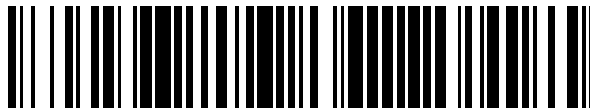


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 727**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/00** (2006.01)

**C08F 4/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2011 PCT/US2011/024012**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO11102989**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2011 E 11703565 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2536735**

54 Título: **Complejos metal-ligando y catalizadores**

30 Prioridad:

**19.02.2010 US 306147 P**

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

**28.11.2018**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**KLOSIN, JERZY;  
FIGUEROA, RUTH y  
FONTAINE, PHILIP P.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

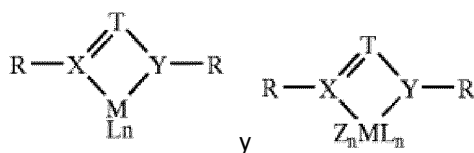
**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 691 727 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).

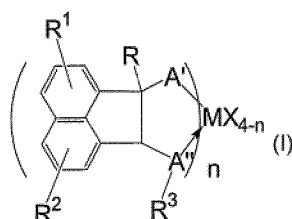


La patente estadounidense US 2005/187362 A1 proporciona un precursor de catalizador seleccionado de las siguientes estructuras:



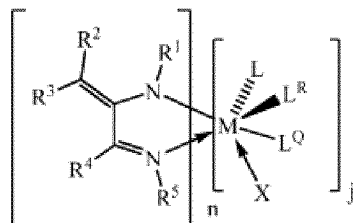
- 5 en donde T es un grupo puente; M se selecciona entre los átomos de los Grupos 3 a 13 y la serie de los Lactánidos de la Tabla Periódica de los Elementos; Z es un ligando de coordinación; cada L es un ligando aniónico monovalente, bivalente o trivalente; X e Y se seleccionan cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo; cada R puede ser igual o diferente y es un sustituyente voluminoso que estéricamente obstaculiza con respecto a X e Y.

El documento WO 2007/022243 A3 describe sistemas catalíticos bidentados que tienen la fórmula general:



- 10 en donde R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se selecciona opcional e independientemente entre hidrógeno, grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> o grupos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, A' y A'' se seleccionan independientemente entre grupos de coordinación, M es un metal de transición del Grupo 4 o 5, X se selecciona entre halógenos, grupos alquilo, grupos aromáticos o combinaciones de los mismos y n es menos de 4.

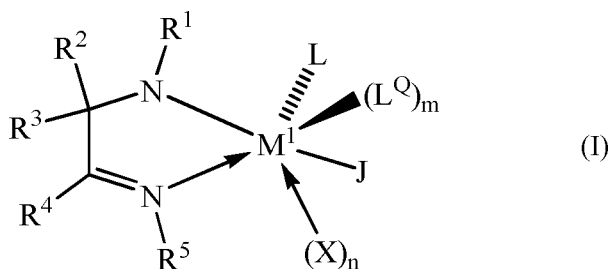
- 15 El documento WO 2010/022224 proporciona complejos metal-ligando de la fórmula



- 20 La industria química desea nuevos complejos metal-ligando y catalizadores que los comprenden o se preparan a partir de ellos, especialmente con estabilidad mejorada (p. ej., hacia la migración del grupo alquilo dentro de la misma) en condiciones de reacción de polimerización de olefina (p. ej., temperatura). Preferiblemente, los nuevos catalizadores serían útiles para catalizar reacciones que proporcionan nuevas composiciones de materia (p. ej., nuevas composiciones de poliolefina), mejorando los rendimientos de la reacción, proporcionando selectividades de sustrato alternativas (p. ej., proporcionar una nueva selectividad relativa para un monómero y un comonómero en la preparación de un copolímero de poliolefina), reduciendo los costes de fabricación, mejorando la seguridad del proceso, o una combinación de los mismos.

25 **Compendio de la invención**

En una primera realización, la presente invención es un complejo metal-ligando de fórmula (I):



en donde:

Cada  $L^Q$  está ausente o es L;

Cada L es independientemente alquilo ( $C_1-C_5$ ), trimetilsilmetilo o bencilo; cada L es independientemente un resto monoaniónico que está unido a  $M^1$ ;

n es 0 (es decir, X está ausente);

5 J es un resto monoaniónico de fórmula ( $J^1$ ) o ( $J^5$ ):

$R^K R^L R^X P=N-$  ( $J^1$ ), en donde cada uno de  $R^K$ ,  $R^L$  y  $R^X$  es independientemente como se define a continuación;

$R^K R^L C=N-$  ( $J^5$ ), en donde cada uno de  $R^K$  y  $R^L$  es independientemente como se define a continuación;

en donde cada uno de  $R^K$  y  $R^L$  es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ),

[hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ )] $_3$ Si, [hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ )] $_3$ Si hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ), o

10 heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), o  $R^K$  y  $R^L$  se toman juntos para formar un hidrocarbilenilo ( $C_2-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilenilo ( $C_1-C_{40}$ ),

y cada  $R^X$  es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), [hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ )] $_3$ Si, [hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ )] $_3$ Si hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ), o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )

15 Cada  $M^1$  es independientemente un metal del Grupo 4, lo que significa que  $M^1$  es hafnio (Hf), circonio (Zr) o titanio (Ti), el metal está en un estado de oxidación formal de +3 o +4;

m es un número entero de 0 a 3;

Cada  $R^1$  es independientemente 2,6-bis(1-metiletil)fenilo; 2-(1-metiletil)fenilo; 2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo;

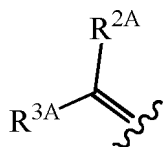
2-(1,1-dimetiletil)fenilo; 3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo; 2,4,6-trifenilfenilo; bifenil-2-ilo;

3,5-difenilfenilo; ciclohexilo; difenilmetilo; trifenilmetilo; 3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo;

20 2,6-bis(dimetilamino)fenilo; 2,6-dinitrofenilo; 2,6-di(1-metiletoxi)fenilo; 2,6-di(1-naftil)fenilo; o

3,5-di(1-naftil)fenilo;

25 Cada uno de  $R^2$ ,  $R^3$ , y  $R^4$  es independientemente hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )O-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S(O)-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S(O) $_2$ -, (hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )) $_2$ N-, (hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )) $_2$ P- o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ); o  $R^4$  es como se ha definido previamente y  $R^2$  y  $R^3$  se reemplazan por (es decir, se toman juntos para formar) un diradical de fórmula ( $R^{23}$ ):



( $R^{23}$ ), en donde cada uno de  $R^{2A}$  y  $R^{3A}$  es independientemente hidrógeno,

hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )O-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S-,

hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S(O)-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S(O) $_2$ -, (hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )) $_2$ N-, (hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )) $_2$ P- o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ );

30 Cada  $R^5$  es independientemente hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ );

o  $R^2$  y  $R^3$ ;  $R^{2A}$  y  $R^{3A}$ ;  $R^3$  y  $R^4$ ;  $R^{3A}$  y  $R^4$  se toman juntos para formar un hidrocarbilenilo ( $C_1-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilenilo ( $C_1-C_{40}$ ), y el resto de los mismos son como se han definido anteriormente; o tres o cuatro de  $R^2$  a  $R^4$ ,  $R^{2A}$ ,  $R^{3A}$ ,  $R^K$  y  $R^L$  se toman juntos para formar un análogo trivalente o tetravalente respectivo de hidrocarbilenilo ( $C_1-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilenilo ( $C_1-C_{40}$ ) y el resto de los mismos son como se han definido anteriormente;

35 Cada uno de los anteriormente mencionadas arilo ( $C_6-C_{12}$ ), hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ), hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ), hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), hidrocarbilenilo ( $C_1-C_{40}$ ), hidrocarbilenilo ( $C_2-C_{40}$ ) y heterohidrocarbilenilo ( $C_1-C_{40}$ ) es independientemente el mismo o diferente y está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes  $R^S$ ;

40 Cada  $R^S$  es independientemente un átomo de halógeno, polifluor, perfluor, hidrocarbilo ( $C_1-C_{18}$ ) sin sustituir,  $F_3C-$ ,  $FCH_2O-$ ,  $F_2HCO-$ ,  $F_3CO-$ , oxo (es decir, =O),  $R_3Si-$ ,  $RO-$ ,  $RS-$ ,  $RS(O)-$ ,  $RS(O)_2-$ ,  $R_2P-$ ,  $R_2N-$ ,  $R_2C=N-$ ,  $NC-$ ,  $RC(O)O-$ ,  $ROC(O)-$ ,  $RC(O)N(R)-$  o  $R_2NC(O)-$ , en donde cada R es independientemente un hidrocarbilo ( $C_1-C_{18}$ ) sin sustituir;

cada  indica independientemente un fragmento de enlace; y

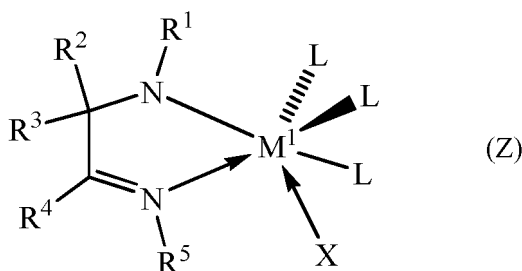
cada L, L<sup>Q</sup> y m se seleccionan, dependiendo del estado de oxidación formal del metal M<sup>1</sup>, tal que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, además, neutral (p. ej., m es 0 cuando L<sup>Q</sup> está ausente).

5 En una segunda realización, la presente invención es un catalizador que comprende, o se prepara a partir de, uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) y uno o más cocatalizadores de activación o un producto de reacción de los mismos, en donde la relación del número total de moles del uno o más complejos metal-ligando respecto al número total de moles del uno o más cocatalizadores de activación es de 1:10000 a 100:1.

10 En una tercera realización, la presente invención es un proceso de preparar una poliolefina, comprendiendo el proceso una etapa de poner en contacto al menos una olefina polimerizable (es decir, un monómero de olefina) con el catalizador de la segunda realización en condiciones de polimerización de olefina (descritas más adelante) suficiente para polimerizar al menos parte de la al menos una olefina polimerizable, produciendo así una poliolefina a partir de la misma.

15 En una cuarta realización (no reivindicada), la presente invención es un proceso de preparación del catalizador de la segunda realización, comprendiendo el proceso una etapa de poner en contacto uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) con uno o más cocatalizadores de activación en condiciones suficientes para preparar el catalizador de la segunda realización, en donde relación de moles totales de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) a moles totales de uno o más cocatalizadores de activación es de 1:10000 a 100:1.

20 En una quinta realización (no reivindicada), la presente invención es un proceso de preparación del complejo metal-ligando de fórmula (I), comprendiendo el proceso de poner en contacto un intermedio del complejo metal-ligando de fórmula (Z):



a un compuesto de fórmula J-H o X<sup>J</sup>-J<sup>X</sup>-H,

25 en donde J y X<sup>J</sup>-J<sup>X</sup> son como se han definido en la primera realización y el compuesto de fórmula J-H o X<sup>J</sup>-J<sup>X</sup>-H respectivamente es el conjugado del ácido de Brønsted del grupo J o X<sup>J</sup>-J<sup>X</sup>, la puesta en contacto se realiza en condiciones suficientes para producir una mezcla que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) como se ha descrito anteriormente para la primera realización.

Otra realización de la presente invención es una poliolefina preparada según un proceso de la tercera realización.

30 El complejo metal-ligando de fórmula (I) es útil para preparar el catalizador de la segunda realización. El catalizador de la segunda realización es útil en el proceso de la tercera realización para preparar una poliolefina. Como puede ilustrarse más adelante, el proceso de la invención de la tercera realización se caracteriza por una o más actividades del catalizador(es), una o más propiedades de la poliolefina preparada de ese modo o una combinación de las mismas.

35 Las poliolefinas producidas por el proceso de la invención de la tercera realización son útiles para la preparación, por ejemplo, lubricantes, recubrimientos, películas, fibras, y artículos moldeados y extruidos, incluyendo artículos en los que se desean poliolefinas que tienen P<sub>m</sub> o M<sub>n</sub> más altos. Ejemplos de tales artículos son aquellos que requieren temperaturas de servicio superiores a la ambiente (p. ej., temperaturas superiores a aproximadamente 30 °C). Ejemplos adicionales son lubricantes sintéticos y, especialmente para los copolímeros de bloques de olefina (OBCs), películas elásticas para aplicaciones de higiene (p. ej., para cubiertas de pañales); productos flexibles moldeados para electrodomésticos, herramientas, bienes de consumo (p. ej., mangos de cepillo de dientes), artículos deportivos, edificación y construcción, automotriz y aplicaciones médicas; juntas y perfiles flexibles para electrodomésticos (p. ej., juntas y perfiles de puertas de refrigeradores), edificación y construcción, aplicaciones automotrices; adhesivos para embalaje (p. ej., para uso en la fabricación de cajas de cartón corrugado), aplicaciones de higiene, cintas y etiquetas; y espumas para artículos deportivos (p. ej., esterillas de espuma), envases, productos de consumo y aplicaciones para automóviles. Otros ejemplos son aplicaciones que requieren propiedades mecánicas mejoradas como, por ejemplo, uno o más módulos (p. ej., módulo de Young), resistencia al impacto Izod, límite de elasticidad, resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, rigidez, resistencia al calor, resistencia química, resistencia a la ignición, resistencia a la difusión de líquidos o gases polares y estabilidad dimensional.

45

Las realizaciones no limitantes adicionales se describen a continuación, incluyendo las reivindicaciones y en los dibujos que acompañan a esta memoria descriptiva.

### Breve descripción de los dibujos

5 La figura 1 (Fig. 1) muestra procedimientos ilustrativos en el esquema 1 para preparar los complejos metal-ligando de fórmula (I).

La Fig. 2 muestra procedimientos ilustrativos en el Esquema 2 para preparar un compuesto intermedio de fórmula (Y-A).

10 La Fig. 3 muestra una representación de diagrama de elipsoide térmico de Oak Ridge (ORTEP) de una estructura cristalina única derivada mediante análisis de rayos X del complejo de metal-ligando de la invención (1) (ejemplo 1) con átomos de hidrógeno omitidos para mayor claridad.

La Fig. 4 muestra una representación de ORTEP de una estructura cristalina única derivada por análisis de rayos X del complejo Metal-ligando de la invención (2) (Ejemplo 2) con átomos de hidrógeno omitidos para mayor claridad.

15 La Fig. 5 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina derivada por análisis de rayos X de un Complejo metal-ligando (10) (Ejemplo de referencia 10), que no está dentro del alcance de las reivindicaciones, con átomos de hidrógeno omitidos para mayor claridad.

La Fig. 6 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina derivada por análisis de rayos X del Complejo metal-ligando (11), que no está dentro del alcance de las reivindicaciones, con átomos de hidrógeno omitidos para mayor claridad.

20 La Fig. 7 muestra una representación de ORTEP de una estructura cristalina única derivada por análisis de rayos X del Complejo metal-ligando de la invención (12) (Ejemplo 12) con átomos de hidrógeno omitidos para mayor claridad.

### Descripción detallada de la invención

25 Como se ha resumido previamente, la presente descripción se refiere generalmente a complejos metal-ligando, catalizadores que comprenden o preparan a partir de los complejos metal-ligando, procesos de catalizar reacciones de polimerización de olefina con los catalizadores para preparar poliolefinas, poliolefinas preparadas de ese modo, procesos de fabricación de complejos y catalizadores de metal-ligando, y compuestos intermedios útiles para ellos.

30 Preferiblemente, el catalizador de la segunda realización comprende, o se prepara a partir de, tres o menos, más preferiblemente dos, y aún más preferiblemente un complejo metal-ligando de fórmula (I). Los catalizadores de la invención preferidos de la segunda realización muestran eficiencias del catalizador beneficiosas como catalizadores de polimerización (p. ej., mayores gramos de polímero producidos por gramo de complejos metal-ligando de fórmula (I) que se usan para preparar los catalizadores de la invención) y producen poliolefinas, incluyendo copolímeros de poliolefina, que tiene pesos moleculares promedio ( $P_m$ ), pesos moleculares medios ( $M_n$ ), o ambos, beneficiosamente mayores en comparación con  $P_m$  o  $M_n$  de las poliolefinas convencionales.

35 Preferiblemente, la poliolefina preparada por el proceso de la tercera realización es un homopolímero de etileno, un interpolímero de etileno/alfa-olefina (p. ej., copolímero), o un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (p. ej., terpolímero).

Preferiblemente, el proceso de la cuarta realización emplea un disolvente aprótico (es decir, un disolvente que carece de grupos -OH, -NH y -SH).

40 En algunas realizaciones, el proceso de la tercera realización emplea además otra olefina polimerizable (es decir, un comonómero de olefina) para emplear tanto un monómero de olefina como un comonómero de olefina, un agente de transporte de cadena (CSA, descrito más adelante), y un catalizador de polimerización de olefina asociado (que puede ser un catalizador de invención, o un catalizador de no invención descrito más adelante), el proceso preferido que proporciona la poliolefina en la que la poliolefina comprende un interpolímero de poli(monómero de olefina, comonómero de olefina) (p. ej., copolímero), más preferiblemente un copolímero de bloque de poli(monómero de olefina, comonómero de olefina) (es decir, un OBC), y en algunas realizaciones un copolímero de bloque de poli(etileno alfa-olefina). El copolímero de bloques de poli (etileno alfa-olefina) comprende preferiblemente un segmento duro derivado de etileno y un segmento blando que comprende residuos de la alfa-olefina y etileno como se describe más adelante. La expresión "copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina)" se usa indistintamente en el presente documento con las expresiones "copolímero de bloques de olefina", "OBC", "interpolímero de bloque de etileno/α-olefina" y "copolímero de bloque de etileno/α-olefina". Los términos "alfa-olefina" y "α-olefina" se usan indistintamente en el presente documento.

50

Como se usa en el presente documento, "un", "una", "el", "al menos uno" y "uno o más" se usan indistintamente. En cualquier realización descrita en el presente documento, los términos abiertos (no excluyentes) "que comprenden", "comprende", y los similares (que son sinónimos con "que incluye", "que tiene", y "caracterizado por que") pueden

reemplazarse por las respectivas frases parcialmente cerradas (parcialmente excluyentes) "que consisten esencialmente en", "consiste esencialmente de", y los similares o las respectivas frases cerradas (excluyentes) "que consisten en", "consiste de", y similares. El término "o" usado en una lista de miembros, a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente así como en cualquier combinación, y apoya realizaciones adicionales recitando cualquiera de los miembros individuales (p. ej., en una realización que recita la frase "10 por ciento o más", el "o" soporta otra realización que dice "10 por ciento" y aún otra realización que dice "más de 10 por ciento"). El término "pluralidad" significa dos o más, en donde cada pluralidad se selecciona independientemente a menos que se indique lo contrario. Los términos "primero", "segundo", etcétera sirven como un medio conveniente para distinguir entre dos o más elementos o limitaciones (p. ej., una primera silla y una segunda silla) y no implican cantidad u orden a menos que así se indique específicamente.

A los efectos de la práctica de patentes de los Estados Unidos y otras prácticas de patentes que permiten la incorporación de un objeto por referencia, y el contenido completo, a menos que se indique lo contrario, de cada patente de los Estados Unidos, solicitud de patente de los Estados Unidos, publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos, solicitud de patente internacional del Tratado de Cooperación en materia de Patentes (PCT) y publicación del documento WO equivalente a la misma, referenciado en el presente Descripción detallada de la invención se incorpora en el presente documento por referencia. Cuando está disponible, una patente de los Estados Unidos o un miembro de la familia de publicación de la solicitud de patente de los Estados Unidos puede incorporarse por referencia en lugar de la solicitud de patente internacional PCT o el equivalente de publicación WO. En un caso en donde hay un conflicto entre lo que está escrito en la presente memoria descriptiva y lo que está escrito en una patente, solicitud de patente, o publicación de solicitud de patente, o una parte de la misma que se incorpora como referencia, que está escrito en los presentes controles de especificación.

La palabra "opcional" significa "con o sin". Por ejemplo, "opcionalmente, un aditivo" significa con o sin un aditivo.

En un caso en donde hay un conflicto entre un valor unitario que se recita sin paréntesis, p. ej., 2 pulgadas, y un valor unitario correspondiente que se recita entre paréntesis, p. ej., (5 centímetros), el valor unitario recitado sin paréntesis controla.

En un caso en donde hay un conflicto entre un nombre compuesto y su estructura, la estructura controla. En la presente solicitud, cualquier límite inferior de un intervalo, o cualquier límite inferior preferido del intervalo, puede combinarse con cualquier límite superior del intervalo, o cualquier límite superior preferido del intervalo, para definir una realización preferida del intervalo.

Cada intervalo de números incluye todos los números, tanto racionales como irracionales, incluidos dentro de ese intervalo (p. ej., el intervalo de 1 a 5 incluye, por ejemplo, 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 y 5).

Ciertos grupos químicos no sustituidos se describen en el presente documento como que tienen un número máximo de 40 átomos de carbono (p. ej., hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) y heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )). Estos incluyen grupos sustituyentes (p. ej., grupos R) y monómeros de olefina en los que el número de átomos de carbono no es crítico. Cuarenta átomos de carbono en tales grupos químicos no sustituidos es un límite superior práctico; sin embargo, en algunas realizaciones, la invención contempla dichos grupos químicos no sustituidos que tienen un número máximo de átomos de carbono que es mayor que 40 (p. ej., 100, 1000 o más).

A menos que se indique otra cosa, la frase "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a la tabla periódica oficial, versión del 22 de junio de 2007, publicada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). También cualquier referencia a un Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos.

$M^1$  es un metal del Grupo 4 en un estado de oxidación formal de +3, o +4, más preferiblemente +4. Para los fines de la presente invención, se excluye el rutherfordio (Rf) de los metales del Grupo 4 útiles en la presente invención, lo cual significa que  $M^1$  es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf) y más preferiblemente circonio o hafnio.

Cuando se usa para describir un grupo químico (p. ej., alquilo ( $C_1-C_{40}$ )), la expresión entre paréntesis de la forma " $(C_x-C_y)$ ", significa que la versión no sustituida del grupo químico comprende desde un número x átomos de carbono hasta un número y átomos de carbono, en donde cada x e y es independientemente un número entero como se describe para el grupo químico. Por lo tanto, por ejemplo, un alquilo ( $C_1-C_{40}$ ) sin sustituir contiene de 1 a 40 átomos de carbono. Cuando uno o más sustituyentes en el grupo químico contienen uno o más átomos de carbono, el grupo químico ( $C_x-C_y$ ) sustituido puede o no puede comprender más de y átomos de carbono totales; es decir, el número total máximo de átomos de carbono del grupo químico ( $C_x-C_y$ ) sustituido sería igual a y más la suma del número de átomos de carbono de cada uno de los sustituyentes. Se entiende que cualquier átomo de un grupo químico que no se especifica en el presente documento es un átomo de hidrógeno.

En algunas realizaciones, un compuesto de la invención (p. ej., el complejo metal-ligando de fórmula (I)) contiene uno o más de los sustituyentes  $R^S$ . Preferiblemente no hay más de 20  $R^S$ , más preferiblemente no más de 10  $R^S$ , y aún más preferiblemente no más de 5  $R^S$  en el compuesto. Cuando el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes  $R^S$ , cada  $R^S$  se une independientemente al mismo o diferente grupo químico sustituido.

En algunas realizaciones, al menos un R<sup>S</sup> es polifluor o perfluor. Para los fines presentes, "polifluor" y "perfluor" cuentan cada uno como un sustituyente R<sup>S</sup>. El término "poli" como en "polifluor" significa que dos o más H, pero no todos H, unidos a átomos de carbono de un grupo químico correspondiente no sustituido se reemplazan por un fluoro en el grupo químico sustituido. El término "por" como en "perfluor" significa que cada H unido a átomos de carbono de un grupo químico correspondiente no sustituido se reemplaza por un fluoro en el grupo químico sustituido.

Como se usa en el presente documento, la expresión "hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical de hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y la expresión "hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un diradical de hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono, en donde cada radical y diradical de hidrocarburo es independientemente aromático o no aromático, saturado o insaturado, cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical y diradical de hidrocarburo es el mismo o diferente de otro radical y diradical de hidrocarburo, respectivamente, e independientemente está sin sustituir o sustituido por uno o más R<sup>S</sup>.

Preferiblemente, un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sin sustituir o sustituido, cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>), cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) o aril (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). Más preferiblemente, un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sin sustituir o sustituido, p. ej., alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) o aril (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>). Aún más preferiblemente, un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) sin sustituir o sustituido, p. ej., alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>), cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) o aril (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>). Preferiblemente, cualquier cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>) es cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) sin sustituir o sustituido.

La expresión "alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical de hidrocarburo lineal o ramificado saturado de 1 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido por uno o más R<sup>S</sup>. Ejemplos de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sin sustituir son alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sin sustituir; alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) sin sustituir; alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) sin sustituir; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Ejemplos de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) sustituido, trifluorometilo y alquilo (C<sub>45</sub>). Preferiblemente, cada alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) es independientemente metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo o 2-metiletilo.

La expresión "alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)" significa un diradical saturado de cadena lineal o ramificada de 1 a 20 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido por uno o más R<sup>S</sup>. Preferiblemente, alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), junto con átomos de fórmula (I) a través de los cuales el alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) se une, comprende un anillo de 5 o 6 miembros. Ejemplos de alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sin sustituir son alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) sin sustituir, incluyendo 1,2-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) sin sustituir; -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-,  $\begin{array}{c} | \\ -\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ | \end{array}$ , -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H)(CH<sub>3</sub>)-. Ejemplos de alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido son alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) sustituido, -CF<sub>2</sub>-, -C(O)- y -(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (es decir, un *normal*-1,20-eicosileno 6,6-dimetil sustituido).

La expresión "arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical hidrocarbonado aromático mono, bi o tricíclico sin sustituir o sustituido (en uno o más R<sup>S</sup>) de 6 a 40 átomos de carbono totales, de los cuales al menos de 6 a 14 átomos de carbono son átomos de carbono del anillo, y el radical mono, bi o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos (primer, segundo y tercer anillo, respectivamente), en donde cualquier segundo o tercer anillo está fusionado independientemente o no a un primer anillo o entre sí, y el primer anillo es aromático y, preferiblemente, al menos uno del segundo o tercer anillo es aromático. Ejemplos de arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sin sustituir son arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) sin sustituir; arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) sin sustituir; arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) sin sustituir; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indaceno; hexahidroindaceno; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Ejemplos de arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido; arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) sustituido; arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) sustituido; 2-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-fenilo; 2,4-bisalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-fenilo; 2,4-bis[alquil (C<sub>20</sub>)]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo. Un arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) sustituido preferido es un arilo (C<sub>6</sub>) sustituido, más preferiblemente 2,6-bis(1-metiletil)fenilo.

La expresión "cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical de hidrocarburo cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que está sin sustituir o sustituido por uno o más R<sup>S</sup>. Ejemplos de cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) sin sustituir son cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) sin sustituir, cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) sin sustituir, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo. Ejemplos de cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido, cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) sustituido, ciclopentan-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

Ejemplos de hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) son arileno (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sin sustituir o sustituido, cicloalquileo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) y alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) (p. ej., alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)). En algunas realizaciones, los diradicales están en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-diradicales), o espaciados por uno, dos o más átomos de carbono intermedios (p. ej., respectivos 1,3-diradicales, 1,4-diradicales, etc.). Se prefiere un 1,2-, 1,3-, 1,4-, o un alfa,omega-diradical (es decir, que tenga un espaciado máximo entre los carbonos radicales), más preferiblemente un 1,2-diradical. Más preferidas son las versiones de 1,2-diradical de arileno (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), cicloalquileo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) y alquileo (C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>).

La expresión "heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical heterohidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos N (cuando comprende -N=, como en ciertos grupos heteroarilo que contienen nitrógeno, p. ej., un isoxazolilo); O; S; S(O); S(O)<sub>2</sub>; Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>; P(R<sup>P</sup>); y N(R<sup>N</sup>), en donde independientemente cada R<sup>C</sup> es hidrocarbilo



- (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) sin sustituir, cada R<sup>P</sup> es hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) sin sustituir; y cada R<sup>N</sup> es hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) sin sustituir. La expresión "heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un diradical heterohidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>P</sup>), N(R<sup>N</sup>), N, O, S, S(O) y S(O)<sub>2</sub> como se ha definido anteriormente. El radical heterohidrocarburo y cada uno de los diradicales de heterohidrocarburo están independientemente en un átomo de carbono o heteroátomo del mismo. Cada radical y diradical heterohidrocarburo es independientemente sin sustituir o sustituido (por uno o más R<sup>S</sup>), aromático o no aromático, saturado o insaturado, cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluyendo mono y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico o una combinación de dos o más de los mismos; y cada heterohidrocarburo es el mismo o diferente de otro radical y diradical heterohidrocarburo, respectivamente.
- 5
- 10 Preferiblemente, un heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente heteroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sin sustituir o sustituido, heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), heterocicloalquil (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heterocicloalquil (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heteroaril (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), aril (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) o heteroaril (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). Más preferiblemente, un heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sin sustituir o sustituido, p. ej.,
- 15 heteroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>), heterocicloalquil (C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heterocicloalquil (C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heteroaril (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), aril (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) o heteroaril (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). Aún más preferiblemente, un heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) sin sustituir o sustituido, p. ej.,
- 20 heteroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>), heterocicloalquil (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), heterocicloalquil (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), heteroaril (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), aril (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o heteroaril (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>). Preferiblemente, cualquier heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>) es independientemente heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>) sin sustituir o sustituido.
- Ejemplos de heteroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) y heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) son un radical o diradical de cadena lineal o ramificada, saturado, respectivamente, de 1 a 40 o de 1 a 20 átomos de carbono, respectivamente, y uno o más de los heteroátomos Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>P</sup>), N(R<sup>N</sup>), N, O, S, S(O) y S(O)<sub>2</sub> como se ha definido anteriormente, en donde el heteroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) y heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) independientemente están sin sustituir o sustituidos por uno o más R<sup>S</sup>.
- 25
- Ejemplos de heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) sin sustituir son heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>) sin sustituir, heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) sin sustituir, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dioxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tia-ciclononilo y 2-aza-ciclododecilo. Ejemplos de heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sin sustituir son heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sin sustituir, heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) sin sustituir, pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; tetrazol-5-ilo; piridina-2-ilo; pirimidin-2-ilo; pirazin-2-ilo; indol-1-ilo; benzoimidazol-1-ilo; quinolin-2-ilo; e isoquinolinilo.
- 30
- 35 La expresión "átomo de halógeno" significa un radical flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) o yodo (I). Preferiblemente, átomo de halógeno es flúor o cloro, más preferiblemente flúor.
- Preferiblemente, no hay enlaces O-O, S-S u O-S, distintos de los enlaces O-S en un grupo funcional diradical S(O) o S(O)<sub>2</sub>, en el complejo metal-ligando de fórmula (I).
- 40 Preferiblemente, cada hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido excluye y es diferente de heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sin sustituir o sustituido; preferiblemente, cada hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido excluye y es diferente de heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sin sustituir o sustituido; y más preferiblemente una combinación de los mismos.
- El término "saturado" significa falta de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, y dobles enlaces (en grupos que contienen heteroátomo) carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio. En donde un grupo químico saturado está sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>, uno o más enlaces dobles y/o triples opcionalmente pueden o no estar presentes en los sustituyentes R<sup>S</sup>. El término "insaturado" significa que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, y dobles enlaces (en grupos que contienen heteroátomo) carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio, sin incluir ninguno de tales dobles enlaces que pueden estar o no presentes en los sustituyentes R<sup>S</sup> o en anillos (hetero)aromáticos, si los hay.
- 45
- 50 Algunas realizaciones contemplan un análogo trivalente o tetravalente de un grupo diradical. Como se aplica al grupo diradical, la expresión "análogo trivalente o tetravalente" significa respectivamente un triradical o tetraradical que formalmente se obtiene a partir de abstraer uno o dos átomos de hidrógeno, respectivamente, del grupo diradical. Preferiblemente, cada átomo de hidrógeno abstraído se toma independientemente de una funcionalidad C-H. Se prefiere un análogo trivalente sobre un análogo tetravalente.
- 55 En algunas realizaciones, al menos uno, más preferiblemente al menos dos, aún más preferiblemente, todos los R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup> y J independientemente están sin sustituir (es decir, carecen de los sustituyentes R<sup>S</sup>). En otras realizaciones, al menos uno, más preferiblemente dos, y aún más preferiblemente 3 de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup> y J están independientemente sustituidos con el sustituyente R<sup>S</sup>, cada sustituyente R<sup>S</sup> es independiente y preferiblemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) y más

preferiblemente un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>).

En otras realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es como se describe en la primera realización, excepto en donde un grupo radical (p. ej., hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)C(O)O-, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) o hidrocarbilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) se elimina de la definición de uno cualquiera de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup> y J.

5 El término "disolvente" significa un líquido, preferiblemente aprótico, que es compatible con el proceso de una cualquiera de las realizaciones tercera, cuarta y quinta. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres y éteres cíclicos, particularmente hidrocarburos de cadena ramificada tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y mezclas de los mismos; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos como el ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y mezclas de los mismos; benceno y bencenos sustituidos con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), tal como tolueno y xileno; alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-O-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>); heterocicloalquilo (C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>) tal como tetrahidrofurano, tetrahidropirano y 1,4-dioxano; alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) éteres de (poli)alquilen glicoles; y mezclas de los anteriores.

15 Los complejos metal-ligando de fórmula (I) se vuelven catalíticamente activos al contactarlos o combinarlos con, un cocatalizador de activación o mediante el uso de una técnica de activación tal como las que se conocen en la técnica para su uso con reacciones de polimerización de olefinas metálicas (p. ej., Grupo 4). La presente invención contempla reemplazar uno o más de los cocatalizadores de activación con la técnica de activación, aunque se prefiere el uso de cocatalizadores de activación. Los cocatalizadores de activación adecuados para su uso en la presente invención incluyen alquil aluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (incluido el uso de tales compuestos en condiciones de oxidación). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis en masa (explicada con más detalle a continuación). También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. La expresión "alquil aluminio" significa un dihidruro de monoalquil aluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquil aluminio o haluro de dialquil aluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones son conocidos en, por ejemplo, número de patente de los Estados Unidos (USPN) 6.103.657. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

25 Los cocatalizadores de activación de ácido de Lewis preferidos son compuestos de metal del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en el presente documento. Los compuestos metálicos del Grupo 13 más preferidos son compuestos de tri(hidrocarbilo)-sustituido-aluminio o tri(hidrocarbilo)-boro, aún más preferidos son compuestos de tri(alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>))aluminio o tri(aril (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>))boro y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos, incluso más especialmente tris(fenil fluoro-sustituidos)boranos, incluso aún más especialmente tris(pentafluorofenil)borano.

30 Las combinaciones preferidas de cocatalizadores de activación de ácido de Lewis neutros incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri(alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))aluminio y un compuesto tri(alquil (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. También se prefieren combinaciones de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Relaciones preferidas de números de moles de (complejo metal-ligando):( tris(pentafluoro-fenilborano): (alumoxano) [p. ej., (Complejo de metal-ligando del Grupo 4):(tris(pentafluoro-fenilborano):( alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

35 Se han enseñado previamente muchos cocatalizadores de activación y técnicas de activación con respecto a diferentes complejos metal-ligando en los siguientes USPN: patente estadounidense US 5.064.802; patente estadounidense US 5.153.157; patente estadounidense US 5.296.433; patente estadounidense US 5.321.106; patente estadounidense US 5.350.723; patente estadounidense US 5.425.872; patente estadounidense US 5.625.087; patente estadounidense US 5.721.185; patente estadounidense US 5.783.512; patente estadounidense US 5.883.204; patente estadounidense US 5.919.983; patente estadounidense US 6.696.379; y patente estadounidense US 7.163.907. Ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se describen en la patente estadounidense US 5.296.433. Ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuadas para la adición a catalizadores de polimerización se describen en la patente estadounidense US 5.064.802; patente estadounidense US 5.919.983; patente estadounidense US 5.783.512. Ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en la patente estadounidense US 5.321.106. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en la patente estadounidense US 5.350.723. Ejemplos de sales de sililio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en la patente estadounidense US 5.625.087. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en la patente estadounidense US 5.296.433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte de USPN US 6.515.155 B1 comenzando en la columna 50, en la línea 39, y pasando por la columna 56, en la línea 55, solo la parte de la cual se incorpora en el presente documento como referencia.

60 En algunas realizaciones, uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores se usan en combinación entre

sí. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de tri(hidrocarbilo)aluminio, tri(hidrocarbilo)borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

La relación del número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número total de moles de uno o más cocatalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1. Preferiblemente, la relación es al menos 1:5000, más preferiblemente al menos 1:1000; y 10:1 o menos, más preferiblemente 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como un cocatalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplean es al menos 100 veces el número de moles del complejo metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como un cocatalizador de activación, preferiblemente, el número de moles del tris(pentafluorofenil) borano que se emplean para el número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) forma de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, aún más preferiblemente de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades aproximadamente molares iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I).

El complejo metal-ligando de fórmula (I) puede existir como cristal(es) aislado(s), opcionalmente en forma sustancialmente pura (es decir, mayor del 90 %), o como una mezcla con uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I); en la forma de un aducto solvatado, opcionalmente en un disolvente, especialmente un líquido orgánico, preferiblemente un disolvente aprótico; en la forma de un dímero; o en forma de un derivado quelado del mismo, en donde el derivado quelado comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) y un agente quelante. Preferiblemente, el agente quelante es una base de Lewis orgánica (p. ej., un disolvente orgánico aprótico tal como tetrahidrofurano (THF) o una base de amina aprótica tal como trietilamina).

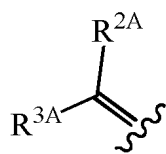
En algunas realizaciones, un agente reductor también se emplea para producir formas de estado de oxidación inferiores (p. ej., +2) de los complejos metal-ligando de fórmula (I) de formas de estado de oxidación superiores (p. ej., +4) de los complejos metal-ligando de fórmula (I). Como se usa en el presente documento, la expresión "agente reductor" significa una sustancia o compuesto que contiene metal, reductor orgánico, o técnica (p. ej., electrólisis) que, en condiciones reductoras, hace que el metal,  $M^1$ , se reduzca desde un estado de oxidación superior a uno inferior (p. ej., desde un estado de oxidación formal de +6 a un estado de oxidación formal de +4). Ejemplos de agentes reductores adecuados son metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio y cinc, y aleaciones de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tales como amalgama de sodio/mercurio y aleación de sodio/potasio. Ejemplos de otros agentes reductores adecuados son naftaleno de sodio, grafito de potasio, alquil litios, alcanos de litio o potasio y reactivos de Grignard (p. ej., haluros de alquilmagnesio). Los agentes reductores más preferidos son los metales alcalinos o los metales alcalinotérreos, especialmente metal litio y magnesio. Las técnicas adecuadas que pueden ser adaptadas por un experto habitual en la técnica para preparar los complejos metal-ligando de la presente invención son conocidas y preferiblemente se obtienen a partir de técnicas enseñadas, por ejemplo, en la patente estadounidense US 5.866.704; patente estadounidense US 5.959.047; y patente estadounidense US 6.268.444.

Preferiblemente, el complejo metal-ligando de fórmula (I) se recoge en forma aislada, lo que significa que está sustancialmente libre de disolventes, por ejemplo, contiene 10 por ciento en peso o menos de un total de cualquier disolvente(s) usado(s) en una preparación del mismo y el complejo metal-ligando de fórmula (I) que es al menos el 70 % en peso de la forma aislada. Aún más preferiblemente, el complejo metal-ligando de fórmula (I) se recoge y se purifica en una forma aislada y purificada (es decir, el complejo metal-ligando de fórmula (I) está sustancialmente exento de disolvente y que comprende al menos el 80 % en peso, más preferiblemente al menos el 90 % en peso, de la forma purificada. Como se usa en el presente documento, el porcentaje en peso se basa en el peso total de una forma o mezcla. Preferiblemente, el porcentaje en peso del complejo metal-ligando de fórmula (I) en tales mezclas se determina usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear de 13 carbonos o protones (RMN  $^{13}C$  o  $^1H$ , respectivamente).

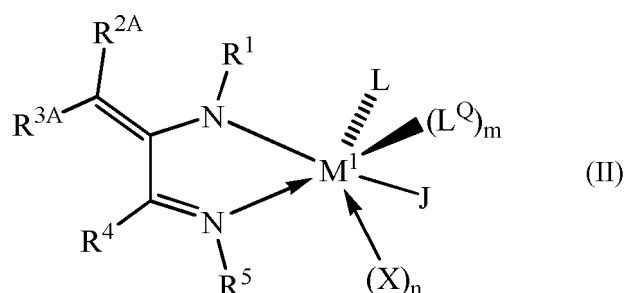
En algunas realizaciones más preferidas del complejo metal-ligando de fórmula (I),  $M^1$  es titanio tetravalente. En otras realizaciones,  $M^1$  es circonio tetravalente. En aún otras realizaciones,  $M^1$  es hafnio tetravalente.

X está ausente (es decir, n es 0) del complejo metal-ligando de fórmula (I). Al menos una L está presente. En tales realizaciones en donde dos L están presentes (es decir, L y  $L^Q$ ), preferiblemente cada L es el mismo. En otras tales realizaciones, una L es diferente. L es independientemente alquilo ( $C_1-C_5$ ), trimetilsililmetilo o bencilo.

En algunas realizaciones,  $R^4$  es como se ha definido previamente y  $R^2$  y  $R^3$  se toman juntos para formar el diradical de fórmula ( $R^{23}$ ):

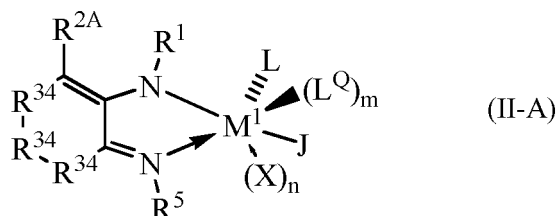


( $R^{23}$ ). Ese es el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de fórmula (II):



5 en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2A</sup>, R<sup>3A</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, M<sup>1</sup>, m, n, L, L<sup>Q</sup>, J y X son como se definen para la fórmula (I). Preferiblemente, cada uno de R<sup>2A</sup> y R<sup>3A</sup> es independientemente H o hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), más preferiblemente, H o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), aún más preferiblemente alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), e incluso más preferiblemente, metilo. También preferiblemente, R<sup>2A</sup> y R<sup>3A</sup> se toman juntos para formar un hidrocarbilenio (C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>) o heterohidrocarbilenio (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). También más preferiblemente, R<sup>5</sup> es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) (p. ej., 1-octilo).

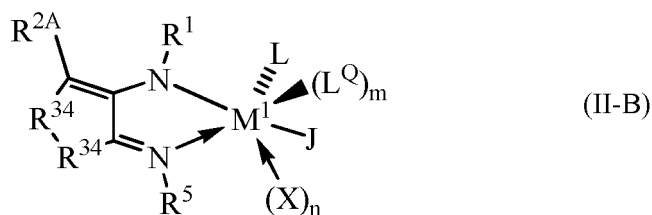
Un complejo metal-ligando más preferido de fórmula (II) es un complejo metal-ligando de fórmula (II-A):



10 en donde cada R<sup>34</sup> es independientemente C(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S(O), S(O)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>), Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub> o P(R<sup>P</sup>), en donde cada R<sup>35</sup> es independientemente H o hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), y cada R<sup>N</sup>, R<sup>C</sup> y R<sup>P</sup> es independientemente hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), y M<sup>1</sup>, m, n, L, L<sup>Q</sup>, J, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2A</sup> y R<sup>5</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I). Aún más preferido, cada R<sup>34</sup> es CH<sub>2</sub>.

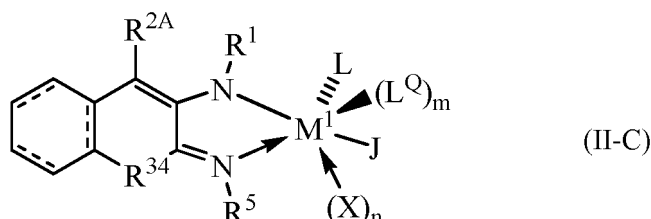
También aún más preferido, el interior de los tres R<sup>34</sup> es O o N(R<sup>N</sup>) y los R<sup>34</sup> externos son cada uno CH<sub>2</sub> (es decir, =C(R<sup>2A</sup>)-R<sup>34</sup>-R<sup>34</sup>-R<sup>34</sup> es =C(R<sup>2A</sup>)-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- o =C(R<sup>2A</sup>)-CH<sub>2</sub>-N(R<sup>N</sup>)-CH<sub>2</sub>).

15 Otro complejo metal-ligando más preferido de fórmula (II) es un complejo metal-ligando de fórmula (II-B):



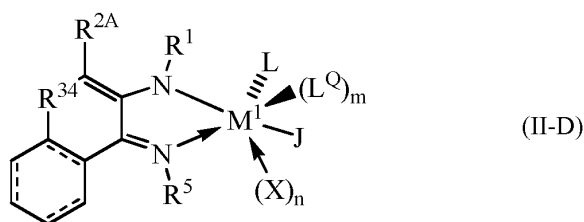
20 en donde cada R<sup>34</sup> es independientemente como se ha definido anteriormente para R<sup>34</sup> de fórmula (II-A) y M<sup>1</sup>, m, n, L, L<sup>Q</sup>, J, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2A</sup> y R<sup>5</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I). Aún más preferido, el más alto de los dos R<sup>34</sup> es O o N(R<sup>N</sup>) y el más bajo R<sup>34</sup> es CH<sub>2</sub> (es decir, =C(R<sup>2A</sup>)-R<sup>34</sup>-R<sup>34</sup> es =C(R<sup>2A</sup>)-O-CH<sub>2</sub>- o =C(R<sup>2A</sup>)-N(R<sup>N</sup>)-CH<sub>2</sub>). Aún más preferido cada R<sup>34</sup> es CH<sub>2</sub>.

Otro complejo metal-ligando más preferido de fórmula (II) es un complejo metal-ligando de fórmula (II-C):



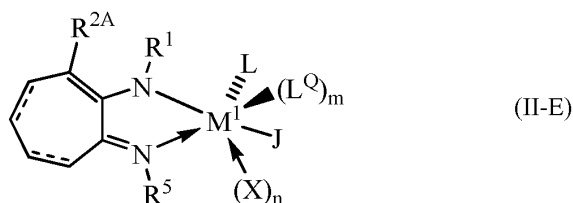
25 en donde cada --- es ausente o es un enlace pi y cada R<sup>34</sup> es independientemente como se ha definido anteriormente para R<sup>34</sup> de fórmula (I-A) y M<sup>1</sup>, m, n, L, L<sup>Q</sup>, J, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2A</sup> y R<sup>5</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I). Aún más preferido, cada --- es ausente y R<sup>34</sup> es CH<sub>2</sub>.

Otro complejo metal-ligando más preferido de fórmula (II) es un complejo metal-ligando de fórmula (II-D):



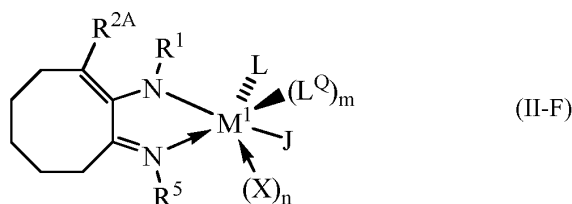
5 en donde cada --- es ausente o es un enlace pi y R<sup>34</sup> es ausente o independientemente como se ha definido anteriormente para R<sup>34</sup> de fórmula (I-A) y M<sup>1</sup>, m, n, L, L<sup>Q</sup>, J, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2A</sup> y R<sup>5</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I). Aún más preferido cada --- es un enlace pi y R<sup>34</sup> es O o N(R<sup>N</sup>). También aún más preferido, cada --- es ausente y R<sup>34</sup> es CH<sub>2</sub> o está ausente.

Otro complejo metal-ligando más preferido de fórmula (II) es un complejo metal-ligando de fórmula (II-E):



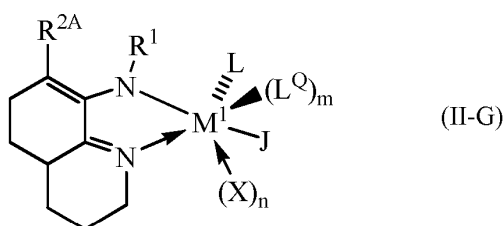
10 en donde cada --- es un enlace pi o está ausente y M<sup>1</sup>, m, n, L, L<sup>Q</sup>, J, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2A</sup> y R<sup>5</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I). En algunas realizaciones, cada --- es un enlace pi, en otros, cada --- es ausente.

Otro complejo metal-ligando más preferido de fórmula (II) es un complejo metal-ligando de fórmula (II-F):



en donde M<sup>1</sup>, m, n, L, L<sup>Q</sup>, J, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2A</sup> y R<sup>5</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I).

Un complejo metal-ligando aún más preferido de fórmula (II) es un complejo metal-ligando de fórmula (II-G):

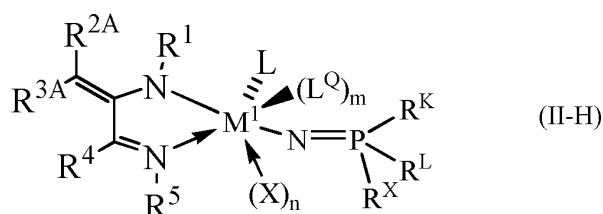


15

en donde M<sup>1</sup>, m, n, L, L<sup>Q</sup>, J, X, R<sup>1</sup> y R<sup>2A</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I).

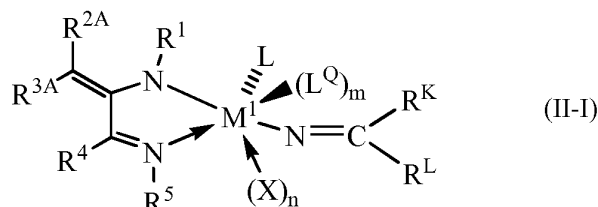
En algunas realizaciones, se prefiere el complejo metal-ligando de fórmula (II) en donde R<sup>2A</sup> y R<sup>3A</sup> son cada uno H o hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), preferiblemente H o hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>); y M<sup>1</sup>, L, J, n, X, R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, y R<sup>5</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I). Un complejo metal-ligando aún más preferido de fórmula (II) es un complejo metal-ligando de fórmula (II-H):

20



en donde  $R^{2A}$  es H o hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) (y más preferiblemente, H o hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ), y aún más preferiblemente, H),  $R^{3A}$  y  $R^4$  se toman juntos para formar un hidrocarbilenilo ( $C_1-C_{20}$ ) (y más preferiblemente, un hidrocarbilenilo ( $C_1-C_5$ )) o heterohidrocarbilenilo ( $C_1-C_{20}$ ) (y más preferiblemente, un heterohidrocarbilenilo ( $C_1-C_4$ )), y  $M^1$ , m, n, L,  $L^Q$ , X,  $R^1$ , y  $R^5$  son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I).

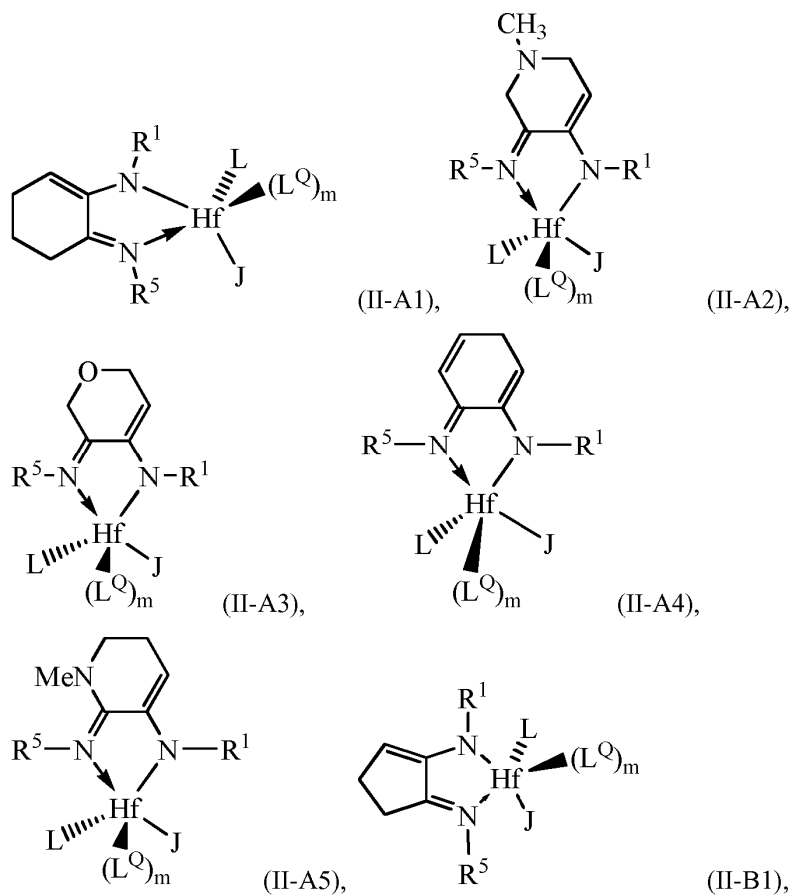
- 5 En algunas realizaciones, se prefiere el complejo metal-ligando de fórmula (II) en donde  $R^{2A}$  y  $R^{3A}$  son cada uno H o hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), preferiblemente H o hidrocarbilo ( $C_1-C_3$ ); y  $M^1$ , L, J, n, X,  $R^1$ ,  $R^4$ , y  $R^5$  son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I). Un complejo metal-ligando aún más preferido de fórmula (II) J es  $R^K R^L C=N$  ( $J^5$ ) que es un complejo metal-ligando de fórmula (II-I):

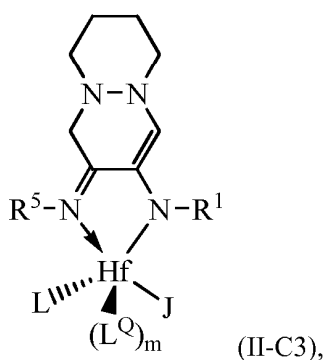
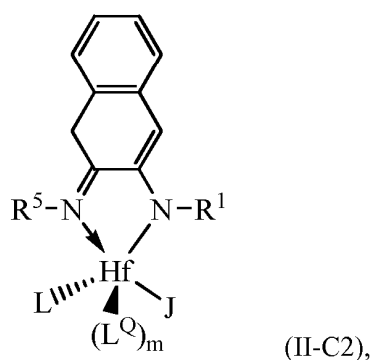
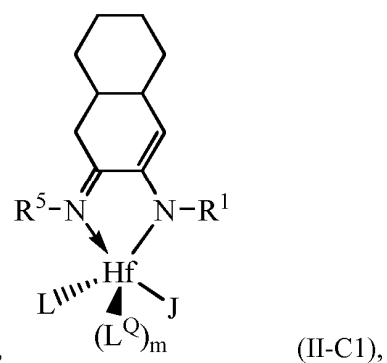
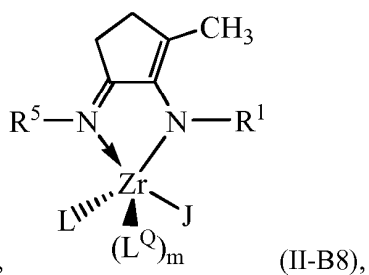
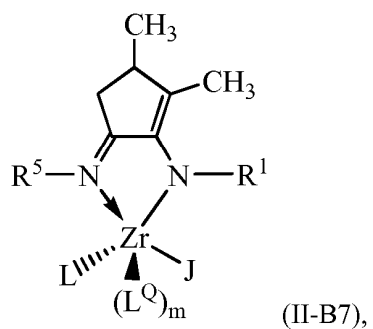
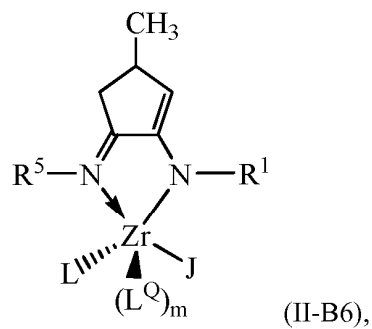
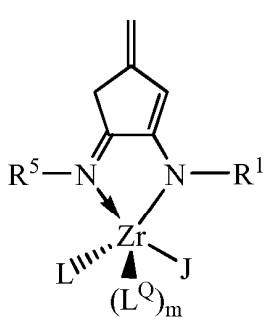
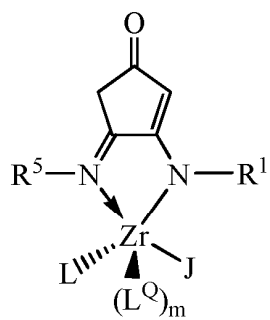
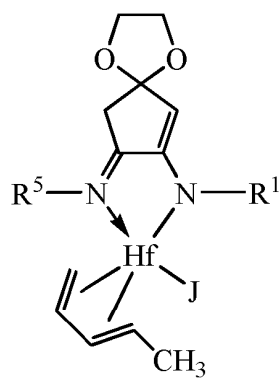
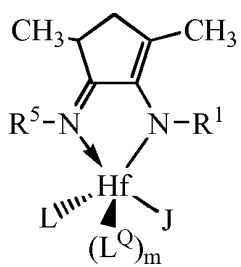


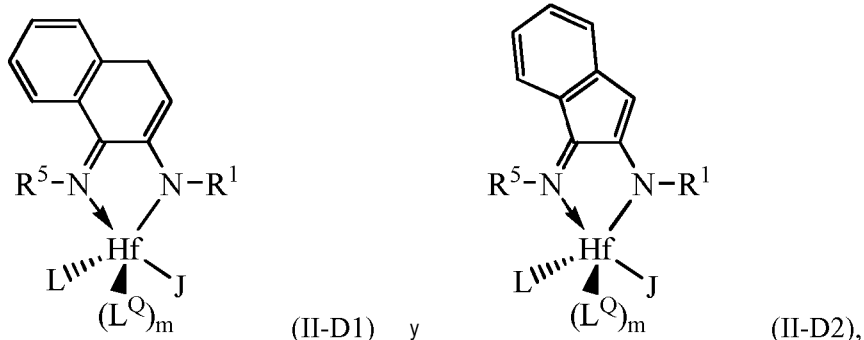
- 10 en donde  $R^{2A}$  es H o hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) (y más preferiblemente, H o hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ), y aún más preferiblemente, H),  $R_{3A}$  y  $R^4$  se toman juntos para formar un hidrocarbilenilo ( $C_1-C_{20}$ ) (y más preferiblemente, un hidrocarbilenilo ( $C_1-C_5$ )) o heterohidrocarbilenilo ( $C_1-C_{20}$ ) (y más preferiblemente, un heterohidrocarbilenilo ( $C_1-C_4$ )), y  $M^1$ , m, n, L,  $L^Q$ , X,  $R^1$ ,  $R^5$ ,  $R^K$  y  $R^L$  son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I). Más preferido es el complejo metal-ligando de fórmula (II-I) en donde  $R^{3A}$  y  $R^4$  se toman juntos para formar un hidrocarbilenilo ( $C_2-C_4$ ) y  $R^K$  y  $R^L$  de J se toman juntos para formar un heterohidrocarbilenilo ( $C_1-C_3$ ) (p. ej., un N,N'-disustituido-N,N'-diradical junto (Z)-eten-1,2-diamina tal como (aril ( $C_6$ ) sustituido)-N(-)-C(H)=C(H)-N(-)-(aril ( $C_6$ ) sustituido)).
- 15

Aún más preferido es el complejo metal-ligando de fórmula (II-A) de una cualquiera de las fórmulas (II-A1), (II-A2), (II-A3), (II-A4) y (II-A5); de fórmula (II-B) de una cualquiera de las fórmulas (II-B1), (II-B2), (II-B3), (II-B4), (II-B5), (II-B6), (II-B7) y (II-B8); de fórmula (II-C) de una cualquiera de las fórmulas (II-C1), (II-C2) y (II-C3); o de fórmula (II-D) de una cualquiera de las fórmulas (II-D1) y (II-D2):

20

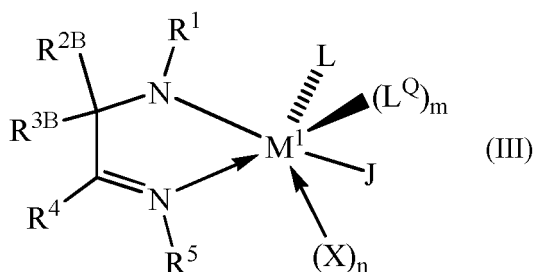






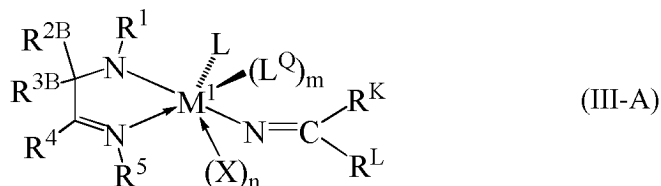
En donde n es 0 y X está ausente; y J, R<sup>1</sup>, y R<sup>5</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (II).

En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de fórmula (III):



- 5 en donde cada uno de R<sup>2B</sup>, R<sup>3B</sup> y R<sup>4</sup> es independientemente hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)O<sup>-</sup>, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)S<sup>-</sup>, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)S(O)<sup>-</sup>, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)S(O)<sub>2</sub><sup>-</sup>, (hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>))<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>))<sub>2</sub>P<sup>-</sup> o heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), y R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, M<sup>1</sup>, m, n, L, L<sup>Q</sup>, J y X son como se definen para la fórmula (I).

En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (III) es en donde J es R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>C=N- (J<sup>5</sup>), que es el complejo metal-ligando de fórmula (III-A):



- 10 en donde R<sup>2B</sup>, R<sup>3B</sup> y R<sup>4</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (III); y M<sup>1</sup>, L, L<sup>Q</sup>, n, m, X, R<sup>1</sup>, y R<sup>5</sup> son como se definen para el complejo metal-ligando de fórmula (I).

- 15 Más preferido es el complejo metal-ligando de fórmula (III-A) en donde R<sup>K</sup> y R<sup>L</sup> de J se toman juntos para formar a heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) (p. ej., un N,N'-disustituido-N,N'-diradical junto (Z)-eten-1,2-diamina tal como (aril (C<sub>6</sub>) sustituido)-N(-)-C(H)=C(H)-N(-)-aril (C<sub>6</sub>) sustituido)).

- En alguna de las anteriores realizaciones del complejo metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas, J es R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>R<sup>X</sup>P=N- (J<sup>1</sup>), en donde cada uno de R<sup>K</sup>, R<sup>L</sup>, y R<sup>X</sup> es independientemente como se ha definido para la fórmula (I). Más preferiblemente, J<sup>1</sup> es tris(1,1-dimetiletil)fosfinamido; trifenilfosfinamido; o trimetilfosfinamido.

- 20 En alguna de las anteriores realizaciones del complejo metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas, J es R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>C=N- (J<sup>5</sup>). Más preferiblemente, J<sup>5</sup> es ligando 1,3-bis(aril (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>))-1,3-diaza-2-imino, cada arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) está sin sustituir o sustituido con de 1 a 4 R<sup>S</sup>.

- 25 Más preferido, es el complejo metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas que tienen R<sup>34</sup>, en donde cada R<sup>34</sup> es independientemente C(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub> y cada R<sup>35</sup> es H o metilo. También más preferido es el complejo metal-ligando de fórmula (I), en donde uno R<sup>34</sup> es O o N(R<sup>N</sup>) y el restante R<sup>34</sup>, si los hay, independientemente son C(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub> y cada R<sup>35</sup> es H o metilo.

En las anteriores realizaciones del complejo metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas, más preferiblemente al menos un heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es 2-[(alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>))<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]-arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), aún más preferiblemente 2-[(alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>))<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]-fenilo; al menos un heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es 2-[(alquil



$(C_1-C_5)^N$ CH<sub>2</sub>]-arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), aún más preferiblemente 2-[(alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)<sup>N</sup>)CH<sub>2</sub>]-fenilo; o al menos un hidrocarbilenio (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es 2-metilfenilo.

5 En algunas realizaciones, se prefiere el complejo metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I), (II) a (II-H) y (III), en donde R<sup>3A</sup> y R<sup>4</sup> o R<sup>3B</sup> y R<sup>4</sup>, respectivamente, se toman juntos para formar un hidrocarbilenio (C<sup>1</sup>-C<sup>40</sup>) o heterohidrocarbilenio (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>). Más preferiblemente, R<sup>3A</sup> y R<sup>4</sup> o R<sup>3B</sup> y R<sup>4</sup>, respectivamente, se toman juntos para formar un hidrocarbilenio (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) o heterohidrocarbilenio (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aún más preferiblemente hidrocarbilenio (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), y preferiblemente R<sub>5</sub> es independientemente hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), más preferiblemente alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) o arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), y aún más preferiblemente alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) o arilo (C<sub>6</sub>). En tales realizaciones, preferiblemente R<sup>2A</sup> o R<sup>2B</sup> es H o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), más preferiblemente H o CH<sub>3</sub>.

10 Más preferido, es el complejo metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas que tienen R<sup>1</sup> y R<sup>5</sup>, en donde R<sup>5</sup> es independientemente hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), más preferiblemente alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) o arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), y aún más preferiblemente alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) o arilo (C<sub>6</sub>). En tales realizaciones, preferiblemente, R<sup>2A</sup> es H o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), más preferiblemente H o CH<sub>3</sub>.

15 También más preferido, es el complejo metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas que tienen R<sup>5</sup>, en donde R<sup>5</sup> es hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), aún más preferiblemente R<sup>5</sup> es hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). También más preferido, es el complejo metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas que tienen R<sup>5</sup>, en donde R<sup>5</sup> es heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), aún más preferiblemente R<sup>5</sup> es heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>).

20 En uno cualquiera de los complejos metal-ligando de las fórmulas anteriormente mencionadas que tienen R<sup>1</sup> y R<sup>5</sup>, especialmente preferido es un complejo metal-ligando en donde R<sup>5</sup> es un primer grupo que es 2,6-bis(dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino)fenilo; 2,6-dinitrofenilo; 2,6-di(alquiloxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))fenilo; 2-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-fenilo; 2,6-dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-fenilo; 3,5-dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-fenilo; 2,4,6-trialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-fenilo; bifenil-2-ilo; 2,6-difenilfenilo; 3,5-difenilfenilo; 2,4,6-trifenilfenilo; 3,5-bis(2,6-bis[alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)]fenil)fenilo; 2,6-di(1-naftil)fenilo; 3,5-di(1-naftil)fenilo; ciclohexilo; difenilmetilo; r tritilo; en donde cada alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) es independientemente metilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimetiletilo. También especialmente preferido es el complejo metal-ligando en R<sup>5</sup> es un segundo grupo que es alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) (p. ej., 1-butilo, 2-propilo, 1,1-dimetiletilo, and 1-octilo), bencilo, fenilo, ciclohexilo, 1-metil-piperidin-4-ilo, 3-(N,N-di(alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))amino)-propilo, alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amino o pirrol-1-ilo.

Incluso más preferido son los complejos metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas en donde:

30 R<sup>1</sup> es 2,6-bis(1-metiletil)fenilo; 2-(1-metiletil)fenilo; 2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo; 2-(1,1-dimetiletil)fenilo; 3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo; 2,4,6-trifenilfenilo; bifenil-2-ilo; 3,5-difenilfenilo; ciclohexilo; difenilmetilo; trifenilmetilo; 3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo; 2,6-bis(dimetilamino)fenilo; 2,6-dinitrofenilo; 2,6-di(1-metiletoxi)fenilo; 2,6-di(1-naftil)fenilo; o 3,5-di(1-naftil)fenilo; y

R<sup>5</sup> es 1-butilo; 2-propilo; 1,1-dimetiletilo; bencilo; fenilo; ciclohexilo, 1-metil-piperidina-4-ilo; 3-(N,N-dimetilamino)-propilo; 1,1-dimetiletilamino; o pirrol-1-ilo.

35 También incluso más preferido son los complejos metal-ligando de uno cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas en donde:

40 R<sup>1</sup> es 2,6-bis(1-metiletil)fenilo; 2-(1-metiletil)fenilo; 2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo; 2-(1,1-dimetiletil)fenilo; 3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo; 2,4,6-trifenilfenilo; bifenil-2-ilo; 3,5-difenilfenilo; ciclohexilo; difenilmetilo; trifenilmetilo; 3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo; 2,6-bis(dimetilamino)fenilo; 2,6-dinitrofenilo; 2,6-di(1-metiletoxi)fenilo; 2,6-di(1-naftil)fenilo; o 3,5-di(1-naftil)fenilo; y

J es R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>R<sup>X</sup>P=N-(J<sup>1</sup>).

También incluso más preferido son los complejos metal-ligando de uno cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas en donde:

45 R<sup>5</sup> es 1-butilo; 2-propilo; 1,1-dimetiletilo; bencilo; fenilo; ciclohexilo, 1-metil-piperidina-4-ilo; 3-(N,N-dimetilamino)-propilo; 1,1-dimetiletilamino; o pirrol-1-ilo; y

J es R<sup>K</sup>R<sup>L</sup>R<sup>X</sup>P=N-(J<sup>1</sup>).

También incluso más preferido son los complejos metal-ligando de uno cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas en donde:

50 R<sup>1</sup> es 2,6-bis(1-metiletil)fenilo; 2-(1-metiletil)fenilo; 2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo; 2-(1,1-dimetiletil)fenilo; 3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo; 2,4,6-trifenilfenilo; bifenil-2-ilo; 3,5-difenilfenilo; ciclohexilo; difenilmetilo; trifenilmetilo; 3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo; 2,6-bis(dimetilamino)fenilo; 2,6-dinitrofenilo; 2,6-di(1-metiletoxi)fenilo; 2,6-di(1-naftil)fenilo; o 3,5-di(1-naftil)fenilo; y

J es  $R^kR^lC=N-(J^5)$ .

También incluso más preferido son los complejos metal-ligando de uno cualquiera de las fórmulas anteriormente mencionadas en donde:

5  $R^5$  es 1-butilo; 2-propilo; 1,1-dimetiletilo; bencilo; fenilo; ciclohexilo, 1-metil-piperidina-4-ilo; 3-(N,N-dimetilamino)-propilo; 1,1-dimetiletilamino; o pirrol-1-ilo; y

J es  $R^kR^lC=N-(J^5)$ .

10 También, aún más preferido es el complejo metal-ligando de fórmula (I) de uno cualquiera de los Ejemplos descritos más adelante. En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es uno cualquiera de los Complejos metal-ligando (1) a (4) de los Ejemplos 1 a 4 respectivos descritos más adelante. En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es uno cualquiera de los Complejos metal-ligando (5) a (8) de los Ejemplos 5 a 8 respectivos descritos más adelante.

15 En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende, o se prepara a partir de, un complejo preferido metal-ligando de fórmula (I) y un cocatalizador de activación preferido o un producto de reacción del mismo. En otras realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende, o se prepara a partir de, dos o más complejos de metal-ligando preferidos de fórmula (I), y al menos un cocatalizador de activación preferido, o un producto de reacción del mismo en algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende además uno o más disolventes, diluyentes (descritos más adelante) o una combinación de los mismos, como se describe en el presente documento. En otras realizaciones, el catalizador de la segunda realización aún comprende adicionalmente un dispersante, p. ej., un elastómero, preferiblemente disuelto en el diluyente. En estas realizaciones, el catalizador de la segunda realización preferiblemente comprende un catalizador homogéneo.

20 En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende además, o se prepara adicionalmente a partir de, un soporte sólido particulado inorgánico u orgánico, en donde el catalizador de la segunda realización está en soporte de contacto operativo con el soporte sólido particulado para dar un catalizador particulado soportado en sólido. En estas realizaciones, el catalizador particulado sólido soportado de la invención comprende un catalizador heterogéneo.

25 El soporte sólido particulado es cualquier material que sea capaz de soportar el catalizador de la segunda realización y permite que el catalizador particulado sólido soportado particulado resultante catalice la polimerización de una olefina polimerizable. Ejemplos de sólidos particulados son sílice, gel de sílice, alúmina, arcillas, arcillas expandidas (aerogeles), aluminosilicatos, compuestos de triálquilaluminio, y materiales poliméricos orgánicos o inorgánicos, especialmente poliolefinas tales como, por ejemplo, un poli(tetrafluoroetileno). Más preferiblemente, el catalizador de la segunda realización y el soporte sólido se emplean en la invención en forma de catalizador sólido soportado en cantidades que proporcionan una relación de (peso del catalizador de la segunda realización). (basado en el metal  $M^1$ ): peso del sólido soportado) de  $1:10^6$  a  $1:10^3$ , más preferiblemente de  $1:10^6$  a  $1:10^4$ .

30 La expresión "condiciones de polimerización de olefina" significa parámetros de reacción, tales como, por ejemplo, temperatura, presión, concentración de monómero(s) de olefina, disolvente(s), si los hay, tiempo de reacción, y atmósfera de reacción suficiente para producir al menos un rendimiento del 5 por ciento en mol de una poliolefina a partir de la misma. En algunas realizaciones, la polimerización de olefinas se lleva a cabo usando condiciones conocidas para reacciones de polimerización de olefinas de tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn. Como el proceso de la tercera realización se produce en condiciones de polimerización de olefina suficientes para polimerizar al menos parte de al menos una olefina polimerizable y producir una poliolefina a partir de la misma. El proceso puede realizarse a o con cualquier temperatura, presión u otra condición (p. ej., disolvente, atmósfera, y cantidades absolutas y relativas de ingredientes) a los que se produce la reacción de polimerización. Preferiblemente las condiciones comprenden una temperatura de aproximadamente  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , más preferiblemente al menos aproximadamente  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , aún más preferiblemente al menos aproximadamente  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , incluso más preferiblemente al menos aproximadamente  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; y más preferiblemente de aproximadamente  $250\text{ }^\circ\text{C}$  o menos, aún más preferiblemente de aproximadamente  $200\text{ }^\circ\text{C}$  o menos, aún más preferiblemente de aproximadamente  $150\text{ }^\circ\text{C}$  o menos; y una presión de aproximadamente  $0,5$  atmósferas ( $50$  kilopascales (kPa) a  $10.000$  atmósferas ( $1.010.000$  kPa), más preferiblemente al menos aproximadamente  $1$  atmósfera ( $101$  kPa), aún más preferiblemente al menos aproximadamente  $10$  atmósferas ( $1010$  kPa); y más preferiblemente  $1000$  atmósferas ( $101.000$  kPa) o menos, aún más preferiblemente  $500$  atmósferas ( $50.500$  kPa) o menos; preferiblemente en una atmósfera sustancialmente inerte (p. ej., un atmósfera seca (es decir, sustancialmente libre de agua) que consiste esencialmente en gas nitrógeno, un gas noble gas (p. eje., gas argón y gas helio), o una mezcla de dos o más de los mismos); con mezclado (p. ej., remover, agitar o sacudir) para un tiempo suficiente para producir la poliolefina (p. ej., como se determina analizando una alícuota de una mezcla de reacción).

55 En algunas realizaciones, los complejos metal-ligando de esta invención están soportados sobre un soporte sólido como se describe en el presente documento y se usan en procesos de polimerización de olefinas en una suspensión o polimerización en fase gaseosa. Como limitación práctica, la polimerización en suspensión preferiblemente tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el producto polimérico es sustancialmente insoluble (p. ej., menos de  $50$

miligramos de producto polimérico se disuelve en 1,0 mililitro de diluyente líquido a 25 °C). Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más hidrocarburos, cada uno con menos de 5 átomos de carbono. En algunas realizaciones, uno o más hidrocarburos saturados, tales como etano, propano o butano se usan en todo o en parte como diluyente. En otras realizaciones, un monómero de alfa-olefina o una mezcla de diferentes monómeros de alfa-olefina se usan en su totalidad o en parte como diluyente. Más preferiblemente, al menos una parte principal del diluyente comprende el monómero o monómeros de alfa-olefina a polimerizar. En algunas realizaciones, un dispersante, particularmente un elastómero, se disuelve en el diluyente, preferiblemente usando técnicas conocidas en la materia.

En algunas realizaciones, se emplean una suspensión, solución, pasta, fase gaseosa, polimerización en polvo en estado sólido u otras condiciones de proceso. En otras realizaciones, se emplea un soporte sólido particulado en forma de catalizador particulado de soporte sólido particulado descrito previamente, preferiblemente cuando los catalizadores particulados soportados en sólidos se usan en un aspecto de la tercera realización que comprende un proceso de polimerización en fase gaseosa. En la mayoría de las reacciones de polimerización de la tercera realización, la relación de (moles de catalizador de la segunda realización):(moles totales de compuestos polimerizables empleados) es de  $10^{-12}$ :1 a  $10^{-1}$ :1, más preferiblemente de  $10^{-9}$ :1 a  $10^{-5}$ :1.

El catalizador de la segunda realización, ya sea apoyado o no con un soporte sólido, preferiblemente se usan para polimerizar una olefina polimerizable, o copolimerizar dos o más olefinas polimerizables (es decir, monómeros de olefina), para preparar una poliolefina. La expresión "olefina polimerizable" significa un monómero que contiene doble o triple enlace carbono-carbono o un oligómero o poliolefina que contiene doble o triple enlace carbono-carbono preparado a partir de él y que independientemente tiene de 2 a 100.000 átomos de carbono, preferiblemente 50.000 átomos de carbono o menos, más preferiblemente 10.000 átomos de carbono o menos. Preferiblemente, hay al menos un doble enlace carbono-carbono en la olefina polimerizable, y más preferiblemente la olefina polimerizable es un monómero que contiene doble enlace carbono-carbono. Por lo tanto, las olefinas polimerizables incluyen unidades de alfa-olefina macromolecular de cadena larga que son restos poliméricos terminados con vinilo formados in situ durante las reacciones de polimerización en solución continua. En algunos aspectos de la tercera realización, tales unidades de alfa-olefina macromolecular de cadena larga se polimerizan fácilmente junto con etileno y otros monómeros de olefina de cadena corta para dar una poliolefina con ramificación de cadena larga.

En algunas realizaciones, un proceso de la tercera realización emplea uno o más de los catalizadores de la segunda realización y al menos un catalizador de polimerización homogéneo o heterogéneo adicional, que puede ser un catalizador igual o diferente de la segunda realización o un catalizador de polimerización de olefina de la técnica anterior tal como el mencionado anteriormente, ya sea en el mismo reactor o en reactores separados, preferiblemente conectado en serie o en paralelo, para preparar mezclas de polímeros que tienen propiedades deseables. En la publicación de solicitud de patente internacional PCT número WO 94/00500 se da a conocer una descripción general de tal proceso.

En algunas realizaciones, el proceso de polimerización de la tercera realización se lleva a cabo como un proceso de polimerización por lotes o continuo. Se prefiere un proceso continuo, en el cual el proceso continuo, por ejemplo, el catalizador de la segunda realización, etileno, una olefina de comonómero que no sea etileno, y opcionalmente un disolvente, diluyente, dispersante, o una combinación de los mismos, se suministran esencialmente de forma continua a la zona de reacción, y el producto de poliolefina resultante se retira de forma esencialmente continua de la misma.

Preferiblemente, tales productos de poliolefina se producen en un proceso de solución, más preferiblemente un proceso de solución continua. Sin limitar de ninguna manera el alcance de la invención, un medio ilustrativo para llevar a cabo tal proceso de polimerización esencialmente continuo es el siguiente. En un reactor de tanque agitado, las olefinas monoméricas a polimerizar se introducen continuamente, junto con disolvente y un agente de transferencia de cadena opcional como, por ejemplo, una corriente de hidrógeno introducido al reactor. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente de monómeros, junto con cualquier disolvente o diluyente adicional y polímero disuelto. En otras realizaciones, también se añade una pequeña cantidad de un dieno inductor de ramificación "H" tal como norbornadieno, 1,7-octadieno o 1,9-decadieno. El complejo metal-ligando de fórmula (I) y el cocatalizador de activación se introducen continuamente en la fase líquida del reactor. En algunas realizaciones, la temperatura y presión del reactor se controlan mediante, por ejemplo, ajuste de la relación disolvente/monómero, ajuste de las velocidades de adición, enfriar o calentar la fase líquida del reactor (p. ej., usando bobinas, chaquetas o ambos) o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la velocidad de polimerización se controla ajustando la velocidad de adición del catalizador de la segunda realización. En algunas realizaciones, el contenido de etileno de un producto polimérico del mismo se varía ajustando la relación de etileno a olefina de comonómero en el reactor, cuya relación se controla preferentemente manipulando las velocidades de alimentación respectivas de los monómeros al reactor. En algunas realizaciones, el peso molecular del producto polimérico se controla ajustando la temperatura, ajustar la concentración de monómero, o con el agente de transferencia de cadena mencionado anteriormente. En algunas realizaciones, el efluente del reactor se pone en contacto con un agente catalizador de muerte tal como agua. Una solución de producto de poliolefina resultante se calienta opcionalmente, y la poliolefina se recupera por desvolatilización, p. ej., evaporación instantánea de volátiles, tales como monómeros gaseosos, disolvente residual y diluyentes a presión reducida. En algunas realizaciones, se lleva a cabo una desvolatilización

adicional en equipos tales como una extrusora desvolatilizadora. En un proceso continuo, el tiempo medio de residencia del catalizador de la segunda realización y el producto de poliolefina en el reactor es preferiblemente de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 8 horas, y más preferiblemente de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 6 horas.

5 En algunas realizaciones, los catalizadores de la segunda realización se emplean en la producción de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno/alfa-olefina que tienen altos niveles de ramificación de cadena larga. El uso de los catalizadores de la segunda realización en procesos de polimerización continuos, especialmente procesos continuos de polimerización en solución, permite temperaturas elevadas del reactor, que favorecen la formación de cadenas poliméricas terminadas en vinilo. En algunas realizaciones, se incorporan cadenas poliméricas terminadas en vinilo en un polímero en crecimiento, dando así un polímero que comprende una ramificación de cadena larga. El uso de los catalizadores de la segunda realización permite ventajosamente la producción económica de copolímeros de etileno/alfa-olefina que tienen una procesabilidad similar a la alta presión, polietileno de baja densidad producido por radicales libres.

10 Generalmente, los copolímeros de etileno/alfa-olefina tienen densidades de 0,85 gramos por mililitro (g/ml) a 0,96 g/ml. En algunas realizaciones, una relación de comonomero a monómero de moles de comonomero de alfa-olefina a moles de monómero de etileno usado en la polimerización se varía para ajustar la densidad del copolímero de etileno/alfa-olefina resultante. Cuando se producen copolímeros de etileno/alfa-olefina con un intervalo de densidad preferido de 0,91 g/ml a 0,93 g/ml, preferiblemente la relación de comonomero a monómero es menor de 0,2, más preferiblemente menor de 0,05, aún más preferiblemente menor de 0,02 e incluso más preferiblemente menor de 0,01. En algunas realizaciones, se ha encontrado que el uso de gas hidrógeno controla eficazmente el peso molecular del copolímero de etileno/alfa-olefina resultante. En algunas realizaciones, la relación de moles de gas de hidrógeno a moles de monómero es menor a aproximadamente 0,5, preferiblemente menor de 0,2, más preferiblemente menor de 0,05, aún más preferiblemente menor de 0,02 e incluso más preferiblemente menor de 0,01.

25 Preferiblemente, cada olefina polimerizable es independientemente etileno; una alfa-olefina lineal o ramificada de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno,  $\alpha$ -olefinas macromoleculares de cadena larga, y mezclas de las mismas; un dieno acíclico, tal como, por ejemplo, 1,4-butadieno, 1,4-hexadieno y 1,7-octadieno; una olefina cíclica, tal como, por ejemplo, derivados de ciclobuteno, ciclopenteno, norborneno y norborneno que están sustituidos en las posiciones 5 y 6 con grupos hidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{20}$ ); un hidrocarburo de dieno cíclico de aproximadamente 4 a aproximadamente 40 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un ciclohexadieno, etilideno-norborneno y norbornadieno; una olefina aromática sustituida en el anillo de 8 a 20 átomos de carbono (p. ej., estireno, estirenos sustituidos con alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) y 4-fenilbuteno); un monómero de vinilo, es decir, por ejemplo, 4-vinilciclohexeno, divinilbenceno y mezclas de los mismos con etileno, un acrilonitrilo, éster del ácido maleico, vinil acetato, éster acrilato, éster metacrilato o viniltrialquil silano; y mezclas de los mismos, tales como mezclas de etileno y estireno, mezclas de etileno, propileno y estireno; mezclas de etileno, estireno o propileno, y 1,4-hexadieno o un dieno no conjugado, especialmente etilideno-norborneno.

30 En realizaciones preferidas, los complejos metal-ligando de fórmula (I) respectivos, catalizadores de la segunda realización, incluyendo los catalizadores soportados en sólidos de la invención, muestran disminución o ausencia de migración del grupo alquilo intramolecular inducido térmicamente cuando se calienta a una temperatura de funcionamiento preferida como se ha descrito anteriormente.

45 Los catalizadores de la segunda realización se pueden realizar adaptando cualquier proceso relevante conocido en la técnica y el proceso particular no es crítico para la presente invención. Preferiblemente, el catalizador de la segunda realización se prepara mediante un proceso de la cuarta realización. Más preferiblemente, el proceso de la cuarta realización comprende poner en contacto el complejo metal-ligando de fórmula (I) con un cocatalizador activante y un disolvente, preferiblemente un disolvente aprótico, en condiciones suficientes para producir un catalizador de la segunda realización. Preferiblemente, las condiciones suficientes para producir el catalizador de la segunda realización incluyen las descritas anteriormente para el proceso de la tercera realización. Preferiblemente, el catalizador de la segunda realización se prepara in situ. Más preferiblemente, el catalizador de la segunda realización se prepara in situ y se usa en el proceso de la tercera realización. En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización se prepara in situ en presencia de al menos una olefina polimerizable, y el catalizador de la segunda realización se pone inmediatamente en contacto con la menos una olefina polimerizable en el proceso de la tercera realización.

50 En algunas realizaciones, el catalizador de la invención de la segunda realización se prepara como un catalizador homogéneo mediante la adición de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) y uno o más cocatalizadores de activación a un disolvente o diluyente en el que el proceso de polimerización de la tercera realización se llevará a cabo.

55 En otras realizaciones, el catalizador de la segunda realización es un catalizador de soporte sólido que se prepara como un catalizador heterogéneo por adsorción, depositando o uniendo químicamente uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) y opcionalmente uno o más cocatalizadores de activación sobre un soporte sólido particulado

60



compuesto intermedio de fórmula (Y) con un tetrahaluro metálico, seguido de poner en contacto la mezcla resultante con, por ejemplo, un carbanión de alquilo ( $C_1-C_{20}$ ), (alquil  $(C_1-C_5)_3$ Sialquilo ( $C_1-C_5$ ), cicloalquilo ( $C_3-C_{10}$ ), cicloalquil ( $C_3-C_{10}$ )-alquileo ( $C_1-C_3$ ), arilo ( $C_6-C_{18}$ ) o aril ( $C_6-C_{18}$ )-alquileo ( $C_1-C_3$ ) en un disolvente, se prepara el complejo metal-ligando intermedio preferido de fórmula (Z).

- 5 Preferiblemente, el proceso de la quinta realización emplea uno o más disolventes apróticos. Más preferiblemente, el proceso emplea uno o más disolventes apróticos y el complejo metal-ligando de fórmula (I) se aísla a través de una etapa de aislamiento, más preferiblemente aislado y purificado a través de etapa(s) de aislamiento y purificación, para dar respectivamente las formas aislada o aislada y purificada de la misma como se describió previamente. En algunas realizaciones, los pasos de aislamiento y purificación son esencialmente simultáneos, es decir, esencialmente una etapa sola. Un ejemplo de la etapa de aislamiento es la evaporación del disolvente y otros componentes volátiles del complejo metal-ligando. Preferiblemente, la evaporación se realiza al vacío, en una atmósfera sustancialmente inerte, o ambas. En otras realizaciones, el proceso comprende además las etapas de aislar el complejo metal-ligando del disolvente y purificar el complejo metal-ligando aislado para dar un complejo metal-ligando purificado de al menos el 70 por ciento en peso (% en peso) de pureza por métodos convencionales.
- 10 Un ejemplo de purificación del complejo metal-ligando de fórmula (I) es evaporar el disolvente(s) y otros componentes volátiles de una mezcla de reacción que contiene el complejo metal-ligando (es decir, aislar y purificar el complejo metal-ligando de fórmula (I) son simultáneos), triturar un complejo metal-ligando aislado de fórmula (I), precipitar o cristalizar el complejo metal-ligando de fórmula (I) de la mezcla de reacción o de un(os) disolvente(s) de purificación, o una combinación de los mismos. Preferiblemente, la trituración del complejo metal-ligando de fórmula (I) se realiza con un disolvente en el que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es solo parcialmente soluble o insoluble, y retira el triturado. Un ejemplo de aislamiento y purificación que comprende una sola etapa es filtrar un complejo metal-ligando precipitado de fórmula (I) a partir de una mezcla de reacción, opcionalmente, lavar la torta de filtración resultante de un complejo de metal-ligando precipitado de fórmula (I) con un disolvente, y secar la torta de filtro, en donde el complejo metal-ligando precipitado de fórmula (I) es al menos el 70 % en peso puro.
- 25 En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) se prepara in situ y se usa en el proceso de la cuarta realización. Más preferiblemente, el complejo metal-ligando de fórmula (I) se prepara in situ, seguido de poner en contacto el complejo metal-ligando de fórmula (I) con al menos un cocatalizador de activación y al menos una olefina polimerizable, de modo que, a su vez, el catalizador de la segunda realización se prepare in situ mediante el proceso de la cuarta realización, y el catalizador de la segunda realización se pone en contacto inmediatamente con la al menos una olefina polimerizable en el proceso de la tercera realización para producir una poliolefina.

Los procedimientos ilustrativos para preparar complejos metal-ligando de fórmula (I) se muestran en el Esquema 1 como se muestra en la Fig. 1. En la Fig. 1, el Esquema 1 ilustra la preparación del complejo metal-ligando de fórmula (I) en donde, n es 0, X está ausente, J es ( $J^1$ ) o ( $J^5$ ), y  $M^1$ ,  $R^1$  a y L son como se definen para la fórmula (I). La opción A del esquema 1 se prefiere para el compuesto intermedio de fórmula (Y) en donde  $R^2$  y  $R^3$  no se reemplazan por el diradical anteriormente mencionado de fórmula ( $R^{23}$ ). La opción D se prefiere para el compuesto intermedio de fórmula (Y) en donde  $R^2$  y  $R^3$  se reemplazan por el diradical anteriormente mencionado de fórmula ( $R^{23}$ ). Tal complejo metal-ligando se muestra en el Esquema 1 como la fórmula (I-X), en donde en el Esquema 1, m es como se define para la fórmula (I) y se selecciona tal que el complejo metal-ligando de fórmula (I-X) es, además, neutro. El procedimiento en el Esquema 1 puede adaptarse, si se desea, para preparar un complejo metal-ligando en el que X no está ausente (es decir, n es 1, 2 o 3) o en donde uno de X y J se toman juntos para formar  $X^J-J^X$  poniendo en contacto X al compuesto de fórmula (I-X) o mediante el reemplazo del compuesto de fórmula J-H con el compuesto anteriormente mencionado de fórmula  $X^J-J^X-H$ , respectivamente.

En la Fig. 1, Esquema 1, opción A, el compuesto intermedio de fórmula (Y) (descrito anteriormente) se desprotona con una base no nucleófila para dar una enamida (no mostrada), que después se deja reaccionar con un halogenuro metálico, tal como  $M^1 (Cl)_{m+1}$ , en donde m es como se ha definido anteriormente para la fórmula (Y), seguido de la reacción del complejo metal-ligando resultante con un compuesto organometálico, tal como, por ejemplo, un organolitio (L-Li) o reactivo de Grignard (L-MgBr) (u organosódico (L-Na) u organopotásico (L-K)), en donde L es como se define para la fórmula (I), para dar un complejo metal-ligando intermedio de fórmula (Z-X). Como alternativa, en la opción B, el compuesto intermedio de fórmula (Y) reacciona con un compuesto organometálico  $M^1 (L)_{m+1}$  para dar el complejo metal-ligando intermedio de fórmula (Z-X). En otra alternativa más, la opción C, el compuesto intermedio de fórmula (Y) reacciona con un compuesto metal-amido  $M^1(NR^kR^l)_{m+1}$  para dar un intermedio (no mostrado), que después, reacciona con el compuesto organometálico (p. ej., organolitio o reactivo de Grignard) para dar el complejo metal-ligando intermedio de fórmula (Z-X). En otra alternativa más, la opción D, el compuesto intermedio de fórmula (Y) reacciona con el haluro metálico, tal como  $M^1 (Cl)_{m+1}$ , seguido de la reacción del complejo metal-ligando resultante con 4 equivalentes molares de un compuesto organometálico L-Li o L-MgBr, tal como, por ejemplo, bromuro de metil litio o metil magnesio para dar el complejo metal-ligando intermedio de fórmula (Z-X), en donde L es un hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ). Después, el complejo metal-ligando intermedio de fórmula (Z-X) se hace reaccionar con el compuesto de fórmula J-H para dar el complejo metal-ligando intermedio de fórmula (I-X).

Las reacciones descritas en la Fig. 1 Esquema 1 preferiblemente se llevan a cabo en una atmósfera de gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro, tal como, por ejemplo, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, dietilenglicol dimetil éter, o una combinación del mismo y a una temperatura en un intervalo de aproximadamente -78 °C a aproximadamente 200 °C. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica.

Otro aspecto de la presente invención es una poliolefina preparada según un proceso de la tercera realización. En algunas realizaciones, las olefinas polimerizables útiles en los procedimientos de la invención son hidrocarburos (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) que consisten en átomos de carbono e hidrógeno y que contienen al menos 1 y preferiblemente no más de 3, y más preferiblemente no más de 2 enlaces dobles carbono-carbono. En algunas realizaciones, de 1 a 4 átomos de hidrógeno del hidrocarburo (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) se reemplazan, cada uno por un átomo de halógeno, preferiblemente flúor o cloro para dar hidrocarburos (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) sustituidos con un átomo de halógeno. Se prefieren los hidrocarburos (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) (no sustituidos por átomos de halógeno). Las olefinas polimerizables preferidas (es decir, monómeros de olefina) útiles para preparar las poliolefinas son etileno y olefinas polimerizables (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>). Las olefinas (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) incluyen una alfa-olefina, una olefina cíclica, estireno y un dieno cíclico o acíclico. Preferiblemente, la alfa-olefina comprende la alfa(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)-olefina, más preferiblemente una alfa(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)-olefina de cadena ramificada, aún más preferiblemente una alfa(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)-olefina de cadena lineal, incluso más preferiblemente una alfa(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)-olefina de cadena lineal de fórmula (A): CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>CH<sub>3</sub> (A), en donde z es un número entero de 0 a 40, y aún más preferiblemente una alfa-olefina de cadena lineal (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) que es 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, o una alfa(C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>)-olefina. Preferiblemente la olefina cíclica es una olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) cíclica. Preferiblemente, el dieno cíclico o acíclico es un dieno (C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>), preferiblemente un dieno acíclico, más preferiblemente un dieno (C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>) conjugado acíclico, más preferiblemente un dieno (C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>) 1,3-conjugado acíclico, y aún más preferiblemente 1,3-butadieno.

Las poliolefinas que pueden prepararse mediante un proceso de invención incluyen, por ejemplo, polietileno e interpolímeros que comprenden residuos de etileno y uno o más olefinas (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) polimerizables. Los homopolímeros preferidos son polietileno, polipropileno y polibutileno. Los interpolímeros preferidos son aquellos preparados copolimerizando una mezcla de dos o más olefinas polimerizables, tales como, por ejemplo, etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-penteno, etileno/1-hexeno, etileno/4-metil-1-penteno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, etileno/propileno/butadieno y otros termopolímeros EPDM. Preferiblemente, la poliolefina es un homopolímero de etileno, un interpolímero de etileno/alfa-olefina (p. ej., copolímero), o un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (p. ej., terpolímero).

Preferiblemente, la poliolefina comprende un copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) preparado según un proceso preferido anteriormente mencionado de la tercera realización. El copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) comprende un segmento duro derivado de etileno (es decir, segmento duro de polietileno) y un segmento blando que comprende residuos de la alfa-olefina y etileno. Los residuos de la alfa-olefina y etileno típicamente están distribuidos de manera aproximadamente aleatoria en el segmento blando.

Preferiblemente, el segmento duro de polietileno se caracteriza por tener menos de 5 por ciento en moles (en % de moles de un residual de la alfa-olefina incorporada covalentemente en el mismo, según se determina mediante resonancia magnética nuclear como se describe más adelante).

Preferiblemente, el copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) puede caracterizarse por tener una temperatura de fusión superior a 100 grados Celsius, y más preferiblemente superior a 120 °C, según se determina mediante calorimetría de barrido diferencial usando el procedimiento descrito más adelante.

Los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) comprenden residuos de etileno y uno o más residuos de comonómero de  $\alpha$ -olefina copolimerizable (es decir, etileno y uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizables en forma polimerizada). Los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) se caracterizan por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en sus propiedades químicas o físicas. Es decir, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina son interpolímeros de bloque, preferiblemente interpolímeros o copolímeros de múltiples bloques.

Los términos "interpolímero" y copolímero "se usan indistintamente en el presente documento. En algunas realizaciones, el copolímero multi-bloque se puede representar mediante la siguiente fórmula:

(AB)<sub>n</sub>

en donde n es al menos 1, preferiblemente un número entero mayor de 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, o superior. "A" representa un bloque o segmento duro y "B" representa un bloque o segmento blando. Preferiblemente, As y Bs se están unen de forma lineal, no en forma ramificada o de estrella.

Los segmentos "duros" se refieren a bloques de unidades polimerizadas en los que están presentes residuos de etileno en una cantidad mayor que 95 por ciento en peso, y preferiblemente mayor que 98 por ciento en peso en los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina). En otras palabras, el contenido residual de comonómero (es decir, alfa-olefina) en los segmentos duros es menor que el 5 por ciento en peso, y preferiblemente menor que el 2 por ciento en peso. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todos o sustancialmente todos los residuos de etileno. Las frases "segmento duro de polietileno" y "segmento duro derivado de etileno" son sinónimos y significan la porción de segmento duro de un copolímero de bloque de poli(etileno alfa-olefina).

Los segmentos "blandos" se refieren a bloques de unidades polimerizadas en los que el contenido residual del comonómero (es decir, alfa-olefina) es mayor que el 5 por ciento en peso, preferiblemente mayor que el 8 por ciento

5 en peso, mayor que el 10 por ciento en peso, mayor que el 15 por ciento en peso en los copolímeros en bloque de poli(etileno alfa-olefina). En algunas realizaciones, el contenido de residuos de comonomero en los segmentos blandos puede ser mayor que el 20 por ciento en peso, mayor que el 25 por ciento en peso, mayor que el 30 por ciento en peso, mayor que el 35 por ciento en peso, mayor que el 40 por ciento en peso, mayor que el 45 por ciento en peso, mayor que el 50 por ciento en peso o mayor que el 60 por ciento en peso.

En algunas realizaciones, Los bloques A y B se distribuyen aleatoriamente a lo largo de una cadena de polímero (cadena principal) del copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina). En otras palabras, los copolímeros de bloque de poli(etileno alfa-olefina) generalmente no tienen una estructura como:

AAA—AA-BBB—BB.

10 En otras realizaciones, los copolímeros de bloques de poli (etileno alfa-olefina) generalmente no tienen un tercer tipo de bloque, es decir, no tiene un bloque "C" que no es un bloque A y no es un bloque B. En aún otras realizaciones, cada uno del bloque A y el bloque B de los copolímeros de bloques de poli(etileno alfa-olefina) tiene monómeros o comonomeros distribuidos aleatoriamente dentro del bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprenden dos o más segmentos (o sub-bloques) de composición distinta, tal como un segmento de punta, que  
15 tiene una composición diferente que el resto del bloque.

En algunas realizaciones, la poliolefina comprende un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como los descritos en la solicitud de patente provisional estadounidense número US 61/024.674 y el número de publicación de solicitud de patente internacional PCT número WO 2009/097560, que se incorporan en el presente documento a modo de referencia, preferiblemente un copolímero en bloque, que comprende un segmento duro y un segmento blando, y se  
20 caracteriza por un  $P_m/M_n$  en el intervalo de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 2,8 y:

(a) tiene al menos una  $T_m$  (°C) y una densidad (d) en gramos/centímetro cúbico, en donde el valor numérico de  $T_m$  y d corresponde a la relación:

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2, \text{ o}$$

(b) se caracteriza por un calor de fusión ( $\Delta H$ , en J/g), y una cantidad de temperatura delta ( $\Delta T$ , en °C), definida como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC más alto y el pico de fraccionamiento del análisis de cristalización más alto (CRYSTAF), en donde los valores numéricos de  $\Delta T$  y  $\Delta H$  tienen las siguientes relaciones:  
25

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero (0) y hasta } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48 \text{ }^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

30 en donde el pico CRYSTAF se determina usando al menos el 5 por ciento del polímero acumulativo, y si menos del 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, después la temperatura CRYSTAF es 30 °C; o

(c) se caracteriza por una recuperación elástica ( $R_e$ ) en porcentaje a 300 % de deformación y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, y tiene una densidad (d) en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de  $R_e$  y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina está sustancialmente libre de una fase reticulada:

35  $R_e > 1481 - 1629(d)$ ; o

(d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un contenido de comonomero molar de al menos del 5 por ciento más alto que el de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en donde dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el mismo comonomero(s) y tiene un índice de fusión, densidad, y contenido de comonomero molar (basado en el polímero completo) dentro del 10 por ciento del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; o  
40

(e) tiene un módulo de almacenamiento a 25 °C ( $G'(25^\circ\text{C})$ ) y un módulo de almacenamiento a 100 °C ( $G'(100^\circ\text{C})$ ) en donde la relación de  $G'(25^\circ\text{C})$  a  $G'(100^\circ\text{C})$  está en el intervalo de aproximadamente 1: 1 a aproximadamente 9: 1; o

45 (f) se caracteriza por un índice de bloqueo promedio mayor que cero (0) y hasta aproximadamente 1,0; o

(g) tiene una fracción molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un contenido de comonomero molar mayor que, o igual a, la cantidad  $(-0,2013) T + 20,07$ , más preferiblemente mayor o igual a la cantidad  $(-0,2013) T + 21,07$ , en donde T es el valor numérico de la temperatura máxima de elución de la fracción TREF, medido en °C; y,

50 en donde el interpolímero de bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina está separado por mesofase.

En algunas realizaciones, la poliolefina comprende un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tal como el descrito en la



patente estadounidense n.º US 7.355.089 y publicación de solicitud de patente estadounidense US 2006-0199930, en donde el interpolímero es preferiblemente un copolímero de bloques, y comprende un segmento duro y un segmento blando, y el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina:

- 5 (a) tiene un  $P_m/M_n$  de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, al menos un  $T_m$  (°C), y una densidad  $d$ , en gramos/centímetro cúbico, en donde el valor numérico de  $T_m$  y  $d$  corresponde a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ o}$$

(b) tiene un  $P_m/M_n$  de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión,  $\Delta H$  en J/g, y una cantidad delta,  $\Delta T$  (°C), definida como la diferencia de temperatura entre el pico DSC más alto y el pico CRYSTAF más alto, en donde los valores numéricos de  $\Delta T$  y  $\Delta H$  tienen las siguientes relaciones:

10  $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$  para  $\Delta H$  mayor que cero y hasta 130 J/g,

$$\Delta T \geq 48 \text{ °C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g,}$$

en donde el pico CRYSTAF se determina usando al menos el 5 por ciento del polímero acumulativo, y si menos del 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, después la temperatura CRYSTAF es 30 °C; o

- 15 (c) se caracteriza por un  $R_e$  en porcentaje a 300 por ciento de deformación y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, y tiene una densidad,  $d$ , en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de  $R_e$  y  $d$  satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina está sustancialmente libre de una fase reticulada:

$$R_e > 1481 - 1629(d); \text{ o}$$

- 20 (d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un contenido de comonomero molar de al menos del 5 por ciento más alto que el de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en donde dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el mismo comonomero(s) y tiene un índice de fusión, densidad, y contenido de comonomero molar (basado en el polímero completo) dentro del 10 por ciento del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; o

- 25 (e) tiene un módulo de almacenamiento a 25 °C ( $G'(25 \text{ °C})$ ) y un módulo de almacenamiento a 100 °C, ( $G'(100 \text{ °C})$ ), en donde la relación de  $G'(25 \text{ °C})$  a  $G'(100 \text{ °C})$  está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1 o

- 30 (f) tiene una fracción molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un índice de bloqueo de al menos 0,5 y hasta aproximadamente 1 y un  $P_m/M_n$  mayor que aproximadamente 1,3; o

(g) tiene un índice de bloqueo promedio mayor que cero (0) y hasta aproximadamente 1.0 y un  $P_m/M_n$  mayor que aproximadamente 1,3; o

- 35 (h) tiene una fracción molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un contenido de comonomero molar mayor que, o igual a, la cantidad  $(-0,2013) T + 20,07$ , más preferiblemente mayor o igual a la cantidad  $(-0,2013) T + 21,07$ , en donde  $T$  es el valor numérico de la temperatura máxima de elución de la fracción TREF, medido en °C.

Otras realizaciones comprenden polímeros y procesos tales como los descritos en las publicaciones de solicitud de patente internacional PCT n.º WO 2005/090425, WO 2005/090426 y WO 2005/090427.

- 40 El monómero y cualquier contenido de comonomero de las poliolefinas se puede medir usando cualquier técnica adecuada tal como, por ejemplo, espectroscopía infrarroja (IR) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopía de RMN y siendo espectroscopía de RMN de carbono 13 la más preferida. Para usar la espectroscopía de RMN de carbono 13, preparar una muestra de análisis de una muestra de polímero añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- $d_2$ /ortodiodobenceno a 0,4 g de la muestra de polímero en un tubo de RMN de 10 milímetros (mm). Disolver y
- 45 homogenizar la muestra de polímero calentando el tubo y su contenido a 150 °C. Recoger datos de espectroscopía de RMN de carbono 13 con un espectrómetro JEOL Eclipse™ 400MHz o un espectrómetro Varian Unity Plus™ 400MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de carbono 13 de 100,5 MHz. Adquirir los datos de carbono 13 usando 4000 transientes por archivo de datos con un retraso de repetición de pulso de 6 segundos. Para lograr una señal-ruido mínima para el análisis cuantitativo, añadir varios archivos de datos juntos. El ancho espectral
- 50 es de 25.000 Hz con un tamaño de archivo mínimo de 32.000 puntos de datos. Analizar la muestra de análisis a 130 °C en una sonda de banda ancha de 10 mm. Determinar la incorporación de comonomero con los datos de carbono 13 usando el método de tríada de Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989), que se incorpora a modo de referencia en el presente documento en su totalidad.

En algunas realizaciones, la cantidad de comonomero de olefina incorporado en el copolímero de bloques de poli(monómero de olefina-comonomero) o sus segmentos se caracteriza por un índice de incorporación de comonomero. Como se usa en el presente documento, la expresión, "índice de incorporación de comonomeros", se refiere al porcentaje en moles de residuos de comonomero de olefina incorporado en el copolímero de monómero/comonomero de olefina, o segmento de los mismos, preparado en condiciones de polimerización de olefina representativas. Preferiblemente, el monómero de olefina es etileno o propileno y el comonomero, respectivamente, es una alfa-olefina (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) o alfa-olefina (C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>). Las condiciones de polimerización de olefina son idealmente en condiciones de polimerización en estado continuo en estado continuo en un diluyente de hidrocarburo a 100 °C, presión de 4,5 megapascales (MPa) de etileno (o propileno) (presión del reactor) mayor que el 92 por ciento (más preferiblemente mayor que el 95 por ciento) de conversión de monómero de olefina, y una conversión de comonomero de olefina mayor que el 0,01 por ciento. La selección de composiciones catalíticas, que incluyen catalizadores de la invención, que tienen la mayor diferencia en los índices de incorporación de comonomero de olefina da como resultado copolímeros de bloques de poli(monómero de olefina-olefina) de dos o más monómeros de olefina que tienen la mayor diferencia en propiedades de bloque o segmento, tal como densidad.

En ciertas circunstancias, el índice de incorporación de comonomero se puede determinar directamente, por ejemplo, mediante el uso de técnicas espectroscópicas de RMN descritas previamente o mediante espectroscopía de IR. Si las técnicas espectroscópicas de RMN o IR no se pueden usar, entonces cualquier diferencia en la incorporación de comonomeros se determina indirectamente. Para los polímeros formados a partir de múltiples monómeros, esta determinación indirecta puede realizarse mediante diversas técnicas basadas en las reactividades de los monómeros.

Para copolímeros producidos por un catalizador dado, las cantidades relativas de comonomero y monómero en el copolímero y, por tanto, la composición de copolímero se determinan por las velocidades relativas de reacción del comonomero y el monómero. Matemáticamente, la relación molar de comonomero a monómero está dada por las ecuaciones descritas en la patente estadounidense US 2007/0167578 A1, en los párrafos números [0081] a [0090].

También para este modelo, la composición del polímero es una función solamente de las relaciones de reactividad dependientes de la temperatura y la fracción molar del comonomero en el reactor. Lo mismo, también es cierto cuando puede producirse una inserción de monómero o comonomero inverso o en el caso de la interpolimerización de más de dos monómeros.

Las relaciones de reactividad para uso en los modelos anteriores pueden predecirse usando técnicas teóricas bien conocidas o derivadas empíricamente de datos de polimerización reales. Se describen técnicas teóricas adecuadas, por ejemplo, en B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Tercera edición, Prentice-Hall, 1999 y Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, *Chemical Engineering Science*, 1972, pág. 1197-1203. Los programas de software disponibles en el mercado se pueden usar para ayudar a obtener relaciones de reactividad a partir de datos obtenidos experimentalmente. Un ejemplo de dicho software es *Aspen Plus* de Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 Estados Unidos.

A veces es conveniente incorporar, mediante ejemplos de referencia, un catalizador de polimerización de olefina asociado que se puede usar en realizaciones del procedimiento de la invención para polimerizar una olefina que comprende el transporte de cadena y el empleo del catalizador de la invención. Por conveniencia y consistencia, uno de los catalizadores de la invención y catalizadores de polimerización de olefinas asociados se mencionan aquí algunas veces usando términos genéricos tales como un "primer catalizador de polimerización de olefina" y uno como un "segundo catalizador de polimerización de olefina" o viceversa. Es decir, en algunas realizaciones, el primer catalizador de polimerización de olefina es el mismo que el catalizador de la invención y el segundo catalizador de polimerización de olefina es el mismo que el catalizador de polimerización de olefina asociado; y viceversa en otras realizaciones. En algunas realizaciones, el primer y segundo catalizadores de polimerización de olefina son cada uno independientemente un catalizador de la invención. Como se usa en el presente documento, el primer catalizador de polimerización de olefina se caracteriza por tener un alto índice de incorporación de comonomero y el segundo catalizador de polimerización de olefina se caracteriza por tener un índice de incorporación de comonomero que es menor que el 95 por ciento del alto índice de incorporación de comonomero. Preferiblemente, el segundo catalizador de polimerización de olefina se caracteriza por tener un índice de incorporación de comonomero que es menor que el 90 por ciento, más preferiblemente menor que el 50 por ciento, aún más preferiblemente menor que el 25 por ciento, e incluso más preferiblemente menor que el 10 por ciento del alto índice de incorporación de comonomero del primer catalizador de polimerización de olefina.

Cuando se prepara el copolímero de bloques de poli(etileno alfa-olefina) según el proceso preferido de la tercera realización, el catalizador de la segunda realización se emplea como parte de un sistema catalítico, comprendiendo el sistema catalizador una mezcla o producto de reacción de:

(A) un primer catalizador de polimerización de olefina, el primer catalizador de polimerización de olefina se caracteriza por tener un alto índice de incorporación de comonomero;

(B) un segundo catalizador de polimerización de olefina, el segundo catalizador de polimerización de olefina se

caracteriza por tener un índice de incorporación de comonomero que es menor que el 90 por ciento del índice de incorporación de comonomero del primer catalizador de polimerización de olefina; y

(C) un agente de transporte de cadena;

5 El catalizador de la segunda realización que comprende el primer o el segundo catalizador de polimerización de olefina.

10 El término "catalizador" como se usa generalmente en el presente documento puede referirse a una forma inactivada de un complejo metal-ligando (es decir, precursor) o, preferiblemente, la forma activada de la misma (p. ej., después del contacto de la forma inactivada con un cocatalizador de activación para dar una mezcla catalíticamente activa o producto de la misma). Para el catalizador de polimerización de olefina asociado que comprende o se prepara a partir de un complejo metal-ligando no de la invención, un metal del complejo metal-ligando no de la invención puede ser un metal de cualquiera de los Grupos 3 a 15, preferiblemente del Grupo 4, De la Tabla Periódica de los Elementos. Los ejemplos de tipos de complejos de metal-ligando adecuados que no son de la invención son metaloceno, medio metaloceno, geometría restringida, y complejos de piridilamina, poliéter u otros complejos base de poliquelación polivalentes. Tales complejos de metal-ligando no incluidos en la invención se describen en el documento WO 2008/027283 y en la correspondiente solicitud de patente estadounidense n.º 12/377.034. Otros complejos de metal-ligando adecuados que no son de invención son los descritos en la patente estadounidense US 5.064.802; patente estadounidense US 5.153.157; patente estadounidense US 5.296.433; patente estadounidense US 5.321.106; patente estadounidense US 5.350.723; patente estadounidense US 5.425.872; patente estadounidense US 5.470.993; patente estadounidense US 5.625.087; patente estadounidense US 5.721.185; patente estadounidense US 5.783.512; patente estadounidense US 5.866.704; patente estadounidense US 5.883.204; patente estadounidense US 5.919.983; patente estadounidense US 6.015.868; patente estadounidense US 6.034.022; patente estadounidense US 6.103.657; patente estadounidense US 6.150.297; patente estadounidense US 6.268.444; patente estadounidense US 6.320.005; patente estadounidense US 6.515.155; patente estadounidense US 6.555.634; patente estadounidense US 6.696.379; patente estadounidense US 7.163.907; y patente estadounidense US 7.355.089, así como en las solicitudes del documento WO 02/02577; documento WO 02/92610; documento WO 02/38628; documento WO 03/40195; documento WO 03/78480; documento WO 03/78483; documento WO 2009/012215 A2; patente estadounidense US 2003/0004286; y patente estadounidense US 04/0220050; patente estadounidense US 2006/0199930 A1; patente estadounidense US 2007/0167578 A1; y patente estadounidense US 2008/0311812 A1.

30 El "primer catalizador de polimerización de olefina" se denomina indistintamente en el presente documento como "Catalizador (A)". El "segundo catalizador de polimerización de olefina" se denomina indistintamente en el presente documento como "Catalizador (B)". La selección de complejos metálicos o composiciones de catalizador que tienen la mayor diferencia en los índices de incorporación de comonomero da como resultado copolímeros de dos o más monómeros que tienen la mayor diferencia en propiedades de bloque o segmento, tal como densidad.

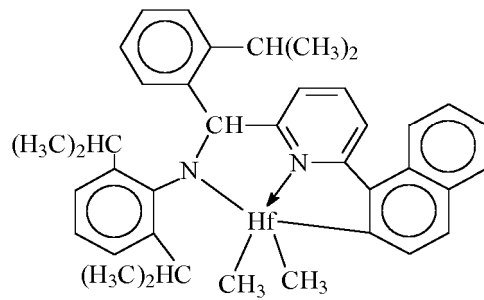
35 Preferiblemente, el índice de incorporación de comonomero del Catalizador (B) es menor que 50 por ciento y más preferiblemente menor que 5 por ciento del índice de incorporación de comonomero del Catalizador (A). Un ejemplo de Catalizador (B) es el "catalizador de olefina asociado" anteriormente mencionado.

40 En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende el Catalizador (A), pero no el Catalizador (B). En tales realizaciones, preferiblemente, el Catalizador (B) del sistema catalítico es un Catalizador (B) descrito en la patente estadounidense US 2006/0199930 A1; patente estadounidense US 2007/0167578 A1; patente estadounidense US 2008/0311812 A1; patente estadounidense US 7.355.089 B2; o documento WO 2009/012215 A2.

45 En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende el Catalizador (B), pero no el Catalizador (A). En tales realizaciones, preferiblemente, el Catalizador (A) del sistema catalítico es un Catalizador (A) descrito en la patente estadounidense US 2006/0199930 A1; patente estadounidense US 2007/0167578 A1; patente estadounidense US 2008/0311812 A1; patente estadounidense US 7.355.089 B2; o documento WO 2009/012215 A2.

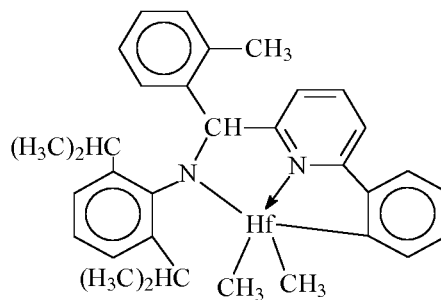
50 Catalizadores representativos (A) y (B) de la patente estadounidense US 2006/0199930 A1; patente estadounidense US 2007/0167578 A1; patente estadounidense US 2008/0311812 A1; patente estadounidense US 7.355.089 B2; o documento WO 2009/012215 A2 son los catalizadores de las fórmulas (A1) a (A5), (B1), (B2), (C1) a (C3), y (D1):

El catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, presentada el 2 de mayo de 2003 y el documento WO 04/24740, y que tiene la estructura:



(A1);

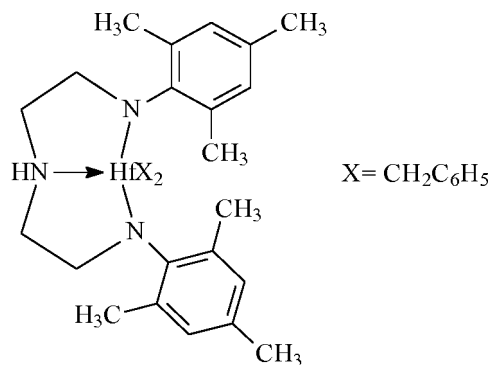
El catalizador (A2) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-metilfenil)(1,2-fenileno-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, presentada el 2 de mayo de 2003 y el documento WO 04/24740, y que tiene la estructura:



(A2);

5

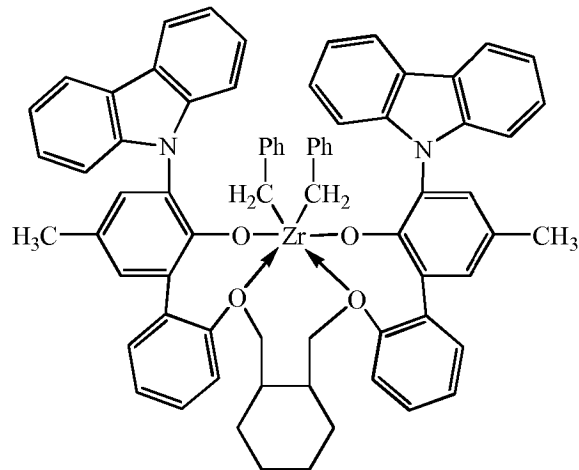
El catalizador (A3) es bis[N,N''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilendiamina]hafnio dibencilo, y que tiene la estructura:



(A3);

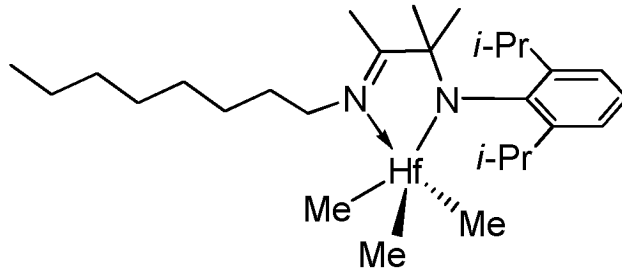
El catalizador (A4) es bis((2-oxoyl-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil circonio (IV) dibencilo, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento US-A-2004/0010103, y que tiene la estructura:

10



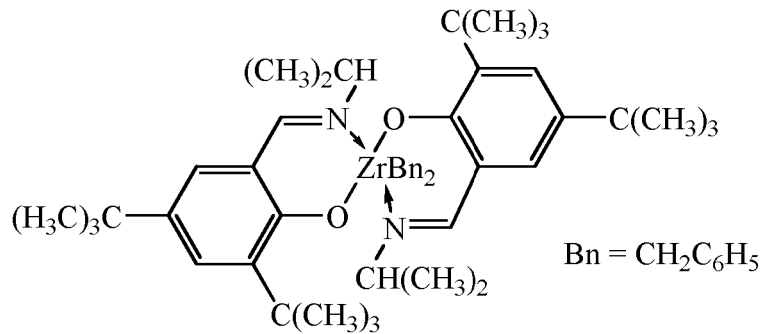
(A4);

El catalizador (A5) es  $[\eta^2\text{-}2,6\text{-diisopropil-N-(2\text{-metil-3-(octilimino)butan-2-il)benconoamida}]$ trimetilhafnio, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento WO 2003/051935, y que tiene la estructura:



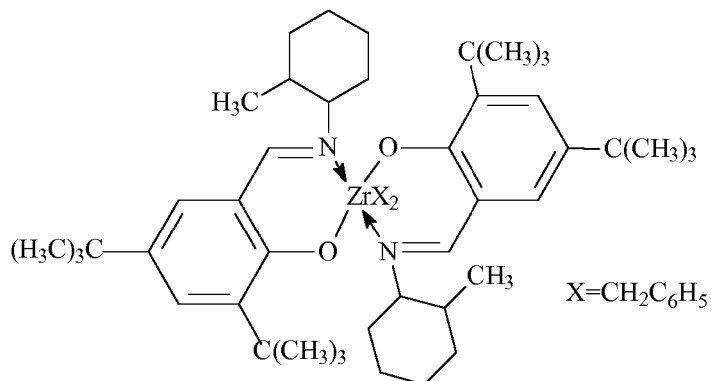
(A5);

- 5 El catalizador (B1) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo, y que tiene la estructura:



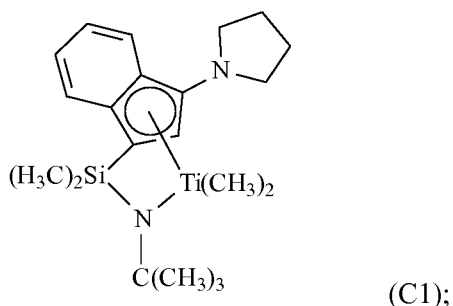
(B1);

El catalizador (B2) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil) circonio dibencilo, y que tiene la estructura:

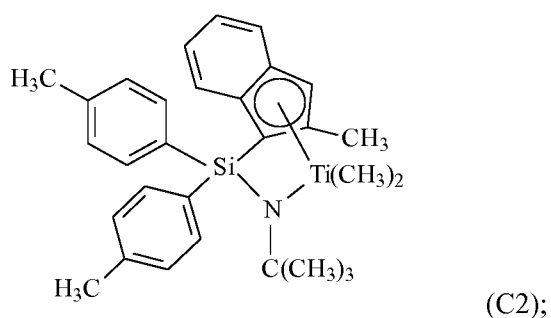


(B2);

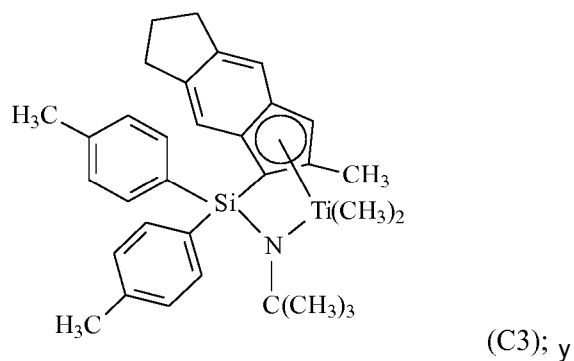
El catalizador (C1) es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las técnicas del documento USP 6.268.444, y que tiene la estructura:



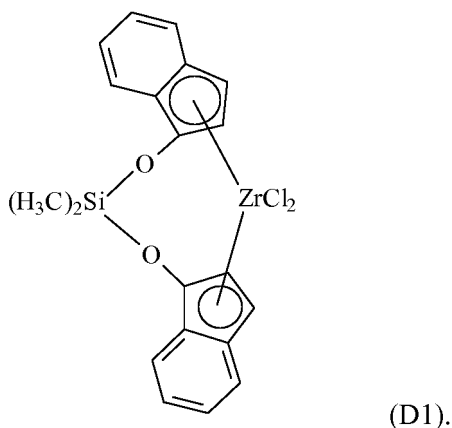
5 El catalizador (C2) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento US-A-2003/004286, y que tiene la estructura:



El catalizador (C3) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-il)silanotitanio dimetilo, preparado sustancialmente según las enseñanzas del documento US-A-2003/004286, y que tiene la estructura:



10 El catalizador (D1) es dicloruro de bis(dimetildisiloxano)(inden-1-il)circonio, disponible de Sigma-Aldrich, y que tiene la estructura:



- Como se ha mencionado previamente, algunas realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina emplean además un agente de transporte de cadena. Las expresiones "agente de transferencia de cadena" y "CSA" se usan indistintamente en el presente documento y se refieren a un compuesto que se puede caracterizar como capaz de causar, en las condiciones de polimerización de olefina, intercambio de una cadena de polimerilo (es decir, cadena o fragmento de polímero) entre al menos dos sitios de catalizador activo de dos catalizadores de polimerización de olefina, los dos catalizadores de polimerización de olefina son el catalizador de la invención y el catalizador de polimerización de olefina asociado, tal como otro catalizador de la invención o uno de los catalizadores de no invención descritos previamente. Es decir, la transferencia de un fragmento de polímero ocurre tanto ay desde uno o más de los sitios activos de los catalizadores de polimerización de olefina.
- En contraste con un agente de transporte de cadena, un "agente de transferencia de cadena" provoca la terminación del crecimiento de la cadena polimérica y asciende a una transferencia de polímero de una vez desde un catalizador (p. ej., el catalizador de la invención) al agente de transferencia. En algunas realizaciones del proceso de polimerización tales como las útiles para preparar homopolímeros de poliolefina y copolímeros de poliolefina al azar, el CSA se caracteriza por funcionar como un agente de transferencia de cadena. Es decir, el CSA se caracteriza por funcionar de tal manera que hay una transferencia única de un homopolímero de poliolefina o un producto de copolímero de poliolefina al azar formado en dicho proceso de polimerización del catalizador de polimerización de olefina (p. ej., el catalizador de la invención) al CSA. En tales realizaciones, no es necesario que el CSA conecte de forma reversible el transporte de cadena, ya que tales realizaciones típicamente emplean solo un catalizador de polimerización de olefina, que puede tener o usar solo un sitio de catalizador activo.
- En algunas realizaciones, el agente de cambio de cadena se caracteriza por tener una relación de actividad de transporte de cadena  $R_{A-B}/R_{B-A}$ . En general, para cualquiera de los dos catalizadores (A) y (B), la relación de actividad de transporte de cadena  $R_{A-B}/R_{B-A}$  se calcula dividiendo una tasa de transferencia de cadena de un sitio activo de un Catalizador (A) a un sitio activo de un Catalizador (B) ( $R_{A-B}$ ) por una velocidad de transferencia de cadena desde el sitio activo del Catalizador (B) al sitio activo del Catalizador (A) ( $R_{B-A}$ ). Preferiblemente, el Catalizador (A) es el catalizador de la invención y el Catalizador (B) es el catalizador de polimerización de olefina asociado anteriormente mencionado. Para el agente de cadena de transporte, preferiblemente, la relación de actividad de transporte de la cadena  $R_{a-b}/R_{b-a}$  es de 0,01 a 100. Preferiblemente, un producto intermedio formado entre el agente de transporte de cadena y la cadena de polimerilo es suficientemente estable como para que la terminación de la cadena sea relativamente rara. Un agente de transferencia de cadena que contiene (poliolefina-poliradical) es un ejemplo de dichos compuestos intermedios.
- Seleccionando diferentes combinaciones de catalizadores de polimerización de olefinas que tienen diferentes tasas de incorporación de comonómeros (como se describe en este documento) así como diferentes reactividades, y mediante la combinación de dos o más CSA (y preferiblemente 3 o menos CSA), se pueden preparar diferentes productos de copolímeros multibloques de poli(monómero de olefina-comonómero de olefina) en algunas realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina. Tales productos diferentes pueden tener segmentos de diferentes densidades o concentraciones de comonómeros, diferentes longitudes de bloque, diferentes números de tales segmentos o bloques, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, si la actividad de transporte de cadena del agente de transporte de cadena es baja con respecto a la velocidad de propagación de la cadena de polímero de uno o más de los catalizadores de polimerización de olefina, pueden obtenerse copolímeros multibloque de longitud de bloque más largos y mezclas de polímeros como productos. A la inversa, si el transporte de la cadena es muy rápido en relación con la propagación de la cadena del polímero, se obtiene un producto de copolímero que tiene una estructura de cadena más aleatoria y longitudes de bloque más cortas. En general, un agente de transporte de cadena extremadamente rápido puede producir un copolímero multibloque que tenga propiedades sustancialmente al azar de copolímero. Mediante la selección apropiada de catalizador(es) y CSA, se pueden obtener copolímeros de bloque relativamente puros, copolímeros que contienen segmentos o bloques de polímero relativamente grandes, y/o mezclas de los anteriores con diversos homopolímeros y/o copolímeros de etileno o propileno como productos.
- En algunas realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina que emplea los CSA, los agentes de transferencia de cadena que son adecuados para su uso incluyen compuestos metálicos del Grupo 1, 2, 12 o 13 o complejos que contienen al menos un grupo hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ), preferiblemente compuestos de cinc, galio o aluminio sustituidos con hidrocarbilo ( $C_1-C_{12}$ ), y sus productos de reacción con una fuente de protones. Grupos hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ) preferidos son grupos alquilo, preferiblemente lineal o ramificado, grupos alquilo ( $C_1-C_8$ ). Los agentes de desplazamiento más preferidos para uso en la presente invención son compuestos de trialquil aluminio y dialquil cinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, trietilgalio o dietilcinc. Agentes de transporte adecuados adicionales incluyen el producto de reacción o la mezcla formada combinando el compuesto organometálico anterior, preferiblemente un compuesto de tri(alquil ( $C_1-C_8$ ))aluminio o di(alquil ( $C_1-C_8$ ))cinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio o dietilcinc, con menos de una cantidad estequiométrica (en relación con el número de grupos hidrocarbilo) de una amina primaria o secundaria, fosfina primaria o secundaria, tiol o compuesto hidroxilo, especialmente bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)silanol, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina), difenilfosfina, 2,6-di(t-butil)tiofenol o 2,6-difenilfenol. De manera deseable, se usa suficiente reactivo de amina, fosfina, tiol o hidroxilo de modo que permanezca al menos un grupo hidrocarbilo por átomo de metal. Los productos de reacción primarios de las combinaciones anteriores más

deseables para su uso en la presente invención como agentes de transporte son di(bis(trimetililil)amida de n-octilaluminio), bis(dimetil(t-butil)silóxido) de i-propilaluminio y di(piridinil-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)siloxano) de i-butilaluminio, di(bis(trimetililil)amida) de i-butilaluminio, di(piridina-2-metóxido) n-octilaluminio, bis(di(n-pentil)amida) de i-butilaluminio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilaluminio, bis(t-butildimetilsilóxido) de etilaluminio, di(bis(trimetililil)amida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de n-octilaluminio, (2,6-difenilfenóxido) de etilcinc y (t-butóxido) de etilcinc. Otros agentes de transporte de cadena no de la invención adecuados se describen en el documento WO 2005/073283 A1; documento WO 2005/090425 A1; documento WO 2005/090426 A1; documento WO 2005/090427 A2; documento WO 2006/101595 A1; documento WO 2007/035485 A1; documento WO 2007/035492 A1; y documento WO 2007/035493 A2.

Las poliolefinas preparadas mediante un proceso de la tercera realización son útiles, entre otras cosas, como lubricantes sintéticos (aceites de motor sintéticos) y como materiales para uso en espumas de fabricación, películas, recubrimientos, fibras, tejidos, artículos extruidos y artículos moldeados.

El compuesto intermedio de fórmula (Y) se puede preparar adaptando cualquier proceso relevante conocido en la técnica y el proceso particular no es crítico para la presente invención. Por ejemplo, el compuesto intermedio de fórmula (Y) en donde  $R^2$  y  $R^3$  no están reemplazados por el diradical anteriormente mencionado de fórmula ( $R^{23}$ ) puede prepararse adaptando los métodos de la patente estadounidense US 6.096.676 o en la patente estadounidense US 6.919.413 B2. Por ejemplo, el método de la patente estadounidense US 6.096.676 es especialmente útil para preparar el compuesto intermedio de fórmula (Y) en donde cada uno de  $R^2$  y  $R^4$  es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{40}$ ) o heterohidrocarbilo ( $C_1$ - $C_{40}$ ); y  $R^3$  es hidrógeno. Tal método de la patente estadounidense US 6.096.676 comprende preferiblemente la preparación de adaptación del ligando que contiene heteroátomos de la patente estadounidense US 6.096.676 que tiene la fórmula en la columna 3, líneas 45 a 64, en donde W es un grupo puente de dos carbonos como en la columna 4, línea 59, cuyo ligando que contiene heteroátomos de la patente estadounidense US 6.096.676 se ejemplifica en la columna 6, líneas 1 a 19, y los Ejemplos 1, 3 y 6 de los mismos. Los compuestos intermedios restantes de fórmula (Y) en la que  $R^2$  y  $R^3$  no están reemplazados por el diradical anteriormente mencionado de fórmula ( $R^{23}$ ) preferiblemente se preparan adaptando el método de la patente estadounidense US 6.919.413 B2. Tal método de la patente estadounidense US 6.919.413 B2 comprende preferiblemente la preparación de adaptación del ligando que contiene heteroátomos de la patente estadounidense US 6.919.413 B2 que tiene la fórmula en la columna 9, línea 50, en donde T es un grupo puente de dos carbonos como se ejemplifica en la columna 4, líneas 20 a 40, líneas 45 a 47 (grupo más a la derecha), y líneas 50 a 60 de los mismos. Las preparaciones de ligandos que contienen heteroátomos específicos de la patente estadounidense US 6.919.413 B2 se describen en la columna 23, línea 56, a columna 24, línea 22; columna 25, línea 55, a columna 26, línea 67; columna 35, línea 59, a columna 36, línea 54; y columna 37, línea 21, a columna 39, línea 6, de la misma.

El intermedio compuesto de fórmula (Y) en donde  $R^2$  y  $R^3$  se reemplazan por un diradical de fórmula ( $R^{23}$ ) es un compuesto de fórmula (Y-A) y se prepara según uno de los procesos ilustrados en el Esquema 2 mostrado en la Fig. 2. En la Fig. 2, Esquema 2, epóxido (1), que preferiblemente se prepara por epoxidación convencional (no mostrada) de una 2-enona correspondiente, se permite reaccionar con una amina  $R^1$ -NH<sub>2</sub> o su anión conjugado  $R^1$ -N(H)<sup>-</sup>, preferiblemente en condiciones de deshidratación (p. ej., en presencia de un agente deshidratante, tal como tamices moleculares anhidros de 3 angstrom o carbonato de calcio anhidro, o en condiciones tales como la retirada azeotrópica de agua) para dar enamina (2). Como alternativa, enamina (2) se prepara permitiendo hacer reaccionar una 1,2-dicetona (3) con la amina  $R^1$ -NH<sub>2</sub>, preferiblemente en condiciones de deshidratación. Como alternativa, la enamina (2) se prepara desprotonizando 1,2-dicetona (3) con una base no nucleófila (p. ej., hidruro sódico, diisopropilamida de litio, hexametildisilzida potásica, y similares) seguido de la captura del anión enolato resultante con un agente de sulfonilación (p. ej., anhídrido trifluorometanosulfónico (Tf<sub>2</sub>O)) para dar ceteno-enol (4). Después, el ceteno-enol (4) se deja acoplar en presencia de catalizador de paladio (p. ej., acetato de paladio (II)) con la amina  $R^1$ -NH<sub>2</sub> para dar la enamina (2). Después, la enamina (2) se deja reaccionar con una amina  $R^5$ -NH<sub>2</sub>, preferiblemente en condiciones de deshidratación, para dar el compuesto intermedio de fórmula (Y-A). Como alternativa, el compuesto intermedio de fórmula (Y-A) se prepara desprotonizando una bis-imina (5), que preferiblemente se prepara por condensación convencional (no mostrada) de aminas  $R^1$ -NH<sub>2</sub> y  $R^5$ -NH<sub>2</sub> con 1,2-dicetona (3) en condiciones de deshidratación, con una base no nucleófila, seguido de inactivación de la enamida resultante con preferiblemente 1 equivalente molar de un ácido prótico preferiblemente anhidro (p. ej., ácido trifluoroacético).

Las reacciones descritas en la Fig. 2 Esquema 2 preferiblemente se llevan a cabo en una atmósfera de gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro, tal como, por ejemplo, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, dietilenglicol dimetil éter, o una combinación del mismo y a una temperatura en un intervalo de aproximadamente -78 °C a aproximadamente 200 °C. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica.

Preferiblemente, el compuesto intermedio de fórmula (Y) es el compuesto de una cualquiera de las Preparaciones 1 a 13 (descrito más adelante), o una sal de una base conjugada del mismo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

60 Procedimiento general de copolimerización de etileno/1-octeno.



Se usa un reactor Parr de 2 litros en las polimerizaciones. Todas las alimentaciones se hacen pasar a través de columnas de alúmina y catalizador Q-5™ (disponible de Englehardt Chemicals Inc.) antes de la introducción en el reactor. La solución del complejo (1) y los cocatalizadores de activación (activadores) se manipulan en una atmósfera inerte (p. ej., gas nitrógeno) en una guantera. Se carga un reactor agitado de 2 litros con aproximadamente 533 g de disolvente de alcanos mixtos (Isopar E) y 250 g de comonomero de 1-octeno. Se añadió gas hidrógeno (0,31 MPa (45 psi)) como agente de control de peso molecular por expansión de presión diferencial desde un tanque de adición de 75 ml a 2070 kilopascales (kPa) (300 psi). Los contenidos del reactor se calientan a una temperatura de polimerización de 120 °C y se saturan con etileno a 3,4 MPa (466 psig). El complejo metal-ligando (1) y los cocatalizadores de activación (i) y (ii) que son (i) 1,2 equivalentes molares de una mezcla de sales de metildi(alquil (C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>)) de amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato, abreviado en el presente documento como MDATPB, preparado por reacción de una trialkilamina de cadena larga (una "di(sebo)metilamina"); ARMEEN™ M2HT, disponible de Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], sustancialmente como se desvela en el documento USP 5.919.9883, Ej. 2; y (ii) metilaluminoxano-3Å modificado (MMAO-3A) (10 equivalentes molares), como soluciones diluidas en tolueno, se mezclan y se transfieren a un tanque de adición de catalizador y se inyectan en el reactor. Las condiciones de polimerización se mantienen durante 15 minutos con etileno añadido a demanda. El calor se retira continuamente de la reacción a través de una bobina de enfriamiento interna. La solución resultante se retira del reactor, se inactiva con alcohol isopropílico y se estabiliza mediante la adición de 10 ml de una solución de tolueno que contiene aproximadamente 67 mg de un antioxidante de fenol impedido (IRGANOX™ 1010 de Ciba Geigy Corporation) y 133 mg de un estabilizador de fósforo (IRGAFOS™ 168 de Ciba Geigy Corporation).

Entre los procesos de polimerización se lleva a cabo un ciclo de lavado en el que se añaden 850 g de alcanos mixtos al reactor y el reactor se calienta a 150 °C. El reactor se vacía después del disolvente calentado inmediatamente antes de comenzar una nueva ejecución de polimerización.

A menos que se indique otra cosa, se mide temperaturas de fusión y cristalización de los copolímeros por DSC (DSC 2910, TA Instruments, Inc.). Las muestras de copolímeros se calientan primero de la temperatura ambiente a 210 °C a 10 °C por minuto. Después de mantenerse a esta temperatura durante 4 minutos, las muestras se enfrían de -40 °C a 10 °C por minuto y después se calientan de 215 °C a 10 °C por minuto después de mantenerse a -40 °C durante 4 minutos.

A menos que se indique otra cosa, medir los pesos moleculares de los copolímeros en Symyx Technologies, Inc.'s SYMYX™ High-Throughput Gel Permeation Chromatographer (SHT-GPC) o Viscotek HT-350 Gel Permeation Chromatographer (V-GPC). El SHT-GPC usó dos columnas Polymer Labs PLgel de 10 µm MIXED-B (300x10 mm) a un caudal de 2,5 ml/minuto en 1,2,4-triclorobenceno a 160 °C. El V-GPC está equipado con un detector de dispersión de luz de ángulo bajo/ángulo recto, un viscosímetro en línea de 4 capilares y un detector de índice de refracción. Los análisis V-GPC usaron tres columnas Polymer Labs PLgel de 10 µm MIXED-B (300 mm x 7,5 mm) a un caudal de 1,0 ml/minuto en 1,2,4-triclorobenceno a 145 °C o 160 °C.

A menos que se indique otra cosa, las muestras se preparan para SHT-GPC como sigue a continuación: En un bloque de muestra, la muestra de polímero se pesa en tubos de muestra de vidrio (Symyx Technologies) y se diluye a 30 mg/ml en 1,2,4-triclorobenceno (1,2,4-TCB). Se coloca una barra de agitación de vidrio en cada tubo y el bloque de muestra se transfiere a un agitador calentado (160 °C, 220 RPM) durante 1 hora. Se realiza una inspección visual de la disolución/viscosidad de la muestra, y se añade el solvente (1,2,4-TCB) a aquellos que no se han disuelto completamente, o que son demasiado gruesos para el SHT-GPC. El bloque de muestra se devuelve al agitador durante 15 minutos, y luego se transfiere al mazo de muestras del SHT-GPC, que se calienta a 140 °C. Las muestras se diluyen transfiriendo una pequeña alícuota de la solución de 30 mg/ml a un segundo tubo y añadiendo disolvente (1,2,4-TCB) para alcanzar la concentración deseada de 1 mg/ml, de los que 500 µl después se inyectan en el GPC.

A menos que se indique otra cosa, las muestras se preparan para V-GPC como sigue a continuación: El polímero se pesa en viales de prueba de vidrio utilizando el programa Semi-Automated Sample Preparation (SASP) suministrado por Viscotek, Inc. Una vez pesada, se añade 1,2,4-triclorobenceno a cada muestra mediante una bomba de jeringa controlada por computadora interconectada con el programa SASP para dar una concentración de 1.00 mg/ml. Se coloca una barra de agitación recubierta de teflón en cada uno y los tubos se tapan y cargan en un bloque de aluminio y se colocan en un agitador calentado (160 °C, 220 RPM) durante 1 hora a 2 horas hasta que se observa la disolución total en la inspección visual. Después, los viales se transfieren a la plataforma calentada del automuestreador (145 °C con agitación magnética) en donde esperan la inyección. Se realiza una inyección de 270 µl de cada muestra, con un tiempo de ejecución de 45 minutos.

#### Consideraciones generales.

Todos los disolventes y reactivos se obtienen de fuentes comerciales y se usan tal como se reciben a menos que se indique lo contrario. Tolueno, hexanos, benceno-d<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) y tolueno-d<sub>8</sub> se secan y se desgasifican de acuerdo con procedimientos conocidos. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se registran en los espectrómetros Varian Mercury-Vx-300 y VNMR5-500. Se informan desplazamientos químicos en partes por millón (δ) frente a tetrametilsilano y se hace referencia a protones residuales en un disolvente deuterado. Las asignaciones de pico de RMN y constante de acoplamiento se proporcionan por conveniencia y no son limitantes. Algunos de los

átomos en las estructuras de las Preparaciones y Ejemplos están numerados para facilitar la referencia. Todos los complejos de metal-ligando se sintetizan y se almacenan en una guantera de atmósfera sustancialmente inerte con atmósfera de vacío en una atmósfera de nitrógeno seco o mediante el uso de técnicas de línea de vacío y Schlenk convencionales.

- 5 Determinación del porcentaje de incorporación de 1-oceno y densidad de polímero mediante espectroscopía infrarroja (IR).

Depositar 140 microlitros ( $\mu\text{l}$ ) de cada solución de polímero sobre una oblea de sílice, calentar a 140 °C hasta que el 1,2,4-triclorobenceno (TCB) se evapore, y analizar usando un Nicolet Nexus 670 FT-IR con software versión 7.1 equipado con un muestreador automático AutoPro.

- 10 Cromatografía de permeación de gel (GPC).

Determinar el peso molecular promedio en peso ( $P_m$ ) y el índice de polidispersidad: Determinar  $P_m$  y la relación de  $P_m/M_n$  (índice de polidispersidad o PDI) usando un cromatógrafo de permeación de gel a alta temperatura Polymer Labs™ 210. Preparar muestras usando 13 mg de polímero de polietileno que se diluye con 16 ml de 1,2,4-triclorobenceno (estabilizado con hidroxitolueno butilado (BHT)), calentar y agitar a 160 °C durante 2 horas.

- 15 Determinación de temperaturas de fusión y cristalización y calor de fusión mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC; DSC 2910, TA Instruments, Inc.): Primeras muestras de calor desde temperatura ambiente a 180 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. Después de mantenerse a esta temperatura durante 2 a 4 minutos, enfriar las muestras a -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C por minuto; mantener la muestra a la temperatura fría durante 2 a 4 minutos, y después calentar la muestra a 160 °C.

- 20 Análisis de grupos terminales mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica (RMN  $^1\text{H}$ ) usando un instrumento Varian de RMN de 600 MHz y tetracloroetano deuterado.

Abreviaturas (significados): k (kappa); i-Pr (isopropilo, es decir, 2-propilo); Ph (fenilo); Bn (bencilo); Me (metilo); nBu, *n*-Bu y similares (*normal*-butilo);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (diclorometano);  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (diclorodeuterometano); THF (tetrahidrofurano); p-TsOH·H<sub>2</sub>O (monohidrato del ácido para-toluenosulfónico);  $\text{TiCl}_4$  (cloruro de titanio (IV));  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (carbonato potásico); Me (metilo);  $\text{C}_6\text{D}_6$  (perdeuterobenceno); tolueno- $d_8$  (perdeuterotolueno);  $\text{Et}_3\text{N}$  (triethylamina);  $\text{ZrBn}_4$  (circonio tetrabencilo);  $\text{HfBn}_4$  y  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (hafnio tetrabencilo); t.a. (temperatura ambiente); g (gramo(s)); ml (mililitro(s)); °C (grados Celsius); x (veces (como en 2x15 ml)); mmol (milimol(es)); psi (libras por pulgada cuadrada); psig (libras por pulgada cuadrada calibrada); MHz (Megahercio); Hz (Hercio) m/z (masa-a-carga); RMN  $^1\text{H}$  (protón RMN); RMN  $^{13}\text{C}$  (RMN de carbono 13); RMN  $^{19}\text{F}$  (RMN de flúor 19); HSQC (coherencia cuántica heteronuclear simple); Anal. (análisis elemental); calc. (calculado); a (amplio); sept. (septuplete); s (singlete); d (doblete); t (triplete); m (multiplete); cuat. (cuarteto); *J* (constante de acoplamiento); HRMS (espectrometría de masas de alta resolución); IEN (espectrometría de masas por electronebulización) y CG/EM (CI) (ionización química por cromatografía de gases-espectrometría de masas); TLC (cromatografía de capa fina).

- 35 Los metales de bencilo y otros organometales tales como alquil metales y trialquilsilil metales, en donde los metales son  $M^1$  como se define para la formula (I), son materiales de partida útiles para reaccionar con compuestos de formula (I). No es crítico cómo se preparan tales organometales. En algunas realizaciones, tales organometales se preparan comenzando a partir de un haluro de metal correspondiente (p. ej., cloruro o bromuro de metal) o alcóxido de metal (p. ej., tetrabutóxido de metal) y un haluro de organolitio u organomagnesio. Por ejemplo, en algunas realizaciones, tales metales bencilo se preparan como se describe en la patente estadounidense n.º US 7.067.686 B1. Los halogenuros metálicos correspondientes están normalmente disponibles en el mercado, tales como, por ejemplo, de Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri, Estados Unidos y CHEMOS GmbH, Regenstein, Alemania. En otras realizaciones, tales bencil metales se compran a partir de una fuente comercial (por ejemplo, CHEMOS GmbH vende tetrabencilhafnio bajo el número de catálogo 151655 y tetrabencilzirconio bajo el número de catálogo 150405).

- 45 Análisis de rayos X.

Se realiza el análisis de rayos X. como se describe en el presente documento.

Recopilación de datos: Un solo cristal de dimensiones adecuadas está inmerso en el aceite, PARATONE® N (Chevron Intellectual Property LLC), disponible de Exxon Chemicals, Inc., y se monta en una delgada fibra de vidrio. El cristal se transfiere a un difractómetro de plataforma Bruker SMART™ equipado con un cristal monocromático de grafito, una fuente de radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) y un detector de área CCD (dispositivo de carga acoplada). El cristal se baña en una corriente de nitrógeno frío durante la recolección de datos (-100 °C).

- Programa SMART™ (disponible de Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, Estados Unidos) se usa para el control del difractómetro, escaneos de trama de datos, indexación, cálculos de matriz de orientación, refinamiento de mínimos cuadrados de los parámetros celulares, mediciones de caras de cristal y la recopilación de datos reales.
- 55 Programa ASTRO™ (disponible de Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, Estados Unidos) se usa para configurar la estrategia de recopilación de datos.

La trama de datos sin procesar se lee mediante el programa SAINT™ (disponible de Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, Estados Unidos) e integrado usando algoritmos de perfiles 3D. Los datos resultantes se reducen para producir reflexiones hkl y sus intensidades y desviaciones estándar estimadas. Los datos se corrigieron para Lorentz y los efectos de polarización. Se recogen reflexiones suficientes para representar un intervalo de 1,51 a 2,16 nivel de redundancia con un intervalo de valores  $R_{\text{sym}}$  de 2,5 por ciento, en la capa más baja de reflexiones de  $2\theta \square$ , hasta el 3,0 por ciento en la capa más alta de reflexiones de  $2\theta$  shell ( $55^\circ$ ). Se aplica la corrección de disminución de cristal y es inferior al 1 por ciento. Los parámetros de celda unitaria se refinan por mínimos cuadrados de los ángulos de ajuste de las reflexiones.

Las correcciones de absorción se aplican mediante integración basada en caras medidas medidas. La preparación de los datos se lleva a cabo utilizando el programa XPREP™ (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, Estados Unidos). La estructura se disuelve por métodos directos en SHELXTL5.1™ (disponible de Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, Estados Unidos) de los cuales se obtienen las posiciones de todos los átomos que no son H. La estructura se refina, también en SHELXTL5.1™, usando refinamiento de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos que no son H se refinan con parámetros térmicos anisotrópicos y todos los átomos de H se calculan en posiciones idealizadas y se modifican en sus átomos originales, o se obtienen de un mapa de Fourier de diferencia y se refinan sin restricciones. No se aplica una corrección para la extinción secundaria. El refinamiento final se lleva a cabo usando valores  $F^2$  en lugar de  $F$ .  $R_1$  se calcula para proporcionar una referencia al valor  $R$  convencional, pero su función no se minimiza. Además,  $wR_2$  es la función que se minimiza, y no  $R_1$ .

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

Funciones relevantes:

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

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

$$R_{\text{int}} = \Sigma|F_o^2 - F_c^2 (\text{mean})|^2 / \Sigma[F_o^2]$$

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

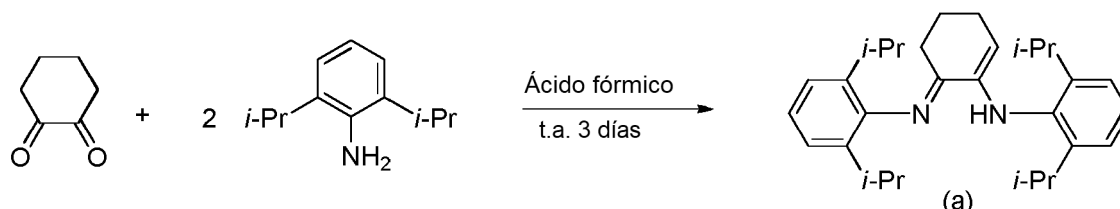
$$W = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0370 * p)^2 + 0,31 * p], p = [\text{máx}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2] / 3$$

Todos los elipsoides térmicos descritos en este documento se representan con un nivel de probabilidad del 40 %.

Las reacciones que preparan o usan un complejo metal-ligando se llevan a cabo en una guantera en nitrógeno a menos que se indique lo contrario.

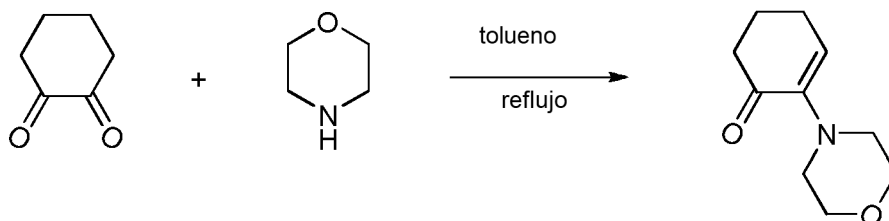
## PREPARACIONES

Preparación 1: preparación de (E)-N-(2-(2,6-diisopropilfenilamino)ciclohex-2-enilideno)-2,6-diisopropilanilina (a) es la Preparación 1 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



Síntesis basada en el procedimiento de la bibliografía (Gates, D. P.; Svejda, S. A. Onate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart M. *Macromolecules*, 2000;33:2320-2334.). Se disuelven ciclohexano-1,2-diona (2,062 g, 18,39 mmol) y 2,6-diisopropilanilina (6,52 g, 36,78 mmol) en 70 ml de metanol. A esta solución se le añade 1 ml de ácido fórmico y la mezcla se agita durante 3 días a temperatura ambiente. Se recoge el sólido cristalino de color blanco precipitado en la frita, se lavó con metanol (2x15 ml) y se seca a presión reducida para dar 4,1 g (rendimiento del 51,8 %) del compuesto del título (a) de la Preparación 1.

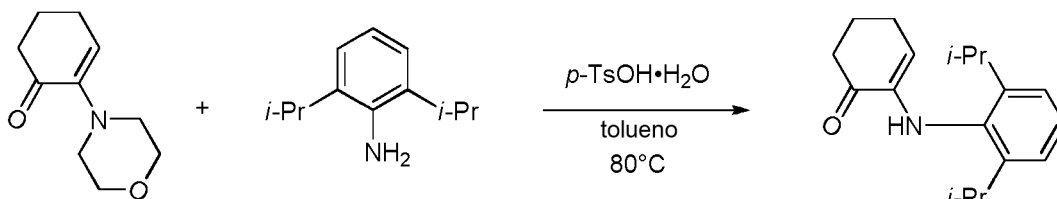
Preparación 2: preparación de 2-(morfolin-4-il)-2-ciclohexen-1-ona es la Preparación 2 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



5 Síntesis basada en el procedimiento modificado de la bibliografía (Ōhashi, M.; Takahashi, T.; Inoue, S.; Sato, K. Bulletin Chemical Society of Japan, 1975;48:1892). Se equipa un matraz de fondo redondo de 500 ml con una trampa Dean Stark, condensador, barra de agitación y entrada de gas (atmósfera de gas N<sub>2</sub>). El matraz se carga con 1,2-ciclohexanodiona (15,14 g, 135,00 mmol), morfolina (14,82 g, 170,10 mmol) y tolueno (330 ml). La solución de color amarillo resultante se calienta a reflujo durante 5 horas. Se para el calentamiento y se recogen aproximadamente 3,0 ml de agua en la trampa Dean Stark. La solución de color pardo se separa por decantación de un aceite pegajoso y se enjuaga con tolueno. La solución se concentra a alto vacío para proporcionar 23,33 g (rendimiento del 95,34 %) del compuesto del título de la Preparación 2 en forma de un sólido de color pardo.

10 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz, 30 °C) δ 5,35 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 4,6 Hz), 3,67 - 3,64 (m, 4H), 2,70 - 2,66 (m, 4H), 2,18 - 2,13 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 1,87-1,81 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 1,42 (quintuplete, 2H, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz, H<sub>3</sub>). espectro de masas CG/EM (CI): *m/z* 182 (M + H).

Preparación 3: preparación de 2-(2,6-diisopropilfenilamino)ciclohex-2-enona es la Preparación 3 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



15 Se coloca un matraz de fondo redondo de tres bocas y 250 ml equipado con un condensador, entrada de gas y septas en atmósfera de N<sub>2</sub>. El matraz se carga con 2-(morfolin-4-il)-2-ciclohexen-1-ona (7,0046 g, 38,65 mmol; Preparación 2), tolueno (74,0 ml) y 2,6-diisopropilaminina (6,8521 g, 38,65 mmol). A la solución de color amarillo se le añade monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico (7,3520 g, 38,65 mmol; *p*-TsOH·H<sub>2</sub>O). La mezcla de reacción se vuelve muy espesa con una gran cantidad de precipitado. La mezcla se calienta a 80 °C (temperatura del baño de aceite) y se deja agitar. Se añaden otros 5,0 ml de tolueno para facilitar la agitación. La mezcla se agita durante 2 horas. La mezcla de reacción se deja que alcanzara temperatura ambiente. La mezcla se filtra. El filtrado se concentra a alto vacío para proporcionar 10,09 g de un sólido de color amarillo. El sólido se disuelve en hexanos calientes (aproximadamente 30 ml) y se filtra. La solución se deja enfriar a temperatura ambiente, se siembra y se coloca en el congelador. La solución se filtra mientras que la mayor parte del sólido se deja en el matraz. El matraz se coloca en un baño de hielo. El sólido se enjuaga con dos porciones de aproximadamente 6 ml de hexanos fríos. El sólido de color amarillo se deja secar, se transfiere a un vial y se deja secar durante una noche al vacío (primer cultivo: 4,0550 g). El licor madre se concentra y la recristalización se repite dos veces más. El segundo cultivo se deja en el congelador durante 5 horas (segundo cultivo: 1,0785 g) y el tercer cultivo se deja durante una noche (tercer cultivo: 0,6919 g). El rendimiento combinado del compuesto del título de la Preparación 3 es 5,8254 g (55,54 %).

25 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz) δ 7,17 - 7,06 (m, 3H), 6,00 (s amplio, 1H), 4,95 (t, 1H, *J* = 4,7 Hz), 3,15 (septuplete, 2H, *J* = 6,9 Hz), 2,21-2,16 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 1,75 (c, 2H, *J* = 5,5 Hz, H<sub>4</sub>), 1,41 (quintuplete, 2H, *J* = 6,3 Hz, H<sub>3</sub>), 1,10 (d, 12H, *J* = 6,9 Hz).

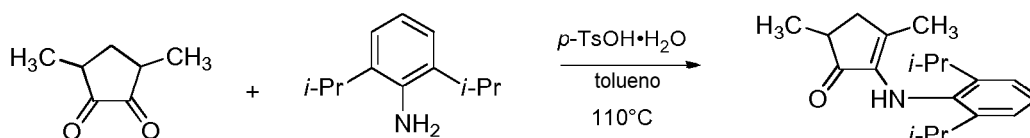
35 Espectro de masas CG/EM (CI): *m/z* 272 (M + H). HRMS (IEN, M+Na)<sup>+</sup>: (*m/z*) calc. para C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NONa 294,180, encontrado 294,183.

Preparación 4: preparación de un reactivo *n*-butilamino-titanio polimérico (Ti(N(*n*-Bu)<sub>2</sub>)<sub>r</sub>) es la Preparación 4 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.

40 Se disuelve Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (26 g, 0,116 mol) en 500 ml de tolueno en la caja seca en el matraz Schlenk. El matraz se lleva a la campana. A esta solución se le añaden 68,8 ml (0,696 mol) de *n*-butilamina que provoca la formación de un sólido de color naranja. La mezcla se calienta a un reflujo muy pequeño con barrido de nitrógeno en la parte superior del condensador. La solución de color amarillo se vuelve de color rojo oscuro minutos después del calentamiento.

Después de 6 horas de reflujo, la solución se enfría a temperatura ambiente y el disolvente se retira a presión reducida para dar un sólido vítreo de color rojo negro intenso. El producto se transfiere en la caja seca para su almacenaje. Se obtienen 23,2933 g del reactivo del título de la Preparación 4, en donde r indica un número de unidades repetidas de  $Ti(N(n-Bu)_2)_r$ .

- 5 Preparación 5: preparación de 2,(2,6-diisopropilfenilamino)-3,5-dimetilciclopent-2-enona es la Preparación 6 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.

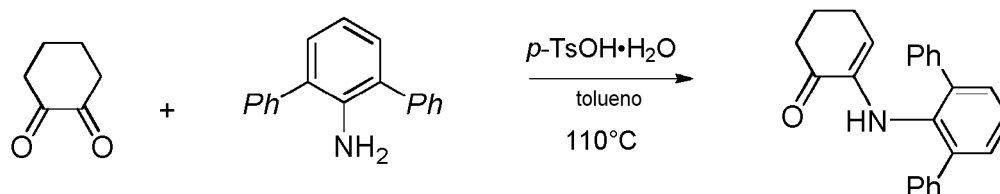


- 10 Se sigue un procedimiento similar al de la Preparación 3 excepto el uso de 3,5-dimetil-1,2-ciclopentadiona (1,5043 g, 11,9237 mmol), tolueno (6,0 ml), 2,6-diisopropilanilina (2,4 ml, 12,7117 mmol) y monohidrato del ácido *para*-toluenosulfónico (0,4584 g, 2,4098 mmol); se calienta a reflujo (temperatura del baño de aceite: 150 °C); y purifica la mezcla resultante directamente (permisible debido al volumen relativamente pequeño del mismo) en una columna de gel de sílice para cromatografía, eluyendo con acetato de etilo al 5 %/hexanos al 95 % para proporcionar 2,5156 g (73,9 %) de 2,(2,6-diisopropilfenilamino)-3,5-dimetilciclopent-2-enona en forma de un sólido de color amarillo.

- 15 RMN  $^1H$  ( $C_6D_6$ , 500 MHz, 30 °C)  $\delta$  7,15 (t amplio., 1H,  $J = 7,6$  Hz, *para-Ph*), 7,05 (d, 2H,  $J = 7,7$  Hz, *meta-Ph*), 5,45 (s, 1H, NH), 3,28 (s amplio, 2H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2,22-2,14 (m, 2H, H2 y H3), 1,63-1,58 (m, 1H, H3), 1,21 (s, 3H,  $CHCH_3$ ), 1,10 (d, 15H,  $J = 6,8$  Hz,  $C=CCH_3$ ) y  $CH(CH_3)_2$ .

No se muestran datos de RMN  $^{13}C$  ( $C_6D_6$ , 125 MHz, 30 °C) y HRMS (IEN,  $(M+H)^+$ ).

- 20 Preparación 6: preparación de 2-((1,1':3',1''-terfenil)-2'-ilamino)-2-ciclohexen-1-ona es la Preparación 7 de solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.

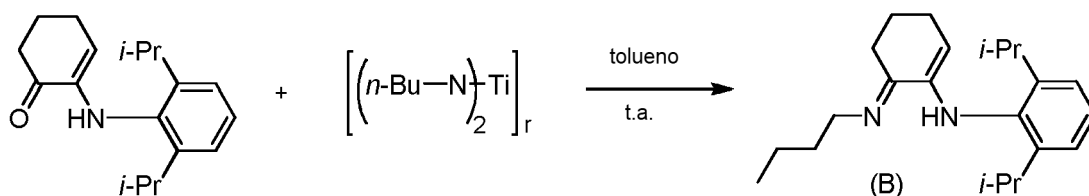


- 25 Se sigue un procedimiento similar al de la Preparación 2 excepto el uso de 1,2-ciclohexanodiona (1,0099 g, 9,0065 mmol); 2,6-difenilanilina (2,2258 g, 9,0731 mmol); tolueno (22 ml); monohidrato del ácido *p*-toluenosulfónico (0,0859 g, 0,4516 mmol); mezcla de reacción a reflujo durante 2,3 horas; para aislar 3,5678 g de un aceite espeso de color pardo. Purificar el aceite espeso mediante cromatografía usando una columna KP-Sil de Biotage SNAP de 50 g, cargando el aceite espeso con una pequeña cantidad de acetato de etilo al 4 %/hexanos al 96 % y acetato de etilo al 100 % y eluyendo con un gradiente de acetato de etilo al 4-8 % en hexanos para proporcionar después del aislamiento 1,1388 g (37,2 %) de la 2-((1,1':3',1''-terfenil)-2'-ilamino)-2-ciclohexen-1-ona en forma de un aceite espeso de color amarillo.

- 30 RMN  $^1H$  ( $C_6D_6$ , 500 MHz, 30 °C)  $\delta$  7,38 (d, 4H,  $J = 12$  Hz, *Ph*), 7,24 (d, *TA*,  $J = 7,6$  Hz, *Ph*), 7,14 (t, 4H,  $J = 7,8$  Hz, *Ph*), 7,06 (t, 3H,  $J = 7,6$  Hz, *Ph*), 6,20 (s, 1H, NH), 5,09 (t, 1H,  $J = 4,7$  Hz, H5), 1,89 (t, 2H,  $J = 6,6$  Hz, H2), 1,58 (c, 2H,  $J = 5,4$  Hz, H4), 1,11 (quintuplete, 2H,  $J = 6,3$  Hz, H3).

No se muestran datos de RMN  $^{13}C$  ( $C_6D_6$ , 125 MHz, 30 °C) y HSQCAD ( $C_6D_6$ , 500 MHz, 30 °C).

- 35 Preparación 7: preparación de (*E*)-*N*-(6-(Butilimino)ciclohex-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (B) es el Ejemplo B de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.

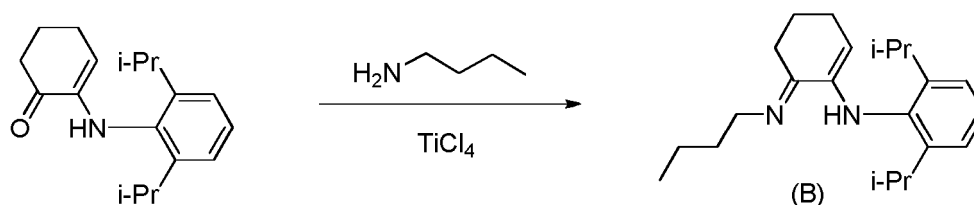


La *r* indica un número de unidades repetidas de  $Ti(N(n-Bu))_2$ . La reacción se establece en una guantera en atmósfera de  $N_2$ . Un vial de 20 ml equipado con una barra agitadora se carga con (0,4858 g, 1,7900 mmol) de 2-(2,6-diisopropilfenilamino)ciclohex-2-enona (Preparación 3), tolueno (6,0 ml) y (0,3022 g, 0,8984 mmol) de reactivo *n*-butilamino-titanio polimérico (Preparación 4). La mezcla se agita durante una noche (24 horas). La RMN  $^1H$  de la alícuota muestra que la reacción no está completa. Se mantiene aproximadamente el 26 % del material de partida. Por lo tanto, a la mezcla se le añaden 46,2 mg de reactivo *n*-butilamino-titanio polimérico (Preparación 4). Después de agitar durante una noche, la RMN  $^1H$  RMN de la alícuota muestra que no quedaba material de partida. A la mezcla se le añaden hexanos y la mezcla resultante se filtra. También se usan hexanos para lavar los sólidos de la torta de filtro. El filtrado (solución de color amarillo) se concentra a presión reducida para proporcionar 305,8 mg (52,3 %) del compuesto (B) de la Preparación 7 en forma de un aceite de color amarillo.

RMN  $^1H$  ( $C_6D_6$ , 500 MHz, 30 °C)  $\delta$  7,23 - 7,17 (m, 3H,  $iPr_2-Ph$ ), 6,89 (s, 1H, NH), 4,78 (t, 1H,  $J = 4,6$  Hz, H5), 3,39 (septuplete, 2H,  $^3J = 6,9$  Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 3,26 (t, 2H,  $^3J = 6,8$  Hz, H7), 2,09 (pseudo t, 2H,  $^3J = 6,6$  Hz, H2), 1,96 (c, 2H,  $^3J = 5,5$  Hz, H4), 1,69 (pentuplete de multipletes, 2H,  $^3J = 7,8$  Hz, H8), 1,53 (quintuplete, 2H,  $^3J = 6,5$  Hz, H3), 1,44 (sextuplete de multipletes, 2H,  $^3J = 7$  Hz, H9), 1,22 (d, 12H,  $^3J = 6,8$  Hz,  $CH(CZf_3)_2$ ), 0,94 (t, 3H,  $^3J = 7,3$  Hz, H10).

HRMS (IEN,  $M+H^+$ ): (m/z) calc. para  $C_{22}H_{35}N_2$  327,277, encontrado 327,280.

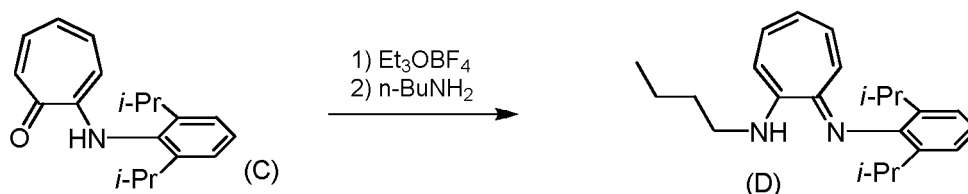
Preparación 8: preparación alternativa de (*E*)-*N*-(6-(Butilimino)ciclohex-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (también denominada *N*-((*E*)-6-(butilimino)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)-benzenamina) (B) es el Ejemplo C de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



La reacción se establece en una guantera en atmósfera de  $N_2$ . A la butil-amina normal ( $n-BuNH_2$ ) disuelta en 40 ml de tolueno se le añade dentro de 45 segundos  $TiCl_4$  disuelto en 5 ml de tolueno. La mezcla de reacción se vuelve de color rojo durante la adición y después de color naranja aproximadamente un minuto después de que se complete la adición. La temperatura incrementa de 27 °C a 49 °C, y comienza a disminuir dos minutos después de que se complete la adición.

Después de agitar durante 1,5 horas a temperatura ambiente, se añade 2-((2,6-bis(1-metiletil)fenil)amino)-2-ciclohexen-1-ona (Preparación 3) en forma de un sólido. La mezcla de reacción resultante se agita a temperatura ambiente durante 3,25 horas. La mezcla de reacción se filtra (filtrado de color amarillo claro) a través de una frita media en un recipiente que contenía 2,1 g de  $K_2CO_3$  anhidro, y el filtrado (sales) se lava tres veces con hexano (2x15 ml). La suspensión se agita durante 2 horas con  $K_2CO_3$ , y después se filtra (con un filtro de jeringa) para dar una solución incolora (el  $K_2CO_3$  absorbe el color amarillo de la solución). El disolvente se retira de la solución a presión reducida para dar 4,66 g (rendimiento del 95,6 %) del compuesto (B) de la Preparación 8 en forma de un aceite incoloro. La RMN  $^1H$  y HRMS del producto es consistente con el compuesto (B) de la Preparación 8 y la RMN  $^1H$  y HRMS del compuesto (B) de la Preparación 7.

Preparación 9: preparación de *N*-(2,6-diisopropilfenil)-2-butilaminotroponimina (D) es el Ejemplo D de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



Preparar 2-(2,6-diisopropilanilino)tropona (C) mediante el calentamiento a reflujo sobre una trampa Dean-Stark una solución de tropolona (Sigma-Aldrich Co., n.º de catálogo T89702) y 2,6-bis(1,1-dimetiletil)anilina en tolueno con una cantidad catalítica de *p*-TsOH de una manera similar al procedimiento de la Preparación 5.

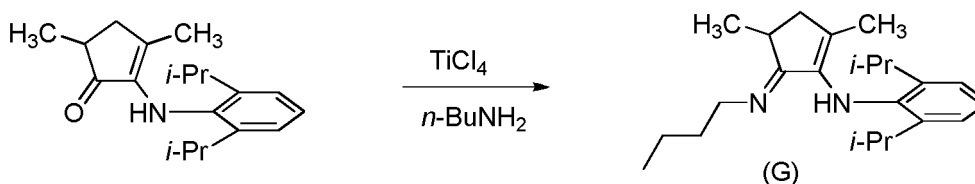
Se disuelve  $Et_3OBF_4$  (418 mg, 2,20 mmol) en  $CH_2Cl_2$  (5 ml). Se añade lentamente una solución de 2-(2,6-diisopropilanilino)tropona (C) (587 mg, 2,09 mmol) en  $CH_2Cl_2$  (15 ml). Después de agitar a 25 °C durante 3 horas, la solución se enfría a aproximadamente 0 °C, y se añade una solución preenfriada (0 °C) de *n*- $BuNH_2$  (1,467 g, 20 mmol) en  $CH_2Cl_2$  (5 ml). La solución se deja calentar a 25 °C y se agita durante una noche. El disolvente se retira al

vacío, y el residuo se purificó por cromatografía en columna (eluyente: hexano:Et<sub>2</sub>O a 3:1 que contiene Et<sub>3</sub>N al 3 % de vol.) proporciona 557 mg (rendimiento del 80 %) de compuesto esencialmente puro (D) de la Preparación 9 en forma de un sólido de color naranja.

5 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C): 7,89 (s a, 1H, NH), 7,25 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 7,7 Hz, 2H, H10, H12), 7,15 (tm, *J*<sub>H-H</sub> = 7,7 Hz, 1H, H11), 6,64 (tm, *J*<sub>H-H</sub> = 10,1 Hz, 1H, H5), 6,50 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 12,0 Hz, 1H, H2), 6,31 (m, 1H, H3), 6,02 (tm, *J*<sub>H-H</sub> = 9,2 Hz, 1H, H4), 5,92 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 10,0 Hz, 1H, H6), 2,98 (septuplete, *J*<sub>H-H</sub> = 6,8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,86 (t, *J*<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, 2H, H14), 1,30 (m, 2H, H15), 1,20 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 6,8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,17 (m, 2H, H16), 1,14 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 6,8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,71 (t, *J*<sub>H-H</sub> = 7,3 Hz, 3H, H17).

Anal. Calc. para C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>: C, 82,09; H, 9,58; N, 8,32. Encontrado: C, 82,36; H, 9,45; N, 8,42.

10 Preparación 10: preparación de (E)-N-(5-(butilimino)-2,4-dimetilciclopent-1-enil)-2,6-diisopropilfenilamina (G) es el Ejemplo G de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.

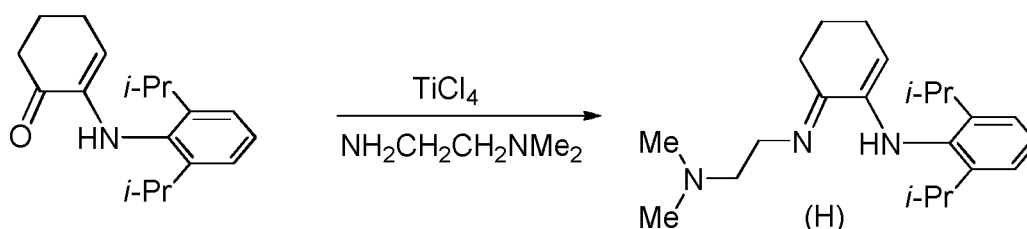


15 Se sigue un procedimiento similar al de la Preparación 8 excepto el uso de *n*-butilamina (0,3098 g, 4,23 mmol); tolueno (5,0 ml); después una solución de cloruro de titanio (IV) (0,0841 g, 0,44 mmol) en tolueno (2,0 ml); y después una solución de la 2-(2,6-diisopropilfenilamino)-3,5-dimetilciclopent-2-enona (0,2056 g, Preparación 5) en tolueno (2 ml); y se agita la mezcla de reacción durante una noche; produce 0,2253 g (91,8 %) del producto (G) en forma de un aceite de color pardo.

20 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C) δ 7,17 (t, 1H, <sup>3</sup>*J* = 7,8 Hz, *i*-Pr<sub>2</sub>-*para*-Ph), 7,09 (d, 2H, <sup>3</sup>*J* = 7,5 Hz, *i*-Pr<sub>2</sub>-*meta*-Ph), 5,95 (s, 1H, NH), 3,58 (dt, 1H, <sup>2</sup>*J* = 13 Hz, <sup>3</sup>*J* = 6,5 Hz, H6), 3,50 (sep. a. 1H, <sup>3</sup>*J* = 6,0 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-Ph), 3,42 (sep. a. 1H, <sup>3</sup>*J* = 6,0 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-Ph), 3,41 (dt, 1H, <sup>2</sup>*J* = 13 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, H6), 2,63 (t, 1H, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, H2), 2,45 (dd, 1H, <sup>2</sup>*J* = 16 Hz, <sup>3</sup>*J* = 6 Hz, H3), 1,74 (m, 2H, H7), 1,67 (d, 1H, <sup>2</sup>*J* = 16 Hz, H3), 1,46 (m, 2H, H8), 1,26 (s, 1H, CH<sub>3</sub>), 1,22 (d a, 3H, <sup>3</sup>*J* = 6,5 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 1,18 (d a, 3H, <sup>3</sup>*J* = 6 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 1,14 (d a, 3H, <sup>3</sup>*J* = 6 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-Ph), 1,13 (d a, 3H, <sup>3</sup>*J* = 6 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-Ph), 1,03 (d, 3H, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 0,93 (t, 3H, <sup>3</sup>*J* = 7,4 Hz, H9).

25 No se muestran datos de RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 30 °C), HSQCAD (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C) y HRMS (IEN, (M+H)<sup>+</sup>).

Preparación 11: La preparación de N<sup>2</sup>-((1E)-2-((2,6-bis(1-metiletil)fenil)amino)-2-ciclohexen-1-ilideno)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dimetil-1,2-etanodiamina (H) es el Ejemplo H de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



30 DÍA 1: Se carga un vial con *N,N*-dimetiletilendiamina (0,58 ml, 5,3098 mmol) y tolueno (7,0 ml). A la solución incolora se le añade una solución de cloruro de titanio (IV) (0,1001 g, 0,5276 mmol) en tolueno (3,0 ml). Se observan sólidos de color rojo pero después se disuelven en solución cuando se aplica una fuerte agitación. Se agita la solución de color naranja resultante durante 1 hora. Después, se añade una solución de 2-(2,6-diisopropilfenilamino)-2-ciclohexen-1-ona (0,2437 g, 0,8979 mmol, Preparación 3) en tolueno (2,0 ml). Se enjuaga el vial que contenía la solución con tolueno (1,0 ml), y se añade el enjuagado a la mezcla de reacción.

35 DÍA 2: Se prepara por separado una solución madre del reactivo de titanio (para tener una proporción de 1:1,4, titanio a cetona-enamina) cargando un vial con *N,N*-dimetiletilendiamina (0,58 ml, 5,3098 mmol) y tolueno (7,0 ml). A la solución incolora se le añade una solución de cloruro de titanio (IV) (0,1000 g, 0,5271 mmol) en tolueno (3,0 ml). Se observan sólidos de color rojo, pero se disuelven en solución cuando se aplica una fuerte agitación. Se agita la solución de color naranja resultante durante 1 hora.

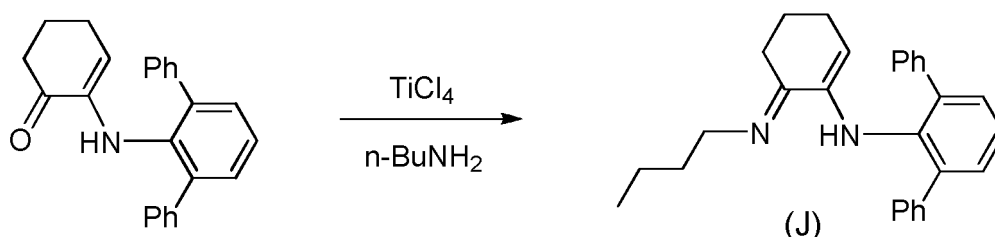
Después de agitar mezcla de reacción del Día 1 durante una noche, se añade a la mezcla de reacción 3,3 ml de la solución madre (preparada como se ha descrito anteriormente) del reactivo de titanio. Se agita la mezcla resultante

durante 3 horas. Se filtra la mezcla (filtro de jeringa), usando hexanos para lavar los sólidos. Se concentra la solución de filtrado de color amarillo al vacío para proporcionar un aceite de color amarillo. Se disuelve el aceite en hexanos (10 ml) para precipitar los sólidos. Filtrar la mezcla (filtro de jeringa) y lavar los sólidos con dos porciones de 5 ml de hexanos. Concentrar la solución filtrada de color amarillo al vacío para proporcionar 0,2790 g (90,97 %) del producto (H) en forma de un aceite de color amarillo.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz, 30 °C)  $\delta$  7,24-7,18 (m, 3H, *i*-Pr<sub>2</sub>-Ph), 6,85 (s, 1H, NH), 4,80 (t, 1H, *J* = 4,4 Hz, H5), 3,49-3,38 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 2,67 (t, 2H, *J* = 7,1 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2,19 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,07 (t, 2H, *J* = 6,4 Hz, H2), 1,94 (c, 2H, *J* = 5,4 Hz, H4), 1,49 (quintuplete, 2H, *J* = 6,2 Hz, H3), 1,23 (d, 12H, *J* = 6,7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

No se mostraron datos de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz, 30 °C).

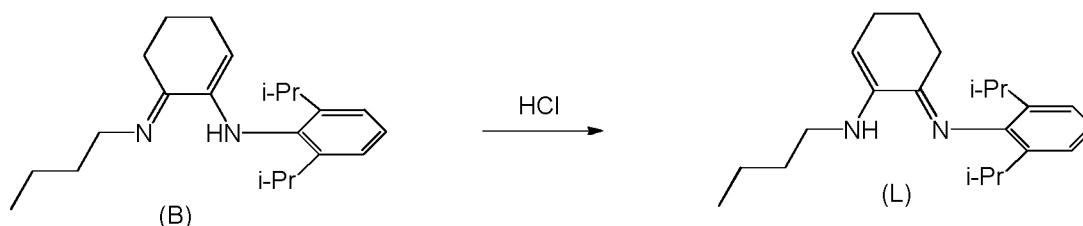
- 10 Preparación 12: La preparación de (6E)-6-(butilimino)-*N*-(1,1':3',1''-terfenil)-2'-il-1-ciclohexen-1-amina (J) es el Ejemplo J de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



- 15 Se siguió un procedimiento similar al de la Preparación 2 excepto el uso de *n*-butilamina (0,53 ml, 5,3406 mmol); tolueno (7,0 ml); una solución de cloruro de titanio (IV) (0,1006 g, 0,5303 mmol) en tolueno (3,0 ml); agitar la solución resultante durante 1 hora; después añadir una solución de 2-((1,1':3',1''-terfenil)-2'-ilamino)-2-ciclohexen-1-ona (0,3062 g, 0,9021 mmol, Preparación 6) en tolueno (2,0 ml); tolueno enjuagado (1,0 ml); para proporcionar después del aislamiento 0,3352 g (94,18 %) del producto (J) en forma de un aceite de color pardo.

- 20 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz, 30 °C)  $\delta$  7,50 (d, 4H, *J* = 1,1 Hz, Ph), 7,29 (d, 2H, *J* = 7,6 Hz, Ph), 7,17 (t, 4H, *J* = 1,1 Hz, Ph), 7,10-7,06 (m, 3H, Ph), 6,98 (s, 1H, NH), 4,91 (t, 1H, *J* = 4,6 Hz, H5), 2,99 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz, H7), 1,77 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz, H2), 1,73 (c, 2H, *J* = 5,4 Hz, H4), 1,46 (quintuplete, 2H, *J* = 7,1 Hz, H8), 1,23 (sextuplete, 2H, *J* = 7,5 Hz, H9), 1,16 (quintuplete, 2H, *J* = 6,1 Hz, H3), 0,88 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz, H10).

- 25 Preparación 13: La preparación de (*E*)-2,6-diisopropil-*N*-(2-(butilamino)ciclohex-2-enilideno)anilina (L) es el Ejemplo I de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



- 30 Cargar un vial con *N*-((6E)-6-(butilimino)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)-benzenamina (B) (3,0038 g, 9,1995 mmol, Preparación 7) y tolueno (30,0 ml). Agitar la solución de color amarillo resultante y añadir una solución de HCl 1,0 M (acuosa, 0,46 ml, 0,46 mmol) en éter dietílico. Agitar la mezcla de reacción resultante durante 3 horas. A la mezcla, añadir hexanos (5 ml) y filtrar (filtro de jeringa) para retirar sólidos finos. Lavar los sólidos filtrados con hexanos (6 ml), y concentrar el filtrado durante una noche a presión reducida para dar 3,0107 g del producto (L) en forma de un aceite espeso de color pardo.

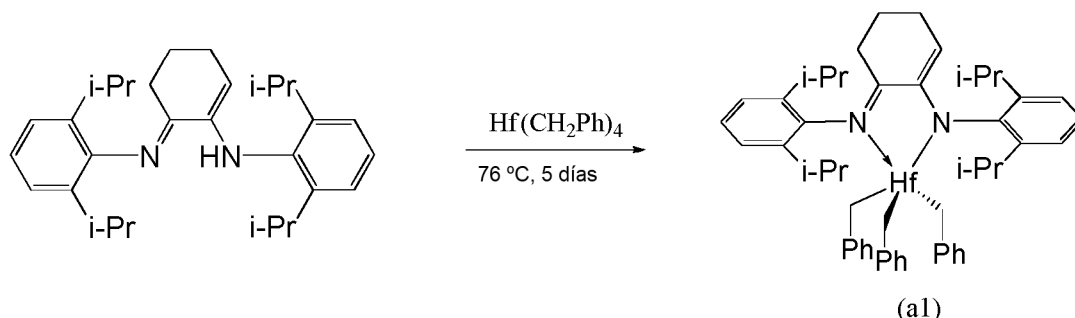
- 35 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz, 30 °C): 7,144 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8$  Hz, *i*-Pr<sub>2</sub>-Ph), 7,143 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz, *i*-Pr<sub>2</sub>-Ph), 7,09 (dd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$  Hz, *i*-Pr<sub>2</sub>-Ph), 5,11 (s a, 1H, NH), 5,04 (t, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 4$  Hz, H2), 2,886 (t, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz, H7), 2,881 (sept. 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,16 (c, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5,5$  Hz, H3), 2,07 (m, 2H, H5), 1,53 (p, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$  Hz, H3), 1,43 (pm, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$  Hz, H8), 1,28 (sex-m, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$  Hz, H9), 1,16 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,80 (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$  Hz, H10).

No se mostraron datos de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz, 30 °C).

- 40 Preparación 14: preparación de Complejo metal-ligando (a1), [N-[2-[[2,6-bis(1-metiletil)fenil]amino-kappaN] -2-ciclohexen-1-ilideno] -2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN]tris(fenilmetil)-hafnio (a1) es el Ejemplo 1 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y



repetido aquí.



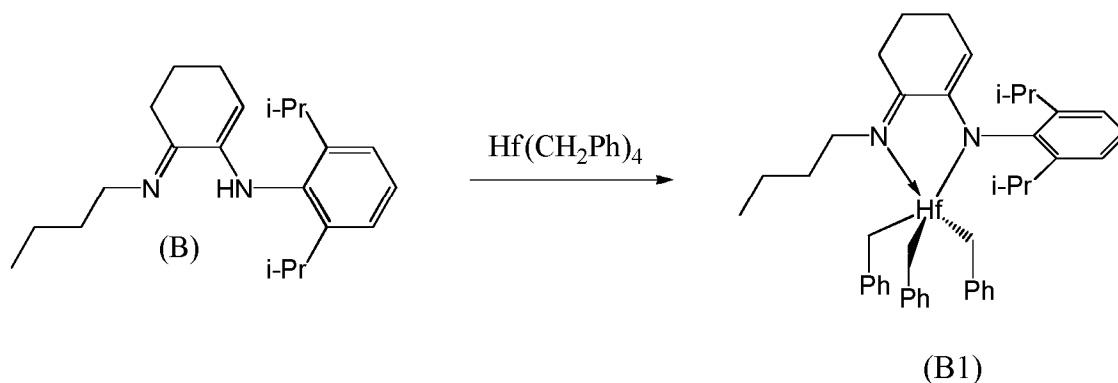
5 (E)-N-(2-(2,6-diisopropilfenilamino)ciclohex-2-enilideno)-2,6-diisopropilanilina (0,439 g, 1,0 mmol; Preparación 1) y tetrabencilo hafnio (0,554 g, 1,0 mmol) se disuelven en 6 ml de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. La solución se calienta durante 4 días a 76 °C. La RMN mostró la conversión completa de HfBn<sub>4</sub> con una relación de producto a ligando de 9:1. El disolvente se retira a presión reducida. El residuo se disuelve en 3 ml de tolueno y se filtra. Al filtrado se le añaden 8 ml de hexano. En cuestión de minutos, aparecen cristales de color amarillo. Después de permanecer a temperatura ambiente durante 3 horas, se añaden 10 ml de hexano y la solución se pone en un congelador (-26 °C) durante una noche. El disolvente se decanta y los cristales de color amarillo se lavan con hexano (2x10 ml) y después se secan a presión reducida para dar 0,486 mg del complejo metal-ligando (a1). Rendimiento del 54 %.

10 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C): 7,25 (m, 3H, iPr<sub>2</sub>-Ph), 7,11 (tm, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,5 Hz, *meta*-CH<sub>2</sub>Ph), 7,06 (m, 3H, iPr<sub>2</sub>-Ph), 6,84 (m, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,5 Hz, *para*-CH<sub>2</sub>Ph), 6,61 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,5 Hz, *orto*-CH<sub>2</sub>Ph), 4,96 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,0 Hz, H5), 3,51 (sept. 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,74 (sept. 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,11 (s a, 6H, Hf-CH<sub>2</sub>Ph), 1,98 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,5 Hz, H2), 1,81 (c, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,6 Hz, H4), 1,25 (p, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,0, H3), 1,22 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,16 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,5 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,14 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,5 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,98 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Anal. Calc. para C<sub>51</sub>H<sub>62</sub>HfN<sub>2</sub>: C, 69,49; H, 7,09; N, 3,18. Encontrado: C, 69,36; H, 6,96, N, 3,06.

No se muestra una representación de ORTEP de una estructura cristalina única obtenida por análisis de rayos X.

20 Preparación 15: preparación de Complejo metal-ligando (B1), (N-((6E)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)tris(fenilmetil)-hafnio es el Ejemplo 3 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



25 La (E)-N-(6-(butilimino)ciclohex-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (0,3005, 0,92 mmol; (B); Preparación 7) y tetrabencil hafnio (0,4997 mmol) se disuelven en 6 ml de tolueno a temperatura ambiente dando una solución de color rojo claro. Después de agitar durante una noche (solución de color amarillo), el disolvente se retira a presión reducida dando un sólido altamente cristalino de color amarillo. El residuo se disuelve en 2 ml de tolueno seguido de la adición de 8 ml de hexano. La solución se filtra y se deja de lado durante una noche a temperatura ambiente, dando como resultado la formación de grandes cristales de color amarillo.

30 La solución se decanta y los cristales amarillos grandes se lavan con hexano frío (5 ml) y después se secan a presión reducida para dar 331 mg de Complejo metal-ligando (B1). La solución y el lavado con hexano se combinan y se ponen en el congelador (-20 °C) durante una noche. El disolvente se decanta y los cristales de color amarillo se lavan con 2x2 ml de hexano frío y después se secan a presión reducida para dar 211 mg adicionales de complejo metal-ligando (B1). El rendimiento combinado del Complejo metal-ligando (B1) es de 0,542 mg, 75,8 %.

RMN <sup>1</sup>H (tolueno-d<sub>8</sub>, 500 MHz, 30 °C): 7,18 (s, 3H, iPr<sub>2</sub>-Ph), 7,11 (tm, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,6 Hz, *meta*-CH<sub>2</sub>Ph), 6,81 (m, 9H,

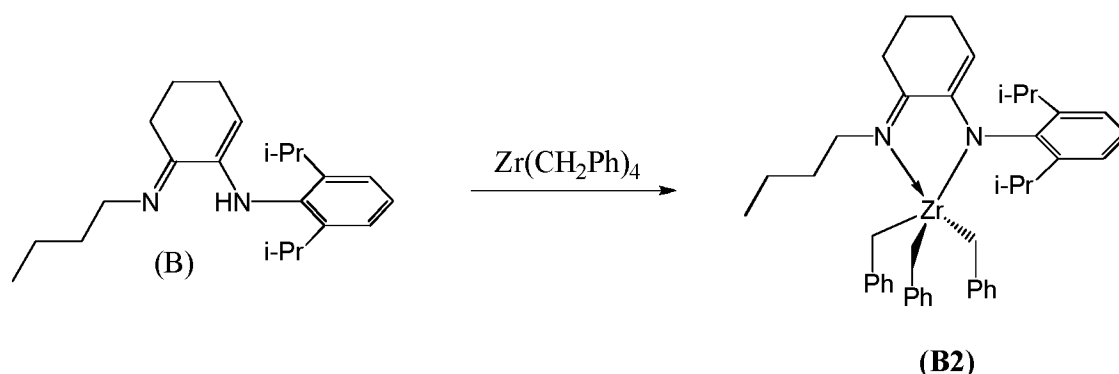
*orto-para-CH<sub>2</sub>Ph*), 4,57 (t, 1H,  $^3J_{H-H} = 5,0$  Hz, H5), 3,24 (sept. 2H,  $^3J_{H-H} = 6,6$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,80 (m, 2H, H7), 2,11 (s a, 6H, Hf-CH<sub>2</sub>Ph), 1,89 (t, 2H,  $^3J_{H-H} = 6,7$  Hz, H2), 1,83 (c, 2H,  $^3J_{H-H} = 5,6$  Hz, H4), 1,31 (d, 6H,  $^3J_{H-H} = 6,9$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,29 (p, 2H,  $^3J_{H-H} = 6,3$  Hz, H3), 1,17 (m, 2H, H8), 1,11 (d, 6H,  $^3J_{H-H} = 6,9$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,06 (sex., 2H,  $^3J_{H-H} = 7,4$  Hz, H9), 0,77 (t, 3H,  $^3J_{H-H} = 6,9$  Hz, H10).

5 Anal. Calc. para C<sub>43</sub>H<sub>54</sub>HfN<sub>2</sub>: C, 66,43; H, 7,00; N, 3,60. Encontrado: C, 66,58; H, 6,89; N, 3,65.

Estudio de termólisis del Complejo metal-ligando (B1). El Complejo metal-ligando (B1) (25 mg) se disuelve en 0,6 ml de tolueno-d<sub>8</sub>. La solución se calienta durante 42 horas a 89,3 °C. Después de este tiempo, el espectro de RMN mostró aproximadamente un 4 % de descomposición.

No se muestra una representación de ORTEP de una estructura cristalina única obtenida por análisis de rayos X.

10 Preparación 16: preparación de Complejo metal-ligando (B2), (*N*-((6*E*)-6-(butilimino- $\kappa$ N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- $\kappa$ N)tris(fenilmetil)-circonio es el Ejemplo 4 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



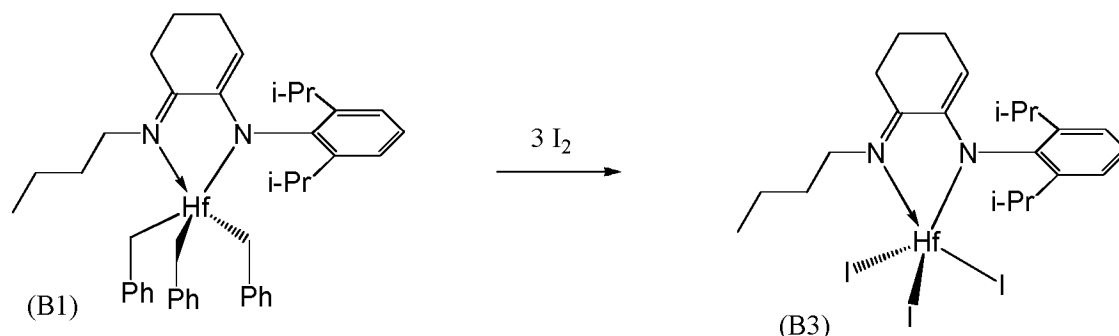
15 La (*E*)-*N*-(6-(butilimino)ciclohex-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (0,35 g, 1,07 mmol; (B); Preparación 7) y tetrabencil circonio (0,4885 g, 1,07 mmol) se disuelven en 3 ml de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a temperatura ambiente dando una solución de color rojo claro. Después de agitar durante 1 hora, la RMN de protón se toma mostrando la reacción completa que tiene lugar. El contenido del tubo de RMN se devuelve a la mezcla de reacción. A la mezcla de reacción se le añaden 8 ml de hexano, la solución se filtra y se pone en el congelador (-45 °C) durante una noche. El disolvente se decanta y los cristales de color amarillo se lavan con hexano frío (2x4 ml) y después se secan a presión reducida para dar 0,566 g del complejo metal-ligando (B2). Rendimiento del 68%.

20 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C): 7,22 (pseudotriplete, 3H, iPr<sub>2</sub>-Ph), 7,12 (tm, 6H,  $^3J_{H-H} = 7,8$  Hz, *orto*-CH<sub>2</sub>Ph), 6,88 (tm, 3H,  $^3J_{H-H} = 7,0$  Hz, *para*-CH<sub>2</sub>Ph), 6,88 (dm, 6H,  $^3J_{H-H} = 8,0$  Hz, *orto*-CH<sub>2</sub>Ph), 4,64 (t, 1H,  $^3J_{H-H} = 5,0$  Hz, H5), 3,30 (sept. 2H,  $^3J_{H-H} = 7,0$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,83 (m, 2H, H7), 2,24 (s a, 6H, Hf-CH<sub>2</sub>Ph), 1,95 (t, 2H,  $^3J_{H-H} = 6,3$  Hz, H2), 1,78 (c, 2H,  $^3J_{H-H} = 5,8$  Hz, H4), 1,32 (d, 6H,  $^3J_{H-H} = 6,5$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,28 (p, 2H,  $^3J_{H-H} = 6,5$  Hz, H3), 1,21 (m, 2H, H8), 1,14 (d, 6H,  $^3J_{H-H} = 6,5$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,05 (sex., 2H,  $^3J_{H-H} = 7,5$  Hz, H9), 0,73 (t, 3H,  $^3J_{H-H} = 7,5$  Hz, H10).

25 Anal. Calc. para C<sub>43</sub>H<sub>54</sub>ZrN<sub>2</sub>: C, 74,84; H, 7,89; N, 4,06. Encontrado: C, 74,60; H, 7,73; N, 4,28.

No se muestra una representación de ORTEP de una estructura cristalina única obtenida por análisis de rayos X.

30 Preparación 17: preparación de Complejo metal-ligando (B3): (*N*-((6*E*)-6-(butilimino- $\kappa$ N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- $\kappa$ N)triiodo-hafnio es el Ejemplo 13 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.

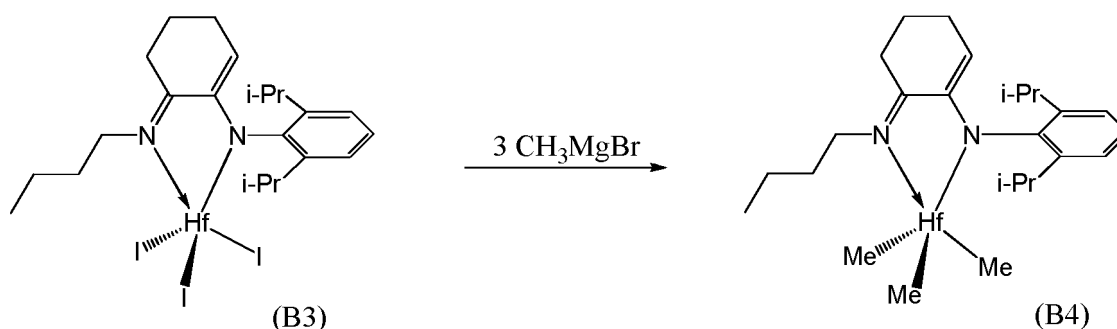


A 1,5624 g (2,01 mmol) de (*N*-((6*E*)-6-(butilimino- $\kappa$ N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-

kappaN)tris(fenilmetil)-hafnio (Complejo metal-ligando (B1) de la Preparación 15) disueltos en 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente se les añade en 20 minutos yodo (I<sub>2</sub>) disuelto en 60 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Después de agitar durante 10 minutos a temperatura ambiente, el disolvente se retira a presión reducida. Al residuo resultante se le añaden 30 ml de hexano, y la suspensión resultante se agita durante 15 minutos. La suspensión se filtra con una frita, la torta de filtro se lava con 15 ml de hexano y se seca a presión reducida para dar 1,47 g de Complejo metal-ligando (B3) amarillo (rendimiento del 82,7 %).

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C): 7,24 (m, 1H, iPr<sub>2</sub>-*para*-Ph), 7,17 (m, 2H, iPr<sub>2</sub>-*meta*-Ph), 4,72 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4,9 Hz, H5), 3,59 (m, 2H, H7), 3,56 (sept. 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,68 (c, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,7 Hz, H4), 1,66 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,4 Hz, H2), 1,61 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,58 (m, 2H, H8), 1,11 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,10 (sex., 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,1 Hz, H9), 1,07 (p, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,0 Hz, H3), 0,79 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,4 Hz, H10). La información sobre el desplazamiento químico, la multiplicidad y las constantes de acoplamiento para H3 y H9 se obtiene a partir de los espectros TOCSY1D.

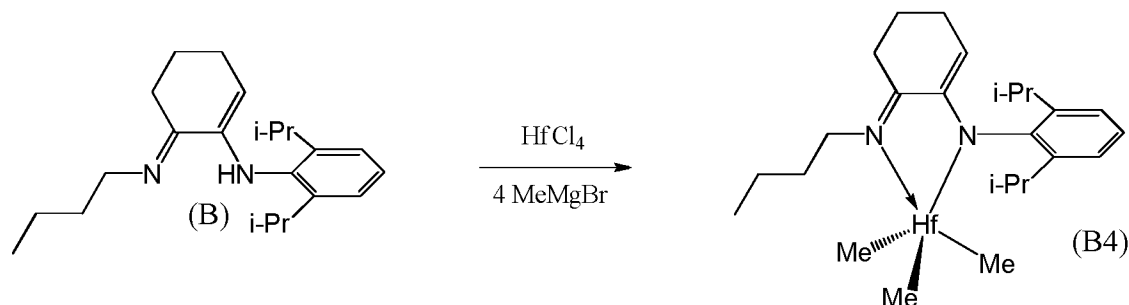
Preparación 18: preparación de Complejo metal-ligando (B4): (*N*-((6*E*)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)trimetil-hafnio es el Ejemplo 14 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



A una solución de tolueno de 30 ml que contenía 0,7486 g (0,85 mmol) de (*N*-((6*E*)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)triiodo-hafnio (Complejo metal-ligando (B3) de la Preparación 17) se le añaden 0,88 ml (2,65 mmol) de una solución de bromuro de metil magnesio 3 molar (M) (CH<sub>3</sub>MgBr) en éter dietílico.

La mezcla de reacción resultante se agita durante 20 minutos, después el disolvente se retira a presión reducida. El residuo resultante se extrae con 30 ml de hexano y se filtra. El disolvente se retira a partir del filtrado para dar 0,462 g (rendimiento del 99,4 %) del Complejo metal-ligando (B4) en forma de un sólido cristalino de color amarillo.

Preparación 19: preparación de Complejo metal-ligando (B4), (*N*-((6*E*)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)trimetil-hafnio es el Ejemplo 15 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



A una solución de tolueno fría (-25 °C) (50 ml) de *N*-((6*E*)-6-(butilimino)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenamina (3,03, 9,28 mol; (B); Preparación 8) y HfCl<sub>4</sub> (2,972 g, 9,28 mmol) se le añaden 12,68 ml de una solución de CH<sub>3</sub>MgBr éter 3 M. Durante la adición de CH<sub>3</sub>MgBr, se observa desprendimiento de gas. La mezcla de reacción resultante no se calienta. En cuestión de minutos, la mezcla de reacción cambió de color de amarillo a color negro. La solución se agita durante 1 hora. El disolvente se retira a presión reducida. Al residuo se le añaden 50 ml de hexano y la solución de color amarillo resultante se filtra. La torta de filtro (sales) se lava con 30 ml adicionales de hexano. El disolvente se retira a presión reducida para dar 4,03 g (rendimiento del 79,1 %) de Complejo metal-ligando (B4) en forma de un sólido de color amarillo.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C): 7,19-7,24 (m, 3H, iPr<sub>2</sub>-Ph), 4,66 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4,9 Hz, H5), 3,64 (sept. 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3,34 (m, 2H, H7), 1,89 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,6 Hz, H2), 1,88 (c, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,5 Hz, H4), 1,42 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H</sub>

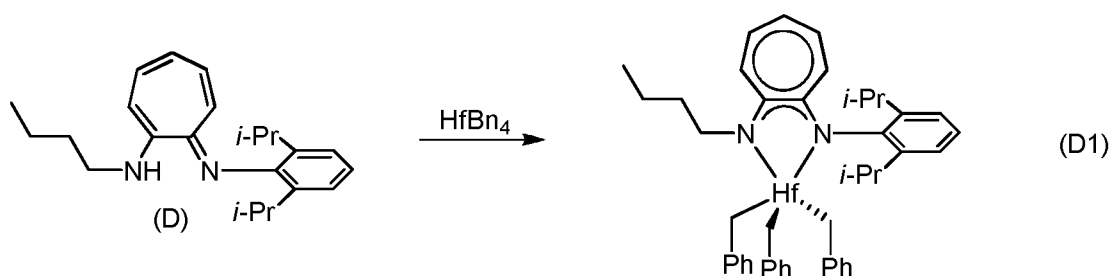
$J_{\text{H-H}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,34 (m, 2H, H8), 1,28 (p, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,2$  Hz, H3), 1,21 (d, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,08 (sex., 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$  Hz, H9), 0,77 (t, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$  Hz, H10), 0,50 (s, 9H, Hf- $\text{CH}_3$ ).

5 RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz, 30 °C): 175,30 (N=C), 152,07 (cuat.), 144,98 (cuat.), 144,31 (cuat.), 126,07 (iPr<sub>2</sub>-*para*-Ph), 124,16 (iPr<sub>2</sub>-*meta*-Ph), 114,71 (C5), 60,40 (Hf- $\text{CH}_3$ ), 49,57 (C7), 31,00 (C8), 28,48 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28,00 (C2), 26,00 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24,69 (C4), 24,53 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23,12 (C3), 21,00 (C9), 13,82 (C10).

HSQC ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 500 MHz, 30 °C): (7,19-7,24, 126,07, 124,16), (4,66, 114,71), (3,64, 28,48), (3,34, 49,57), (1,89, 28,00), (1,88, 24,69), (1,42, 24,53), (1,34, 31,00), (1,28, 23,12), (1,21, 26,00), (1,08, 21,00), (0,77, 13,82), (0,50, 60,40).

No se muestra una representación de ORTEP de una estructura cristalina única obtenida por análisis de rayos X.

10 Preparación 20: preparación de Complejo metal-ligando (D1): [*N*-(2,6-diisopropilfenil)-2-butilaminotroponiminato]tribencilhafnium es el Ejemplo 16 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



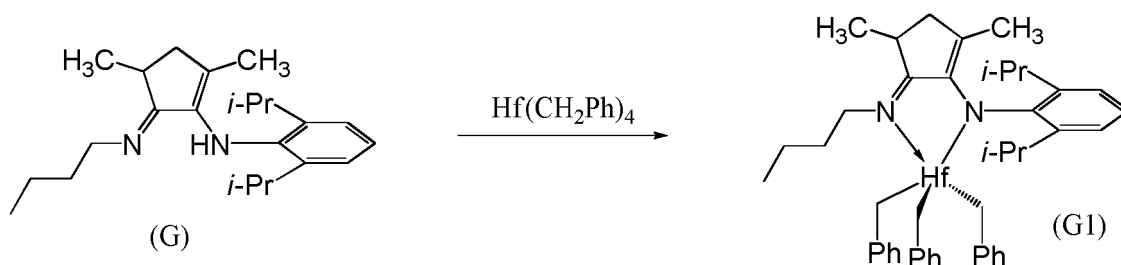
15 *N*-(2,6-Diisopropilfenil)-2-butilaminotroponimina ((D); Preparación 9, 250 mg, 0,74 mmol) y  $\text{HfBn}_4$  (403 mg, 0,74 mmol) se disuelven en  $\text{C}_6\text{D}_6$  seco (3 ml) dando una solución de color naranja, que se agita a 25 °C. La finalización de la reacción se confirma mediante la RMN  $^1\text{H}$  RMN tomada después de 90 minutos. La mezcla de reacción se concentra al vacío, se pone en capas con hexano y se enfría a -45 °C durante una noche. Los cristales resultantes de color amarillo se filtran, se lavan con hexano frío y se secan al vacío para dar 557 mg (79 % de rendimiento) del Complejo metal-ligando (D1).

20 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz, 30 °C): 7,21 (m, 3H, H10, H11, H12), 7,15 (tm,  $J_{\text{H-H}} = 7,5$  Hz, 6H, *meta*- $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6,91 (dm,  $J_{\text{H-H}} = 6,1$  Hz, 6H, *orto*- $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6,85 (m, 3H, *para*- $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6,85 (m, 1H, H5), 6,59 (d,  $J_{\text{H-H}} = 11,2$  Hz, 1H, H6), 6,50 (m, 1H, H2), 6,48 (m, 1H, H3), 6,25 (t,  $J_{\text{H-H}} = 8,8$  Hz, 1H, H4), 3,18 (m, 2H, H14), 2,79 (septuplete,  $J_{\text{H-H}} = 6,8$  Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2,21 (s a, 6H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 1,38 (m, 2H, H15), 1,26 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6,8$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,14 (sextuplete,  $J_{\text{H-H}} = 7,5$  Hz, 2H, H16), 0,94 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6,8$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0,77 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,3$  Hz, 6H, H17).

25 Anal. Calc. para  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{HfN}_2$ : C, 67,12; H, 6,66; N, 3,56. Encontrado: C, 66,40; H, 6,60; N, 3,65.

No se muestra una representación de ORTEP de una estructura cristalina única obtenida por análisis de rayos X.

Preparación 21: preparación de Complejo metal-ligando (G1), (*E*)-*N*-(5-(butilimino- $\kappa\text{N}$ )-2,4-dimetilciclopent-1-enil)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- $\kappa\text{N}$ )tris(fenilmetil)-hafnio es el Ejemplo 21 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.



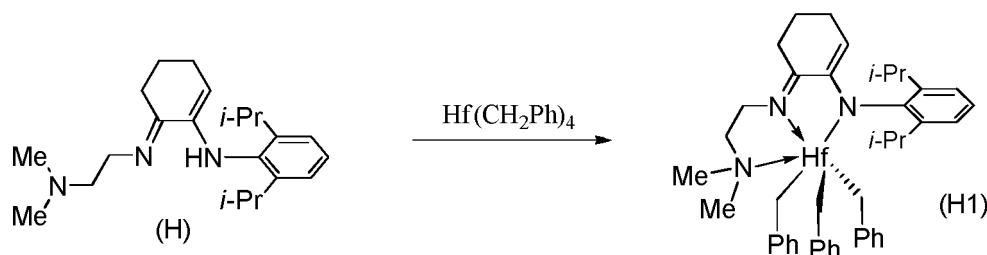
30 En la guantera, se carga un vial con 410 mg (1,2 mmol) de (*E*)-*N*-(5-(butilimino)-2,4-dimetilciclopent-1-enil)-2,6-diisopropilanilina ((G); Preparación 10); en 8 ml de tolueno; se añaden 654 mg (1,2 mmol) de  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ ; se agita la mezcla de reacción resultante durante 2 horas (no añadir ligando adicional); concentrar la mezcla de reacción a presión reducida para dar un residuo; disolver el residuo y cristalizar a partir de 3 ml de tolueno y 20 ml de hexano para dar 0,335 mg de Complejo metal-ligando (G1). Rendimiento del 35%. Dejar crecer cristales con calidad de rayos X a partir de la mezcla de disolvente tolueno/hexano.

35 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz, 30 °C)  $\delta$  7,15 (m, 9H, iPr<sub>2</sub>-Ph y *meta*- $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6,93 (d, 6H,  $^3J = 7,4$  Hz, *orto*- $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6,86

(t, 3H,  $^3J = 7,3$  Hz, *para*-CH<sub>2</sub>Ph), 3,53 (sep. 1H,  $^3J = 6,9$  Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 3,23 (sep. 1H,  $^3J = 6,9$  Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 3,08 (pd, 2H,  $^2J = 12,5$  Hz,  $^3J = 5$  Hz, H6), 2,45 (ddd, 1H,  $^2J = 17,5$  Hz,  $^3J = 6$  Hz,  $^4J = 1,6$  Hz, H3), 2,34 (p, 1H,  $^3J = 6,8$  Hz, H2), 2,26 (d, 3H,  $^3J = 11,8$  Hz, CH<sub>2</sub>Ph), 2,21 (d, 3H,  $^3J = 12$  Hz, CH<sub>2</sub>Ph), 1,61 (d, 1H,  $^3J = 17,5$  Hz, H3), 1,44 (m, 1H, H7), 1,29 (d, 3H,  $^3J = 6,9$  Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 1,27 (d, 3H,  $^3J = 6,9$  Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 1,23 (m, 1H, H7), 1,14 (d, 3H,  $^3J = 6,9$  Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 1,06 (m, 2H, H8), 1,05 (d, 3H,  $^3J = 6,7$  Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 0,94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,81 (d, 3H,  $^3J = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0,76 (t, 3H,  $^3J = 7,4$  Hz, H9).

No se mostraron datos de RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 30 °C) y HSQCAD (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C) y una representación de ORTEP de una estructura cristalina única obtenida a partir de por análisis de rayos x.

Preparación 22: preparación de Complejo metal-ligando (H1), (N<sup>2</sup>-(2-((2,6-bis(1-metiletil)fenil)amino-κN)-2-ciclohexen-1-ilideno) -N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dimetil-1,2-etanodiaminato-κN,κN')tris(fenilmetil)-hafnio es el Ejemplo 22 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.

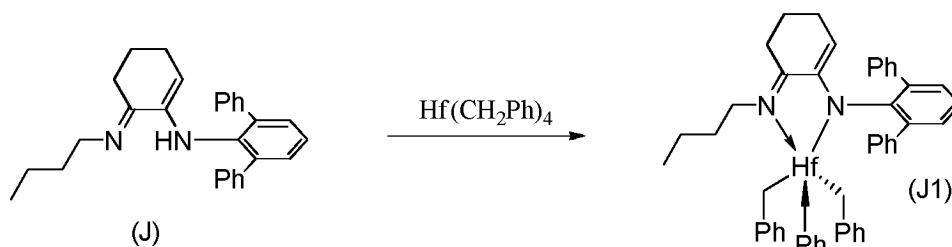


Seguir un procedimiento similar al de la Preparación 21 excepto el uso de N<sup>2</sup>-((1E)-2-((2,6-bis(1-metiletil)fenil)amino)-2-ciclohexen-1-ilideno)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-dimetil-1,2-etanodiamina (H) (0,2584 g, 0,7566 mmol; Preparación 11); tolueno (3 ml); una solución de color amarillo de tetrabencil hafnio (0,4103 g, 0,7556 mmol) en tolueno (2 ml); tolueno enjuagado (1 ml); y agitar la mezcla de reacción durante 30 minutos; cristalizar a partir de 3 ml de tolueno y 17 ml de hexano para dar 235 mg de Complejo metal-ligando (H1). Rendimiento del 39,3%.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C) δ 7,30-7,23 (m, 3H, (*i*-Pr)<sub>2</sub>-Ph), 7,14 (t, 6H, *J* = 7,6 Hz, *meta*-CH<sub>2</sub>Ph), 6,93 (d, 6H, *J* = 7,5 Hz, *orto*-CH<sub>2</sub>Ph), 6,81 (t, 3H, *J* = 7,3 Hz, *para*-CH<sub>2</sub>Ph), 4,86 (t, 1H, *J* = 5,0 Hz, H5), 4,07 (septuplete, 2H, *J* = 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,19 (t, 2H, *J* = 6,0 Hz, H7), 2,10 (s amplio, 6H, CH<sub>2</sub>Ph), 2,06 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,02 (c, 2H, *J* = 5,6 Hz, H4), 1,81-1,77 (m, 4H, H8 y H2), 1,46 (quintuplete, 2H, *J* = 6,4 Hz, H3), 1,44 (d, 6H, *J* = 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,24 (d, 6H, *J* = 6,7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

No se mostraron datos de RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 30 °C), HSQCAD (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C) y análisis elemental (C, H, N) y una representación de ORTEP de una estructura cristalina única obtenida a partir de por análisis de rayos x.

Preparación 23: preparación de Complejo metal-ligando (J1), (6-(butilimino-κN)-N-(1,1':3',1''-terfenil)-2'-il-1-ciclohexen-1-aminato-κN)tris(fenilmetil)-hafnio es el Ejemplo 23 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.

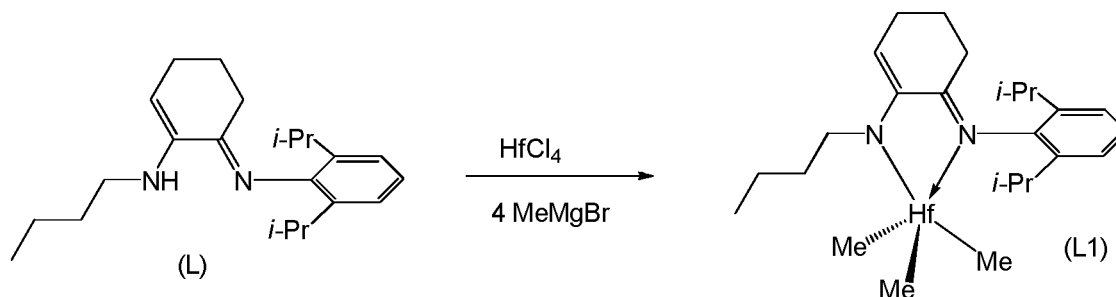


Seguir un procedimiento similar al de la Preparación 21 excepto el uso de (6E)-6-(butilimino (1,1':3',1''-terfenil)-2'-il-1-ciclohexen-1-amina (J) (0,2972 g, 0,7533 mmol; Preparación 12) (no añadir (J) adicional); tolueno (3 ml); una solución de tetrabencil hafnio (0,4098 g, 0,7547 mmol) en tolueno (2 ml); tolueno enjuagado (1 ml); agitar la mezcla de reacción resultante durante 20 minutos; después, añadir hexanos (2 ml); disolver el residuo aislado en 2 ml de tolueno, añadir 10 ml de hexano; filtrar y concentrar para dar 350 mg de Complejo metal-ligando (J1) en forma de un aceite espeso de color amarillo. Rendimiento del 55,0 %.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C) δ 7,47-7,45 (m, 4H, Ph), 7,37 (d, 2H, *J* = 7,7 Hz, Ph), 7,21 (t, 4H, *J* = 7,7 Hz, Ph), 7,16 (t, 2H, *J* = 7,6 Hz, Ph), 7,11-7,08 (m, 7H, Ph), 6,80 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz, Ph), 6,63 (d amplio, 6H, *J* = 7,3 Hz, Ph), 4,95 (t, 1H, *J* = 5,0 Hz, H5), 2,30-2,27 (m, 2H, H7), 1,92 (s amplio, 6H, CH<sub>2</sub>Ph), 1,86 (c, 2H, *J* = 5,6 Hz, H4), 1,63 (t, 2H, *J* = 6,4 Hz, H2), 1,11 (quintuplete, 2H, *J* = 6,2 Hz, H3), 0,98-0,90 (m, 4H, H8 y H9), 0,68 (t, 3H, *J* = 7,0 Hz, H10).

No se muestran datos de RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 30 °C) y HSQCAD (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C).

Preparación 24: preparación de Complejo metal-ligando (L1), (2,6-bis(1-metiletil)-*N*-((1*E*)-2-(butilamino- $\kappa$ N)-2-ciclohexen-1-ilideno)benzenaminato- $\kappa$ N)trimetilhafnium es el Ejemplo 26 de la solicitud de patente no provisional estadounidense número 12/544.581, presentada el 20 de agosto de 2009, y repetido aquí.

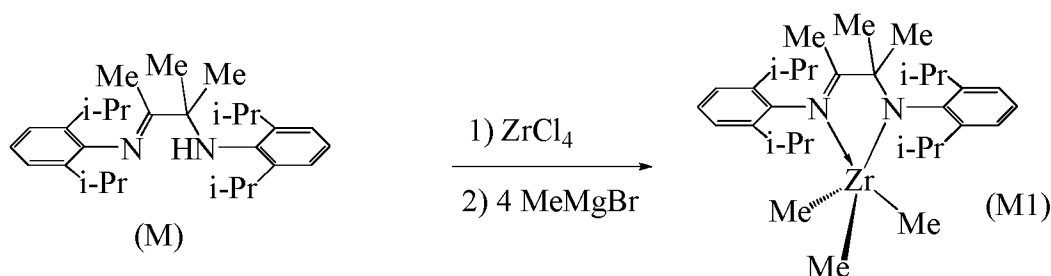


5 A una solución de tolueno de 40 ml que contiene 1,0168 g (3,11 mmol) (*E*)-2,6-diisopropil-*N*-(2-(butilamino)ciclohex-2-enilideno)anilina (L) (Preparación 13) y 0,997 g (3,11 mmol) de HfCl<sub>4</sub>, añadir 4 equivalentes molares de una solución MeMgBr éter 3 M. Durante la adición de MeMgBr, se observa desprendimiento de gas. Después de agitar la mezcla de reacción resultante durante 2 horas a temperatura ambiente, retirar el disolvente a presión reducida. Al residuo, añadirle 20 ml de tolueno seguido de 20 ml de hexano, y filtrar la solución resultante de color amarillo. Retirar el disolvente a partir del filtrado a presión reducida dejando un sólido cristalino de color amarillo. La RMN muestra la formación del producto deseado (L1) y una pequeña cantidad de impurezas. Disolver el sólido en 2 ml de tolueno caliente y añadir 18 ml de hexano. Filtra la solución resultante y coloca el filtrado en el congelador (-26 °C) durante una noche. Recoger el sólido de color amarillo precipitado en un embudo de vidrio sinterizado, lavarlo con 3 ml de hexano frío y secarlo a presión reducida para dar 433 mg de un primer lote de producto limpio (L1). Retirar el disolvente del último filtrado, disolver el residuo resultante en 15 ml de hexano y poner en el congelador. Después de 2 días en el congelador, decantar el disolvente y lavar los cristales grandes restantes con 2 ml de hexano frío y secar a presión reducida para dar 333 mg de un segundo lote de producto (L1). Rendimiento combinado 766 mg (44,8%) de complejo metal-ligando (L1).

20 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C): 7,01-7,08 (m, 3H, *i*-Pr<sub>2</sub>-Ph), 5,19 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5 Hz, H2), 3,67 (m, 2H, H7), 2,59 (sept. 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,18 (c, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5,5 Hz, H3), 2,01 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,4 Hz, H5), 1,76 (m, 2H, H8), 1,34 (m, 4H, H4/H9), 1,19 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,4 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,92 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,4 Hz, H10), 0,91 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,48 (s, 9H, Hf-CH<sub>3</sub>).

25 No se mostraron datos de RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 30 °C), HSQCAD (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 30 °C) y análisis elemental (C, H, N) y una representación de ORTEP de una estructura cristalina única obtenida a partir de por análisis de rayos x.

Preparación 25: preparación de Complejo metal-ligando (M1), ([*N*-[2-[[2,6-bis(1-metiletil)fenil] amino- $\kappa$ N] -3-metilbutan-2-ilideno] -2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- $\kappa$ N]trimetilcirconio.

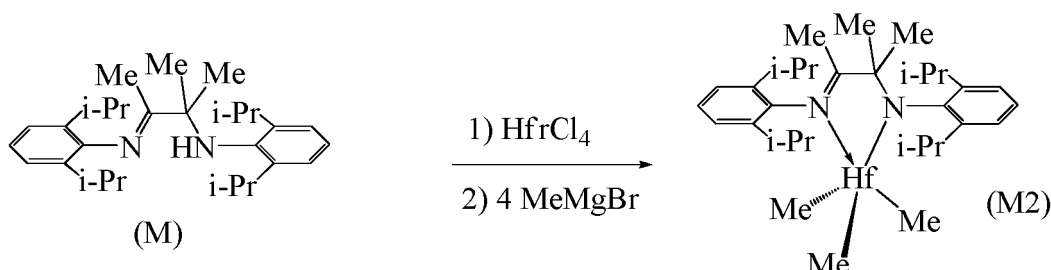


30 Preparar (*E*)-*N*-(3-(2,6-diisopropilfenilamino)-3-metilbutan-2-ilideno)-2,6-diisopropilanilina (M) como se describe en la patente estadounidense US 7.199.255 B2, en la columna 37, línea 43, a columna 38, línea 32.

35 A una (*E*)-*N*-(3-(2,6-diisopropilfenilamino)-3-metilbutan-2-ilideno)-2,6-diisopropilanilina (13,6 g, 32,3 mmol) disuelta en 250 ml de tolueno se le añaden 22,4 ml (35,8 mmol) de una solución 1,6 M de *n*-BuLi en hexanos. Después de agitar durante 2,5 horas, se le añade ZrCl<sub>4</sub> (7,4 g, 32 mmol) y la mezcla resultante se agita durante una noche en forma de una suspensión de color pardo oscuro. A esta mezcla se le añaden 35,5 ml (107 mmol) de MeMgBr (3 M en Et<sub>2</sub>O). Después de agitar durante 3 horas a temperatura ambiente, los disolventes se retiran *al vacío*. El polvo resultante de color gris se trata con tolueno (120 ml) para disolver el producto y se filtra para retirar las sales insolubles. La torta de filtro se lava con tolueno adicional (2 x 40 ml). Las fracciones de tolueno se combinan y los componentes volátiles se retiran *al vacío* para producir un sólido de color castaño claro, 13,5 g (75 %) como de Complejo metal-ligando (M1).

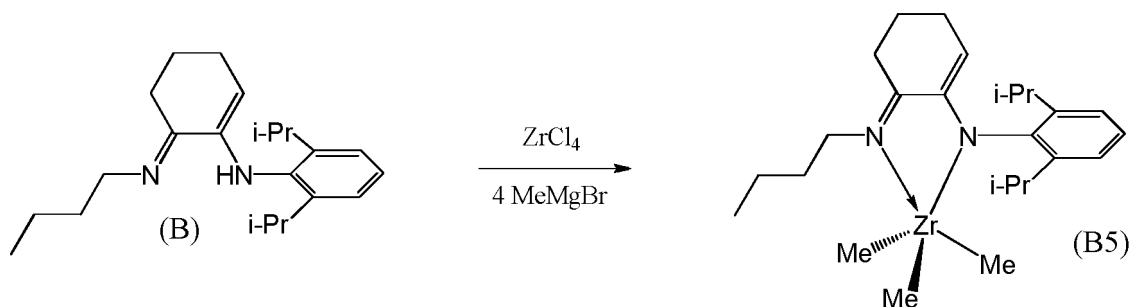
40

Preparación 26: preparación de Complejo metal-ligando (M2), ([N-[2-[[2,6-bis(1-metiletil)fenil] amino-kappaN] -3 - metilbutan-2-ilideno]-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN])trimetilhafnio.



5 A una (E)-N-(3-(2,6-diisopropilfenilamino)-3-metilbutan-2-ilideno)-2,6-diisopropilaniolina (3,00 g, 7,13 mmol) disuelta en 60 ml de tolueno se le añaden 4,9 ml (7,9 mmol) de una solución 1,6 M de *n*-BuLi en hexanos. Después de agitar durante 90 minutos, se añade HfCl<sub>4</sub> (2,284 g, 7,132 mmol) y la mezcla se agita durante una noche en forma de una suspensión de color pardo oscuro. A esta mezcla se le añaden 2,61 ml (7,84 mmol) de MeMgBr (3 M en Et<sub>2</sub>O). Después de agitar durante 2 horas a temperatura ambiente, los disolventes se retiran *al vacío*. El residuo de color pardo claro se extrae con tolueno y se filtra para retirar las sales insolubles. El filtrado se reduce *al vacío* para producir un sólido de color amarillo, 3,04 g (66 %) como de Complejo metal-ligando (M2).

Preparación 27: preparación de Complejo metal-ligando (B5), (N-((6E)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)trimetil-circonio.



15 A una solución de tolueno fría (-25 °C) (50 ml) de (6E)-6-(butilimino)-N-(1,1':3',1"-terfenil)-2'-il-1-ciclohexen-1-amina (B) (Preparación 7) y ZrCl<sub>4</sub> se le añade una solución MeMgBr éter 3 M a temperatura ambiente. Durante la adición de MeMgBr, se observa desprendimiento de gas. La mezcla de reacción no se calienta. En cuestión de minutos, la mezcla de reacción cambia de color de amarillo a color negro. La solución se agita durante 2 horas. El disolvente se retira a presión reducida. Al residuo se le añaden 20 ml de tolueno seguido de 30 ml de hexano y la solución se filtra. El disolvente se retira a presión reducida para dar un aceite de color naranja oscuro que solidifica en un sólido altamente cristalino dentro de 1 hora. Al sólido se le añaden 20 ml de hexano y la suspensión resultante se agita durante 3 horas a temp. ambiente. El sólido se recoge en la frita, se lava con 5 ml de hexano frío y se seca a presión reducida para dar 1,44 g del complejo metal-ligando (B5). El filtrado se pone en el congelador durante una noche. El disolvente se decanta y los cristales grandes de color naranja oscuro se lavan con 4 ml de hexano frío y se secan a presión reducida para dar 680 mg de complejo metal-ligando (B5). Rendimiento combinado 2,12 g (59,1 %) de complejo metal-ligando (B5).

RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 7,21 (s, 3H), 4,70 (t, *J* = 5,0 Hz, 1H), 3,48 (sept., *J* = 6,9 Hz, 2H), 3,36 -3,29 (m, 2H), 1,98 -1,93 (m, 2H), 1,85 (dd, *J* = 11,3, 5,7 Hz, 2H), 1,40 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H), 1,38-1,32 (m, 3H), 1,34 -1,28 (m, *J* = 6,0 Hz, 2H), 1,22 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H), 1,08 (sex, *J* = 7,5 Hz, 2H), 0,77 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,74 (s, 9H).

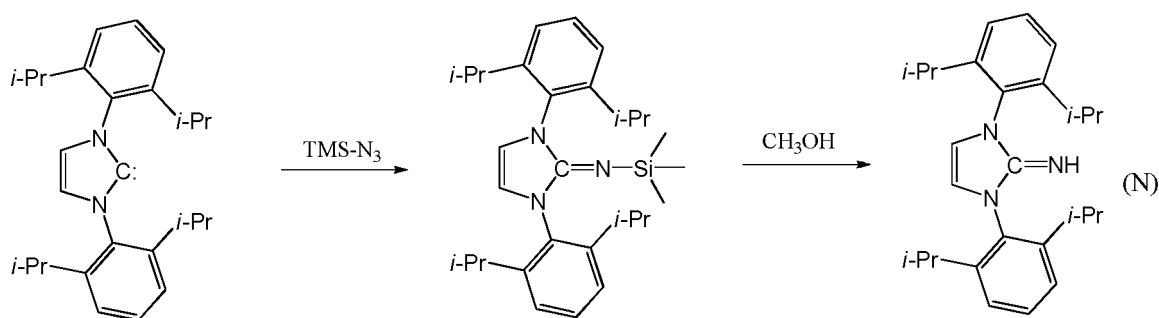
30 RMN <sup>13</sup>C (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 174,54 (s), 151,62 (s), 144,89 (s), 144,19 (s), 126,13 (s), 124,24 (s), 113,42 (s), 49,91 (s), 48,60 (s), 31,21 (s), 28,57 (s), 27,79 (s), 26,02 (s), 24,77 (s), 24,56 (s), 23,18 (s), 20,99 (s), 13,84 (s).

Anal. Calc. para C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>Zr: C, 65,02; H, 9,17; N, 6,07. Encontrado: C, 64,92; H, 9,08; N, 6,07.

No se muestra una representación de ORTEP de una estructura cristalina única obtenida por análisis de rayos X.

Preparación 28: preparación de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-1H-imidazol-2(3H)-imina (N).

(N)

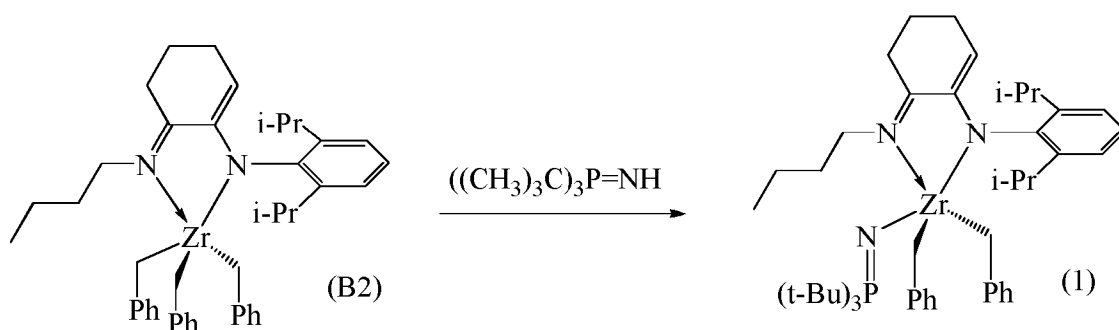


Disolver 1,3-bis[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-ilideno (4,00 g, 10,3 mmol, Aldrich Chemical Company) y trimetilsililazida (3,56 g, 30,9 mmol) en 45 ml de tolueno, y calentar la mezcla resultante durante 24 horas a 117 °C. Retirar el disolvente a presión reducida para dar un sólido de color amarillo. Disolver el sólido de color amarillo en 20 ml de tolueno seguido de la adición de 8 ml de metanol. Después de agitar la mezcla resultante durante 1 hora a temperatura ambiente, retirar el disolvente a presión reducida. Al residuo, añadirle 10 ml de hexano, agitar la suspensión resultante durante 10 minutos, y después ponerlo en un congelador durante una noche. Recoger los sólidos en un embudo de vidrio sinterizado, lavar el sólido recogido dos veces con hexano frío (2x5 ml) y secarlo a presión reducida para producir 3,84 g (92,4 %) de producto (N).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 7,24 (dd, *J* = 8,6, 6,6 Hz, 2H), 7,17-7,12 (m, 4H), 5,87 (s, 2H), 4,15 (s, 1H), 3,21 (sept., *J* = 6,9 Hz, 4H), 1,34 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H), 1,21 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 154,49 (s), 148,50 (s), 129,59 (s), 124,26 (s), 113,67 (s), 29,18 (s), 24,23 (s), 24,15 (s).

#### EJEMPLOS DE LA PRESENTE INVENCION

**Ejemplo 1:** preparación de Complejo metal-ligando (1), (*N*-((6*E*)-6-(butilimino-*kappa*N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-*kappa*N)bis(fenilmetil)-tris(1,1-dimetiletil)fosfinaimido-circonio.



Disolver el Complejo Metal-ligando (B2) de la Preparación 16 en 5 ml de tolueno dando una solución de color amarillo. A esta solución añadir una solución de 1 equivalente molar de tris(1,1-dimetiletil)fosfinaimida (Rankin D.W.H., et al., Journal of the Chemical Society, Dalton Trans., 1985:827-830) en 1 ml de tolueno. Después de agitar durante 1 hora, retirar el disolvente a presión reducida, dando un sólido cristalino de color amarillo. Disolver el sólido en tolueno caliente (5 ml), añadir 10 ml de hexano y colocar la solución resultante en un congelador (-26 °C) durante una noche. Decantar el disolvente y lavar los cristales amarillos restantes con hexano (2x10 ml) y secar a presión reducida para dar 255 mg (rendimiento del 66 %) del producto (1).

RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 7,34 - 7,25 (m, 3H), 7,16 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H), 7,00 (d, *J* = 5,9 Hz, 4H), 6,84 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H), 4,60 (t, *J* = 5,0 Hz, 1H), 3,56 - 3,44 (m, 4H), 2,59 (d, *J* = 10,8 Hz, 2H), 2,43 (d, *J* = 10,1 Hz, 2H), 2,20-2,06 (m, 2H), 1,88 (c, *J* = 5,7 Hz, 2H), 1,54- 1,44 (m, 2H), 1,37 (p, *J* = 6,2 Hz, 2H), 1,33 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H), 1,25 (sex, *J* = 7,5 Hz, 2H), 1,25 (d, *J* = 6,8 Hz, 6H), 1,13 (d, *J* = 12,7 Hz, 27H), 0,84 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H).

RMN <sup>13</sup>C (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 175,09 (s), 152,63 (s), 151,88 (s), 148,44 (s), 144,90 (s), 128,14 (s), 126,21 (s), 125,09 (s), 124,49 (s), 119,85 (s), 112,95 (s), 67,12 (s), 51,42 (s), 40,48 (d, *J* = 46,8 Hz), 31,02 (s), 29,70 (s), 28,79 (s), 28,48 (s), 26,23 (s), 25,35 (s), 24,38 (s), 23,30 (s), 21,15 (s), 13,85 (s).

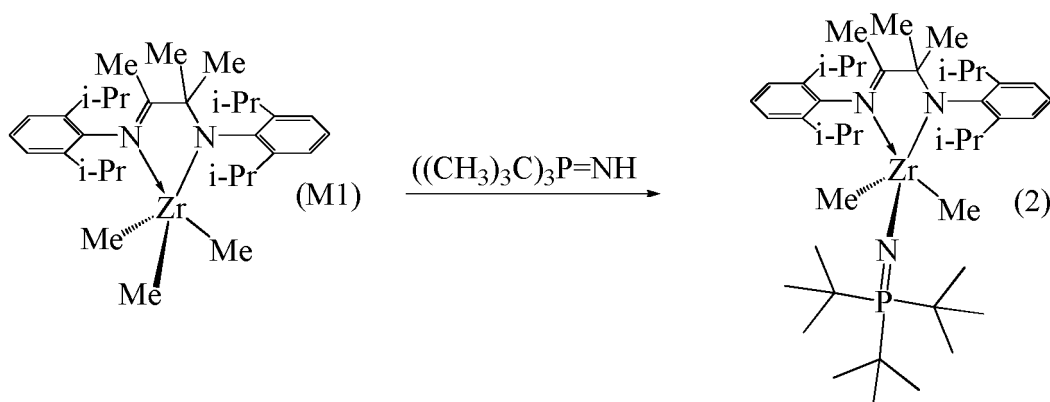
RMN <sup>31</sup>P (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 34,75 (s).

Anal. Calc. para C<sub>36</sub>H<sub>66</sub>ZrN<sub>3</sub>P: C, 65,20; H, 10,03; N, 6,34. Encontrado: C, 57,41; H, 8,61; N, 4,20.

La Fig. 3 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida a partir de análisis de rayos X del complejo metal-ligando (1). En la Fig. 3, los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad.



**Ejemplo 2:** preparación de Complejo metal-ligando (2), ([N-[2-[[2,6-bis(1-metiletil)fenil]amino-kappaN]-3-metilbutan-2-ilideno]-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN]fosfinamido-circonio).



5 Disolver el complejo metal-ligando (M1) (Preparación 25) en 5 ml de tolueno, y añada  $t\text{Bu}_3\text{P}=\text{NH}$  como un sólido  
seguido de 3 ml de lavado con hexano. Se observa desprendimiento de gas durante la adición de  $t\text{Bu}_3\text{P}=\text{NH}$ . Agitar  
la mezcla de reacción resultante a temperatura ambiente durante 1 hora, y después retirar el disolvente a presión  
reducida para dar un producto cristalino de color blanquecino (2). Disolver el producto (2) en 12 ml de hexano y  
poner la solución resultante en un congelador (-27 °C). Después de dos días, transferir una pequeña muestra de  
10 cristales a un vial. Decantar el disolvente, y se obtuvieron cristales de color blanquecino con 2 ml de hexano frío y se  
secar a presión reducida para dar 310 mg de producto (2); rendimiento del 52 %.

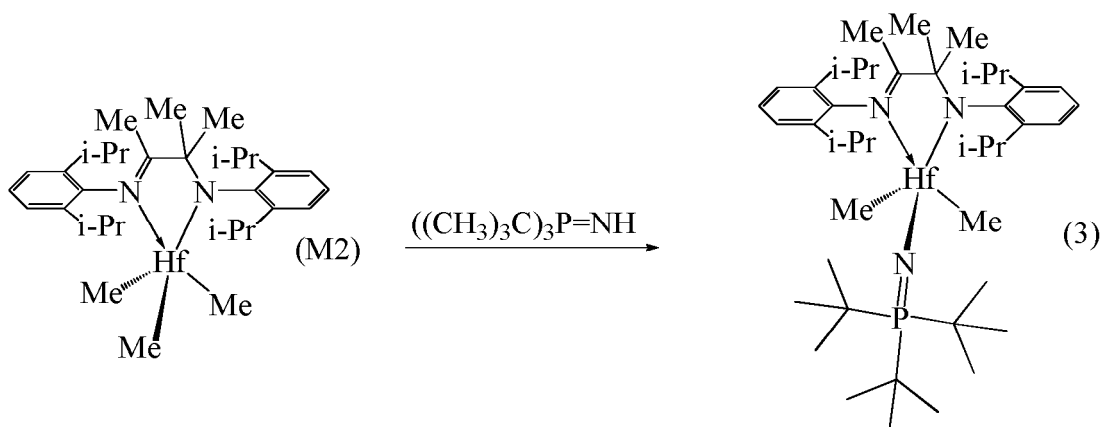
RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7,20 - 7,13 (m, 5H), 7,09 (dd,  $J = 8,1, 7,0$  Hz, 2H), 3,75 (sept,  $J = 6,8$  Hz, 3H), 3,02 (sept,  
 $J = 6,8$  Hz, 2H), 1,61 (s, 3H), 1,51 (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H), 1,38 (d,  $J = 7,1$  Hz, 6H), 1,37 (s, 6H), 1,32 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H),  
1,16 (d,  $J = 12,5$  Hz, 27H), 1,12 (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H), 0,29 (s, 6H).

15 RMN  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  194,81 (s), 149,41 (s), 147,85 (s), 146,77 (s), 139,39 (s), 126,05 (s), 124,63 (s), 124,03  
(s), 123,98 (s), 70,98 (s), 40,95 (d,  $J = 47,0$  Hz), 36,98 (s), 30,22 (s), 30,03 (s), 28,57 (s), 28,38 (s), 26,97 (s), 25,23  
(s), 24,74 (s), 23,95 (s), 19,57 (s).

RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  31,25 (s).

La Fig. 4 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida a partir de análisis de  
rayos X del complejo metal-ligando (2). En la Fig. 4, los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad.

20 **Ejemplo 3:** preparación de Complejo metal-ligando (3), ([N-[2-[[2,6-bis(1-metiletil)fenil]amino-kappaN]-3-metilbutan-2-ilideno]-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN]fosfinamido-hafnio).



De manera similar al procedimiento del Ejemplo 2, excepto que se usa el Complejo Metal-Ligando (M2) (Preparación  
26) en lugar del Complejo Metal-Ligando (M1) para preparar 81 mg de producto (3); rendimiento del 60%.

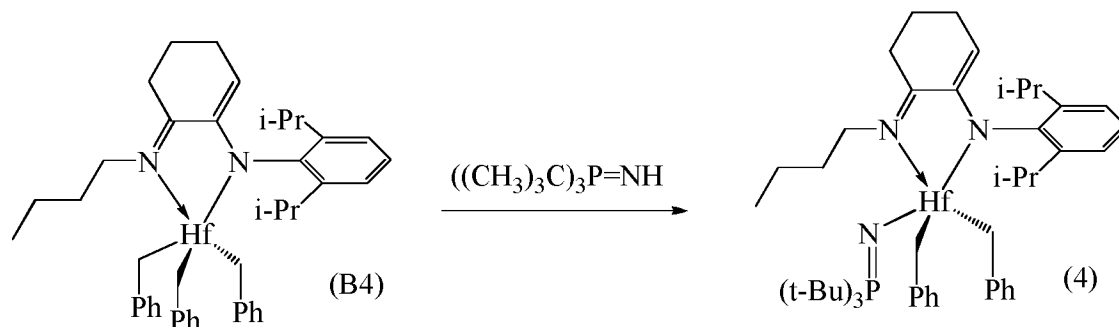
25 RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7,18 (d,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 7,15 - 7,13 (m, 3H), 7,08 (dd,  $J = 8,1, 7,1$  Hz, 1H), 3,75 (sept,  $J = 6,9$  Hz, 2H), 3,02 (sept,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 1,57 (s, 3H), 1,53 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H), 1,38 (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H), 1,34 (s, 6H),  
1,32 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H), 1,15 (d,  $J = 12,4$  Hz, 27H), 1,10 (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H), 0,15 (s, 6H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  196,17 (s), 150,00 (s), 148,10 (s), 146,80 (s), 139,61 (s), 126,23 (s), 124,59 (s), 124,06  
(s), 123,94 (s), 71,52 (s), 48,31 (s), 41,13 (d,  $J = 47,7$  Hz), 30,26 (s), 30,22 (s), 28,50 (s), 28,40 (s), 27,01 (s), 25,30

(s), 24,74 (s), 23,96 (s), 19,61 (s).

RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  37,38 (s).

**Ejemplo 4:** preparación de Complejo metal-ligando (4), (*N*-((6E)-6-(butilimino- $\kappa$ N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- $\kappa$ N)bis(fenilmetil)-tris(1,1-dimetiletil)fosfineimido-hafnio.



10 Disolver el Complejo metal-ligando (B4; 0,3128 g, 0,55 milimol) de Preparación 19 en 15 ml de tolueno dando una solución de color amarillo. Enfriar a  $-26^\circ\text{C}$ . A esta solución, se le añade una solución de 1 equivalente molar de tris(1,1-dimetiletil)fosfineimida en 8 ml de hexano. Después de agitar durante una noche, retirar el disolvente a presión reducida, dando un sólido de color amarillo. Disolver el sólido en hexano (3 ml) y colocar la solución resultante en un congelador ( $-27^\circ\text{C}$ ) durante una noche. Después de 24 horas, decantar el disolvente y secar los cristales restantes a presión reducida para dar 289 mg (rendimiento del 83 %) del producto (4).

15 RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7,31 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 7,22 (t,  $J = 7,5$  Hz, 1H), 4,59 (t,  $J = 5,0$  Hz, 1H), 3,72 - 3,67 (m, 2H), 3,65 (sept,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 2,13 (d,  $J = 6,3$  Hz, 2H), 1,98 (c,  $J = 5,6$  Hz, 2H), 1,52 (p,  $J = 5,6$  Hz, 2H), 1,50 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H), 1,42 (p,  $J = 5,7$  Hz, 2H), 1,30 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H), 1,27 (d,  $J = 12,5$  Hz, 27H), 0,87 (t,  $J = 7,4$  Hz, 3H), 0,18 (s, 6H).

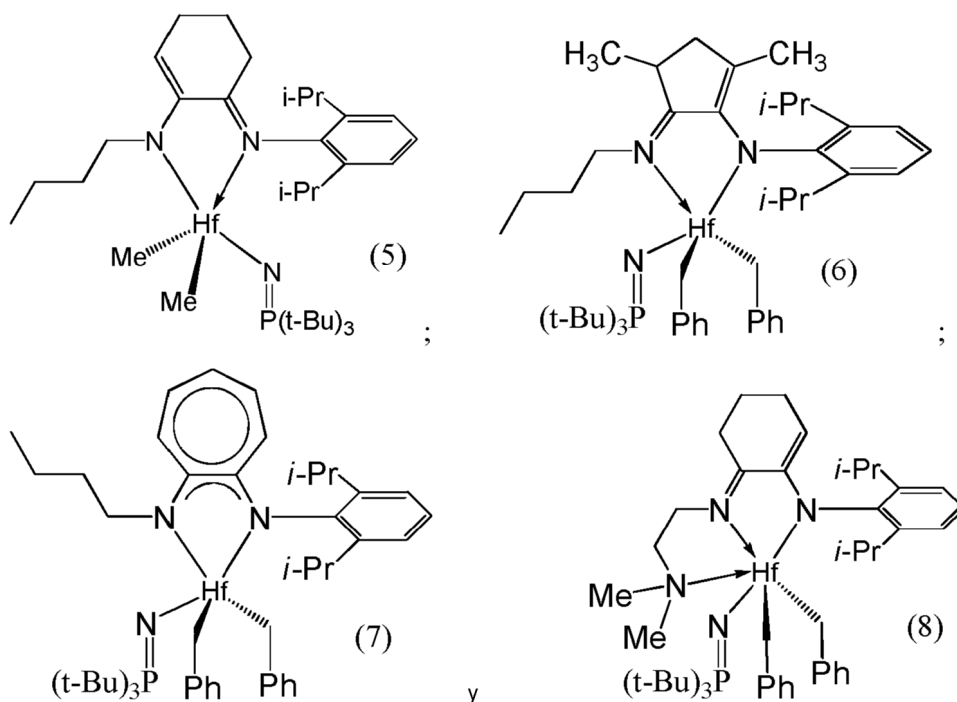
RMN  $^{13}\text{C}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  174,95 (s), 153,57 (s), 149,17 (s), 144,78 (s), 124,58 (s), 123,74 (s), 111,76 (s), 50,94 (s), 46,03 (s), 40,80 (d,  $J = 48,0$  Hz), 30,98 (s), 29,76 (s), 28,64 (s), 28,21 (s), 26,05 (s), 25,24 (s), 24,71 (s), 23,66 (s), 21,27 (s), 13,90 (s).

RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  38,30 (s).

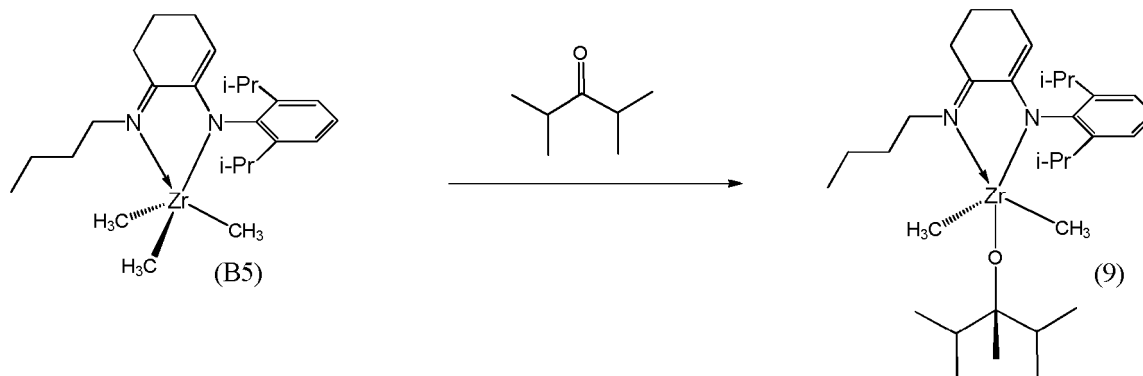
20 Anal. Calc. para  $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{HfN}_3\text{P}$ : C, 57,62; H, 8,87; N, 5,60. Encontrado: C, 57,41; H, 8,61; N, 5,65.

**Ejemplos 5 a 8:** preparación de Complejos metal-ligando (5) a (8).

De manera similar al procedimiento del Ejemplo 4, excepto en experimentos separados usando uno diferente de los complejos de hafnio-ligando (L1), (G1), (D1) y (H1) en lugar del complejo hafnio-ligando (B4), pueden prepararse los siguientes complejos metal-ligando (5) a (8) respectivamente:



**Ejemplo de referencia 9** (no está dentro del alcance de las reivindicaciones): preparación de Complejo metal-ligando (9), (*N*-((6*E*)-6-(butilimino- $\kappa$ N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- $\kappa$ N)dimetil-(2,3,4-trimetil-3-pentanolato)-circonio.



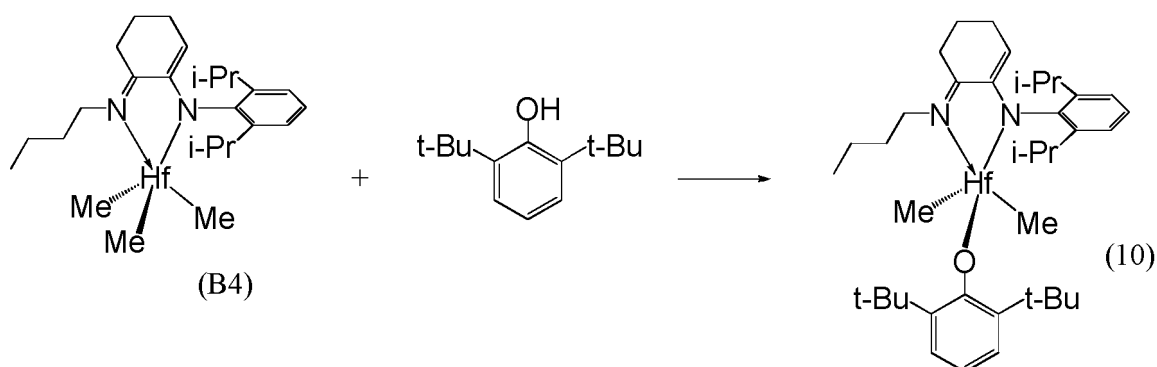
5

A un vial que contiene complejo metal-ligando (B5) (Preparación 27) se le añade una solución de di-*i*-Pr-cetona (2,4-dimetilpentan-3-ona) disuelta en 0,6 ml de  $C_6D_6$ . Transferir los contenidos resultantes del vial a un tubo de RMN. Un espectro de RMN tomado después de 15 minutos muestra la formación cuantitativa del Complejo metal-ligando (9). Retirar el disolvente y obtener el Complejo metal-ligando (9) en forma aislada y pura.

10 RMN  $^1H$  (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  7,18 (s, 3H), 4,56 (t,  $J = 4,9$  Hz, 1H), 3,72 - 3,62 (m, 2H), 3,25 (sept.,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 2,12 (t,  $J = 6,2$  Hz, 2H), 1,90 (sept,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 1,86 (c,  $J = 5,5$  Hz, 2H), 1,67- 1,53 (m, 2H), 1,39 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H), 1,37 (p,  $J = 6,4$  Hz, 2H), 1,20 (sex,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 1,16 (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H), 0,98 (s, 3H), 0,94 (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H), 0,90 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H), 0,82 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H), 0,50 (s, 6H).

15 RMN  $^{13}C$  (75 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  173,75 (s), 149,88 (s), 144,97 (d,  $J = 5,9$  Hz), 144,36 (s), 125,94 (s), 124,23 (s), 112,17 (s), 87,27 (d,  $J = 2,0$  Hz), 50,69 (s), 36,15 (s), 36,11 (s), 31,47 (s), 28,71 (s), 28,39 (s), 25,80 (s), 25,06 (s), 23,57 (s), 21,52 (s), 20,07 (s), 18,67 (s), 18,03 (s), 14,16 (s).

**Ejemplo de referencia 10** (no está dentro del alcance de las reivindicaciones): preparación de Complejo metal-ligando (10), (2,6-bis(1,1-dimetiletil)fenolato)(*N*-((6*E*)-6-(butilimino- $\kappa$ N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- $\kappa$ N)dimetil-hafnio.



A un vial que contiene una solución de Complejo metal-ligando (B4) (preparación 19) disuelto en 2 ml de  $C_6D_6$  se le añade una solución de 57,3 mg de 2,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol disuelto en 1 ml de  $C_6D_6$ . No se observó desprendimiento de gas. Dejar la mezcla de reacción durante 18 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 24 °C). El espectro de RMN muestra la formación cuantitativa del Complejo metal-ligando (10). Retirar el disolvente y obtener el Complejo metal-ligando (10) en forma aislada y pura.

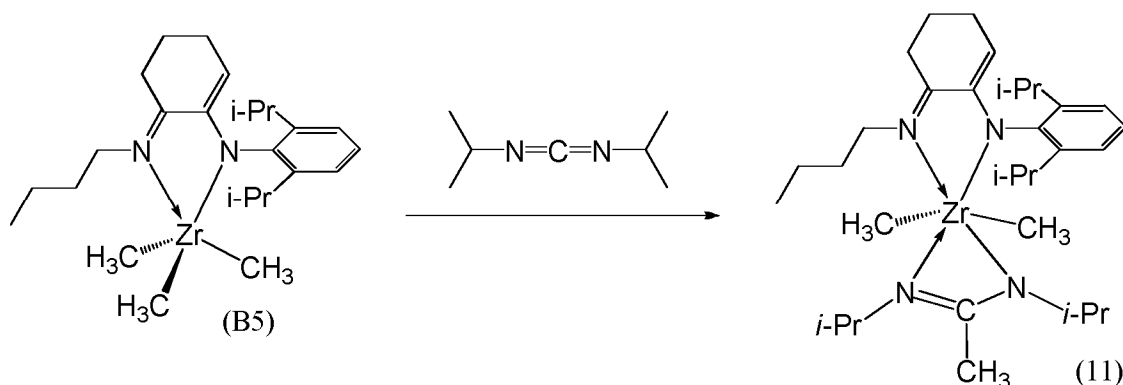
RMN  $^1H$  (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  7,40 - 7,36 (m, 2H), 7,32 - 7,28 (m, 2H), 7,25 (dd,  $J = 8,7, 6,3$  Hz, 1H), 6,91 (t,  $J = 7,8$  Hz, 1H), 4,66 (t,  $J = 5,0$  Hz, 1H), 3,70 (sept,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 3,29 - 3,22 (m, 2H), 1,92 - 1,84 (m, 4H), 1,62 (s, 18H), 1,45 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H), 1,25 (p,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 1,23 (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H), 1,22 - 1,16 (m, 2H), 0,91 (sex,  $J = 7,4$  Hz, 2H), 0,64 (t,  $J = 7,4$  Hz, 3H), 0,57 (s, 6H).

RMN  $^{13}C$  (126 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  177,48 (s), 162,40 (s), 152,75 (s), 147,46 (s), 145,05 (s), 139,20 (s), 125,91 (s), 125,71 (s), 124,49 (s), 120,19 (s), 117,73 (s), 56,10 (s), 49,61 (s), 35,26 (s), 31,69 (s), 31,45 (s), 28,07 (s), 27,85 (s), 26,62 (s), 24,89 (d,  $J = 3,5$  Hz), 23,15 (s), 20,74 (s), 13,84 (s).

Anal. Calc. para  $C_{38}H_{60}HfN_2O$ : C, 61,73; H, 8,18; N, 3,79. Encontrado: C, 62,19; H, 8,03; N, 3,03.

La Fig. 5 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina derivada por análisis de rayos X del Complejo metal-ligando de la invención (10) (Ejemplo de Referencia 10). En la Fig. 5 los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad.

**Ejemplo de referencia 11** (no está dentro del alcance de las reivindicaciones): preparación de Complejo metal-ligando (11), (*N*-((6*E*)-6-(butilimino- $\kappa$ an)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- $\kappa$ an) [*N,N'*-bis(1-metiletil)etanimidamidato- $\kappa$ an, $\kappa$ an $\kappa$ an'] dimetil-circonio.



A un vial que contiene *N,N'*-metanotetraailbis-2-propanamina se le añade Complejo metal-ligando (B5), (6-(butilimino- $\kappa$ N)-*N*-(1,1':3',1''-terfenil)-2'-il-1-ciclohexen-1-aminato- $\kappa$ N)trimetil-circonio (Preparación 27) disuelto en 3 ml de tolueno. La solución se agita durante 15 minutos, y después el disolvente se retira a presión reducida. El residuo se disuelve en 3 ml de hexano y la solución se pone en un congelador (-30 °C) durante 2 días. El disolvente se decanta y los cristales muy grandes de color naranja-pardo se lavan con 2 ml de hexano frío y se secan a presión reducida para dar 131 mg de Complejo metal-ligando (11). Rendimiento del 61,7 %.

RMN  $^1H$  (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  7,32 - 7,28 (m, 2H), 7,24 (dd,  $J = 8,4, 6,6$  Hz, 1H), 4,72 (t,  $J = 5,0$  Hz, 1H), 3,77 (sept,  $J = 6,8$  Hz, 2H), 3,47 (sept,  $J = 6,5$  Hz, 2H), 3,37 - 3,32 (m, 2H), 2,05 (s,  $J = 6,3$  Hz, 2H), 1,91 (c,  $J = 5,7$  Hz, 2H), 1,61 (s, 3H), 1,54 - 1,47 (m, 2H), 1,46 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H), 1,39 (p,  $J = 6,1$  Hz, 2H), 1,28 (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H), 1,20 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 1,17 (d,  $J = 6,5$  Hz, 12H), 0,84 (d,  $J = 7,4$  Hz, 3H), 0,57 (s, 6H).

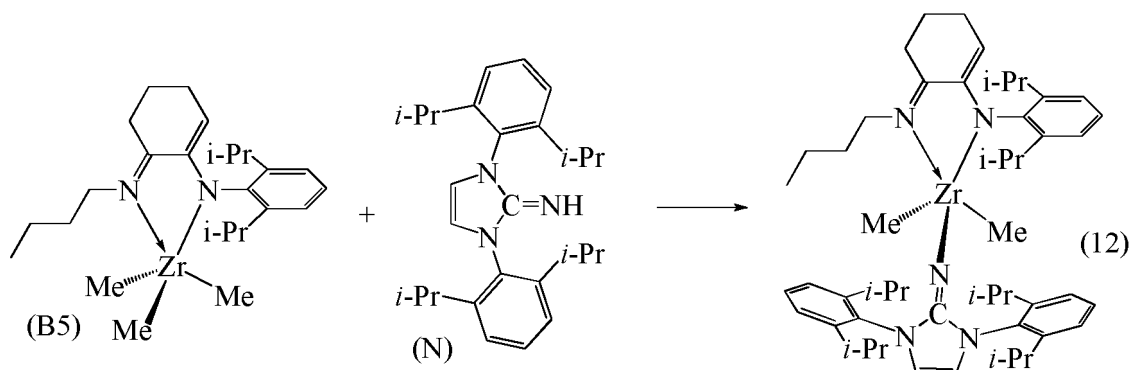
RMN  $^{13}C$  (126 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  177,25 (s), 174,19 (s), 153,22 (s), 148,96 (s), 144,69 (s), 124,88 (s), 124,06 (s), 114,06

(s), 49,80 (s), 48,46 (s), 45,00 (s), 31,23 (s), 28,06 (s), 28,02 (s), 26,52 (s), 25,25 (s), 24,75 (s), 24,56 (s), 23,29 (s), 21,33 (s), 14,01 (s), 10,75 (s).

Anal. Calc. para  $C_{33}H_{56}HfN_4$ : C, 65,36; H, 9,60; N, 9,53. Encontrado: C, 65,06; H, 9,29; N, 9,37.

5 La Fig. 6 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida a partir de análisis de rayos X del complejo metal-ligando (11). En la Fig. 6, los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad.

**Ejemplo 12:** preparación de Complejo metal-ligando (12),  $[(N-((6E)-6-(butilimino-\kappa N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-\kappa N)] [1,3-bis(2,6-dimetilfenil)-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-iminato-\kappa N_2]$  dimetil-circonio.



10 A un vial que contiene 66,6 mg (0,17 mmol) de Complejo metal-ligando (B5) (Preparación 27) se le añaden 76,2 mg (0,17 mmol) de 1,3-bis[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-imina (N) (Preparación 28) disuelta en 0,8 ml de  $C_6D_6$ . Tras mezclar los reactivos, se observa desprendimiento de gas. El contenido del vial se transfiere al tubo de RMN. La RMN tomada después de 10 minutos mostró la formación limpia del Complejo metal-ligando (12). El disolvente se retira a presión reducida. El residuo se disuelve en 4 ml de hexano caliente. El vial se pone en un congelador durante una noche ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ). El sólido cristalino de color amarillo se recoge en un embudo de vidrio sinterizado, se lava con 2 ml de hexano frío y se seca a presión reducida para dar 75 mg (53,5 %) del Complejo metal-ligando (12).

15 RMN  $^1H$  (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  7,25 - 7,21 (m, 2H), 7,20 - 7,16 (m, 3H), 7,10 (d,  $J = 7,7$  Hz, 4H), 5,93 (s, 2H), 4,56 (t,  $J = 5,0$  Hz, 1H), 3,48 (sept,  $J = 6,6$  Hz, 2H), 3,27 (sept,  $J = 6,8$  Hz, 4H), 2,52 - 2,46 (m, 2H), 2,08 (t,  $J = 6,2$  Hz, 2H), 1,94 (c,  $J = 5,5$  Hz, 2H), 1,47 (p,  $J = 6,2$  Hz, 2H), 1,39 (d,  $J = 7,2$  Hz, 6H), 1,38 (d,  $J = 7,0$  Hz, 12H), 1,27 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H), 1,25-1,19 (m, 2H), 1,16 (d,  $J = 6,9$  Hz, 12H), 1,12 (sex,  $J = 7,7$  Hz, 2H), 0,81 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H), -0,17 (s, 6H).

20 RMN  $^{13}C$  (126 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  173,51 (s), 153,56 (s), 149,29 (s), 147,55 (s), 144,33 (s), 142,01 (s), 135,12 (s), 129,53 (s), 124,36 (s), 124,22 (s), 123,60 (s), 114,22 (s), 110,41 (s), 48,45 (s), 38,07 (s), 31,05 (s), 28,99 (s), 28,30 (s), 27,92 (s), 26,10 (s), 25,30 (s), 24,92 (s), 24,53 (s), 23,62 (s), 23,35 (s), 21,23 (s), 14,23 (s).

Anal. Calc. para  $C_{51}H_{75}N_5Zr$ : C, 72,12; H, 8,90; N, 8,25. Encontrado: C, 71,95; H, 8,89; N, 8,21.

25 La Fig. 7 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida a partir de análisis de rayos X del complejo metal-ligando (12). En la Fig. 7, los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad. Se muestran elipsoides térmicos en el nivel de probabilidad del 40 %.

**Ejemplo 13:** preparación de un complejo metal-ligando de fórmula (I).

30 De manera similar a la descrita en la Preparación 25, excepto que en lugar de un ligando de fórmula (M) se pone en contacto un ligando de cualquiera de las fórmulas (a), (D), (G), (H), (J) o (L) de una cualquiera de las Preparaciones 1, 9, 10, 11, 12 o 13, respectivamente, con tetracloruro de circonio y 4 equivalentes molares de bromuro de metil magnesio para dar un complejo trimetil circonio-ligando correspondiente, respectivamente, y después poner en contacto el complejo trimetil circonio-ligando a un compuesto de fórmula  $J^5-H$ , en donde  $J^5$  es como se ha definido previamente, para dar un complejo metal-ligando de fórmula (I) correspondiente en donde uno de los metilo (unido a circonio) del complejo trimetil circonio-ligando se ha reemplazado por  $J^5$ .

Ejemplos A a D: preparación de copolímeros de poli(etileno 1-octeno) (P1) a (P4), respectivamente.

40 Como se resume en la Tabla 1, usando micromol ( $\mu$ ) del Complejo metal-ligando (1) o (4), micromol del cocatalizador de activación MDATPB, los micromoles del cocatalizador de activación MMAO y los gramos de etileno en el procedimiento de copolimerización general de etileno/1-octeno anteriormente mencionado respectivamente producen gramos del producto copolímero de poli(etileno 1-octeno) (P1) a (P4), que se recuperan cada uno secar durante aproximadamente 12 horas en un horno de vacío con rampa de temperatura con un punto de ajuste final de  $140\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 1: cantidades de reactivo de copolimerización de etileno/1-octeno y rendimientos de copolímeros.

Ej. n.º (n.º de copolímero.)	Complejo metal-ligando Número/metal	Cantidad de Complejo metal-ligando ( $\mu\text{mol}$ )	Cantidad de MDATPB ( $\mu\text{mol}$ )	Cantidad de MMAO-3A ( $\mu\text{mol}$ )	Cantidad de etileno añadido (g)	Rendimiento del copolímero (g)
A (P1)	(1)/Zr	0,3	0,36	3	20,4	39,8
B (P2)	(1)/Zr	0,3	0,36	3	19,6	38,5
C (P3)	(4)/Hf	0,4	0,48	4	14,3	33,9
D (P4)	(4)/Hf	0,4	0,48	4	14,4	29,0

5 Medir las temperaturas de fusión y cristalización de cada copolímero de poli (etileno 1-octeno) (p. ej., P1) mediante DSC (DSC 2910, TA Instruments, Inc.). De manera separada, calentar primero una muestra de cada copolímero de polietileno 1-octeno (p. ej., P1) desde la temperatura ambiente hasta 180 °C a una primera velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. Después de mantenerse a esta temperatura durante 4 minutos, enfriar la muestra a -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C por minuto, mantener a -40 °C durante 4 minutos, y después calentar a 160 °C a una segunda velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto.

10 Medir el peso molecular de cada copolímero de poli (etileno 1-octeno) (p. ej., P1) usando un calorímetro de penetración de gel a alta temperatura Polymer Labs™ 210. Preparar una muestra usando 13 mg de polietileno 1-octeno copolímero (p. ej., P1) y diluyéndolo con 16 ml de 1,2,4 triclorobenceno (estabilizado con BHT); calentar y agitar la muestra diluida a 160 °C durante 2 horas. Para determinar el porcentaje molar (% mol) de incorporación y densidad de octeno, depositar por separado 140  $\mu\text{l}$  de cada solución de polímero sobre una oblea de sílice, calentar a 140 °C hasta que el TCB se seque, y analizar la muestra seca con un Nicolet Nexus 670 FT-IR con software de versión 7.1 equipado con un muestreador automático AutoPro.

15 Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2. En la Tabla 2, "n.º ej." significa número de ejemplo,  $\mu\text{mol}$  significa micromoles, "g-poli/g-metal" significa gramos de polímero producido por gramo de complejo usado),  $T_m$ , peso molecular promedio en peso ( $P_m$ ) en gramos (g), el peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) y  $P_m/M_n$  como se definieron previamente.

Tabla 2: resultados de las copolimerizaciones de etileno/1-octeno.

Ej. n.º (n. de copolímero)	Eficiencia del catalizador (g-poli/g-metal)	$T_m$ (°C)	$P_m$ copolímero (GPC) (g)	$P_m/M_n$ copolímero (GPC)	Densidad del copolímero (FT-IR) (g/ml)	% de moles de residuos de octeno en copolímero (FT-IR) (% mol)
A (P1)	1.454.000	114,7	452.000	3,4	0,925	2,1
B (P2)	1.407.000	112,9	406.000	4,2	0,926	2,0
C (P3)	475.000	111,3	478.000	5,0	0,927	1,9
D (P4)	406.000	111,5	906.000	4,2	0,928	1,7

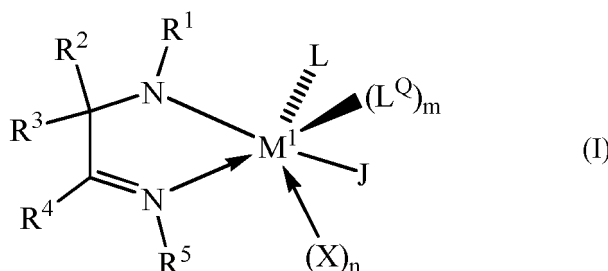
20 Ejemplos E a H: preparación de copolímeros de poli(etileno 1-octeno) (P5) a (P8), respectivamente.

De manera similar al procedimiento del Ejemplo A, excepto en experimentos separados usando uno diferente de los complejos de hafnio-ligando (L1), (G1), (D1) y (H1) en lugar del complejo zirconio-ligando (1), los copolímeros de poli (etileno 1-octeno) (P5) a (P8) (estructuras no mostradas) pueden prepararse respectivamente.

25 Como se muestra mediante los ejemplos anteriores, los catalizadores de la segunda realización muestran eficiencias de catalizador beneficiosas como catalizadores de polimerización (p. ej., mayores gramos de polímero producidos por gramo de complejos metal-ligando de fórmula (I) que se usan para preparar los catalizadores de la segunda realización) y producen poliolefinas, incluyendo copolímeros de poliolefina, teniendo beneficiosamente mayor  $P_m$ ,  $M_n$ , o ambos en comparación con  $P_m$  o  $M_n$  de poliolefinas convencionales.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo metal-ligando de fórmula (I):



en donde:

5 Cada  $L^Q$  está ausente o es L;

Cada L es independientemente alquilo ( $C_1-C_5$ ), trimetilsililmetilo o bencilo, cada L es independientemente un resto monoaniónico que está unido a  $M^1$ ;

n es 0 (es decir, X está ausente);

J es un resto monoaniónico de fórmula ( $J^1$ ) o ( $J^5$ ):

10  $R^K R^L R^X P=N-$  ( $J^1$ ), en donde cada uno de  $R^K$ ,  $R^L$  y  $R^X$  es independientemente como se define a continuación;

$R^K R^L C=N-$  ( $J^5$ ) en donde cada uno de  $R^K$  y  $R^L$  es independientemente como se define a continuación;

en donde cada uno de  $R^K$  y  $R^L$  es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ),

[hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ )]<sub>3</sub>Si, [hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ )]<sub>3</sub>Si hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ), o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), o  $R^K$  y  $R^L$  se toman juntos para formar un hidrocarbilenio ( $C_2-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilenio ( $C_1-C_{40}$ ),

15 y cada  $R^X$  es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ),

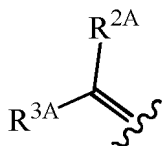
[hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ )]<sub>3</sub>Si, [hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ )]<sub>3</sub>Si hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ), o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )

Cada  $M^1$  es independientemente un metal del Grupo 4, lo cual significa que es hafnio (Hf), circonio (Zr) o titanio (Ti), el metal está en un estado de oxidación formal de +3 o +4;

m es un número entero de 0 a 3;

20 Cada  $R^1$  es independientemente 2,6-bis(1-metiletil)fenilo; 2-(1-metiletil)fenilo; 2,4,6-tris(1,1 -dimetiletil)fenilo; 2-(1,1-dimetiletil)fenilo; 3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo; 2,4,6-trifenilfenilo; bifenil-2-ilo; 3,5-difenilfenilo; ciclohexilo; difenilmetilo; trifenilmetilo; 3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo; 2,6-bis(dimetilamino)fenilo; 2,6-dinitrofenilo; 2,6-di(1-metiletoxi)fenilo; 2,6-di(1-naftil)fenilo; o 3,5-di(1-naftil)fenilo;

25 Cada uno de  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es independientemente hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )O-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S(O)-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S(O)<sub>2</sub>-, (hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ))<sub>2</sub>N-, (hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ))<sub>2</sub>P- o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ); o  $R^4$  es como se ha definido previamente y  $R^2$  y  $R^3$  se toman juntos para formar un diradical de fórmula ( $R^{23}$ ):



30 ( $R^{23}$ ), en donde cada uno de  $R^{2A}$  y  $R^{3A}$  es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )O-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S(O)-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S(O)<sub>2</sub>-, (hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ))<sub>2</sub>N-, (hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ))<sub>2</sub>P- o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ );

Cada  $R^5$  es independientemente hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ );


o  $R^2$  y  $R^3$ ;  $R^{2A}$  y  $R^{3A}$ ;  $R^3$  y  $R^4$ ;  $R^{3A}$  y  $R^4$ ; se toman juntos para formar un hidrocarbilenio ( $C_1-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilenio ( $C_1-C_{40}$ ) y el resto de los mismos son como se han definido anteriormente;

35 o tres o cuatro de  $R^2$  a  $R^4$ ,  $R^{2A}$ ,  $R^{3A}$ ,  $R^K$  y  $R^L$  se toman juntos para formar un análogo trivalente o tetravalente respectivo de hidrocarbilenio ( $C_1-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilenio ( $C_1-C_{40}$ ) y el resto de los mismos son como se han

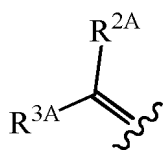
definido anteriormente;

5 Cada uno de las anteriormente mencionadas arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), hidrocarbilenos (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) y heterohidrocarbilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) es independientemente el mismo o diferente y está sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>;

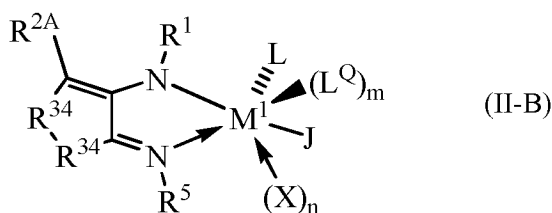
Cada R<sup>S</sup> es independientemente un átomo de halógeno, polifluor, perfluor, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) sin sustituir, F<sub>3</sub>C-, FCH<sub>2</sub>O-, F<sub>2</sub>HCO-, F<sub>3</sub>CO-, oxo, R<sub>3</sub>Si-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)<sub>2</sub>-, R<sub>2</sub>P-, R<sub>2</sub>N-, R<sub>2</sub>C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)- o R<sub>2</sub>NC(O)-, en donde cada R es independientemente un hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) sin sustituir;

10 cada  indica independientemente un fragmento de enlace; y cada L, L<sup>Q</sup> y m se seleccionan, dependiendo del estado de oxidación formal del metal M<sup>1</sup>, tal que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, además, neutro.

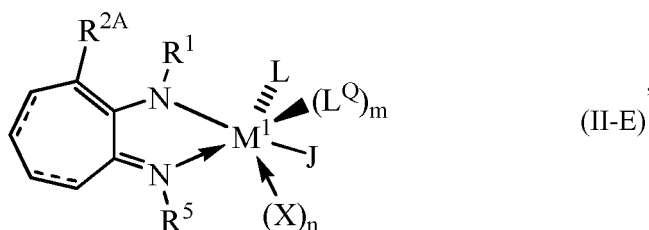
2. El complejo metal-ligando como en la reivindicación 1, en donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se toman juntos para formar el diradical de fórmula (R<sup>23</sup>):



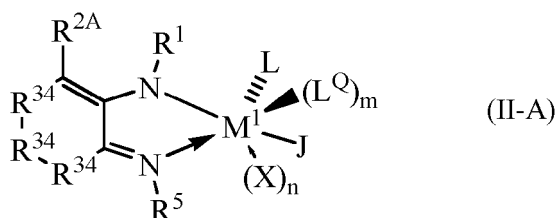
(R<sup>23</sup>) de modo que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de fórmula (II-B), (II-E), (II-A), (II-H) o (II-I):



15 En donde en la fórmula (II-B) cada R<sup>34</sup> es independientemente C(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S(O), S(O)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>), Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub> o P(R<sup>P</sup>), en donde cada R<sup>35</sup> es independientemente H o hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), y cada R<sup>N</sup>, R<sup>C</sup> y R<sup>P</sup> es independientemente hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>);

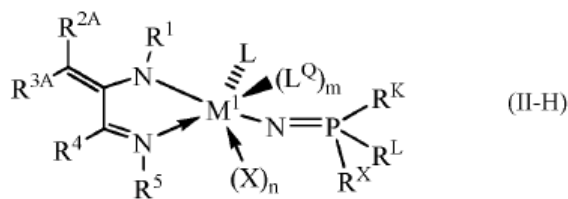


20 en donde en la fórmula (II-E) cada --- está ausente o es un enlace pi;



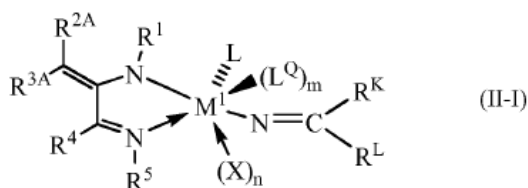
en donde en la fórmula (II-A) cada R<sup>34</sup> es independientemente C(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S(O), S(O)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>), Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub> o P(R<sup>P</sup>), en donde cada R<sup>35</sup> es independientemente H o hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), y cada R<sup>N</sup>, R<sup>C</sup> y R<sup>P</sup> es independientemente hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>);





en donde en la fórmula (II-H)  $R^{2A}$  es H o hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) y  $R^{3A}$  y  $R^4$  se toman juntos para formar un hidrocarbilenio ( $C_1-C_{20}$ ) o heterohidrocarbilenio ( $C_1-C_{20}$ );

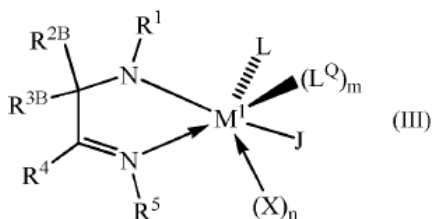
o



5 en donde en la fórmula (II-I)  $R^{2A}$  es H o hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) y  $R^{3A}$  y  $R^4$  se toman juntos para formar un hidrocarbilenio ( $C_1-C_{20}$ ) o heterohidrocarbilenio ( $C_1-C_{20}$ ).

3. El complejo metal-ligando como en la reivindicación 2, en donde en las fórmulas (II-H) y (II-I)  $R^{3A}$  y  $R^4$  se toman juntos para formar un hidrocarbilenio ( $C_2-C_5$ ) o heterohidrocarbilenio ( $C_1-C_4$ ), cada uno de  $R^1$  y  $R^5$  es independientemente hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ) y  $R^{2A}$  es H o alquilo ( $C_1-C_{10}$ ).

4. El complejo metal-ligando como en la reivindicación 1 que es un complejo metal-ligando de fórmula (III):



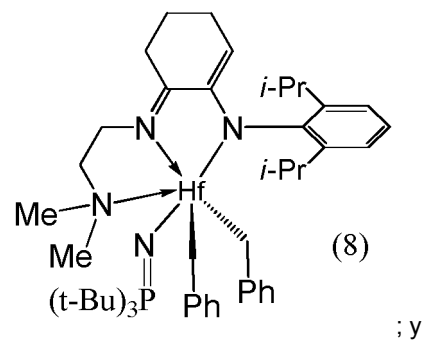
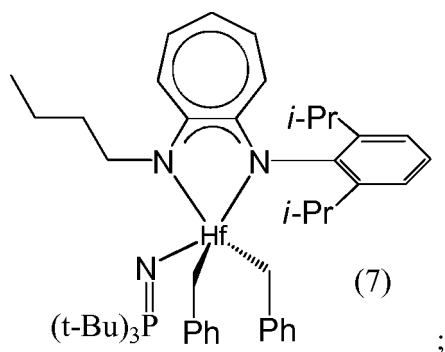
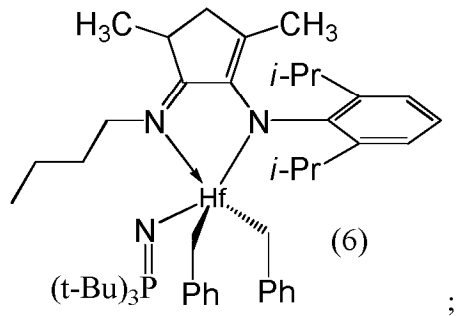
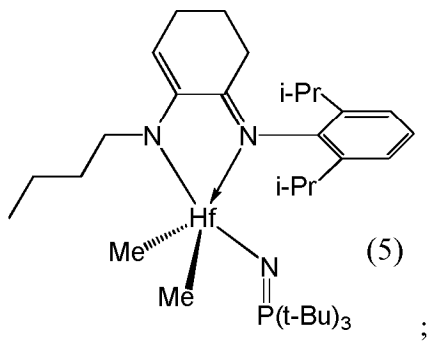
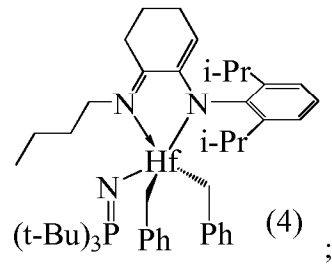
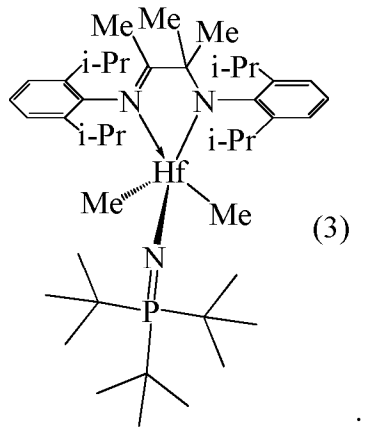
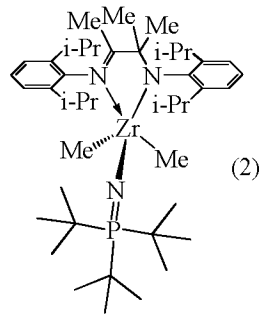
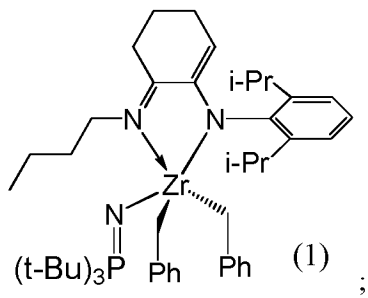
en donde cada uno de  $R^{2B}$ ,  $R^{3B}$  y  $R^4$  es independientemente hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ),

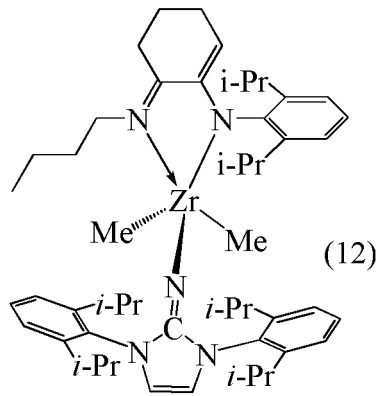
15 hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )O-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S(O)-, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ )S(O)<sub>2</sub>-, (hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ))<sub>2</sub>N-, (hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ))<sub>2</sub>P- o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ).

5. El complejo metal-ligando como en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde cada uno de  $R^K$ ,  $R^L$  y  $R^X$  es independientemente hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ).

6. El complejo metal-ligando como en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde cada uno de L y  $L^Q$  es independientemente alquilo ( $C_1-C_5$ ), trimetilsililmetilo o bencilo.

20 7. El complejo metal-ligando como en la reivindicación 1, siendo el complejo metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (1) a (8) y (12):





en donde Me significa metilo; i-Pr significa iso-propilo; t-Bu significa 1,1-dimetiletilo; y Ph significa fenilo.

8. Un catalizador que comprende o se prepara a partir de, uno o más complejos metal-ligando de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y uno o más cocatalizadores de activación, o un producto de reacción de los mismos, en donde la relación del número total de moles del uno o más complejos metal-ligando respecto al número total de moles del uno o más cocatalizadores de activación es de 1:10000 a 100:1.

9. Un proceso de preparación de una poliolefina, comprendiendo el proceso una etapa de poner en contacto al menos una olefina polimerizable con el catalizador de la reivindicación 8 bajo condiciones de polimerización de olefina suficientes para polimerizar al menos parte de la al menos una olefina polimerizable, produciendo así una poliolefina a partir de la misma.

Esquema 1.

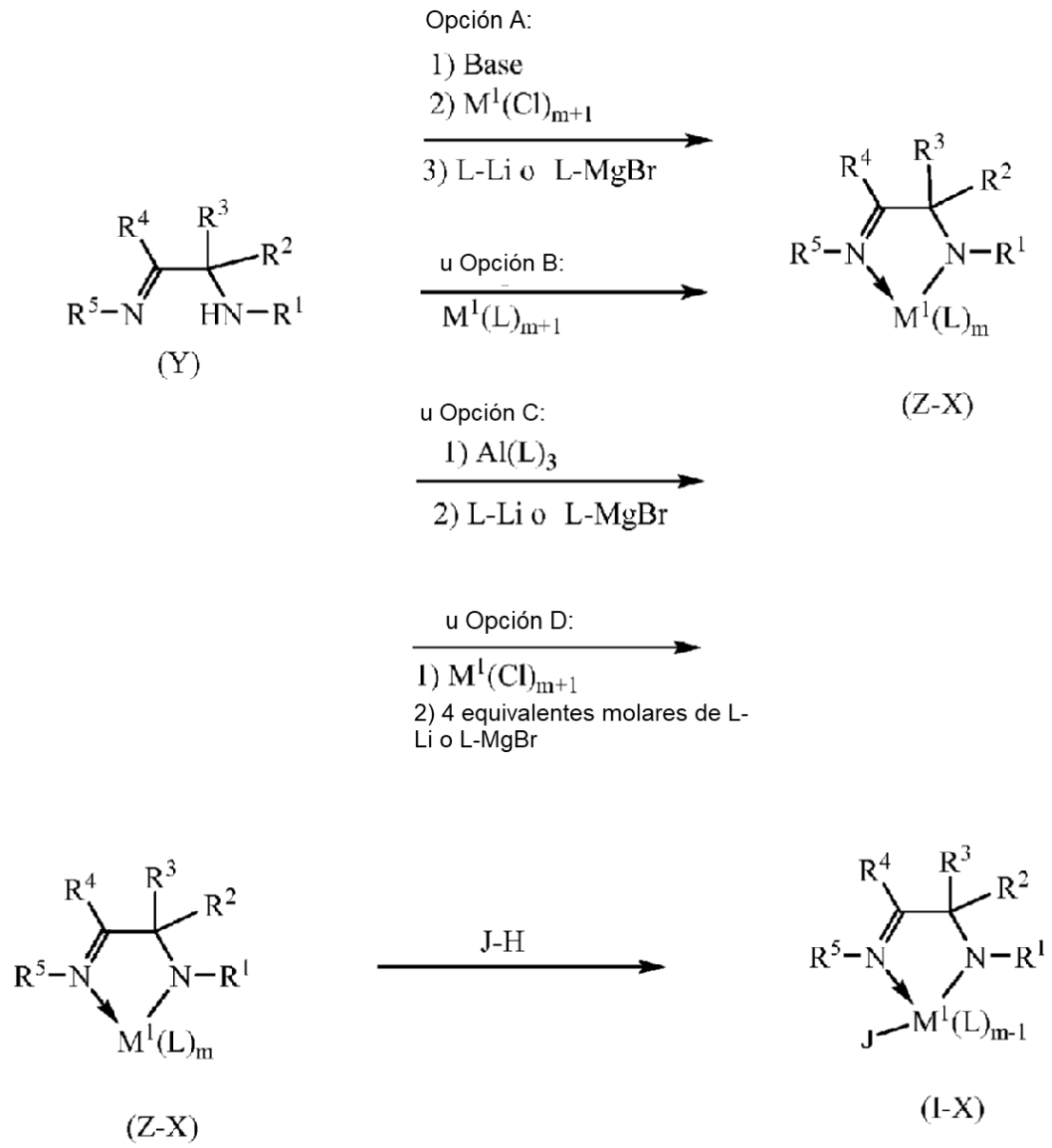


FIG. 1

Esquema 2.

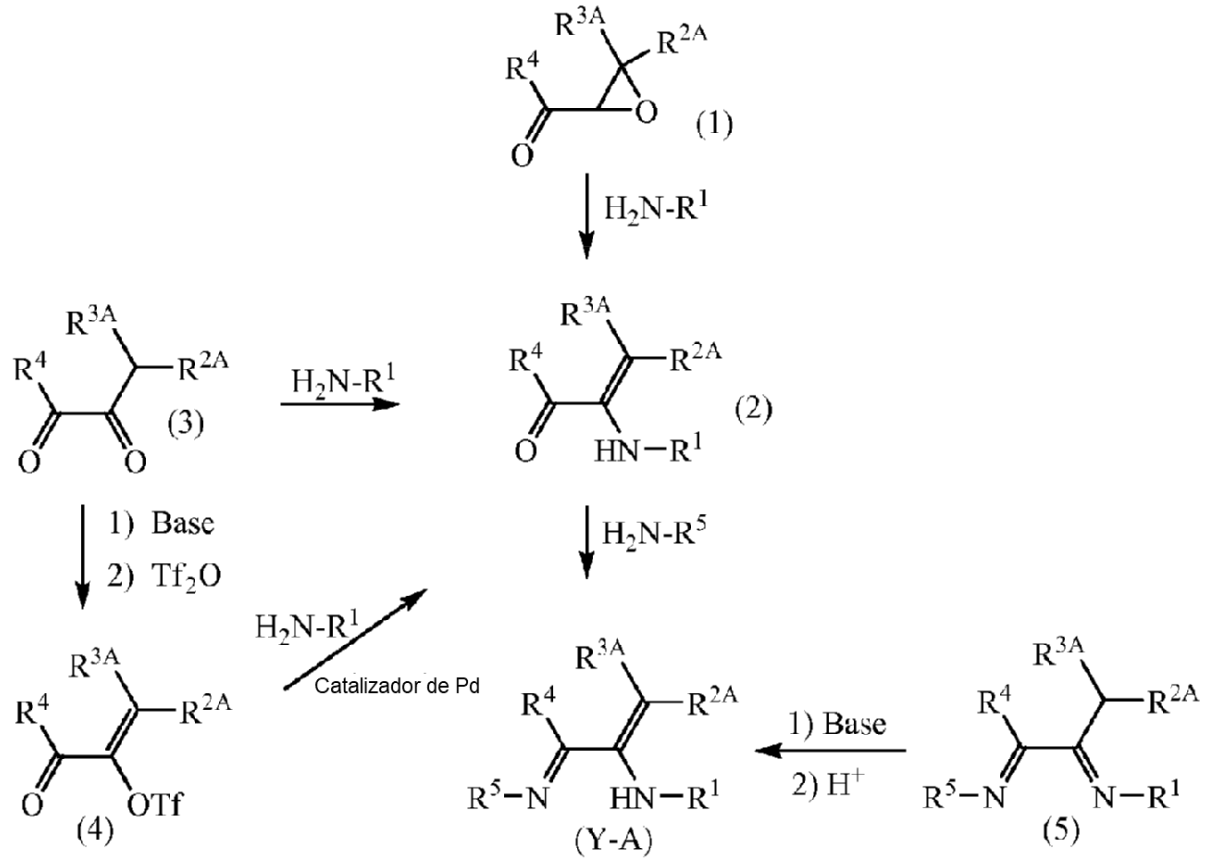


FIG. 2

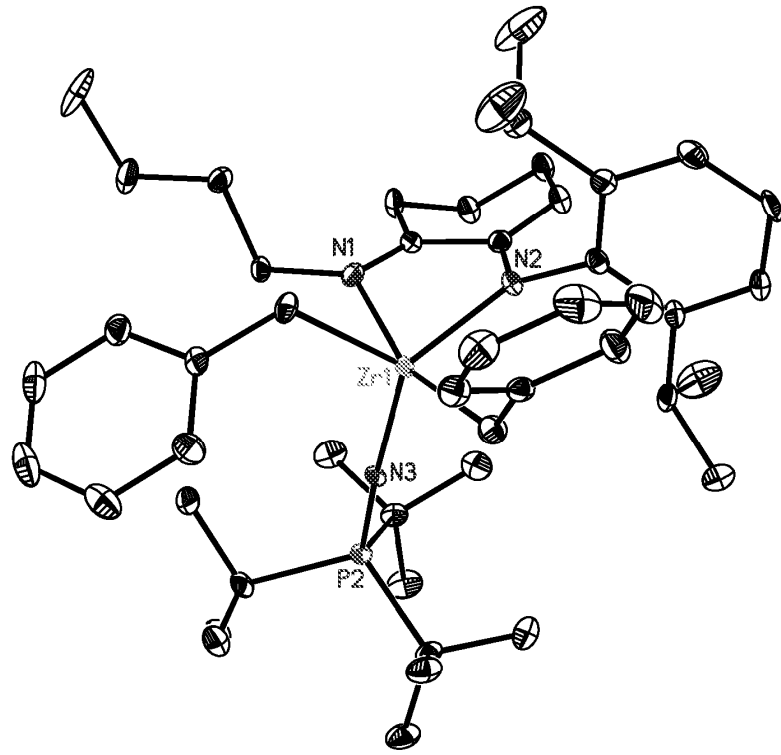


FIG. 3

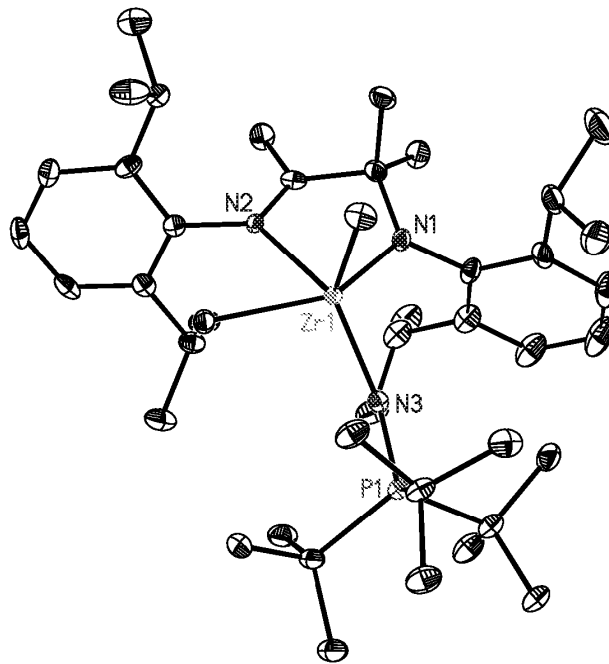


FIG. 4

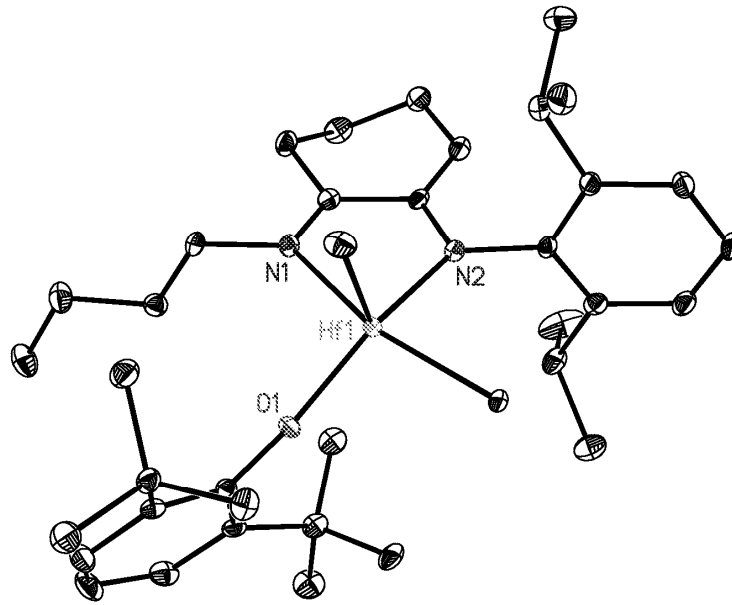


FIG. 5



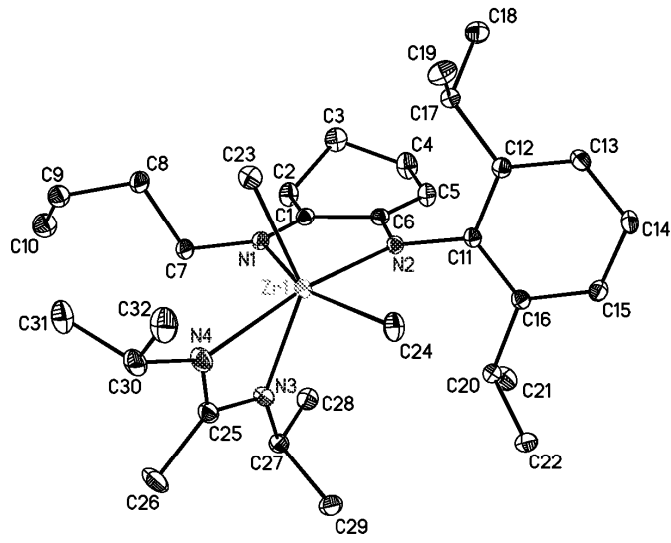


FIG. 6

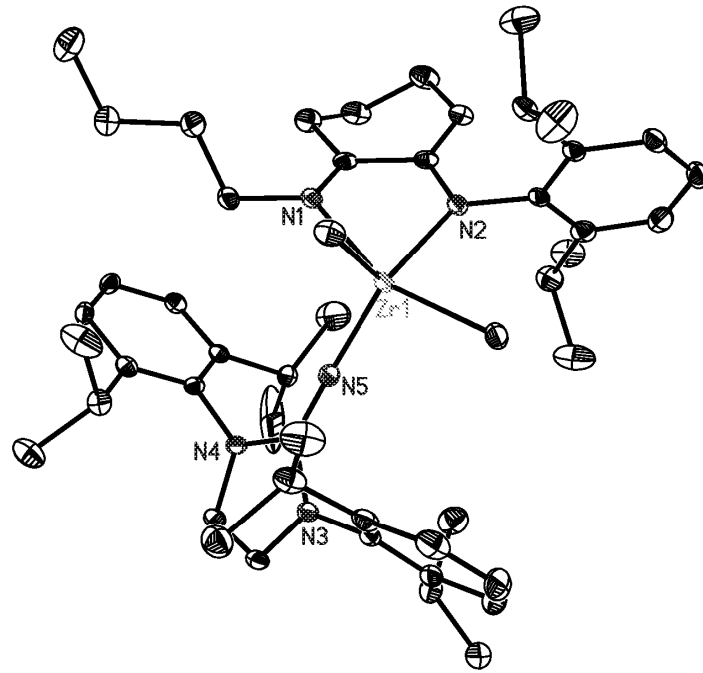


FIG. 7