3H, SiMeMe'), 0,18 (s, 3H, SiMeMe').

30 [6-*tert*-Butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il][4-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano



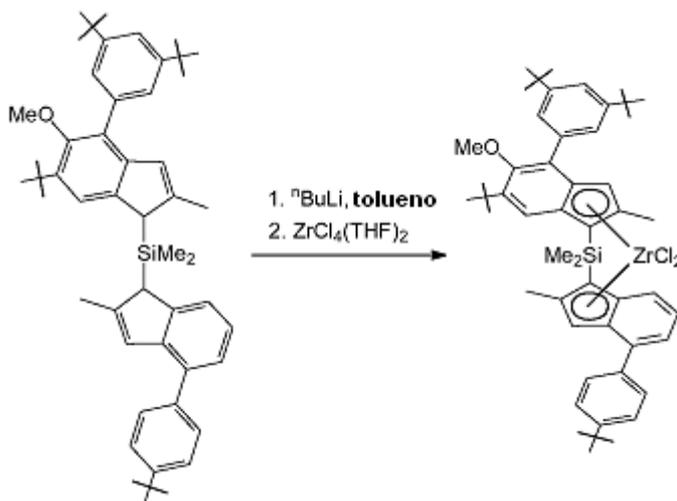
35 A una solución de 5,54 g (21,1 mmol) de 7-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno en 150 ml de éter se añadieron 8,50 ml (21,3 mmol) de $nBuLi$ 2,5 M en hexanos en una porción a -40 $^{\circ}C$. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -40 $^{\circ}C$, y se añadieron 190 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 $^{\circ}C$, a continuación se enfrió a -40 $^{\circ}C$, y se añadió una solución de 10,5 g (21,1 mmol) de [6-

tert-butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il](cloro)dimetil-silano en 150 ml de éter en una porción. A continuación, esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una capa de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con 2 x 75 ml de diclorometano. El eluato combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se trituró con 70 ml de n-hexano. La suspensión obtenida se filtró sobre frita sinterizada, el precipitado se lavó con 30 ml de n-hexano y se secó al vacío para dar un polvo de color blanco. Además, las aguas madre se evaporaron hasta un volumen pequeño. La suspensión formada se filtró a través de frita sinterizada (G3), y el precipitado se lavó con 2 x 15 ml de n-hexano y a continuación se secó al vacío. De nuevo, las aguas madre se evaporaron para dar a aceite de color amarillento que se recristalizó a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos meses. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución se recogieron y se secaron al vacío. De ese modo, se aislaron 12,2 g (80 %) del producto del título. La asignación en los espectros de RMN se realizó usando las siguientes abreviaturas: L¹ para 4-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo y L² para 6-*tert*-butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-ilo.

Anál. calc. para C₅₁H₆₆OSi: C, 84,70; H, 9,20. Encontrado: C, 84,91; H, 9,35.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,48-7,46 (s, 5H, 2,6-H en C₆H₄^tBu y 2,4,6-H en C₆H₃^tBu₂), 7,38 (s, 3H, 3,5-H en C₆H₄^tBu y 7-H en L²), 7,34 (d, J = 7,5 Hz, 1H, 7-H en L¹), 7,24 (d, J = 7,5 Hz, 1H, 5-H en L¹), 7,14 (t, J = 7,5 Hz, 1H, 6-H en L¹), 6,80 (s, 1H, 3-H en L¹), 6,51 (s, 1H, 3-H en L²), 3,71 (s, 1H, 1-H en L¹), 3,68 (s, 1H, 1-H en L²), 3,20 (s, 3H, OMe), 2,18 (s, 3H, 2-Me en L¹), 2,13 (s, 3H, 2-Me en L²), 1,44 (s, 9H, 6-^tBu en L²), 1,39 (s, 9H, ^tBu en C₆H₄^tBu), 1,38 (s, 18H, ^tBu en C₆H₃^tBu₂), -0,13 (s, 3H, SiMeMe'), -0,21 (s, 3H, SiMeMe').

Dicloruro de *anti*- y *syn*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-inden-1-il][2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-6-*tert*-butil-inden-1-il]circonio (metalloceno E8)



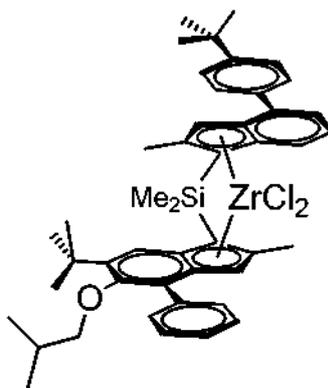
A una solución de 10,3 g (14,2 mmol) de [6-*tert*-butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il][4-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetil-silano en 200 ml de tolueno (se usó una solución ligeramente caliente debido a la baja solubilidad del ligando de formación de puentes de partida) se añadieron 11,4 ml (28,5 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación durante 2 h a $80\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla resultante se enfrió a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadieron 5,37 g (14,2 mmol) de ZrCl₄(THF)₂. Esta mezcla se agitó durante 24 h, a continuación se añadieron 20 ml de THF se añadió. La mezcla formada se agitó durante 3 h a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y a continuación se evaporó a aprox. 150 ml. La mezcla resultante se filtró a través de frita sinterizada (G4) a $80\text{ }^\circ\text{C}$ para dar, basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN, una solución de aprox. 1 a 1 de circonocenos *anti* y *syn*. Este filtrado se evaporó a continuación a aprox. 10 ml, y a continuación se añadieron 100 ml de n-hexano. El precipitado de color naranja formado se retiró inmediatamente por filtración sobre frita sinterizada (G4), se lavó con 2 x 10 ml de n-hexano, y se secó al vacío. Este procedimiento proporcionó 2,10 g del circonoceno *syn* contaminado con un 2 % de isómero *anti*. El filtrado se evaporó a sequedad, y el residuo se recristalizó a partir de n-hexano. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución se recogieron y se secaron al vacío para dar 3,52 g de una de aprox. 1:1 de circonocenos *syn* y *anti*. Además, 1,46 g de una mezcla de aprox. 1:10 de circonocenos *syn* y *anti* precipitaron después de una semana a partir del filtrado a temperatura ambiente. El último producto se recristalizó a partir de 25 ml de n-octano caliente. Los cristales pitados a temperatura ambiente se recogieron y se secaron al vacío para dar 0,75 g del circonoceno *anti* puro. Las aguas madre se evaporaron hasta 7 ml, a continuación el residuo se calentó para disolver el precipitado formado. Los cristales que precipitaron a partir de esta solución a temperatura ambiente se recogieron y se secaron al vacío para dar 490 mg de circonoceno *anti* contaminado con un 8 % de isómero *syn*. La asignación en los espectros de RMN se realizó usando las siguientes abreviaturas: L¹ para 4-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo y L² para 6-*tert*-butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-ilo.

Circonoceno *anti*

Anál. calc. para $C_{51}H_{64}Cl_2OSiZr$: C, 69,35; H, 7,30. Encontrado: C, 69,54; H, 7,49. RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,63-7,61 (m, 3H, 7-H en L^1 y 2,6-H en $C_6H_4^tBu$), 7,51 (s, 1H, 7-H en L^2), 7,47 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, 3,5-H en $C_6H_4^tBu$), 7,44 (s a, 2H, 2,6-H en $C_6H_3^tBu_2$), 7,37 (d, $J = 6,8$ Hz, 1H, 5-H en L^1), 7,34 (t, $J = 1,6$ Hz, 1H, 4-H en $C_6H_3^tBu_2$), 7,07 (dd, $J = 8,5$ Hz, $J = 6,9$ Hz, 1H, 6-H en L^1), 7,01 (s, 1H, 3-H en L^1), 6,62 (s, 1H, 3-H en L^2), 3,35 (s, 3H, OMe), 2,25 (s, 3H, 2-Me en L^2), 2,19 (s, 3H, 2-Me en L^1), 1,40 (s, 9H, 6- tBu en L^2), 1,34 (s, 9H, tBu en $C_6H_4^tBu$), 1,33-1,23 (m, tBu en $C_6H_3^tBu_2$, SiMeMe' y SiMeMe').

10 Circonoceno *syn*

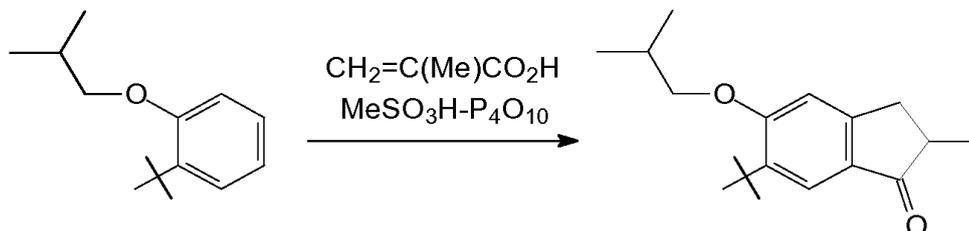
Anál. calc. para $C_{51}H_{64}Cl_2OSiZr$: C, 69,35; H, 7,30. Encontrado: C, 69,33; H, 7,58. RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,65 (d, 1H, $J = 8,6$ Hz, 7-H en L^1), 7,57 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, 2,6-H en $C_6H_4^tBu$), 7,52 (s, 1H, 7-H en L^2), 7,47 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, 3,5-H en $C_6H_4^tBu$), 7,44 (s a, 2H, 2,6-H en $C_6H_3^tBu_2$), 7,33 (t, $J = 1,6$ Hz, 1H, 4-H en $C_6H_3^tBu_2$), 7,13 (d, $J = 6,8$ Hz, 1H, 5-H en L^1), 6,90 (s, 1H, 3-H en L^1), 6,85 (dd, $J = 8,6$ Hz, $J = 6,8$ Hz, 1H, 6-H en L^1), 6,50 (s, 1H, 3-H en L^2), 3,14 (s, 3H, OMe), 2,44 (s, 3H, 2-Me en L^2), 2,38 (s, 3H, 2-Me en L^1), 1,44 (s, 3H, SiMeMe'), 1,35-1,33 (m, 36H, 6- tBu en L^2 , tBu en $C_6H_4^tBu$ y tBu en $C_6H_3^tBu_2$), 1,22 (s, 3H, SiMeMe').

20 Síntesis de dicloruro de *anti*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il](2-metil-4-fenil-5-isobutoxi-6-*terc*-butil-inden-1-il)circonio (metaloceno E9)25 1-*terc*-Butil-2-isobutoxibenceno

A una solución de 60,1 g (0,40 mol) de 2-*terc*-butilfenol en 600 ml de DMSO se añadieron 89,6 g (1,60 mol) de KOH y 147 g (0,80 mol) de isobutil yoduro. Esta mezcla se agitó durante 2 h a temperatura ambiente, a continuación se añadieron 73,6 g (0,40 mol) de yoduro de isobutilo. La mezcla resultante se agitó durante 1 h, y, de nuevo, a continuación se añadieron 73,6 g (0,40 mol) de yoduro de isobutilo. La mezcla formada se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La fase superior se separó. A la fase de la parte inferior se añadieron 5 litros de agua, y una cierta parte del producto se extrajo con 2 x 250 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado (incluyendo la fase superior separada) se lavó con 5 x 1 litros de agua, seco sobre Na_2SO_4 , y se evaporó a sequedad. El producto en bruto (libre de 2-*terc*-butilfenol) se obtuvo a partir del residuo mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: hexanos). A continuación, este producto en bruto se destiló para dar 1-*terc*-butil-2-isobutoxibenceno puro, p.e. 85-95 $^{\circ}C/4$ mm de Hg. Este procedimiento proporcionó 44,9 g (54 %) del producto del título.

Anál. calc. para $C_{14}H_{22}O$: C, 81,50; H, 10,75. Encontrado: C, 81,45; H, 10,84.

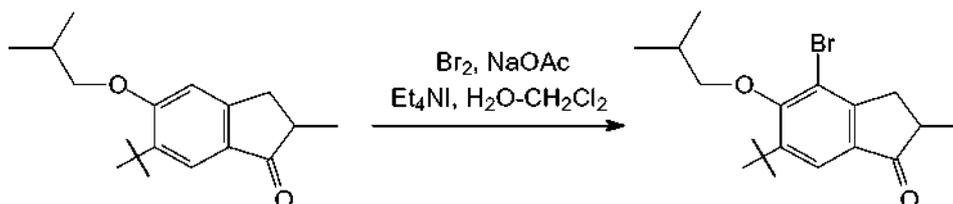
RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,35 (dd, $J = 7,7$ Hz, $J = 1,6$ Hz, 1H, 6-H), 7,22 (td, $J = 7,7$ Hz, $J = 1,6$ Hz, 1H, 5-H), 6,96-6,90 (m, 2H, 3,4-H), 3,82 (d, $J = 6,3$ Hz, 2H, OCH_2CHMe_2), 2,23 (m, 1H, OCH_2CHMe_2), 1,47 (s, 9H, tBu), 1,15 (d, $J = 6,7$ Hz, 6H, OCH_2CHMe_2).

5-Isobutoxi-6-*terc*-butil-2-metilindanona

5 Una mezcla de 75,1 g (0,872 mol) de ácido metacrílico y 90,0 g (0,436 mol) de 1-*terc*-butil-2-isobutoxibenceno se añadió gota a gota a reactivo de Eaton (preparado a partir de 119 g de P_4O_{10} y 600 ml de $MeSO_3H$) durante 2 h a 50 °C. La mezcla resultante se agitó a 50 °C durante 30 min, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, y se vertió en 1 litro de agua fría. El producto en bruto se extrajo con 3 x 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico se lavó con K_2CO_3 acuoso, se secó sobre Na_2SO_4 , y a continuación se pasó a través de una capa de gel de sílice (40-63 μm). El lecho de gel de sílice se lavó adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El eluato combinado se evaporó a sequedad. El residuo se destiló al vacío, p.e. 155-170 °C/5 mm de Hg. El producto se purificó por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm ; eluyente: n-hexano-diclorometano-éter = 25:25:1, vol.) para dar 91,9 g (76 %) de la indanona del título.

Anál. calc. para $C_{18}H_{26}O_2$: C, 78,79; H, 9,55. Encontrado: C, 78,94; H, 9,70.

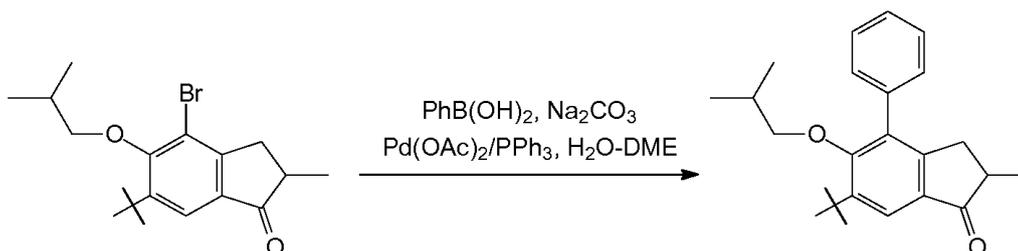
15 RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,69 (s, 1H, 7-H en indan-1-ona), 6,87 (s, 1H, 4-H en indan-1-ona), 3,86 (d, $J = 6,3$ Hz, 2H, OCH_2CHMe_2), 3,30 (dd, $J = 16,5$ Hz, $J = 7,1$ Hz, 1H, 3-H en indan-1-ona), 2,69-2,59 (m, 2H, 2,3'-H en indan-1-ona), 2,22 (m, 1H, OCH_2CHMe_2), 1,41 (s, 9H, tBu), 1,28 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H, 2-Me en indan-1-ona), 1,11 (d, $J = 6,7$ Hz, 6H, OCH_2CHMe_2).

20 4-Bromo-5-isobutoxi-6-*terc*-butil-2-metilindanona

25 A una mezcla de 91,9 g (335 mmol) de 5-isobutoxi-6-*terc*-butil-2-metilindanona, 82,5 g (1,0 mol) de NaOAc, 1,70 g (7,0 mmol) de yoduro de tetraetilamonio, 500 ml de agua, y 170 ml de diclorometano se añadieron 17,2 ml (335 mmol) de bromo con agitación vigorosa durante 1 h a 0 °C. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a esta temperatura, y a continuación se añadieron 41,3 g (0,5 mol) de NaOAc. A la mezcla obtenida se le añadieron 9,0 ml (175 mmol) de bromo gota a gota durante 0,5 h a 0 °C. La mezcla formada se agitó durante 2 h a 0 °C, a continuación se añadió Na_2SO_3 para retirar un exceso de bromo. La fase orgánica se separó, se secó sobre Na_2SO_4 , y a continuación se evaporó a sequedad. Este procedimiento proporcionó 116 g (98 %) del producto del título que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anál. calc. para $C_{18}H_{25}BrO_2$: C, 61,19; H, 7,13. Encontrado: C, 61,36; H, 7,33.

35 RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,71 (s, 1H, 7-H en indan-1-ona), 3,93 (m, 2H, OCH_2CHMe_2), 3,29 (dd, $J = 17,5$ Hz, $J = 7,7$ Hz, 1H, 3-H en indan-1-ona), 2,76-2,67 (m, 1H, 2-H en indan-1-ona), 2,60 (dd, $J = 17,5$ Hz, $J = 3,8$ Hz, 1H, 3'-H en indan-1-ona), 2,34 (m, 1H, OCH_2CHMe_2), 1,41 (s, 9H, 6- tBu en indan-1-ona), 1,31 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H, 2-Me en indan-1-ona), 1,10 (d, $J = 6,7$ Hz, 6H, OCH_2CHMe_2).

6-*terc*-Butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona

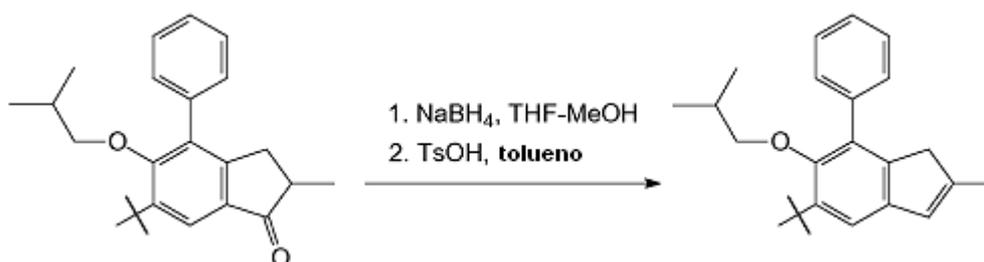
40

Una mezcla de 48,4 g (137 mmol) de 4-bromo-5-isobutoxi-6-*terc*-butil-2-metilindanona, 25,0 g (205 mmol) de ácido fenilborónico, 40,5 g (382 mmol) de Na₂CO₃, 1,90 g (8,22 mmol, 6 % en moles) de Pd(OAc)₂, 4,30 g (16,4 mmol, 12 % en moles) de PPh₃, 180 ml de agua, y 520 ml de DME se calentó a reflujo durante 6 h. A continuación, esta mezcla de reacción se inactivó con agua, los disolventes se evaporaron. El residuo se disolvió en 500 ml de diclorometano, esta solución se lavó con 500 ml de agua. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad, el producto en bruto se obtuvo a partir del residuo por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μ m; eluyente: hexanos-diclorometano = 2:1, vol.). Este producto en bruto se recristalizó a partir de n-hexano para dar 40,3 g (84 %) en forma de un sólido de color blanco.

Anál. calc. para C₂₄H₃₀O₂: C, 82,24; H, 8,63. Encontrado: C, 82,02; H, 8,49.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,77 (s, 1H, 7-H en indan-1-ona), 7,47-7,36 (m, 5H, 2,3,4,5,6-H en Ph), 3,25 (d, J = 6,7 Hz, 2H, OCH₂CHMe₂), 3,11 (dd, J = 17,3 Hz, J = 7,7 Hz, 1H, 3-H en indan-1-ona), 2,62 (m, 1H, 2-H en indan-1-ona), 2,44 (dd, J = 17,3 Hz, J = 3,8 Hz, 1H, 3'-H en indan-1-ona), 1,65 (m, 1H, OCH₂CHMe₂), 1,44 (s, 9H, 6-^tBu en indan-1-ona), 1,25 (d, J = 7,3 Hz, 3H, 2-Me en indan-1-ona), 0,66 (d, J = 6,7 Hz, 6H, OCH₂CHMe₂).

5-*terc*-Butil-6-isobutoxi-2-metil-7-fenil-1H-indeno

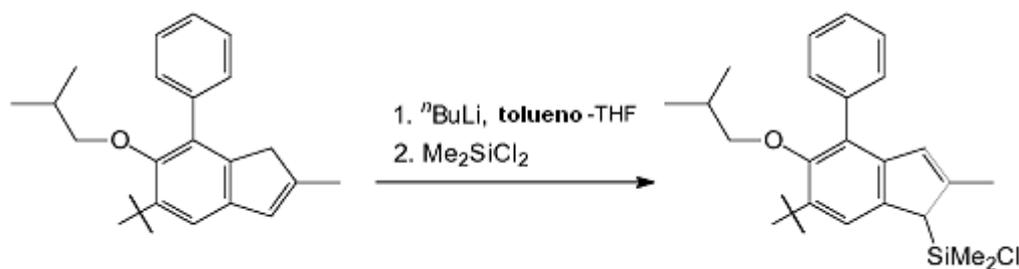


A una solución de 34,0 g (97,0 mmol) de 6-*terc*-butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenilindan-1-ona en 300 ml de THF enfriado a 5 °C se añadieron 5,00 g (132 mmol) de NaBH₄. A continuación, se añadieron 150 ml de metanol gota a gota a esta mezcla con agitación vigorosa durante aprox. 7 h a 5 °C. La mezcla resultante se evaporó a sequedad, y el residuo se repartió entre 500 ml de diclorometano y 500 ml de HCl 1 M. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar un aceite incoloro. A una solución de este aceite en 500 ml de tolueno se le añadió 1 g de TsOH, y esta mezcla se calentó a reflujo con cabeza de Dean-Stark durante 15 min y a continuación se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua. La solución resultante se lavó con Na₂CO₃ acuoso al 10 %. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se secó sobre K₂CO₃ y a continuación se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μ m). El lecho de gel de sílice se lavó adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad. Este procedimiento proporcionó 32,4 g (99 %) de 5-*terc*-butil-6-isobutoxi-2-metil-7-fenil-1H-indeno que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anál. calc. para C₂₄H₃₀O: C, 86,18; H, 9,04. Encontrado: C, 86,01; H, 9,20.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,45 (d, J = 7,7 Hz, 2H, 2,6-H en Ph), 7,41-7,37 (m, 2H, 3,5-H en Ph), 7,30 (t, J = 7,2 Hz, 1H, 4-H en Ph), 7,22 (s, 1H, 4-H en indenilo), 6,43 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,18 (d, J = 6,5 Hz, 2H, OCH₂CHMe₂), 3,10 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,04 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,61 (m, 1H, OCH₂CHMe₂), 1,44 (s, 9H, 5-^tBu en indenilo), 0,64 (d, J = 6,7 Hz, 6H, OCH₂CHMe₂).

(6-*terc*-Butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenil-1H-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano

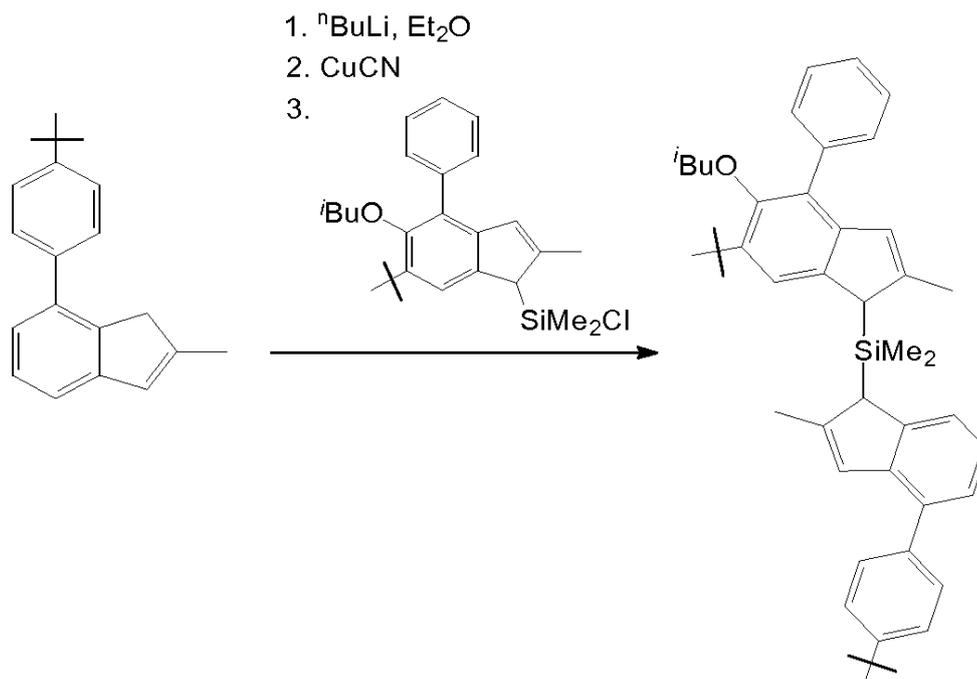


A una solución de 16,8 g (50,2 mmol) de 5-*terc*-butil-6-isobutoxi-2-metil-7-fenil-1H-indeno en 200 ml de tolueno se añadieron 20,1 ml (50,5 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución viscosa formada se agitó durante 10 h, y a continuación se añadieron 10 ml de THF. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a 65 °C, a continuación se enfrió a -20 °C, y se añadieron 32,5 g (252 mmol, 5 equiv.) de diclorodimetilsilano en una porción.

Esta mezcla se calentó a temperatura ambiente, se calentó a reflujo durante 0,5 h, y a continuación se filtró a través de frita sinterizada (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 30 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad para dar 21,5 g (99 %) de (6-*terc*-butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano que se usó adicionalmente sin purificación adicional. Anál. calc. para C₂₆H₃₅ClOSi: C, 73,12; H, 8,26. Encontrado: C, 73,49; H, 8,52.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,55-7,45 (m, 5H, 2,3,5,6-H en Ph y 7-H en indenilo), 7,38 (t, J = 7,1 Hz, 1H, 4-H en Ph), 6,49 (s, 1H, 3-H en indenilo), 3,61 (s, 1H, 1-H en indenilo), 3,22 (m, 2H, OCH₂CHMe₂), 2,24 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,73 (m, 1H, OCH₂CHMe₂), 1,51 (s, 9H, 6-^tBu en indenilo), 0,73 (dd, J = 13,3 Hz, J = 6,6 Hz, 6H, OCH₂CHMe₂), 0,49 (s, 3H, SiMeMe'Cl), 0,23 (s, 3H, SiMeMe'Cl).

(6-*terc*-Butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano

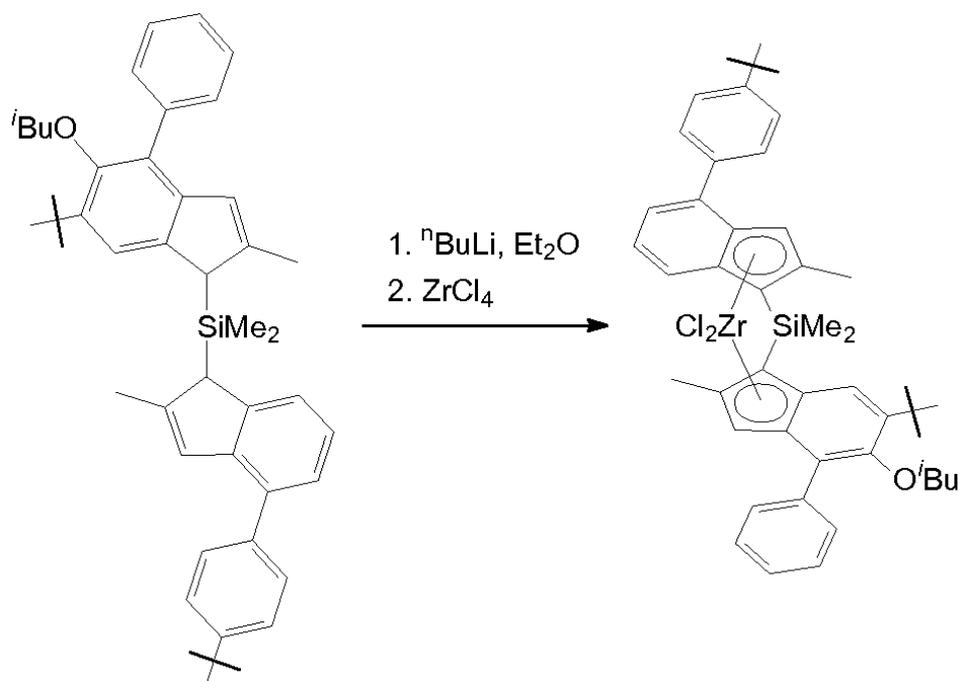


A una solución de 13,2 g (50,3 mmol) de 7-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno en 200 ml de éter se añadieron 20,1 ml (50,3 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -40 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a -40 °C, y se añadieron 200 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, a continuación se enfrió a -40 °C, y se añadió una solución de 21,5 g (50,2 mmol) de (6-*terc*-butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)(cloro)dimetilsilano en 200 ml de éter en una porción. A continuación, esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una capa de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con 2 x 75 ml de diclorometano. El eluato combinado se evaporó a sequedad al vacío. El residuo se recrystalizó a partir de 250 ml de n-hexano caliente. Los cristales precipitados a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 2 x 50 ml de n-hexano, y se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 11,4 g (35 %) de *anti*-(6-*terc*-butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano. Las aguas madre se evaporaron a sequedad, y los productos se aislaron mediante cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexanos-diclorometano = 10:1, vol., a continuación 3:1, vol.). Este procedimiento proporcionó 11,6 g (35 %) de (6-*terc*-butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano como una mezcla de aprox. 2:1 de isómeros *syn* y *anti*. De ese modo, el rendimiento global del producto del título fue de un 70 %. La asignación en los espectros de RMN se realizó usando las siguientes abreviaturas: L¹ para 4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo y L² para 6-*terc*-butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

Anál. calc. para C₄₆H₅₆OSi: C, 84,61; H, 8,64. Encontrado: C, 84,94; H, 8,73.

Compuesto *rac*: RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,51-7,46 (m, 6H, 2,3,5,6-H en Ph y 2,6-H en C₆H₄^tBu), 7,42-7,39 (m, 2H, 7-H en L¹ y 7-H en L²), 7,35-7,29 (m, 3H, 4-H en Ph, 3,5-H en C₆H₄^tBu), 7,26 (d, J = 7,5 Hz, 1H, 5-H en L¹), 7,14 (t, J = 7,5 Hz, 1H, 6-H en L¹), 6,83 (s, 1H, 3-H en L¹), 6,44 (s, 1H, 3-H en L²), 3,71 (s, 1H, 1-H en L¹), 3,67 (s, 1H, 1-H en L²), 3,16 (m, 2H, OCH₂CHMe₂), 2,19 (s, 3H, 2-Me en L¹), 2,16 (s, 3H, 2-Me en L²), 1,67 (sept, J = 6,6 Hz, 1H, OCH₂CHMe₂), 1,43 (s, 9H, 6-^tBu en L²), 1,38 (s, 9H, ^tBu en C₆H₄^tBu), 0,69 (d, J = 6,8 Hz, 3H, OCH₂CHMeMe'), 0,65 (d, J = 6,8 Hz, 3H, OCH₂CHMeMe'), -0,18 (s, 6H, SiMe₂).

Dicloruro de *anti*- y *syn*-dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il](2-metil-4-fenil-5-isobutoxi-6-*terc*-butilinden-1-il)circonio (metaloceno E9)



5 A una solución de 11,6 g (17,8 mmol) de (6-*terc*-butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-il)[4-(4-*terc*-butil-fenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano en 200 ml de éter enfriado a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ se añadieron 14,5 ml (36,3 mmol) de $n\text{-BuLi}$ 2,5 M en hexanos en una porción. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, a continuación se enfrió a $-40\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadieron 4,14 g (17,8 mmol) de ZrCl_4 . La mezcla de reacción se agitó durante 24 h, a continuación se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 300 ml de tolueno caliente, y la suspensión formada se filtró a través de fritas sinterizadas (G4) para dar una solución que incluía, basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN, una mezcla de aprox. 1 a 1 de circonocenos *anti* y *syn*. El filtrado se evaporó hasta 125 ml. Los cristales precipitados a temperatura ambiente se recogieron, se lavaron con 10 ml de tolueno, 10 ml de n-hexano, y a continuación se secaron al vacío. Este procedimiento proporcionó 1,97 g (14 %) de circonoceno *syn*. Las aguas madre se evaporaron a sequedad, y el residuo se recrystalizó a partir de 80 ml de tolueno. Este procedimiento proporcionó el precipitado A y aguas madre. Basándose en las evidencias de la espectroscopía de RMN, este precipitado A consiste en el complejo *anti* contaminado con aprox. un 15 % de metaloceno *syn*. Las aguas madre se evaporaron a sequedad, y el residuo se recrystalizó en 50 ml de tolueno. Este procedimiento proporcionó una cierta cantidad de precipitado (que consistía en el complejo *syn* - contaminado con varios porcentajes de isómero *anti*) y aguas madre. Este el precipitado se recrystalizó a partir de 25 ml de tolueno para dar 1,34 g del complejo *syn* puro, y las aguas madre se evaporaron a sequedad, y el residuo se recrystalizó en 30 ml de tolueno. El último procedimiento proporcionó un precipitado que consistía en el complejo *anti* contaminado con aprox. un 10 % de isómero *syn*. Una mezcla de este precipitado y el precipitado A se recrystalizó en 50 ml de una mezcla de aprox. 1 a 1 de tolueno y n-hexano para dar 2,64 g del complejo *anti* puro. De ese modo, los metalocenos *syn* y *anti* se aislaron con rendimientos totales de un 24 % y 19 %, respectivamente. La asignación en los espectros de RMN se realizó usando las siguientes abreviaturas: L^1 para 4-(4-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-ilo y L^2 para 6-*terc*-butil-5-isobutoxi-2-metil-4-fenil-1*H*-inden-1-ilo.

Circonoceno *anti*

30 Anál. calc. para $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$: C, 67,95; H, 6,69. Encontrado: C, 68,09; H, 6,57. RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,63-7,52 (m, 6H, 2,6-H en Ph, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$, 7-H en L^1 y 7-H en L^2), 7,46 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, 3,5-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 7,40-7,36 (m, 3H, 3,5-H en Ph y 5-H en L^1), 7,30 (m, 1H, 4-H en Ph), 7,10-7,06 (m, 1H, 6-H en L^1), 7,01 (s, 1H, 3-H en L^1), 6,56 (s, 1H, 3-H en L^2), 3,40 (m, 1H, $\text{CHH}^i\text{CHMe}_2$), 3,28-3,24 (m, 1H, $\text{CHH}^i\text{CHMe}_2$), 2,24 (s, 3H, 2-Me en L^1), 2,17 (s, 3H, 2-Me en L^2), 1,77-1,67 (m, 1H, CH_2CHMe_2), 1,40 (s, 9H, ^tBu en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 1,33-1,30 (m, 15H, 6- ^tBu en L^2 , SiMeMe^i y SiMeMe^e), 0,70 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CHMeMe}^e$), 0,65 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CHMeMe}^e$).

Circonoceno *syn*

40 Anál. calc. para $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$: C, 67,95; H, 6,69. Encontrado: C, 68,21; H, 6,90. RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,64 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, 7-H en L^1), 7,58 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 7,55 (s, 1H, 7-H en L^2), 7,50 (s a, 2H, 2,6-H en Ph), 7,46 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, 3,5-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 7,38 (s a, 2H, 3,5-H en Ph), 7,30-2,27 (m, 1H, 4-H en Ph), 7,15 (d,

J = 7,0 Hz, 1H, 5-H en L¹), 6,91 (s, 1H, 3-H en L¹), 6,86 (dd, J = 8,6 Hz, J = 7,0 Hz, 1H, 6-H en L¹), 6,45 (s, 1H, 3-H en L²), 3,11 (d, J = 6,9 Hz, 2H, CH₂CHMe₂), 2,43 (s, 3H, 2-Me en L¹), 2,37 (s, 3H, 2-Me en L²), 1,63-1,52 (m, 1H, CH₂CHMe₂), 1,44 (s, 3H, SiMeMe'), 1,35 (s, 9H, ^tBu en C₆H₄^tBu), 1,33 (s, 9H, 6-^tBu en L²), 1,22 (s, 3H, SiMeMe'), 0,61 (d, J = 6,7 Hz, 3H, CH₂CHMeMe'), 0,55 (d, J = 6,7 Hz, 3H, CH₂CHMeMe').

5

Preparación de los catalizadores sólidos

Catalizador E1

10 Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en un vial con tabique de separación con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó que reaccionara durante una noche. Al día siguiente, 58,9 mg del metaloceno E1 de la invención (rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-^tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-^tBu-Ind)ZrCl₂) (0,076 mmol, 1 equivalente) se disolvieron con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con tabique de separación y se dejó en agitación dentro de la caja de
15 guantes. Después de 60 minutos, los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO se añadieron sucesivamente en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Una emulsión de color rojo se formó inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a
20 0 °C / 600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia se completa. La velocidad se redujo 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se desconectó. Se dejó que el catalizador sedimentara en la parte superior del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo con sifón. El catalizador de color rojo restante se
25 secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,62 g (catalizador E1) de un polvo de flujo libre de color rojo.

Catalizador E2

30 Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en un vial con tabique de separación con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó que reaccionara durante una noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,7 mg del metaloceno E2 de la invención (rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-^tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-^tBu-Ind)ZrCl₂) (0,076 mmol, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con tabique de separación y se dejó en agitación dentro de la caja de
35 guantes. Después de 60 minutos, los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO se añadieron sucesivamente en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Una emulsión de color rojo se formó inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a
40 0 °C / 600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia se completa. La velocidad se redujo 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se desconectó. Se dejó que el catalizador sedimentara en la parte superior del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo con sifón. El catalizador de color rojo restante se
45 secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,52 g (catalizador E2) de un polvo de flujo libre de color rojo.

Catalizador E3

50 Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en un vial con tabique de separación con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó que reaccionara durante una noche. Al día siguiente, 67,1 mg del metaloceno E3 de la invención (rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-^tBuPh)-6-^tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-^tBu-Ind)ZrCl₂) (0,076 mmol, 1 equivalente) se disolvieron con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con tabique de separación y se dejó en agitación dentro
55 de la caja de guantes. Después de 60 minutos, los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO se añadieron sucesivamente en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Una emulsión de color rojo se formó inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a
60 0 °C / 600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia se completa. La velocidad se redujo 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se desconectó. Se dejó que el catalizador sedimentara en la parte superior del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo con sifón. El catalizador de color rojo restante se
65 secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,67 g (catalizador E3) de un polvo de flujo libre de color rojo.

Catalizador E5

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en un vial con tabique de separación con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó que reaccionara durante una noche. Al día siguiente, 63,9 mg del metaloceno E5 de la invención (*rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-*t*Bu₂Ph)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂*) (0,076 mmol, 1 equivalente) se disolvieron con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con tabique de separación y se dejó en agitación dentro de la caja de guantes. Después de 60 minutos, los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO se añadieron sucesivamente en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Una emulsión de color rojo se formó inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia se completa. La velocidad se redujo 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se desconectó. Se dejó que el catalizador sedimentara en la parte superior del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo con sifón. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,38 g (catalizador E5) de un polvo de flujo libre de color rojo.

Catalizador E6

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en un vial con tabique de separación con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó que reaccionara durante una noche. Al día siguiente, 65,2 mg del metaloceno E6 de la invención (*rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-*t*Bu₂Ph)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂*) (0,076 mmol, 1 equivalente) se disolvieron con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con tabique de separación y se dejó en agitación dentro de la caja de guantes. Después de 60 minutos, los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO se añadieron sucesivamente en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Una emulsión de color rojo se formó inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia se completa. La velocidad se redujo 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se desconectó. Se dejó que el catalizador sedimentara en la parte superior del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo con sifón. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,39 g (catalizador E6) de un polvo de flujo libre de color rojo.

Catalizador E7

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en un vial con tabique de separación con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó que reaccionara durante una noche. Al día siguiente, 66,3 mg del metaloceno E7 de la invención (*rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(*p-t*BuPh)-Ind)(2-Me-4-(*p-t*BuPh)-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂*) (0,076 mmol, 1 equivalente) se disolvieron con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con tabique de separación y se dejó en agitación dentro de la caja de guantes. Después de 60 minutos, los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO se añadieron sucesivamente en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Una emulsión de color rojo se formó inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia se completa. La velocidad se redujo 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se desconectó. Se dejó que el catalizador sedimentara en la parte superior del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo con sifón. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,31 g (catalizador E7) de un polvo de flujo libre de color rojo.

Catalizador E8

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en un vial con tabique de separación con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó que reaccionara durante una noche. Al día siguiente, 67,1 mg del metaloceno E8 de la invención (*rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(*p-t*BuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-*t*Bu₂Ph)-5-OMe-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂*) (0,076 mmol, 1 equivalente) se

disolvieron con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con tabique de separación y se dejó en agitación dentro de la caja de guantes. Después de 60 minutos, los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO se añadieron sucesivamente en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Una emulsión de color rojo se formó inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia se completa. La velocidad se redujo 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se desconectó. Se dejó que el catalizador sedimentara en la parte superior del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo con sifón. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,49 g (catalizador E8) de un polvo de flujo libre de color rojo.

15 Catalizador E9

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 µl de una mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en un vial con tabique de separación con 2 ml de una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno y se dejó que reaccionara durante una noche. Al día siguiente, 61,7 mg del metaloceno E9 de la invención (*rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(*p*-*t*BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂*) (0,076 mmol, 1 equivalente) se disolvieron con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con tabique de separación y se dejó en agitación dentro de la caja de guantes. Después de 60 minutos, los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno y 1 ml de la mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo en solución de MAO se añadieron sucesivamente en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano mantenido a -10 °C y equipado con un agitador en la parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Una emulsión de color rojo se formó inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano caliente calentado a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia se completa. La velocidad se redujo 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se desconectó. Se dejó que el catalizador sedimentara en la parte superior del hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano y después de 35 minutos el disolvente se extrajo con sifón. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,33 g (catalizador E9) de un polvo de flujo libre de color rojo.

35 Catalizador comparativo C1

El catalizador comparativo a modo de ejemplo C1 se sintetizó de acuerdo con la fórmula descrita anteriormente con 78,2 mg de dicloruro de *rac*-metil(ciclohexil)silanodibis[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)indenil]circonio como el metaloceno.

40 Catalizador comparativo C2

El catalizador comparativo a modo de ejemplo C2 se sintetizó de acuerdo con la fórmula descrita anteriormente con 60,6 mg de *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-5-OMc-6-*t*Bu-Ind)₂ZrCl₂ como el metaloceno.

Tabla 1. Composición del catalizador tal como se determina con ICP

Cat.	Al (%)	Zr (%)	Al/Zr (molar)
E1	26,20	0,31	285
E2	18,90	0,24	266
E3	26,10	0,32	276
E5	26,70	0,35	258
E6	23,50	0,28	283
E7	30,20	0,35	291
E8	28,30	0,34	281
E9	28,30	0,35	273
C1	31,00	0,37	283
C2	23,5	0,22	248

E1P, E2P, E3P y C1P: prepolimerización fuera del proceso de los catalizadores E1, E2, E3 y C1

Los catalizadores de la invención E1, E2 y E3 así como el catalizador comparativo C1 se pre-polimerizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento: se realizaron experimentos de prepolimerización fuera del proceso en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador en la parte superior. El hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano (15 ml) seco y desgasificado y la cantidad deseada del catalizador de color rojo a pre-polimerizar se cargaron en el reactor dentro de una caja de guantes y el reactor se cerró herméticamente. A continuación el reactor se sacó de la caja de guantes y se colocó dentro de un baño enfriado con agua. El agitador en la parte superior y las líneas de alimentación se conectaron a continuación. La línea de alimentación se presurizó con hidrógeno, y el experimento comenzó abriendo la válvula entre la línea de alimentación de H₂ y el reactor. Al mismo tiempo la alimentación de propileno comenzó a través de la misma línea de alimentación de H₂ con el fin de garantizar que todo el hidrógeno se pudiera alimentar en el reactor. La alimentación de propileno se dejó abierta, y el consumo de monómero se compensó manteniendo la presión total en el reactor constante (aproximada 5 barg). El experimento continuó hasta conseguir un tiempo de polimerización suficiente como para proporcionar el grado de polimerización deseado. A continuación el reactor se puso de nuevo dentro de la caja de guantes antes de su apertura y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir un catalizador de color rosa pre-polimerizado. El grado de polimerización se determinó por vía gravimétrica y/o mediante análisis del contenido de ceniza y/o aluminio del catalizador siendo de 3,5 para E1P, 4,6 para E2P, 2,9 para E3P y 3,1 para C1P.

Polimerizaciones

Homopolimerización de propileno con los catalizadores E1 a E3 y copolimerización aleatoria de C₂/C₃ con los catalizadores E1 a E3 y E7

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 5 l. Se alimentaron 200 μ l de trietilaluminio como neutralizador en 5 ml de pentano seco y desgasificado. A continuación se cargó la cantidad deseada de hidrógeno (medida en mmol) y se alimentaron 1100 g de propileno líquido en el reactor. La cantidad deseada de etileno se alimentó en el reactor (copolimerizaciones aleatorias). La temperatura se ajustó a 30 °C. La cantidad deseada de catalizador en 5 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano se lavó abundantemente en el reactor con una sobrepresión de nitrógeno. A continuación la temperatura se elevó a 70 °C durante un periodo de 15 minutos. La polimerización se detuvo después de 30 minutos ventilando el reactor y haciendo descargas con nitrógeno antes de recoger el polímero. La actividad del catalizador se calculó basándose en el periodo de 30 minutos.

Homopolimerización de propileno con los catalizadores E5 a E9

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 5 l. Se alimentaron 200 μ l de trietilaluminio como neutralizador en 5 ml de pentano seco y desgasificado. A continuación se cargó la cantidad deseada de hidrógeno (medida en mmol) y se alimentaron 1100 g de propileno líquido en el reactor. La temperatura se ajustó a 20 °C. La cantidad deseada de catalizador en 5 ml de hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano se lavó abundantemente en el reactor con una sobrepresión de nitrógeno. Después de 5 minutos (prepolimerización) la temperatura se elevó a continuación a 70 °C durante un periodo de 15 minutos. La polimerización se detuvo después de 60 minutos ventilando el reactor y haciendo descargas con nitrógeno antes de recoger el polímero. La actividad del catalizador se calculó basándose en el periodo de 60 minutos.

La actividad del catalizador para los catalizadores E1-E3 y E5-E9 se determinó de acuerdo con: Actividad kg/g(cat)/h = cantidad de polímero producida en kg / (carga de catalizador en gramos x tiempo de polimerización en horas).

Los detalles y los resultados de la polimerización se desvelan en la Tabla 2 (Ej 1-26 y c-1- c-10) y en la Tabla 3 (Ej 27-34 y c-11 - c-13).

Copolimerización de etileno-propileno heterofásico con el catalizador E1P

El copolímero heterofásico se preparó con el catalizador E1P en un proceso secuencial de desarrollo en volumen/fase gaseosa como sigue a continuación: un autoclave de 21,2 l con agitador de doble hélice que contenía propileno a -0,4 barg se cargó con una cantidad adicional de 5,18 kg de propileno. Después de añadir 0,2 NL de H₂ y 0,97 mmol de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) usando una corriente de 248 g de propileno, la solución se agitó a 250 rpm. Después de 20 min la temperatura del reactor se aumentó a 40 °C y 298 mg del sólido, catalizador pre-polimerizado E1P se pusieron en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano bajo presión de N₂ (0,003 mol a ~10 barg) en un vial de acero inoxidable conectado al autoclave durante 60 segundos y se descargó en el reactor con 494 g de propileno. Después de eso la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura en el reactor aumentó a 70 °C durante - 13 min. Esta temperatura se mantuvo durante 30 min después de conseguir 68 °C. Después de eso la presión se disminuyó a 1 bar-a a través de descarga rápida. Para conseguir las condiciones objetivo para la fase gaseosa de 15 bar-g a 60 °C, el etileno y el propileno se dosifican en una proporción de C₃/C₂ = 1,26 g/g en el reactor hasta una cantidad total de 429 g durante 8 min. Se consiguieron 60 °C (la temperatura disminuyó durante la descarga rápida debido a la entalpía de vaporización) 16 min después de

comenzar el aumento de presión y la presión total se mantuvo constantemente a 15 bar-g mediante dosificación de etileno y propileno en una proporción de C3/C2 = 1,83 g/g. La polimerización se detuvo 67 min después de comenzar el aumento de presión a 15 barg a través de descarga rápida y enfriamiento. El tiempo de permanencia usado para el cálculo de la actividad del catalizador en fase gaseosa fue de 55,5 min (comienza después de conseguir la temperatura de polimerización de 58 °C en fase gaseosa).

Después de cargar el reactor 3 veces con N₂ y ciclo de vacío/ nitrógeno el producto se extrajo y se secó durante una noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C.

10 Copolimerización de etileno-propileno heterofásico con el catalizador E2P

El copolímero heterofásico se preparó con el catalizador E2P en un proceso secuencial de desarrollo en volumen/fase gaseosa como sigue a continuación: un autoclave de 21,2 l con agitador de doble hélice que contenía ~0,5 barg de propileno se cargó con una cantidad adicional de 3,97 kg de propileno. Después de añadir 0,2 NL de hidrógeno y 0,73 mmol de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) usando una corriente de 246 g de propileno la solución se agitó a 250 rpm. Después de 20 min la temperatura del reactor se aumentó a 40 °C y 253 mg del sólido, catalizador pre-polimerizado E2P (grado de polimerización 4,6) se pusieron en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano bajo presión de nitrógeno (0,003 mol a ~10 bar-g) durante 60 segundos y se cargó en el reactor con 243 g de propileno. Después de eso la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura en el reactor aumentó a 70 °C durante ~ 17 min. Esta temperatura se mantuvo durante 30 mins después de conseguir 68 °C. Después de eso la presión se disminuyó a 1,1 barg a través de descarga rápida. Para conseguir las condiciones objetivo para la fase gaseosa de ~15 barg a 60 °C, el etileno y el propileno se dosifican en una proporción de C3/C2 = 1,23 g/g en el reactor hasta una cantidad total de 406 g durante 8 min. Se consiguieron 60 °C (la temperatura disminuyó durante la descarga rápida debido a la entalpía de vaporización) 14 min después de comenzar el aumento de presión y la presión total se mantuvo constantemente a 15 barg mediante dosificación de etileno y propileno en una proporción de C3/C2 = 1,83 g/g. La polimerización se detuvo 41,5 min después de comenzar el aumento de presión a 15 barg a través de descarga rápida y enfriamiento. El tiempo de permanencia usado para el cálculo de la actividad del catalizador en fase gaseosa fue de 27,5 min (comienza después de conseguir la temperatura de polimerización de 58 °C en fase gaseosa).

Después de cargar el reactor 3 veces con N₂ y ciclo de vacío/ nitrógeno el producto se extrajo y se secó durante una noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C.

Esta polimerización se repitió usando cantidades diferentes de catalizador y alimentaciones de C3/C2.

35 Copolimerización de etileno-propileno heterofásico con el catalizador E3P.

El copolímero heterofásico se preparó con el catalizador E3P en un proceso secuencial de desarrollo en volumen/fase gaseosa como sigue a continuación: un autoclave de 21,2 l con agitador de doble hélice que contenía ~0,5 barg de propileno se cargó con una cantidad adicional de 3,96 kg de propileno. Después de añadir 0,2 NL de hidrógeno y 0,73 mmol de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) usando una corriente de 247 g de propileno la solución se agitó a 250 rpm. Después de 20 min la temperatura del reactor se aumentó a 40 °C y 212 mg del sólido, catalizador pre-polimerizado E3P (grado de polimerización 2,9) se pusieron en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano con presión de nitrógeno (0,003 mol a ~10 bar-g) durante 60 segundos y se cargó en el reactor con 242 g de propileno. Después de eso la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura en el reactor aumentó a 70 °C durante - 15 min. Esta temperatura se mantuvo durante 30 mins después de conseguir 68 °C. Después de eso la presión se disminuyó a 0,9 bara a través de descarga rápida. Para conseguir las condiciones objetivo para la fase gaseosa de ~15 barg a 60 °C, el etileno y el propileno se dosifican en una proporción de C3/C2 = 0,4 g/g en el reactor hasta una cantidad total de 351 g durante 8 min. Se consiguieron 60 °C (la temperatura disminuyó durante la descarga rápida debido a la entalpía de vaporización) 18 min después de comenzar el aumento de presión y la presión total se mantuvo constantemente a 15 barg mediante dosificación de etileno y propileno en una proporción de C3/C2 = 1 g/g. La polimerización se detuvo 93 min después de comenzar el aumento de presión a 15 barg a través de descarga rápida y enfriamiento. El tiempo de permanencia usado para el cálculo de la actividad del catalizador en fase gaseosa fue de 82 min (comienza después de conseguir la temperatura de polimerización de 58 °C en fase gaseosa).

Después de cargar el reactor 3 veces con N₂ y ciclo de vacío/ nitrógeno el producto se extrajo y se secó durante una noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C.

60 Copolimerización de etileno-propileno heterofásico con el catalizador con C1P (comparativa)

Producción de forma discontinua de un copolímero de etileno heterofásico con catalizador de comparación pre-polimerizado C1P en proceso de desarrollo en volumen/fase gaseosa: un autoclave agitado (agitador con doble hélice) con un volumen de 21,2 dm³ que contenía ~0,5 barg de propileno se cargó con una cantidad adicional de 5,18 kg de propileno. Después de añadir 0,2 l de hidrógeno y 0,97 mmol de trietilaluminio (solución 1 molar en hexano) usando una corriente de 244 g de propileno la solución se agitó a 250 rpm. Después de 20 min la

- temperatura del reactor se aumentó a 40 °C y 494 mg del sólido, catalizador pre-polimerizado C1P se pusieron en contacto con 5 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano bajo presión de (0,003 mol a ~10 barg) durante 60 segundos y se cargó en el reactor con 491 g de propileno. Después de eso la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura en el reactor aumentó a 70 °C durante ~ 17 min. Esta temperatura se mantuvo durante 30 min después de conseguir 68 °C. Después de eso la presión disminuyó a 1,1 barg a través de descarga rápida. Para conseguir las condiciones objetivo para la fase gaseosa de 15 barg a 60 °C el etileno y el propileno se dosifican en una proporción de C3/C2 = 1,23 g/g en el reactor hasta una cantidad total de 401 g durante 8 min. Se consiguieron 60 °C (la temperatura disminuyó durante la descarga rápida debido a la entalpía de vaporización) 19 min después de comenzar el aumento de presión y la presión total se mantuvo constantemente a 15 barg mediante dosificación de etileno y propileno en una proporción de C3/C2 = 1,83 g/g. La polimerización se detuvo 103 min después de comenzar el aumento de presión a 15 barg a través de descarga rápida y enfriamiento. El tiempo de permanencia usado para el cálculo de la actividad del catalizador en fase gaseosa fue de 90 min (comienza después de conseguir la temperatura de polimerización de 58 °C en fase gaseosa).
- 5
- 10
- 15 Después de cargar el reactor 3 veces con nitrógeno y un ciclo de vacío/nitrógeno el producto se extrajo y se secó durante una noche en una campana y adicionalmente 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C.

La actividad del catalizador para E1P y E2P y E3P se determinó de acuerdo con:

- 20
$$\text{Actividad kg/g(cat)/h} = \left\{ \frac{\text{cantidad de polímero producida en kg}}{(\text{carga de catalizador prepolimerizado en gramos}) \times \text{tiempo de polimerización en horas}} \right\} \times (1 + \text{grado de prepolimerización}).$$

Los resultados de las polimerizaciones heterofásicas se resumen en las Tablas 4 y 5. (Ej 35 - 42, c-14 y c-15).

Tabla 2. Homopolimerización de propileno

Cat.	Ej	Catalizador (mg)	H ₂ (mmol)	Tiempo de polim (min)	Polimero (g)	Actividad ⁽¹⁾ (kg/g/h)	Actividad ⁽²⁾ (kg/gz/h)	MFR ₂ (g/10 min)	MFR ₂₁ (g/10 min)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)
E1	1	11,7	1,0	30	126,0	21,6	6970	-	2,6	957	2,1	142,2
	2	4,6	6,0	30	113,0	49,3	15891	-	56,0	424	2,3	144,0
	3	8,7	15,0	30	245,0	56,2	18139	6,9	-	244	2,2	143,5
	4	6,6	25,0	30	198,0	60,0	19345	36,0	-	154	2,6	142,9
E2	5	20,3	1,0	30	191	18,8	7820	-	1,6	994	2,4	148,2
	6	4,9	6,0	30	127	51,8	21582	-	19,0	549	2,4	147,5
	7	12,1	15,0	30	414	68,4	28512	2,4	-	305	2,5	149,1
	8	6,8	25,0	30	250	73,5	30637	14,0	-	188	3,1	148,2
E3	9	13,6	1,0	30	123	18,0	5630	-	3,4	853	2,6	144,9
	10	10,3	6,0	30	253	49,2	15376	-	78,0	404	2,7	146,9
	11	7,3	15,0	30	235	64,5	20146	13,0	-	204	3,0	146,9
E5	12	9,7	1,0	60	211	21,8	6221	-	10,0	545	2,2	147,4
	13	10,9	6,0	60	452	41,4	11843	-	95,0	321	2,4	148,2
	14	9,3	15,0	60	481	51,8	14786	9,0	-	221	2,3	148,2
E6	15	16,3	1,0	60	188	11,6	4126	-	21,0	508	2,7	148,5
	16	8,2	6,0	60	210	25,6	9151	-	110,0	337	2,5	151,2
	17	6,5	15,0	60	183	28,1	10027	14,0	-	199	2,6	150,2
E7	18	9,8	1,0	60	239	24,4	6980	-	3,0	817	2,2	148,0
	19	9,8	6,0	60	479	48,8	13956	-	28,0	472	2,2	149,4
	20	6,1	15,0	60	394	64,6	18454	3,6	-	274	2,2	150,3
E8	21	12,7	1,0	60	209	16,4	4838	-	5,4	711	2,7	151,5
	22	10,0	6,0	60	309	30,9	9088	-	43,0	418	2,7	151,6
	23	10,0	15,0	60	410	41,0	12068	5,0	-	270	2,6	152,3
E9	24	9,7	1,0	60	189	19,5	5561	-	2,5	791	2,3	147,1
	25	9,8	6,0	60	384	39,2	11198	-	27,0	485	2,1	147,2

Cat.	Ej	Catalizador (mg)	H ₂ (mmol)	Tiempo de polim (min)	Polimero (g)	Actividad ⁽¹⁾ (kg/g/h)	Actividad ⁽²⁾ (kg/g _{Zr} /h)	MFR ₂ (g/10 min)	MFR ₂₁ (g/10 min)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)
	26	9,7	15,0	60	425	43,8	12521	3,4	-	279	2,4	148,2
C1	c-1	28,8	0,0	30	113	7,8	2121	-	5,9	757	2,3	149,2
	c-2	27,4	1,0	30	193	14,1	3807	-	12,5	665	2,5	149,4
	c-3	30,2	6,0	30	337	22,3	6032	1,3	-	416	2,1	150,6
	c-4	28,6	15,0	30	407	28,5	7692	12,3	-	222	2,4	151,0
	c-5	32,1	25,0	30	531	33,1	8942	32,8	-	168	2,3	150,9
	c-6	14,4	1,0	60	133	9,2	3173	-	10	560	2,7	-
	c-7	15,8	6,0	60	254	16,1	5541	1,8	-	312	2,5	-
	c-8	14,5	15,0	60	273	18,8	6495	15,0	-	202	2,5	-
C2	c-9	19,0	6,0	30	428	45,1	14079	0,33	-	524	2,6	143,3
	c-10	17,4	15,0	30	365	42,0	13111	3,9	-	275	3,3	144,4

(1) Actividad en kg de polimero por gramo de catalizador por hora (2) Actividad en kg de polimero por gramo de Circonio por hora

Tabla 3. - Copolimerización aleatoria de C₂/C₃

Cat	Ej	Catalizador (mg)	H ₂ (mmol)	C ₂ (g)	Polimero (g)	Actividad (kg/g/h)	Actividad (kg/g _{Zr} /h)	MFR ₂ (g/10 min)	MFR ₂₁ (g/10 min)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	FTIR C ₂ (% en peso)	T _m (°C)
E1	27	5,4	6,0	7,1	129,0	47,8	15424	-	44,0	450	2,3	1,2	139,0
	28	5,2	6,0	19,9	113,0	43,5	14032	-	65,0	422	2,2	2,2	131,6
E2	29	5,1	6,0	19,9	149,0	58,5	24379	-	18,0	538	2,4	2,0	135,2
	30	10,0	6,0	40,2	193,0	38,6	16092	-	19,0	516	2,4	3,1	124,2
	31	15,0	6,0	49,9	236,0	31,4	13094	-	21,0	504	2,6	3,9	119,3
E3	32	8,7	6,0	20,2	324,0	74,4	23240	-	66,0	395	2,5	1,9	133,7
	33	8,9	6,0	30,0	261,0	58,7	18343	-	67,0	409	2,5	3,3	127,2
E7	34	8,3	6,0	20,0	329,0	79,3	22657	-	24,0	482	2,2	1,4	136,5
C1	c-11	5,3	6,0	20,0	112,5	42,5	12129	2,50	-	324	2,2	1,4	138,4
	c-12	6,5	6,0	39,9	73,0	22,5	6418	3,40	-	288	2,1	3,0	128,6
	c-13	8,0	6,0	50,3	72,8	18,2	5200	3,80	-	276	2,2	4,0	122,4

Tabla 4 - Copolimerizaciones de etileno-polipropileno heterofásico

Ej	Cat.	Cantidad de Catalizador prepolim (mg)	Rendimiento total de polimero (g)	Rendimiento total en volumen (g)	Actividad en volumen kgPP/(g cat*h)	C3/C2 en alimentación (fase gaseosa de transición) (g/g)	C3/C2 en alimentación (fase gaseosa) (g/g)	Tiempo de permanencia (fase gaseosa) (min)	Rendimiento de Polim en fase gaseosa (g)	Actividad en fase gaseosa kg/(g*cat)*h
C-14	C-1P	494	915	601	10,0	1,23	1,83	90	314	1,74
35	E1P	298	1301	787	23,8	1,26	1,83	55,5	514	8,39
36	E2P	257	680	483	21,0	0,40	1,00	22,5	197	11,45
37	E2P	253	692	428	18,9	1,23	1,83	27,5	264	12,75
38	E3P	212	1100	762	28,0	0,4	1,00	82	338	4,6

(1) Actividad en kg de polimero por gramo de catalizador por hora

Tabla 5 - Copolimerizaciones de etileno-polipropileno heterofásico - propiedades del polímero

Ej	Cat.	MFR ₂	C2 en XS	XS	IV (XS)	G'23 °C	Tg (EPR)	M _w en el máx de la curva de MWD del copolímero de C2C3	M _w (XS)
		(g/10 min)	(IR) % en peso	% en peso	dl/g	Mpa		kg/mol	kg/mol
c-14	C1P	2,43	23,3	34,3	0,58	228	-38,6	47	41
35	E1P	0,47	23	38	1,15	185	-38	94	94
36	E2P	0,07	43,3	28,6	1,26	311	-54	140	101
37	E2P	0,15	22,3	35	1,24	222	-36	129	111
38	E3P	0,35	39,9	35,2	1,55	271	-52	146	125

Comentarios

5 El comportamiento de polimerización de los catalizadores E1 a E3 y E5 a E9 se evaluó frente a los catalizadores de referencia C1 y C2 preparados del mismo modo que los catalizadores E1-E3 y E5-E9 (véase la Tabla 1). Los experimentos de polimerización de propileno realizados con los nuevos catalizadores de metalloceno muestran claramente que los catalizadores de la invención E1 a E3 superan a los catalizadores C1 y C2 en la actividad de polimerización y los catalizadores de la invención E5 a E9 superan al catalizador C1 en la actividad de polimerización (véase la Tabla 2). De manera importante, en el intervalo de MFR (peso molecular más elevado) bajo, los catalizadores E1 a E3 y E5 a E9 proporcionan actividades significativamente más elevadas que el catalizador C1, mientras que en el intervalo de MFR (peso molecular más bajo) alto, los catalizadores E1, E2 y E3 proporcionan actividades significativamente más elevadas que los catalizadores tanto C1 como C2 y los catalizadores E5 a E9 proporcionan actividades significativamente más elevadas que el catalizador C1.

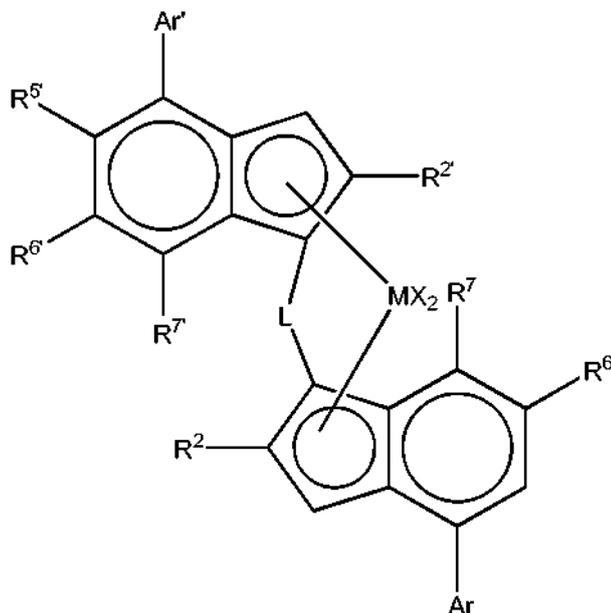
15 El segundo conjunto de experimentos de polimerización se centró en la investigación de la respuesta del etileno y la capacidad del peso molecular de los catalizadores E1 a E3 en la copolimerización aleatoria. El comportamiento de copolimerización aleatoria de los catalizadores E1, E2 y E3 se evaluó frente al catalizador C1 (Tabla 3). Para una incorporación de etileno similar, los catalizadores de la invención muestran una actividad de polimerización más elevada con respecto al catalizador C1. De manera importante, el peso molecular medio en peso M_w no muestra una correlación negativa fuerte con una alimentación de etileno creciente con los catalizadores E1, E2 y E3 tal como se observa con el catalizador C1. Esto indica una reducción de la tendencia de transferencia de cadena al etileno. Otra diferencia significativa es la conversión superior del etileno con los catalizadores E1, E2 y E3. Para el mismo contenido de etileno, el catalizador E7 muestra una aleatorización de C2, tal como se deduce por el punto de fusión más bajo (comparar c-11 con el Ej 34).

20 En la copolimerización en fase gaseosa los inventores obtienen actividades mucho más elevadas y pesos moleculares del copolímero más elevados con los catalizadores de la invención en comparación con el catalizador conocido en la técnica.

30

REIVINDICACIONES

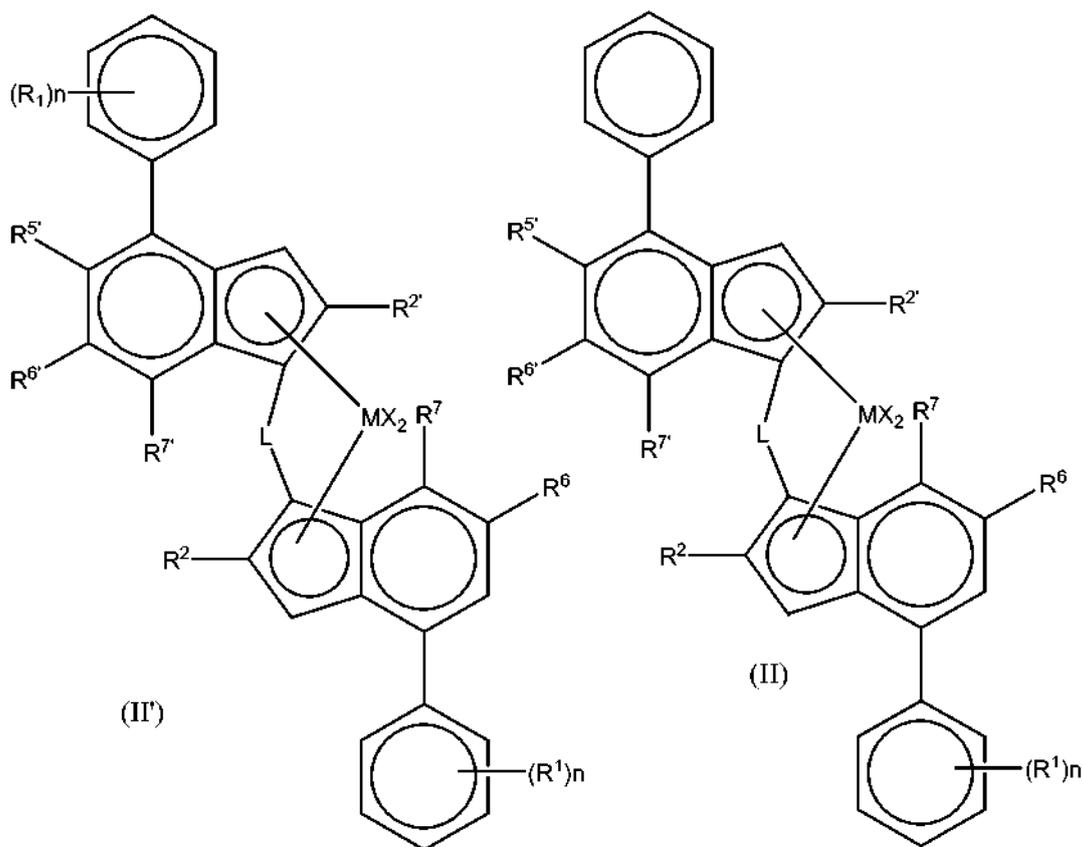
1. Complejo racémico de fórmula (I)



5

en la que

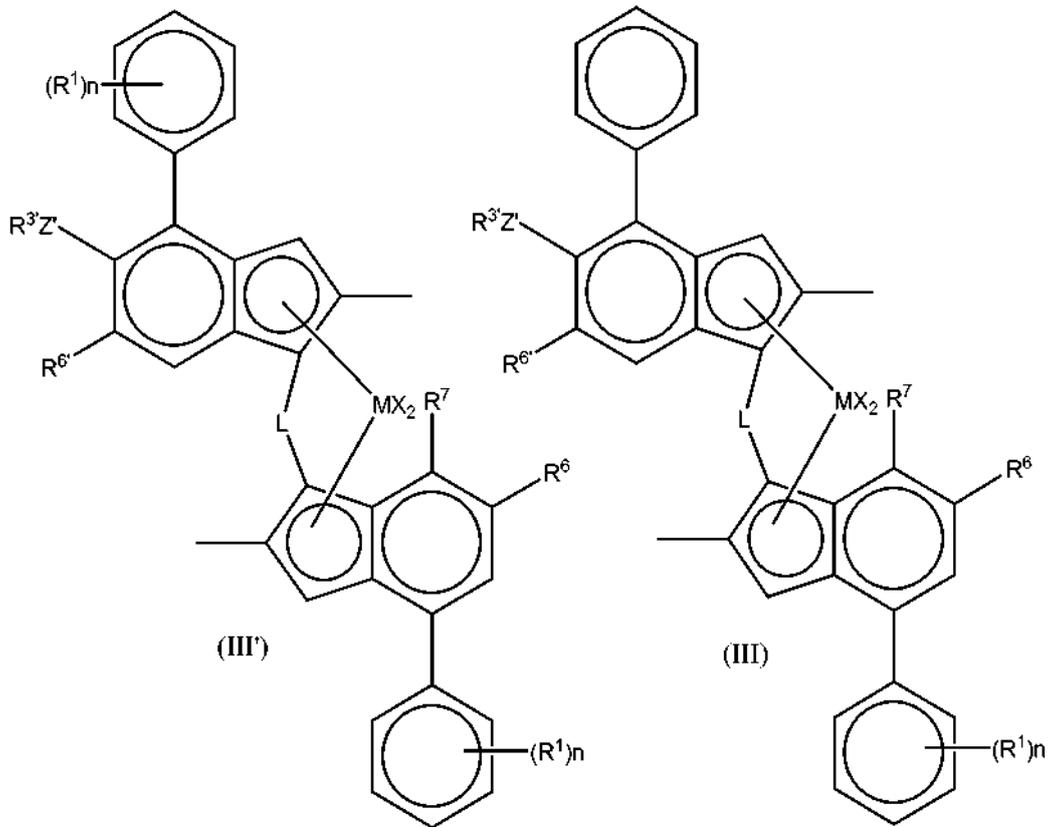
- 10 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma;
 L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁₋₂₀, tri(alquil C₁₋₂₀)sililo, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀;
- 15 R² y R^{2'} son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
 R⁵ es ZR³ en el que Z' es O o S; y R³ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀;
- 20 R⁶ y R^{6'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
 R⁷ y R^{7'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
- 25 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;
 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;
 cada R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ o dos grupos R¹ en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático condensado de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴; y
 cada R⁴ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀.
- 30 2. Un complejo de acuerdo con la reivindicación 1, que es un isómero racémico anti.
3. Un complejo de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que R⁷ y R^{7'} son hidrógeno y R² y R^{2'} son iguales.
- 35 4. Un complejo de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que Ar y Ar' son diferentes.
5. Un complejo de acuerdo con cualquier reivindicación precedente de fórmula (II') o (II);



en la que

- 5 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o un grupo bencilo;
 L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, tri(alquil C₁₋₂₀)sililo, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀;
 10 cada R² o R^{2'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀;
 R^{5'} es un grupo Z'R³;
 R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;
 R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀;
 15 R⁷ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo ZR³;
 R^{7'} es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;
 Z y Z' son independientemente O o S;
 R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀;
 R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀;
 20 n es de 0 a 4, por ejemplo 0, 1 o 2;
 y cada R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, por ejemplo un grupo alquilo C₁₋₁₀.

6. Un complejo de acuerdo con cualquier reivindicación precedente de fórmula (II') o (II):



M es circonio o hafnio;

5 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o un grupo bencilo;

L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C- o -R'₂Si- en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀;

10 R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ u Oalquilo C₁₋₆;

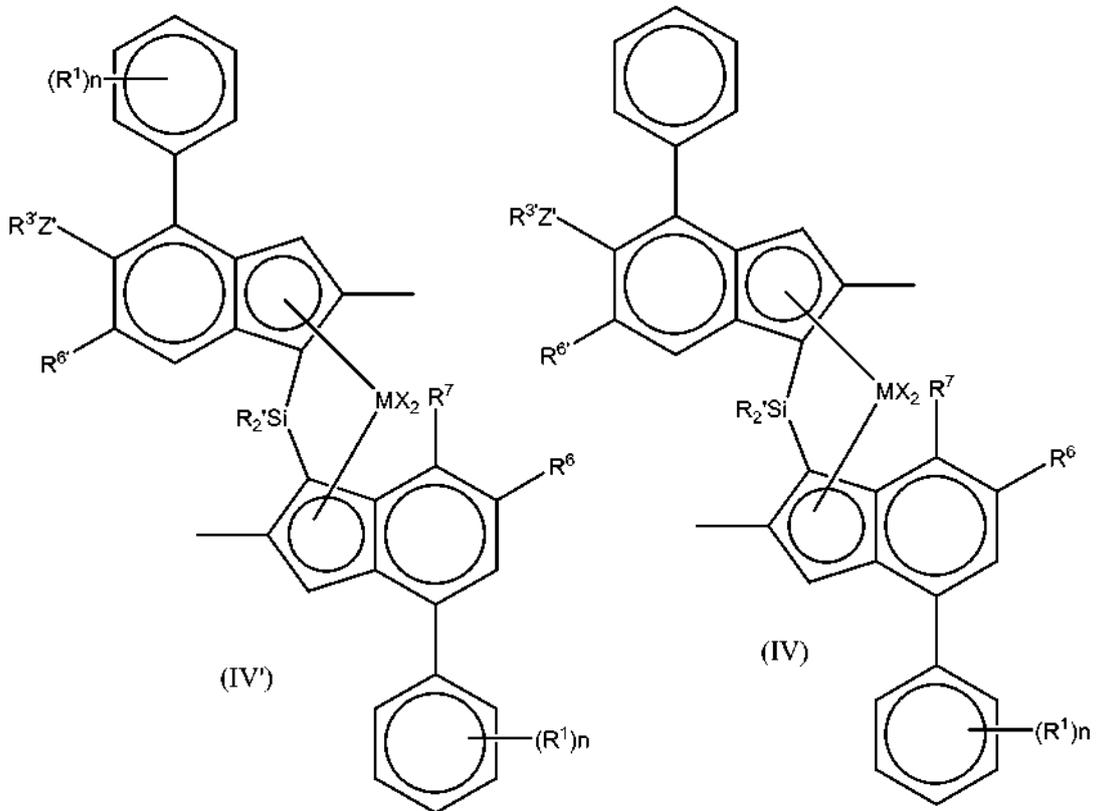
Z' es O o S;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀;

n es de 0 a 4, por ejemplo 0, 1 o 2; y

15 cada R¹ es un grupo alquilo C₁₋₁₀.

7. Un complejo de acuerdo con cualquier reivindicación precedente de fórmula (IV') o (IV)



M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o un grupo bencilo;

5

cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₇;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R⁶ es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀;

R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ u Oalquilo C₁₋₆;

10

Z' es O o S;

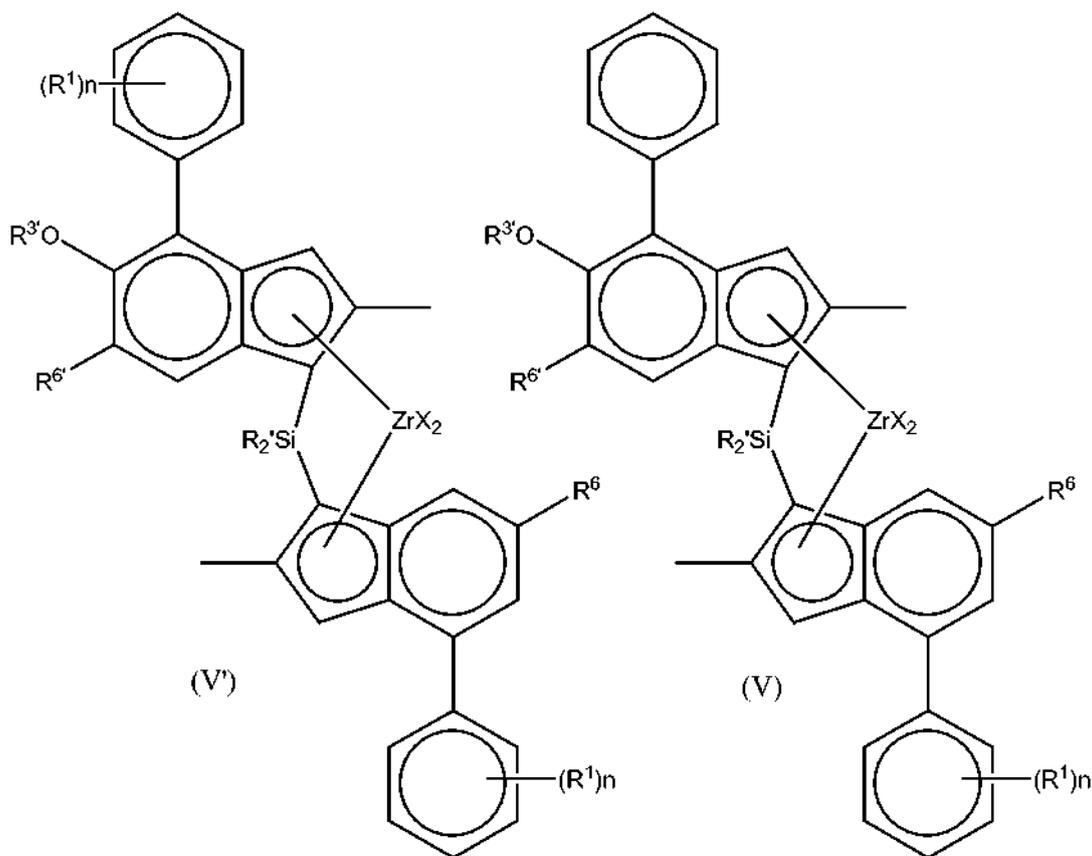
R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀;

n es 0, 1 a 2; y

cada R¹ es un grupo alquilo C₃₋₈.

15

8. Un complejo de acuerdo con cualquier reivindicación precedente de fórmula (V) o (V')



en la que cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o un grupo bencilo;

R' es independientemente un alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R¹ es alquilo C₃₋₈;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;

R^{6'} es un grupo alquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₀;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₆, o un grupo arilo C₆₋₁₀; y n es 0, 1 o 2.

9. Un catalizador que comprende un complejo de fórmula (I) de acuerdo con cualquier reivindicación precedente y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo, Al o boro.

10. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 9 obtenible mediante un proceso en el que

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de los componentes (i) y (ii) del catalizador dispersa en un disolvente de un modo tal que se formen gotitas dispersas; y

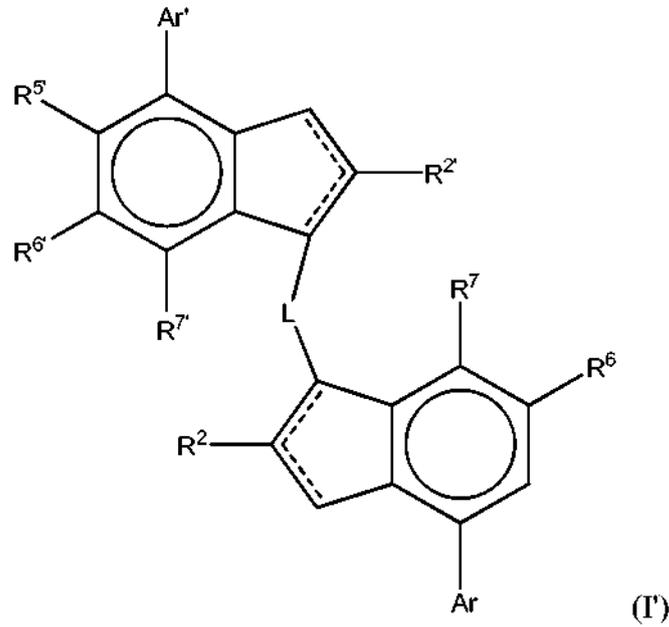
(b) se forman partículas sólidas por solidificación de dichas gotitas dispersas.

11. Un proceso para la fabricación de un catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 10, que comprende obtener un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador como se ha descrito anteriormente en el presente documento; formar un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende una solución de los componentes (i) y (ii) del catalizador dispersa en un disolvente, y solidificar dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas.

12. Uso de un catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 10 en la formación de un homopolímero de polipropileno o un copolímero de propileno y etileno.

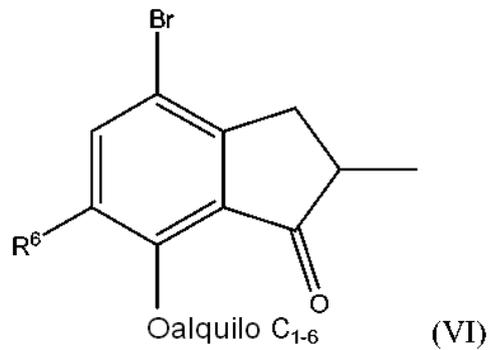
13. Un proceso para la preparación de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y etileno que comprende polimerizar propileno y opcionalmente etileno con un catalizador de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.

14. Un ligando de fórmula (I')



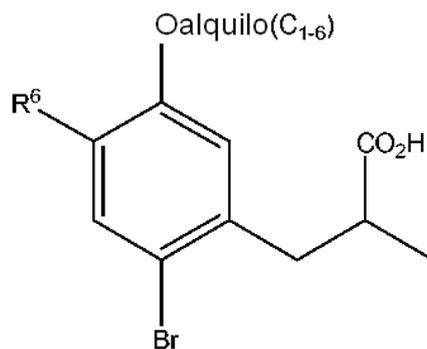
5 en la que las sustituciones están de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 y las líneas de puntos representan un doble enlace presente entre los carbonos 1 y 2 o 2 y 3 del anillo de indeno.

15. Un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (VI)



10

en la que R⁶ es como se ha definido anteriormente en el presente documento, preferentemente H, que comprende ciclar un compuesto



15

preferentemente en presencia de P₄O₁₀ y MeSO₃H (reactivo de Eaton).