

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 253**

51 Int. Cl.:

C08F 4/68 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 136/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2012 PCT/EP2012/067989**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2013 WO13037910**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2012 E 12759124 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2756010**

54 Título: **Complejo de bis-imina de lantánidos, sistema catalítico que comprende dicho complejo de bis-imina y proceso para la (co)polimerización de dienos conjugados**

30 Prioridad:

14.09.2011 IT MI20111650

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

15.03.2019

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**RICCI, GIOVANNI;
SOMMAZZI, ANNA;
LEONE, GIUSEPPE;
BOGLIA, ALDO y
MASI, FRANCESCO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 253 T3

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

DESCRIPCIÓN

Complejo de bis-imina de lantánidos, sistema catalítico que comprende dicho complejo de bis-imina y proceso para la (co)polimerización de dienos conjugados

La presente invención según las reivindicaciones 1 a 11 se refiere a un complejo de bis-imina de lantánidos.

- 5 Más específicamente, la presente invención según las reivindicaciones 1 a 4 se refiere a un complejo de bis-imina de lantánidos y su uso en un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados.

La presente según las reivindicaciones 5 a 8 se refiere, además, a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprenden dicho complejo de bis-imina de lantánidos.

- 10 Además, la presente invención según las reivindicaciones 9 a 11 se refiere a un proceso de (co)polimerización de dienos conjugados, en particular un proceso para la polimerización de 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado por que utiliza dicho sistema catalítico.

Se conoce que la (co)polimerización estereoespecífica de dienos conjugados es un proceso extremadamente importante en la industria química para obtener productos que están entre los cauchos más ampliamente utilizados.

- 15 Se conoce, por ejemplo, que el 1,4-cis polibutadieno es un elastómero sintético cuyas propiedades son muy similares a las del caucho natural. Desde el comienzo de la polimerización estereoscópica, numerosos sistemas catalíticos se han utilizado para la producción de este elastómero, como describen, por ejemplo, Porri L. et ál. en: "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et ál. Eds., Pergamon Press, Oxford, Reino Unido, vol. 4, Parte II, páginas 53-108.

- 20 Un primer sistema catalítico capaz de producir un polibutadieno que tiene contenido de 1,4-trans que oscila entre 70% y 90% se describe en la patente americana US 3,050,513y se basaba en compuestos de titanio que contienen yodo, tales como tetrayoduro de titanio (TiI_4), combinado con un hidruro de aluminio, tal como, por ejemplo, hidruro de litio-aluminio, hidruro de sodio-aluminio, hidruro de potasio-aluminio, hidruro de rubidio-aluminio, hidruro de cesio-aluminio.

Se han realizado esfuerzos en la técnica para hallar sistemas catalíticos capaces de producir polibutadieno que tenga un contenido elevado de unidades de 1,4-cis.

- 25 Se describen sistemas catalíticos capaces de producir polibutadieno con un contenido de 1,4-cis igual a aproximadamente 93%, por ejemplo, enW. Cooper en "The Stereo Rubbers" (1977), Ed. W. M. Saltman, Wiley, Nueva York, página 21(sistema catalítico: $AlBu_3TiI_4$); W. Marconi et ál., en "Chimica Industriale" (1963), vol. 45, página 522(sistema catalítico: $AlEt_3-AlEt_2-TiCl_4$); W. Marconi et ál., en "Journal of Polymer Science" (1965), parte A, vol. 3, página 735(sistema catalítico: $AlHCl_2 \cdot OEt_2-TiCl_4-AlI_3$).

- 30 La formación de sistemas catalíticos caracterizados por una estereoespecificidad más elevada capaces de producir butadieno con un contenido de unidades de 1,4-cis igual a aproximadamente 96% se describe, por ejemplo: con respecto a sistemas catalíticos que comprenden cobalto, en la patente italianaIT 592,477y por Gippin M. et ál. en "Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Development" (1962), vol. 1(1), páginas 32-39; con respecto a sistemas catalíticos que comprenden níquel, por Ueda et. ál., en "Koogyo Kagaku Zasshi" (1963), vol. 66, página 1103 y por Throckmorton et ál. en "Rubber Chemistry and Technology" (1972), vol. 45, páginas 268-277.

Algunos trabajos que se refieren al uso de sistemas catalíticos que comprenden lantánidos para la polimerización en 1,4-cis de dienos conjugados se publicaron en la primera mitad de los años sesenta.

- 40 Saltman et ál. in "Rubber Chemistry and Technology" (1973), vol. 46, página 1055y Throckmorton et ál. en "Kautschuk und Gummi Kunststoffe" (1969), vol. 22, página 293, por ejemplo, describen el uso de sistemas catalíticos que comprenden cerio. Dichos sistemas catalíticos se abandonaron pronto como resultado de que permanecían residuos metálicos en el polímero que provocaban una oxidación del polímero en sí.

- 45 El uso de sistemas catalíticos que comprenden lantánidos, tales como, por ejemplo, neodimio, praseodimio y gadolinio, también se conoce, como se describen, por ejemplo: Hsieh H. L. et ál. en "Rubber Chemistry and Technology" (1985), vol. 58(1), páginas 117-145. El polibutadieno obtenido mediante el uso de estos sistemas catalíticos tiene un contenido de unidades de 1,4-cis de aproximadamente 98% y una distribución de peso molecular relativamente elevada.

- 50 También se conoce el uso de sistemas catalíticos que comprenden alifos de uranio capaces de proporcionar polibutadieno que tenga un contenido muy elevado de unidades de 1,4-cis (es decir $\geq 99\%$), tal como describen, por ejemplo, Lugli et ál. en "Die Makromolekulare Chemie" (1974), vol. 175, fascículo 7, páginas 2021-2027; De Chirico A. et ál. en "Die Makromolekulare Chemie" (1974), vol. 175, fascículo 7, páginas 2029-2038; Bruzzone M. et ál. en "Rubber Chemistry and Technology" (1974), vol. 47, página 1175; Mazzei A. en "Die Makromolekulare Chemie" (1981), vol. 4, fascículo complemento 3, páginas 61-72. Estos sistemas catalíticos, sin embargo, también se abandonaron debido a la presencia de residuos radiactivos en los polímeros obtenidos.

De los documentos anteriores surge, sin embargo, que el uso de sistemas catalíticos que comprenden lantánidos ofreció ventajas con respecto al uso de catalizadores basados en titanio, cobalto y níquel propuestos anteriormente y en uso al momento. En particular, los sistemas catalíticos que comprenden lantánidos, como se mencionó anteriormente, fueron capaces de proporcionar polímeros, en particular polibutadieno, con un contenido más elevado de unidades de 1,4-cis ($\geq 97\%$), con una estructura más lineal y, por consiguiente, más adecuados para la producción de neumáticos, que representa la aplicación más importante (aproximadamente 80%) del uso de 1,4-cis polibutadieno. Además, los sistemas catalíticos mencionados anteriormente que comprenden lantánidos no tenían actividad catiónica y demostraron tener una mayor actividad cuando se utilizaron en polimerización de solución en presencia de solventes alifáticos en lugar de solventes aromáticos, como describen, por ejemplo, Ricci G. et ál., en "Die Makromolekulare Chemie", Rapid Communications, (1986), vol. 7, página 335.

Se llevaron a cabo estudios adicionales con el objetivo de hallar sistemas catalíticos que comprendan lantánidos y/o una actividad catalítica mejorada de los sistemas catalíticos ya conocidos.

En particular, se llevaron a cabo estudios principalmente acerca de sistemas catalíticos que comprenden neodimio, dado que estos sistemas catalíticos tenían una mayor actividad catalítica con respecto a los sistemas catalíticos que comprenden otros lantánidos y fueron capaces de proporcionar polímeros que, después de la vulcanización, tenían una mayor resistencia al envejecimiento con respecto a los polímeros obtenidos con sistemas catalíticos que comprenden titanio, cobalto y níquel. Además, estos estudios también fueron sustentados por la gran disponibilidad a bajo precio de los precursores, incluido el neodimio.

La patente europea EP 0 076 535, por ejemplo, describe un proceso mejorado para la (co)polimerización de diolefinas conjugadas que comprenden el uso de un sistema catalítico particular que incluye al menos un compuesto de un metal seleccionado de los del Grupo III B de la Tabla Periódica con un número atómico entre 21 y 103, preferiblemente neodimio, un derivado de un haluro orgánico y un compuesto organometálico que contiene aluminio, tal como, por ejemplo, hidruro de alquil aluminio o hidruro de trialquil aluminio. Dicho procedimiento permite obtener (co)polímeros con un alto contenido de unidades de 1,4-cis ($>98\%$) y una alta linealidad.

La patente estadounidense US 4,242,232 describe un catalizador que comprende (a) una mezcla de reacción formada mediante la reacción de un carboxilato de un metal que tiene un número atómico que oscila entre 57 y 71, tal como, por ejemplo, lantano, cerio, praseodimio, neodimio con un tri-alquil aluminio, (b) un alquil aluminio y/o un hidruro de alquil aluminio y (c) un ácido de Lewis. El polibutadieno obtenido mediante el uso de dicho catalizador tiene un contexto de 1,4-cis que oscila entre 80% y 99%.

En su forma más simple, los sistemas catalizadores que comprenden neodimio se obtienen mediante la reacción entre tricloruro de neodimio, como tal o en complejo con donantes (por ejemplo, alcoholes, éteres, tri-butil-fosfato, alquil-sulfóxidos, amidas, piridina) y un trialquil aluminio (por ejemplo, tri-iso-butil aluminio, tri-etil aluminio, tri-metil aluminio): en este caso, estos son sistemas catalíticos binarios. Estos sistemas catalíticos binarios son descritos, por ejemplo, por Yang J. H. et ál., en "Macromolecules" (1982), vol. 15(2), páginas 230-233; Porri L. et ál. en "Macromolecular Symposia" (1998), vol. 128, fascículo 1, páginas 53-61.

De manera alternativa, se puede obtener cloruro de neodimio mediante la reacción de un compuesto de neodimio (por ejemplo, alcoholato, carboxilato) con un donante de cloro (por ejemplo, cloruro de di-etil aluminio, dicloruro de etil-aluminio, cloruro tri-etílico de bis-aluminio, cloruro de t-butilo) y entonces se hace reaccionar con un alquil aluminio o un tri-alquil aluminio: en este caso, estos son sistemas catalíticos terciarios. Dichos sistemas catalíticos terciarios son descritos, por ejemplo, por Cabassi F. et ál. en "Transition Metal Catalyzed Polymerizations" (1988), Quirk R. P. Ed., Cambridge University Press, MA, Estados Unidos, páginas 655-670; Ricci G. et ál. en "Polymer Communications Guilford" (1987), vol. 28, fascículo 8, páginas 223-226; o en la patente italiana IT 1,197,465.

El orden para agregar los componentes (donante de cloro, alquilo aluminio o tri-alquil aluminio) al compuesto de neodimio puede ser extremadamente importante para la naturaleza del sistema catalizador que se va a obtener. Al agregar hidruro de alquil aluminio o tri-alquil aluminio y solo posteriormente el donante de cloro, de hecho, se obtienen catalizadores homogéneos; por el contrario, cuando el donante de cloro se agrega antes del hidrato de alquilo aluminio o el tri-alquil aluminio, se obtienen sistemas heterogéneos, como describen, por ejemplo, Porri et ál. en "ACS Symposium Series" (2000), vol. 749, capítulo 2, páginas 15-30. El orden para agregar los componentes mencionados anteriormente también es decisivo para la actividad catalítica y para la polidispersión de los polímeros resultantes.

En los sistemas catalizadores binarios y ternarios mencionados anteriormente, sin embargo, el porcentaje de neodimio catalíticamente activo es relativamente bajo, normalmente en el intervalo de entre 7% y 8% (donde dicho porcentaje se refiere al total de moles de neodimio cargado), como describen, por ejemplo, Marina N. G. et ál., en "Doklady Akademii Nauk SSSR" (1982), vol. 265, páginas 1431-1433.

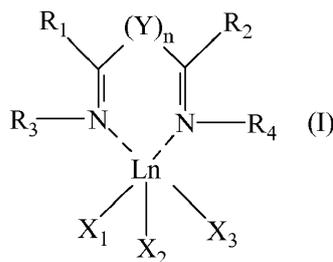
Se han obtenido sistemas catalíticos ternarios mucho más activos, que contenían un porcentaje más elevado de neodimio catalíticamente activo, mediante la reacción entre compuestos de alilo de neodimio obtenidos mediante la reacción entre el complejo de cloruro de neodimio con tetrahidrofurano (THF) y alilo de Grignard, y alquil aluminio [por ejemplo, trialquil aluminio, metilaluminóxano (MAO), tetra-iso-butil-aluminóxano (TIBAO)], como se describe, por ejemplo, en la patente italiana IT 1,228,442; o por: Porri L. et ál. en "Macromolecular Symposia" (1993), Vol. 66, páginas

231-244; Porri L. et ál. en "Polymer Preprints", "American Chemical Society Division Polymer Chemistry" (1998), vol. 39, páginas 214-215; Porri L. en "Recent developments in Lanthanide catalysts for 1,3-diene polymerization", en "ACS Symposium Series 749 - Olefin Polymerization: Emerging Frontiers" (2000), P. Arjunan, J. C. McGrath and T. Hanlon Eds., Oxford University Press, Estados Unidos, páginas 15-30. Dichos sistemas catalíticos ternarios proporcionan un polibutadieno que tiene una polidispersión mucho menor que los que se obtienen por medio de los sistemas catalíticos ternarios clásicos mencionados anteriormente. Además, dichos sistemas catalizadores ternarios también pueden producir poliisopreno y/u otros polímeros que derivan de la (co)polimerización de butadienos sustituidos, lo cual proporciona (co)polímeros con un alto contenido de unidades de 1,4-cis (es decir, un contenido $\geq 90\%$). En particular, se obtiene un polímero a partir de la polimerización de isopreno que tiene un contenido de unidades de 1,4-cis igual a aproximadamente 94%, que puede utilizarse de manera ventajosa para producir mezclas elastoméricas para la producción de neumáticos.

Como se mencionó anteriormente, debido al hecho de que los (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno y poliisopreno, con un alto contenido de unidades de 1,4-cis son los polímeros mayormente utilizados a escala industrial, en particular para la producción de neumáticos, el estudio de nuevos sistemas catalíticos capaces de proporcionar dichos (co)polímeros es todavía de gran interés.

El Solicitante ha enfrentado el problema de hallar un nuevo complejo que comprenda lantánidos que pueda utilizarse en un sistema catalítico capaz de proporcionar (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno y poliisopreno, lineal o ramificado, con un alto contenido de unidades de 1,4-cis, es decir, un contenido de unidades de 1,4-cis $\geq 99\%$ en el caso de polibutadieno y $\geq 98\%$ en el caso de poliisopreno. Además, dicho poliisopreno tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) similar a la del caucho natural.

Un objeto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I):



en donde:

- 25 - Ln representa un metal de la serie de lantánidos, preferiblemente seleccionado de neodimio (Nd), lantano (La); praseodimio (Pr), gadolinio (Gd), europio (Eu), terbio (Tb), samario (Sm), erbio (Er), iterbio (Yb);
- n es 0 o 1;
- Y representa un grupo -CHR en donde R representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineal o ramificado;
- 30 - R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; o R₁ y R₂ puede unirse opcionalmente entre sí de manera de formar junto con los demás átomos a los que están unidos un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene entre 4 y 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, en donde dicho ciclo contiene opcionalmente heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;
- 35 - R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo, C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos o grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- o R₂ y R₄ puede unirse opcionalmente entre sí de manera de formar junto con los demás átomos a los que están unidos un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene entre 3 y 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, en donde dicho ciclo contiene opcionalmente heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;
- 40 - o R₁ y R₃ puede unirse opcionalmente entre sí de manera de formar junto con los demás átomos a los que están unidos un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene entre 3 y 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, en donde dicho ciclo contiene opcionalmente otros heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;
- 45 - X₁, X₂ X₃, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, grupos -OCOR₅u -OR₅en donde R₅se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados.

50 Para el objetivo de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen más adelante, las definiciones de intervalos numéricos incluyen siempre los extremos, a menos que se especifique lo contrario.

Para el objetivo de la presente descripción y las reivindicaciones que siguen más adelante, la expresión "metal que pertenece a la familia de los lantánidos" significa cualquier metal de la Tabla Periódica de los Elementos que tenga un número atómico que oscile entre 57 y 71.

5 Cabe destacar que, para el objetivo de la presente invención y de las reivindicaciones que siguen más adelante, la expresión "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a la versión IUPAC de la "Tabla Periódica de los Elementos" con fecha 22 de junio de 2007, que se proporciona en el siguiente sitio de internet: www.iupac.org/reports/periodic_table.

10 La expresión "grupos alquilo C₁-C₂₀" se refiere a grupos alquilo lineal o ramificados que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀ son: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, n-nonilo, n-decilo, 2-butilo octilo, 5-metilhexilo, 4-etilhexilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo.

15 La expresión "grupos cicloalquilo" se refiere a grupos cicloalquilo que tienen entre 3 y 30 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: átomos halógenos; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxi C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos cicloalquilo son: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, hexametilciclohexilo, pentametilciclo-pentilo, 2-ciclooctiletilo, metilciclohexilo, metoxi-ciclohexilo, fluorociclohexilo, phenilciclohexilo.

20 La expresión "grupos arilo" significa grupos carbocíclicos aromáticos. Dichos grupos carbocíclicos aromáticos pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: átomos halógenos, tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxi C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos arilo son: fenilo, metilfenilo, trimetilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, chlorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno, antraceno.

25 El término "ciclo" se refiere a un sistema que contiene un anillo que contiene entre 3 y 6 átomos de carbono, que también contiene opcionalmente, además del átomo de nitrógeno, otros heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo. Los ejemplos específicos de ciclo son: piridina, tiadiazol.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, en dicho complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I):

- 30
- Ln es neodimio (Nd), lantano (La), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd);
 - R₁ y R₂, iguales entre sí, son un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, y son preferiblemente un grupo metilo; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;
 - R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados y son preferiblemente un grupo iso-propilo; o se seleccionan de grupos fenilo opcionalmente sustituidos; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;
 - 35 - X₁, X₂ y X₃, iguales entre sí, representan un átomo halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro.

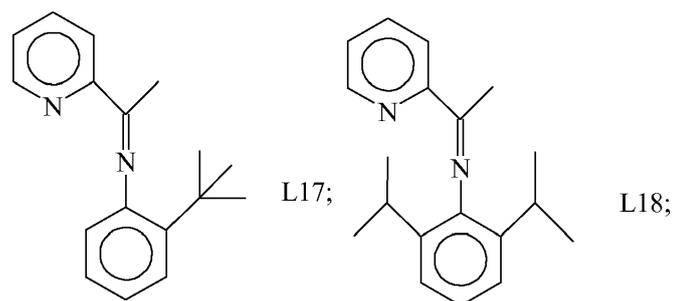
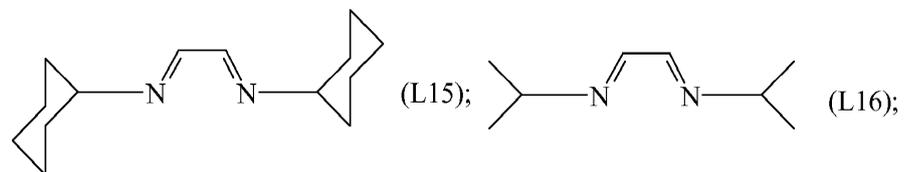
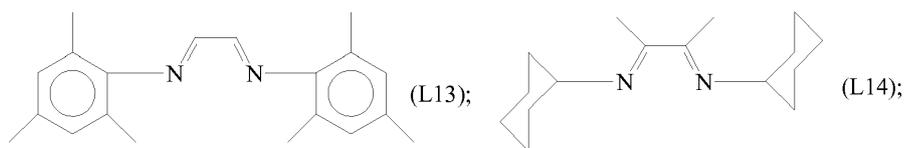
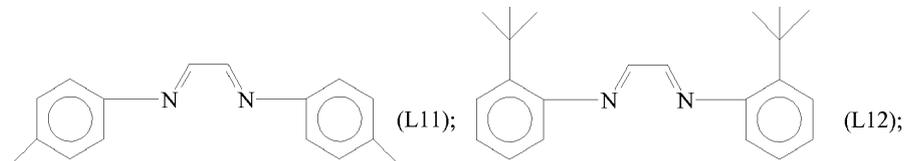
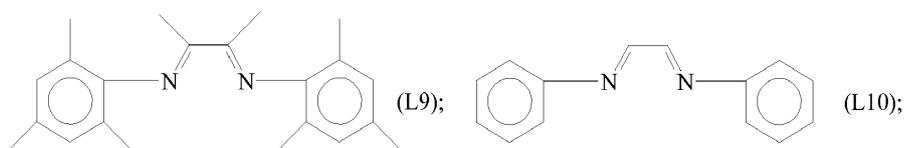
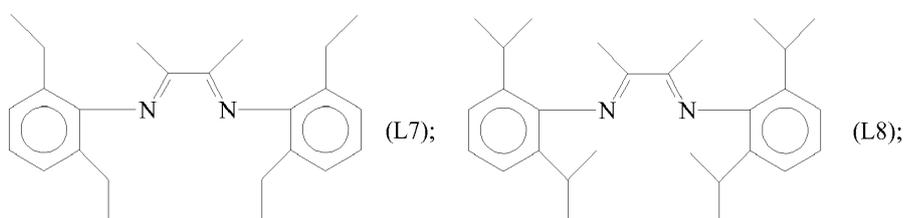
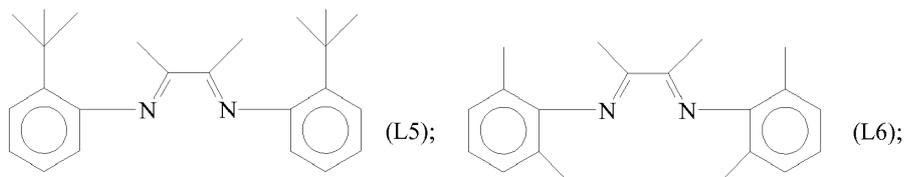
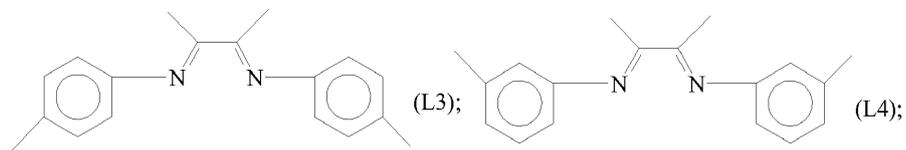
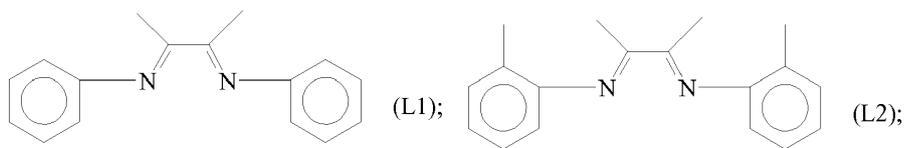
De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, en dicho complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I):

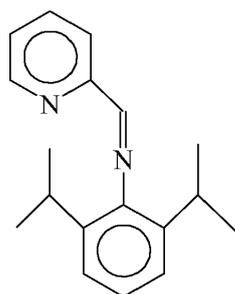
- 40
- Ln es neodimio (Nd), lantano (La), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd);
 - R₁ y R₃ están unidos entre sí y junto con los demás átomos a los que están unidos forman una piridina;
 - R₂ es un átomo de hidrógeno; o se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, y es preferiblemente un grupo metilo;
 - R₄ se selecciona de grupos fenilo opcionalmente sustituidos; o se selecciona de grupos cicloalquilo
 - 45 opcionalmente sustituidos;
 - X₁, X₂ y X₃, iguales entre sí, son un átomo halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro.

50 Se pretende que el complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I), según la presente invención, se encuentre en cualquier forma física, tal como, por ejemplo, forma sólida purificada y aislada, forma solvatada con un solvato adecuado o con soporte en sólidos orgánicos o inorgánicos adecuados, preferiblemente con una forma física granular o en polvo.

El complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) se prepara a partir de ligandos conocidos en la técnica.

55 Los ejemplos específicos de ligandos que pueden utilizarse con el fin de la presente invención son los que tienen las siguientes fórmulas (L1)-(L19):





L19.

Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L19) pueden prepararse por medio de procesos conocidos en la técnica. Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L19) se pueden preparar, por ejemplo:

- 5 - por medio de reacciones de condensación entre aminas primarias y α,β -dicetonas, como describen, por ejemplo: van der Poel H. et ál. en "Synthetic Communication" (1978), vol. 8, página 305; Svoboda M. et ál. en "Zeitschrift fuer Naturfoschung" (1981), Teil B, páginas 814-822; Dieck H. et ál. en "Zeitschrift fuer Naturfoschung" (1981), Teil B, páginas 823-832; Dieck H. et ál. en "Zeitschrift fuer Naturfoschung" (1975), Teil B, páginas 922-925;
- por medio de reacciones de condensación entre aminas primarias y glioxales, tal como describen, por ejemplo: Kliegman J. M. et ál. en "Tetrahedron" (1970), Vol. 26, páginas 2555-2560; Kliegman J. M. et ál. en "The Journal of Organic Chemistry" (1970), vol. 35(9), páginas 3140-3143; Barney V. C. et ál. en "Journal of Chemical Society" (1953), páginas 3610-3612; Horner L. et ál. en "Chemische Berichte" (1957), Vol. 90, páginas 2184-2189; Carson J. F. et ál. en "Journal of the American Chemical Society" (1953), vol. 75, páginas 4337-4338;
- 10 - por medio de reacciones de condensación entre aminas primarias y α -cetoaldehídos, como describen, por ejemplo: van der Poel H. et ál. en "Synthetic Communication" (1978), vol. 8, página 305; Svoboda M. et ál. en "Zeitschrift fuer Naturfoschung" (1981), Teil B, páginas 814-822; Dieck H. et ál. en "Zeitschrift fuer Naturfoschung" (1981), Teil B, páginas 823-832.

El complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) se puede preparar según procesos conocidos en la técnica para la preparación de complejos análogos de otros metales, tales como, por ejemplo, cobalto, níquel. Dicho complejo de bis-imina de lantánidos se puede preparar, por ejemplo, mediante la reacción entre compuestos de lantánidos que tienen la fórmula general $\text{Ln}(\text{X})_3$, en donde Ln y X tienen los mismos significados descritos anteriormente, como tales o en complejo con éteres [por ejemplo, dietiléter, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano], con ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L19) indicadas anteriormente, en una relación molar entre ligando (L)/lantánido (Ln) que oscila entre 1 y 1,5, preferiblemente operando en presencia de al menos un solvente de éter [por ejemplo, tetrahidrofurano (THF)] a temperatura ambiente. El complejo de bis-imina de lantánidos obtenidos de esta manera puede recuperarse posteriormente por medio de métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, precipitación por medio de un no solvente (por ejemplo, pentano), seguida por separación por filtración o decantación y solubilización posterior opcional en un solvente adecuado, seguida por cristalización a baja temperatura.

Para el objetivo de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen más adelante, la frase "temperatura ambiente" significa una temperatura que oscila entre 20°C y 25°C.

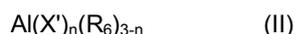
30 Tal como se especificó anteriormente, la presente se refiere, además, a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprenden dicho complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I).

Un objetivo adicional de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende:

(a) al menos un complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I);

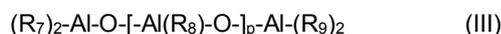
35 (b) al menos un co-catalizador seleccionado de:

(b₁) alquil aluminio que tienen la fórmula general (II):



en donde X' representa un átomo halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; R₆ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃-C₂₀, grupos arilo, en donde dichos grupos están opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y n es un entero entre 0 y 2;

(b₂) aluminoxanos que tienen la fórmula general (III):



en donde R₇, R₈ y R₉, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, un átomo halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos

cicloalquilo C_3-C_{20} , grupos arilo, en donde dichos grupos están opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y p es un entero entre 0 y 1000;

(b₃) compuestos que tienen la fórmula general (IV):



- 5 en donde D⁺ representa un ácido de Brønsted capaz de donar un protón y de reaccionar de manera irreversible con el sustituyente X del complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I); E⁻ representa un anión compatible capaz de estabilizar las especies catalíticas activas que se generan mediante la reacción de dos componente y que es suficientemente lábil como para poder ser retirado mediante un monómero olefínico, preferiblemente un átomo de boro, incluso más preferiblemente un anión que tiene la fórmula B(Ar)₄⁽⁻⁾ donde los
- 10 sustituyentes Ar, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos arilo, tales como, por ejemplo, fenilo, pentafluorofenilo, bis(trifluorometil)fenilo.

Los ejemplos específicos de alquil aluminio (b₁) que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención son: tri-metil-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-hexil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3-di-metilheptil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-pentil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-hexil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-heptil)-aluminio, tri-(2-metil-3-propil-hexil)-aluminio, tri-etil-aluminio, tri-(2-etil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3-metilpentil)-aluminio, tri-(2,3-di-etil-pentil-aluminio), tri-n-propil-aluminio, tri-iso-propil-aluminio, tri-(2-propil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-iso-propil-3-metil-butil)-aluminio, tri-n-butil-aluminio, tri-iso-butil-aluminio (TIBA), tri-tert-butil-aluminio, tri-(2-iso-butil-3-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-hexil)-aluminio, tri-(2-etil-3,3-di-metilbutil)-aluminio, tri-(2-etil-3,3-di-metil-pentil)-aluminio, tri-(2-iso-propil-3,3-dimetil-butil)-aluminio, tri-(2-tri-metilsilil-propil)-aluminio, tri-2-metil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-fenil-propil)-aluminio, tri-[2-(4-fluoro-fenil)-propil]-aluminio, tri-[2-(4-cloro-fenil)-propil]-aluminio, tri-[2-(3-iso-propil-fenil-tri-(2-fenil-butil)-aluminio, tri-(3-metil-2-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-fenil-pentil)-aluminio, tri-[2-(penta-fluoro-fenil)-propil]-aluminio, tri-(2,2-diphenil-etil)-aluminio, tri-(2-fenil-metil-propil)-aluminio, tri-pentil-aluminio, tri-hexil-aluminio, tri-ciclohexil-aluminio, tri-octil-aluminio, hidruro de di-etil-aluminio, hidruro de di-n-propil-aluminio, hidruro de di-n-butil-aluminio, hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH), hidruro de di-hexil-aluminio, hidruro de di-iso-hexil-aluminio, hidruro de dioctil-aluminio, hidruro de di-iso-octil-aluminio, di-hidruro de etil-aluminio, di-hidruro de n-propil-aluminio, di-hidruro de iso-butil-aluminio, cloruro de di-etil-aluminio, dicloruro de mono-etil-aluminio, cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-iso-butil-aluminio, dicloruro de iso-butil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio y también los compuestos correspondientes en los cuales uno de los sustituyentes de hidrocarburos se sustituye con un átomo de hidrógeno y en los cuales uno o dos de los sustituyentes de hidrocarburos se sustituyen con un grupo iso-butilo. Tri-iso-butil-aluminio (TIBA), hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) son particularmente preferidos.

Los ejemplos específicos de aluminóxanos (b₂) que son particularmente útiles para el objetivo de la invención son: metilaluminóxano (MAO), etil-aluminóxano, n-butil-aluminóxano, tetra-iso-butil-aluminóxano (TIBAO), terc-butil-aluminóxano, tetra-(2,4,4-tri-metil-pentil)-aluminóxano (TIOAO), tetra-(2,3-di-metil-butil)-aluminóxano (TDMBAO), tetra-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminóxano (TTMBAO). Metil-aluminóxano (MAO), tetra-iso-butil-aluminóxano (TIBAO) son particularmente preferidos. Dichos aluminóxanos pueden prepararse según procesos conocidos en la técnica. Dichos aluminóxanos pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de al menos un tri-alquil-aluminio o al menos un monocloruro de dialquil aluminio con agua o con una sal que contenga agua de cristalización, tal como, por ejemplo, pentahidrato de sulfato de cobre, hexadecahidrato de sulfato de aluminio, en presencia de al menos un solvente orgánico, tal como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno.

Los ejemplos específicos de compuestos (b₃) que tienen la fórmula general (IV) que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención son: tetrakis-pentafluorofenil-borato tributilamonio-tetrakis-pentafluorofenil-aluminato, tributilamonio-tetrakis-[(3,5-di-(trifluorofenil))-borato, tributilamonio-tetrakis-(4-fluorofenil)-borato, N,N-dimetilbenzil-amonio-tetrakis-pentafluorofenil-borato, N,N-di-metil-hexilamonio-tetrakis-pentafluorofenil-borato, N,N-dimetilanilinio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, N,N-dimetilanilinio-tetrakis-(pentafluorofenil)-aluminato, di-(propil)-amonio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, di-(ciclohexil)-amonio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenil-carbenio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenilcarbenio-tetrakis-(penta-fluorofenil)-aluminato. Tetrakis-pentafluorofenil-borato es preferido.

50 De manera alternativa, los compuestos (b₃) se pueden seleccionar de compuestos que tienen la fórmula B(Ar)₃, en donde Ar tiene los mismos significados descritos anteriormente; o de compuestos que tienen la fórmula B(Ar)₃P, en donde Ar tiene los mismos significados descritos anteriormente y P es un radical pirrol opcionalmente sustituido.

Se pueden encontrar detalles adicionales relacionados con alquil aluminios (b₁), aluminóxanos (b₂) y compuestos (b₃) en la solicitud de patente internacional WO 2011/061151.

55 Para el objetivo de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen más adelante, las expresiones “moles” y “relación molar” se utilizan con referencia a compuestos que consisten en moléculas y también con referencia a átomos e iones, omitiendo, para los últimos, las expresiones átomo gramo o relación atómica, incluso si son más científicamente correctas.

Según una modalidad preferida de la presente invención, en dicho sistema catalítico, la relación molar entre el lantánido presente en el complejo de bis-imina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) y el aluminio presente en el co-catalizador (b) seleccionado de alquil aluminios (b_1) o aluminoxanos (b_2) puede oscilar entre 5 y 5000, preferiblemente entre 10 y 1000.

- 5 Según una modalidad preferida de la presente invención, en dicho sistema catalítico, la relación molar entre el lantánido presente en el complejo de bis-imina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) y el boro presente en el co-catalizador (b) seleccionado de compuestos (b_3) que tienen la fórmula general (IV) puede oscilar entre 0,1 y 15, preferiblemente entre 0,5 y 10.

10 Para el objetivo de la presente invención, se pueden agregar opcionalmente otros aditivos o componentes al sistema catalítico anterior para adaptarlo para cumplir con requisitos prácticos específicos. Los sistemas catalíticos obtenidos de este modo deberían, por lo tanto, considerarse incluidos en el alcance de la presente invención. Los aditivos y/o componentes que se pueden agregar a la preparación y/o formulación del sistema catalítico objeto de la presente invención son, por ejemplo, solventes inertes, tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos; éteres alifáticos y/o aromáticos; aditivos con poca coordinación (por ejemplo, bases de Lewis) seleccionados, por ejemplo, de olefinas no polimerizables; éteres estéricamente impedidos o electrónicamente pobres; agentes halogenantes, tales como, por ejemplo, haluros de silicio, hidrocarburos hidrogenados, preferiblemente clorados; o mezclas de estos.

Dicho sistema catalítico se puede preparar según métodos conocidos en la técnica.

20 Dicho sistema catalítico, por ejemplo, puede prepararse por separado (llevarse a cabo) y posteriormente introducirse en el entorno de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico puede prepararse mediante la reacción de al menos un complejo de bis-imina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) con al menos un co-catalizador (b), opcionalmente en presencia de otros aditivos o componentes seleccionados de los enumerados anteriormente, en presencia de un solvente, tal como, por ejemplo, tolueno, heptano, a una temperatura que oscile entre 20°C y 60°C, durante un tiempo que oscile entre 10 segundos y 10 horas, preferiblemente entre 30 segundos y 5 horas. Se pueden encontrar más detalles acerca de la preparación de dicho sistema catalítico en los ejemplos que se proporcionan más adelante.

25 De manera alternativa, dicho sistema catalítico puede prepararse *in situ*, es decir, directamente en el entorno de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico se puede preparar mediante la introducción del complejo de bis-imina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I), el co-catalizador (b) y el o los dienos conjugados preseleccionados para ser (co)polimerizados por separado, al operar en condiciones en las cuales se lleva a cabo la (co)polimerización.

30 Para el objetivo de la presente invención, los sistemas catalíticos anteriores pueden también tener soporte en sólidos inertes, preferiblemente que consisten en óxidos de aluminio y/o silicio, tales como, por ejemplo, sílice, alúmina o silico-aluminatos. Las técnicas conocidas de soporte pueden utilizarse para dar soporte a dichos sistemas catalíticos, que comprenden en general el contacto, en un medio líquido inerte adecuado, entre el portador, activado opcionalmente mediante calentamiento hasta temperaturas más elevadas que 200°C, y uno o ambos componentes (a) y (b) del sistema catalítico objeto de la presente invención. Para el objetivo de la presente invención, no es necesario que ambos componentes tengan soporte, dado que el complejo de bis-imina de lantánidos (a) que tienen la fórmula general (I) solamente, o el co-catalizador (b) solamente, puede estar presente en la superficie del portador. En el último caso, el componente faltante en la superficie se coloca posteriormente en contacto con el componente con soporte, en el momento en el cual se forma el catalizador activo para la polimerización.

El complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) y los sistemas catalíticos basados en este, que tienen soporte en un sólido mediante la funcionalización de este último y la formación de un enlace covalente entre el sólido y el complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I), también se incluyen en el alcance de la presente invención.

- 45 La presente invención también se refiere a un proceso para la (co)polimerización de dienos conjugados, caracterizado por que utiliza dicho sistema catalítico.

La cantidad de complejo de bis-imina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) y de co-catalizador (b) que puede utilizarse en la (co)polimerización de dienos conjugados varía según el proceso de (co)polimerización que se llevará a cabo. Dicha cantidad es, en todo caso, una cantidad tal como para obtener una relación molar entre el lantánido presente en el complejo de bis-imida de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) y el metal presente en el co-catalizador (b), es decir, aluminio, cuando el co-catalizador (b) se selecciona de alquil aluminios (b_1) o aluminoxanos (b_2), boro, cuando el co-catalizador (b) se selecciona de compuestos (b_3) que tienen la fórmula general (IV), que se encuentre comprendida dentro de los valores indicados anteriormente.

55 Los ejemplos específicos de dienos conjugados que pueden (co)polimerizarse mediante el uso del sistema catalítico según la presente invención son: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, ciclo-1,3-hexadieno. Los dienos conjugados (co)polimerizables preferidos son 1,3-butadieno, isopreno. Los dienos conjugados (co)polimerizables anteriores pueden utilizarse solos o en una mezcla de

dos o más dienos. En el último caso, es decir, mediante el uso de una mezcla de dos o más dienos, se obtiene un copolímero.

Según una modalidad particularmente preferida, la presente invención se refiere a un proceso de polimerización de 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado por que utiliza dicho sistema catalítico.

5 Dicha (co)polimerización se lleva a cabo en general en presencia de un solvente de polimerización que se selecciona generalmente de solventes orgánicos inertes, tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos saturados, por ejemplo, butano, pentano, hexano, heptano o mezclas de estos; hidrocarburos ciano-alifáticos saturados, tales como, por ejemplo, ciclopentano, ciclohexano o mezclas de estos; mono-olefinas, tales como, por ejemplo, 1-buteno, 2-buteno o mezclas de estos; hidrocarburos aromáticos, tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o mezclas de estos; hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-diclorometano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno o mezclas de estos. El solvente de (co)polimerización se selecciona preferiblemente de hidrocarburos alifáticos saturados.

10 De manera alternativa, dicha (co)polimerización se puede llevar a cabo mediante el uso, como solvente de (co)polimerización, de los mismos dienos conjugados que se van a (co)polimerizar, según el proceso conocido como "proceso a granel".

15 La concentración del dieno conjugado que se va a (co)polimerizar en dicho solvente de (co)polimerización oscila generalmente entre 5% en peso y 50% en peso, preferiblemente entre 10% en peso y 20% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de solvente/dieno conjugado.

20 En general, dicha (co)polimerización se puede llevar a cabo a una temperatura que oscile entre -70°C y $+100^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre -20°C y $+80^{\circ}\text{C}$.

En lo que respecta a la presión, es preferible operar a la presión de los componentes de la mezcla que se van a (co)polimerizar.

Dicha (co)polimerización se puede llevar a cabo ya sea de manera continua o en lotes.

25 Como se indicó anteriormente, el uso del complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) permite obtener (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno y poliisopreno ramificados o lineales, con un alto contenido de unidades de 1,4-cis, es decir, un contenido de unidades de 1,4-cis $\geq 99\%$ en el caso de polibutadieno y $\geq 98\%$ en el caso de poliisopreno.

Se proporcionan a continuación algunos ejemplos ilustrativos y no taxativos para comprender mejor la presente invención y para su puesta en práctica.

30 Ejemplos

Reactivos y materiales

Los reactivos y materiales utilizados en los siguientes ejemplos de la invención se indican en la lista que sigue a continuación, junto con sus pretratamientos opcionales y su proveedor:

- 35 - anilina (Aldrich): se utilizó como estaba;
- complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$]: obtenido mediante la extracción de tricloruro de neodimio (NdCl_3) (Strem Chemicals) con tetrahidrofurano (THF) en el punto de ebullición, tal como describen Yang J. H. et ál., en "Macromolecules" (1982), vol. 15(2), páginas 230-233;
- tricloruro de lantano (LaCl_3) (Strem Chemicals): se utilizó como estaba;
- tricloruro de praseodimio (PrCl_3) (Strem Chemicals): se utilizó como estaba;
- 40 - tetrahidrofurano (THF) (Carlo Erba, RPE): se mantuvo a temperatura de reflujo en potasio/benzofenona y después se destiló en nitrógeno;
- metanol (Carlo Erba, RPE): se utilizó como estaba;
- etanol (Carlo Erba, RPE): se utilizó como estaba;
- ácido fórmico (85%) (Carlo Erba, RPE): se utilizó como estaba;
- 45 - 2,3-butandiona (Aldrich): se utilizó como estaba;
- o-toluidina (Aldrich): se utilizó como estaba;
- m-toluidina (Aldrich): se utilizó como estaba;
- p-toluidina (Aldrich): se utilizó como estaba;
- 2-terc-butilanilina (Aldrich): se utilizó como estaba;
- 50 - 2,6-dimetilanilina (Aldrich): se utilizó como estaba;
- 2,4,6-trimetilanilina (Aldrich): se utilizó como estaba;
- 2,6-di-isopropilanilina (Aldrich): se utilizó como estaba;
- 2-piridincarboxialdehído (Aldrich): se utilizó como estaba;
- ciclohexilamina (Aldrich): se utilizó como estaba;
- 55 - acetilpiridina (Aldrich): se utilizó como estaba;

- glioxal (Aldrich): solución acuosa al 40%;
- tolueno (Aldrich): puro, $\geq 99,5\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- 1,3-butadieno (Air Liquide): puro, $\geq 99,5\%$, se evaporó del recipiente antes de cada producción, se secó mediante el pasaje a través de una columna equipada con tamices moleculares y se condensó dentro del reactor preenfriado hasta -20°C ;
- isopreno (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, se sometió a reflujo en hidruro de calcio, entonces se destiló mediante "separación en serie" y se mantuvo en una atmósfera de nitrógeno;
- tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) (Akzo Nobel): solución de ciclohexano al 10% en peso;
- metilaluminoxano (MAO) (Aldrich): solución de tolueno al 10% en peso;
- hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (Aldrich): se utilizó como estaba;
- Nd-2-etilhexanoato $[\text{Nd}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{15})_3]$ (Aldrich): solución 0,05 M en heptano;
- heptano (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- pentano (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- cloruro de di-etil aluminio $[\text{AlEt}_2\text{Cl}]$ (Schering AG): se utilizó como estaba;
- tri-iso-butil aluminio [TIBA] (Schering AG) : se utilizó como estaba;
- tetracloroetileno deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): se utilizó como estaba;
- deuterato de cloroformo deuterado (CDCl_3) (Acros): se utilizó como estaba.

Se utilizaron los métodos de análisis y caracterización indicados a continuación.

Análisis elemental

20 a) Determinación de Nd, La, Pr

Para la determinación de la cantidad en peso de los metales Nd, La y Pr, en los complejos de bis-imina de lantánidos objeto de la presente invención, se pesó exactamente una alícuota, mediante la operación en un desecador con un flujo de nitrógeno, de aproximadamente 30-50 mg de muestra, se colocó en un crisol de platino de aproximadamente 30 ml, junto con una mezcla de 1 ml de ácido fluorhídrico (HF) al 40%, 0,25 ml de sulfúrico (H_2SO_4) al 96% y 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70%. El crisol se calentó entonces en una placa, mediante el aumento de la temperatura hasta la aparición de vapores sulfúricos blancos (aproximadamente 200°C). La mezcla obtenida de este modo se enfrió hasta temperatura ambiente (20°C - 25°C), se agregó 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70% y la mezcla entonces se calentó hasta la aparición de vapores. Después de repetir la secuencia anterior dos veces adicionales, se obtuvo una solución límpida, casi incolora. Se agregaron entonces 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) y aproximadamente 15 ml de agua, sin calentar, y la mezcla se calentó entonces hasta 80°C durante aproximadamente 30 minutos. La muestra preparada de este modo se diluyó con agua, con una pureza MilliQ, hasta un peso de aproximadamente 50 g que se pesó exactamente, para obtener una solución en la cual se llevó a cabo la determinación instrumental analítica mediante el uso del espectrómetro ICP-OES (plasma de detección óptica) Thermo Optek IRIS Advantage Duo, mediante la comparación con soluciones a una concentración conocida. Para este objetivo, se preparó una línea de calibración para cada analito, dentro del intervalo de 0 ppm - 10 ppm, midiendo soluciones que tienen un título conocido obtenido mediante dilución en peso de soluciones certificadas.

La solución de la muestra preparada como se describió anteriormente se diluyó nuevamente en peso para obtener concentraciones cercanas a las utilizadas como referencia, antes de llevar a cabo el análisis espectrofotométrico. Todas las muestras se prepararon por duplicado. Los resultados se consideraron aceptables si los datos individuales de las pruebas en duplicado no diferían por más de 2% en relación con su valor promedio.

b) Determinación de cloro

Para este objetivo, se pesaron exactamente muestras de los complejos de bis-imina de lantánidos de la presente invención, aproximadamente 30 mg - 50 mg, en vasos de 100 ml en un desecador con una corriente de nitrógeno. Se agregaron 2 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y, fuera del desecador, 50 ml de agua MilliQ. La mezcla se llevó al punto de ebullición en una placa con agitación magnética durante 30 minutos. Se dejó enfriar, se agregó ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido a 1/5 hasta que la reacción se volvió ácida y la mezcla se tituló con nitrato de plata (AgNO_3) 0,1 N con un titrimetro potenciometro.

c) Determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno

La determinación del carbono, hidrógeno y nitrógeno en los complejos de bis-imina de lantánidos objeto de la presente invención y también en los ligandos utilizados para el objetivo de la presente invención se llevó a cabo por medio de un analizador automático Carlo Erba Mod. 1106.

Espectros de ^{13}C -HMR y ^1H -HMR

Los espectros de ^{13}C -HMR y ^1H -HMR se registraron por medio de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear mod. Bruker Avance 400, mediante el uso de tetracloroetileno deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) a 103°C y hexametildisiloxano (HDMS) como patrón interno o mediante el uso de cloroformo deuterado (CDCl_3) a 25°C y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Se utilizaron soluciones poliméricas con concentraciones iguales a 10% en peso con respecto al peso total de la solución polimérica para este fin.

La microestructura de los polímeros [es decir, contenido de unidades de 1,4-cis (%)] se determinó mediante análisis de los espectros anteriores basado en lo que indicado en la bibliografía por Mochel, V. D., en "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), vol. 10, fascículo 4, páginas 1009-1018, para el polibutadieno; y por Sato, H., et ál., en "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1979), vol. 17, fascículo 11, páginas 3551-3558 para el poliisopreno.

Espectros I.R.

Los espectros I.R. (FT-IR) se registraron por medio de un espectrofotómetro Bruker IFS 48.

Los espectros I.R. (FT-IR) de los ligandos utilizados en la presente invención se obtuvieron mediante la dispersión del ligando que será analizado en bromuro de potasio anhidro (KBr) (discos de KBr) o en una suspensión de nujol.

Los espectros I.R. (FT-IR) de los complejos de bis-imina de lantánidos objeto de la presente invención se obtuvieron mediante la dispersión del complejo de bis-imina de lantánidos que será analizado en bromuro de potasio anhidro (KBr) (discos de KBr) o en una suspensión de nujol.

Los espectros I.R. (FT-IR) de los polímeros se obtuvieron a partir de películas poliméricas en comprimidos de bromuro de potasio (KBr), en donde dichas películas se obtuvieron mediante deposición de una solución del polímero que será analizado en o-diclorobenceno caliente. La concentración de las soluciones poliméricas analizadas fue igual a 10% en peso con respecto al peso total de la solución polimérica.

Análisis térmico (DSC)

El análisis térmico de DSC ("calorimetría diferencial de barrido") para determinar el punto de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) de los polímeros obtenidos se llevó a cabo mediante el uso de un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer Pyris. Para este fin, se analizaron 5 mg de polímero con una tasa de barrido que oscilaba entre 1°C/min y 20°C/min en una atmósfera de nitrógeno inerte.

El análisis térmico de DSC ("calorimetría diferencial de barrido") para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros obtenidos y del caucho natural (NR, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo mediante el calorímetro anterior, mediante el uso del siguiente programa térmico: isotérmico durante 3 minutos a +70°C; enfriamiento desde +70°C hasta -90°C a una tasa de 10°C/min; isotérmico durante 3 min a -90°C; calentamiento desde -90°C hasta +70°C a una tasa de 10°C/min.

Determinación del peso molecular

La determinación del peso molecular (M_w , por sus siglas en inglés) de los polímeros obtenidos se llevó a cabo por medio de GPC ("cromatografía de permeación de gel"), mediante la operación con las siguientes condiciones:

- bomba Agilent 1100;
- detector I.R. Agilent 1100;
- columnas PL Mixed-A;
- solvente/eluyente: tetrahidrofurano (THF);
- flujo 1 ml/min;
- temperatura: 25°C;
- cálculo de la masa molecular: método de calibración universal.

Se especifica el peso molecular promedio en peso (M_w) y el índice de polidispersión (PDI) correspondiente a la relación M_w/M_n (M_n = peso molecular promedio en número).

Determinación de la ramificación

La determinación de la ramificación de los polímeros obtenidos se llevó a cabo mediante la técnica GPC/MALLS obtenida mediante el acoplamiento de un detector de dispersión de luz de múltiples ángulos (MALLS) con un sistema de elusión SEC/RI tradicional, mediante la operación en las siguientes condiciones:

- bomba Agilent 1050;
- detector I.R. Agilent 1050;
- detector MALLS Dawn-DSP Wyatt - Technology, $\lambda = 632,8$ nm;
- columnas PL GEL Mixed-A (x4);
- solvente/eluyente: tetrahidrofurano (THF);
- flujo 1 ml/min;
- temperatura: 25°C.

Al operar como se describió anteriormente, puede llevarse a cabo al mismo tiempo la medición absoluta del peso molecular y del radio de giro de las macromoléculas que se separaron mediante el sistema cromatográfico: la cantidad de luz dispersada a partir de especies macromoleculares en solución de hecho puede utilizarse directamente para

obtener su peso molecular, mientras que la variación angular de la dispersión se correlaciona directamente con sus dimensiones promedio. La relación fundamental que se utiliza se representa mediante la siguiente ecuación (1):

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2c \quad (1)$$

en donde:

- 5 - K^* es la constante óptica que depende de la longitud de onda de la luz utilizada, el índice de refracción (dn/dc) del polímero, el solvente utilizado;
- M_w es el peso molecular promedio en peso;
 - c es la concentración de la solución polimérica;
- 10 - R_θ es la intensidad de la luz dispersada, medida con en el ángulo θ (factor de exceso de Rayleigh);
- P_θ es la función que describe la variación de la luz dispersada con el ángulo en el cual se mide para un ángulo θ igual a 0;
 - A_2 es el segundo coeficiente virial.
 - Para concentraciones muy bajas (típicamente de un sistema de GPC), la ecuación (1) indicada anteriormente se reduce a la siguiente ecuación (2):

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} \quad (2)$$

- 15 en donde K^* , c , R_θ , M_w y P_θ tienen los mismos significados definidos anteriormente y al llevar a cabo la medición en varios ángulos, la extrapolación al ángulo nulo de la función K^*c/R_θ en relación con $\sin^2\theta/2$ proporciona el peso molecular del valor de intersección y el radio de giro de la pendiente.

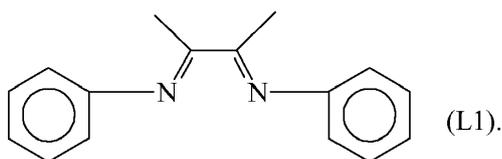
- 20 Además, dado que esta medición se lleva a cabo para cada corte transversal del cromatograma, es posible obtener una distribución tanto del peso molecular como del radio de giro.

Las dimensiones macromoleculares en solución se correlacionan directamente con su grado de ramificación: para el mismo peso molecular, cuanto menores las dimensiones de la macromolécula con respecto al correspondiente lineal, mayor será el grado de ramificación.

- 25 Las informaciones relacionadas con la macroestructura del polímero se deducen de modo cualitativo a partir del valor del parámetro α , que representa la pendiente de la curva que correlaciona el radio de giro con el peso molecular: cuando, en las mismas condiciones de análisis, este valor disminuye con respecto a una macroestructura del tipo lineal, hay presencia de un polímero que tiene una macroestructura de tipo ramificado. El valor típico del parámetro α para polibutadieno lineal con un alto contenido de unidades de 1,4-cis en tetrahidrofurano (THF) es igual a 0,58-0,60.

Ejemplo 1

- 30 Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L1)



Se agregaron unas pocas gotas de ácido fórmico a una solución de 9,32 g (100 mmoles) de anilina en 100 ml de metanol, mediante lo cual se obtuvo una solución amarilla. Se agregó por goteo con agitación una solución de 2,3-butandiona (4,3 g - 50 mmoles) en 50 ml de metanol a dicha solución amarilla.

- 35 La mezcla total se dejó en agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 horas hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. La mezcla se dejó en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 11,65 g de un sólido amarillento (rendimiento = 98%) que tenía la fórmula (L1).

Peso molecular (MW): 236,31.

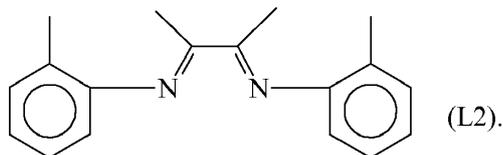
- 40 Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 80,98% (81,2%); H: 6,82% (6,82%); N: 11,81% (11,85%).

FT-IR (nujol): 1634 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$).

La Figura 5 muestra el espectro de FT-IR (nujol) del ligando que tiene la fórmula (L1) obtenido.

Ejemplo 2

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L2)



5 Se agregaron unas pocas gotas de ácido fórmico y 6 g de tamices moleculares 4A a una solución de 4,3 g (50 mmoles) de 2,3-butandiona en 50 ml de cloroformo, mediante lo cual se obtuvo una suspensión. Se agregó por goteo con agitación una solución de o-toluidina (10,7 g - 100 mmoles) en 50 ml de metanol a dicha suspensión enfriada hasta 0°C.

10 Al final de la adición, la temperatura se dejó elevar y la mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Los tamices moleculares se eliminaron entonces mediante filtración y se retiró el cloroformo mediante evaporación al vacío mediante lo cual se obtuvo un sólido. El sólido obtenido se cristalizó a partir de metanol, mediante lo cual se obtuvieron 8,5 g de un sólido amarillo (rendimiento = 64%) que tenía la fórmula (L2).

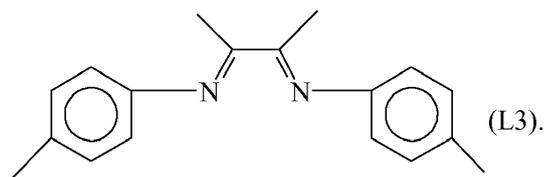
FT-IR (nujol): 1641 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

Peso molecular (MW): 264,37.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 81,18% (81,78%); H: 7,59% (7,63%); N: 10,62% (10,6%).

15 Ejemplo 3

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L3)



20 Se agregaron unas pocas gotas de ácido fórmico y 10 g de tamices moleculares 4A a una solución de 8,6 g (100 mmoles) de 2,3-butandiona en 100 ml de cloroformo, mediante lo cual se obtuvo una suspensión. Se agregó por goteo con agitación una solución de m-toluidina (21,42 g - 200 mmoles) en 100 ml de metanol a dicha suspensión enfriada hasta 0°C.

25 Al final de la adición, la temperatura se dejó elevar y la mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Los tamices moleculares se eliminaron entonces mediante filtración y se retiró el cloroformo mediante evaporación al vacío mediante lo cual se obtuvo un sólido. El sólido obtenido se cristalizó a partir de metanol, mediante lo cual se obtuvieron 16,9 g de un sólido amarillo (rendimiento = 64%) que tenía la fórmula (L3).

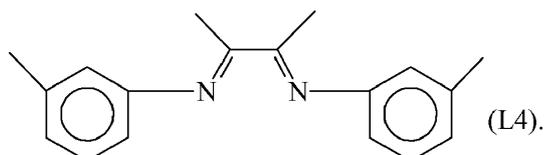
FT-IR (nujol): 1643 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

Peso molecular (MW): 264,37.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 81,554% (81,78%); H: 7,58% (7,63%); N: 10,58% (10,6%).

Ejemplo 4

30 Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L4)



Se agregaron unas pocas gotas de ácido fórmico a una solución de 9,32 g (100 mmoles) de m-toluidina en 100 ml de metanol, mediante lo cual se obtuvo una solución amarilla. Se agregó por goteo con agitación una solución de 2,3-butandiona (4,3 g - 50 mmoles) en 50 ml de metanol a dicha solución.

La mezcla total se dejó en agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 horas hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. La mezcla se dejó en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 11,65 g de un sólido amarillento (rendimiento = 98%) que tenía la fórmula (L4).

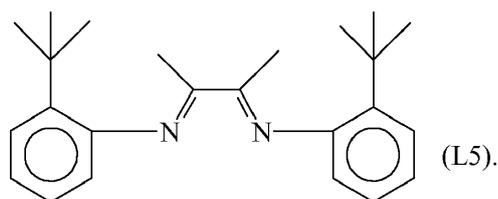
5 FT-IR (nujol): $1634\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Peso molecular (MW): 264,37.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 80,98% (81,2%); H: 6,82% (6,82%); N: 11,81% (11,85%).

Ejemplo 5

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L5)



10

Se agregaron unas pocas gotas de ácido fórmico a una solución de 13,49 g (90 mmoles) de 2-terc-butilanilina en 50 ml de metanol, mediante lo cual se obtuvo una solución amarilla. Se agregó por goteo con agitación una solución de 2,3-butandiona (3,875 g - 45 mmoles) en 30 ml de metanol a dicha solución.

15 La mezcla total se dejó en agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 horas hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. La mezcla se dejó en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 14,1 g de un sólido amarillento (rendimiento = 90%) que tenía la fórmula (L5).

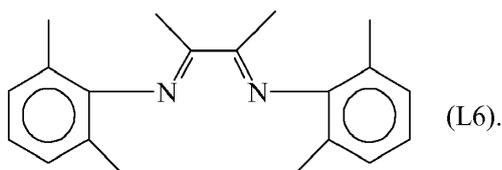
FT-IR (nujol): $1636\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Peso molecular (MW): 348,53.

20 Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 81,95% (82,71%); H: 9,26% (9,25%); N: 8,02% (8,01%).

Ejemplo 6

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L6)



25 Se agregaron unas pocas gotas de ácido fórmico a una solución de 21,81 g (180 mmoles) de 2,6-dimetilanilina en 100 ml de metanol, mediante lo cual se obtuvo una solución amarilla. Se agregó por goteo con agitación una solución de 2,3-butandiona (7,75 g - 90 mmoles) en 90 ml de metanol a dicha solución.

30 La mezcla total se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 horas hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. La mezcla se dejó en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 20,6 g de un sólido amarillento (rendimiento = 98%) que tenía la fórmula (L6).

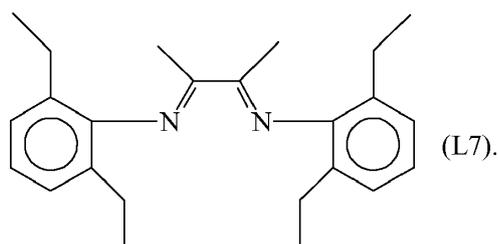
FT-IR (nujol): $1643\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Peso molecular (MW): 292,42.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 81,54% (82,15%); H: 8,25% (8,27%); N: 9,52% (9,58%).

Ejemplo 7

35 Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L7)



Se agregaron unas pocas gotas de ácido fórmico a una solución de 21,81 g (180 mmoles) de 2,6-dimetilanilina en 80 ml de metanol, mediante lo cual se obtuvo una solución amarilla. Se agregó por goteo con agitación una solución de 2,3-butandiona (7,75 g - 90 mmoles) en 100 ml de metanol a dicha solución.

- 5 La mezcla total se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 horas hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. La mezcla se dejó en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 27 g de un sólido amarillento (rendimiento = 86%) que tenía la fórmula (L7).

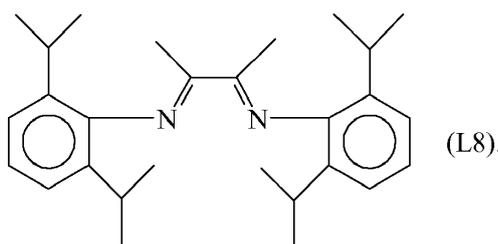
FT-IR (nujol): $1644 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{(C=N)}}$.

- 10 Peso molecular (MW): 348,53.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 82,6% (82,71%); H: 9,29% (9,25%); N: 8,04% (8,04%).

Ejemplo 8

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L8)



- 15 Se agregaron unas pocas gotas de ácido fórmico a una solución de 15,96 g (90 mmoles) de 2,6-dimetilanilina en 80 ml de metanol, mediante lo cual se obtuvo una solución amarilla. Se agregó por goteo con agitación una solución de 2,3-butandiona (3,875 g - 45 mmoles) en 80 ml de metanol a dicha solución.

La mezcla total se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 horas hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. La mezcla se dejó en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 15,4 g de un sólido amarillento (rendimiento = 84%) que tenía la fórmula (L8).

- 20

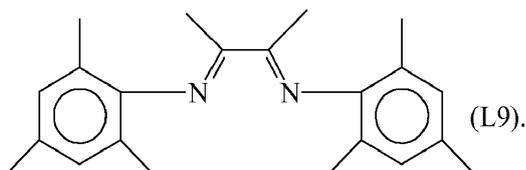
FT-IR (nujol): $1640 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{(C=N)}}$.

Peso molecular (MW): 404,64.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 82,86% (83,11 %); H: 9,97 % (9,96%); N: 6,94% (6,92%).

- 25 Ejemplo 9

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L9)



Se agregaron unas pocas gotas de ácido fórmico a una solución de 24,34 g (180 mmoles) de 2,4,6-trimetilanilina en 60 ml de metanol, mediante lo cual se obtuvo una solución amarilla. Se agregó por goteo con agitación una solución de 2,3-butandiona (7,75 g - 90 mmoles) en 100 ml de metanol a dicha solución.

- 30

La mezcla total se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 horas hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. La mezcla se dejó en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 27,25 g de un sólido amarillento (rendimiento = 94,5%) que tenía la fórmula (L9).

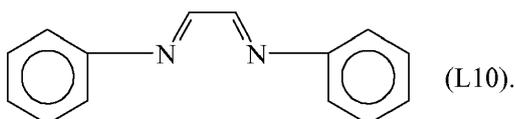
5 FT-IR (nujol): $1636\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Peso molecular (MW): 320,48.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 81,62% (82,45%); H: 8,80% (8,81%); N: 8,66% (8,74%).

Ejemplo 10

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L10)



10

Se disolvieron 9,32 g (100 mmoles) de anilina en una mezcla de metanol y agua destilada (50 ml + 100 ml). Se agregaron 7,26 g (50 mmoles) de glioxal (solución acuosa al 40% en peso) a la solución obtenida de este modo, se enfrió hasta 0°C con un baño de agua/hielo y con agitación vigorosa. La solución obtenida se dejó en agitación a temperatura ambiente, hasta que se obtuvo la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se lavó con metanol, se recristalizó con pentano y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 9,41 g de un producto microcristalino de color amarillento (rendimiento = 90%) que tenía la fórmula (L10).

15

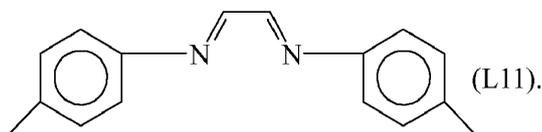
FT-IR (nujol): $1600\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Peso molecular (MW): 208,26.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 81,0% (80,74%); H: 5,7% (5,81%); N: 13,35 % (13,45%).

20 Ejemplo 11

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L11)



25

Se disolvieron 10,72 g (100 mmoles) de p-toluidina en una mezcla de metanol y agua destilada (50 ml + 100 ml). Se agregaron 7,26 g (50 mmoles) de glioxal (solución acuosa al 40% en peso) a la solución obtenida de este modo, se enfrió hasta 0°C con un baño de agua/hielo y con agitación vigorosa. La solución obtenida se dejó bajo agitación a temperatura ambiente, hasta que se obtuvo la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se lavó con metanol, se recristalizó con pentano y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 9,92 g de un producto microcristalino de color amarillento (rendimiento = 84%) que tenía la fórmula (L11).

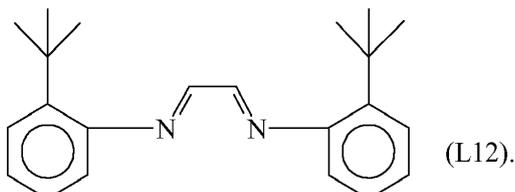
FT-IR (nujol): $1612\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

30 Peso molecular (MW): 236,31.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 81,2% (81,32%); H: 6,79% (6,82%); N: 11,83% (11,85%).

Ejemplo 12

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L12)



35 Se disolvieron 14,924 g (100 mmoles) de 2-terc-butilanilina en una mezcla de metanol y agua destilada (50 ml + 100 ml). Se agregaron 7,26 g (50 mmoles) de glioxal (solución acuosa al 40% en peso) a la solución obtenida de este

modo, se enfrió hasta 0°C con un baño de agua/hielo y con agitación vigorosa. La solución obtenida se dejó bajo agitación a temperatura ambiente, hasta que se obtuvo la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se lavó con metanol, se recristalizó con pentano y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 12 g de un producto microcristalino de color amarillento (rendimiento = 75%) que tenía la fórmula (L12).

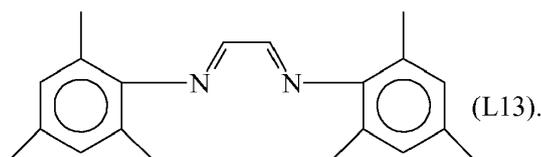
5 FT-IR (nujol): 1608 cm^{-1} $_{\text{V(C=N)}}$.

Peso molecular (MW): 320,47.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 82,42% (82,45%); H: 8,80% (8,81%); N: 8,76% (8,74%).

Ejemplo 13

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L13)



10 Se disolvieron 13,52 g (100 mmoles) de 2,4,6-trimetilanilina en una mezcla de metanol y agua destilada (50 ml + 100 ml). Se agregaron 7,26 g (50 mmoles) de glicoxal (solución acuosa al 40% en peso) a la solución obtenida de este modo, se enfrió hasta 0°C con un baño de agua/hielo y con agitación vigorosa. La solución obtenida se dejó bajo agitación a temperatura ambiente, hasta que se obtuvo la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se lavó con metanol, se recristalizó con pentano y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 12 g de un producto microcristalino de color amarillento (rendimiento = 82%) que tenía la fórmula (L13).

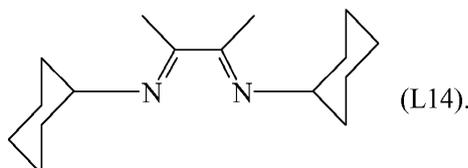
15 FT-IR (nujol): 1616 cm^{-1} $_{\text{V(C=N)}}$.

Peso molecular (MW): 292,42.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 82,0% (82,15%); H: 8,28% (8,27%); N: 9,5% (9,58%).

20 Ejemplo 14

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L14)



25 Se agregaron unas pocas gotas de ácido fórmico, 10 g de tamices moleculares 4A a una solución de 4,56 g (46 mmoles) de ciclohexilamina en 50 ml de cloroformo y una solución de 2,3-butandiona (1,98 g - 23 mmoles) en 50 ml de cloroformo por goteo con agitación.

La mezcla total se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Los tamices moleculares se eliminaron entonces mediante filtración y se retiró el cloroformo mediante evaporación al vacío mediante lo cual se obtuvo un sólido. El sólido obtenido se recristalizó con metanol, se filtró y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 6 g de un sólido blanco (rendimiento = 27%) que tenía la fórmula (L14).

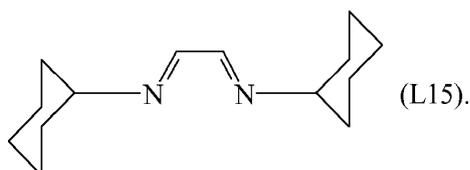
30 FT-IR (nujol): 1636 cm^{-1} $_{\text{V(C=N)}}$.

Peso molecular (MW): 248,41.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 77,30% (77,36%); H: 11,40% (11,36%); N: 11,31% (11,28%).

Ejemplo 15

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L15)



- 5 Se disolvieron 9,92 g (100 mmoles) de ciclohexilamina en una mezcla de metanol y agua destilada (50 ml + 100 ml). Se agregaron 7,26 g (50 mmoles) de glioxal (solución acuosa al 40% en peso) a la solución obtenida de este modo, se enfrió hasta 0°C con un baño de agua/hielo y con agitación vigorosa. La solución obtenida se dejó bajo agitación a temperatura ambiente, hasta que se obtuvo la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se lavó con metanol, se recristalizó con pentano y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 7,75 g de un producto microcristalino blanco (rendimiento = 70%) que tenía la fórmula (L15).

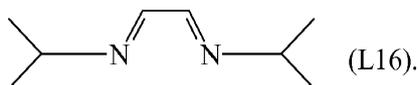
FT-IR (nujol): 1621 cm^{-1} $\nu_{\text{C=N}}$.

Peso molecular (MW): 220,36.

- 10 Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 76,30 % (76,31%); H: 10,99% (10,98%); N: 12,69% (12,71%).

Ejemplo 16

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L16)



- 15 Se disolvieron 5,9 g (100 mmoles) de 2,4,6-trimetilanilina en una mezcla de metanol y agua destilada (50 ml + 100 ml). Se agregaron 7,26 g (50 mmoles) de glioxal (solución acuosa al 40% en peso) a la solución obtenida de este modo, se enfrió hasta 0°C con un baño de agua/hielo y con agitación vigorosa. La solución obtenida se dejó bajo agitación a temperatura ambiente, hasta que se obtuvo la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se lavó con metanol, se recristalizó con pentano y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 4,8 g de un producto microcristalino blanco (rendimiento = 68%) que tenía la fórmula (L16).

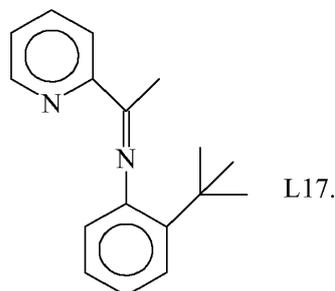
- 20 FT-IR (nujol): 1631 cm^{-1} $\nu_{\text{C=N}}$.

Peso molecular (MW): 140,22.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 68,50% (68,52%); H: 11,51% (11,50%); N: 19,96% (19,98%).

Ejemplo 17

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L17)



- 25 Se cargaron 10,09 g (90 mmoles) de acetilpiridina, 13,43 g (90 mmoles) de 2-terc-butilanilina y 0,25 ml de ácido fórmico en 100 ml de metanol en un matraz equipado con un aparato Dean-Stark: la mezcla total se dejó a temperatura de reflujo durante 8 horas. La solución obtenida de este modo se evaporó al vacío y el sólido obtenido se recristalizó a partir de etanol, mediante lo cual se obtuvieron 7 g de un producto microcristalino amarillo (rendimiento = 30,8%) que tenía la fórmula (L17).

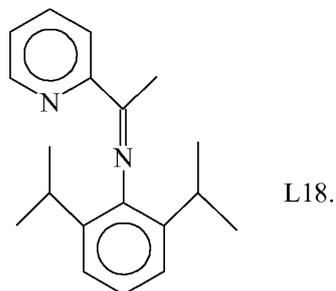
- 30 FT-IR (nujol): 1640 cm^{-1} $\nu_{\text{C=N}}$.

Peso molecular (MW): 252,35.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 81,0% (80,91%); H: 7,95% (7,99%); N: 10,99% (11,10%).

Ejemplo 18

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L18)



- 5 Se introdujeron 15,96 g (90 mmoles) de 2,6-di-iso-propilanilina en un matraz junto con 50 ml de metanol y 0,25 ml de ácido fórmico. Se agregaron 50 ml de metanol que contenía 10,9 g (90 mmoles) de acetilpiridina por goteo a la solución obtenida de este modo a temperatura ambiente. La solución obtenida se dejó en agitación a temperatura ambiente, hasta que se obtuvo la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se lavó con metanol frío y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 12,6 g de un producto microcristalino amarillo (rendimiento = 53%) que tenía la fórmula (L18).

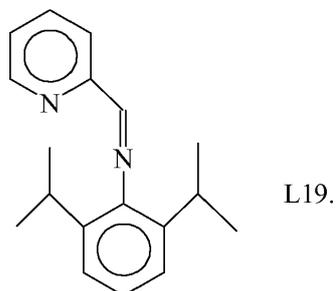
FT-IR (nujol): $1652\text{ cm}^{-1}\nu_{\text{(C=N)}}$.

- 10 Peso molecular (MW): 280,41.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 81,52% (81,38%); H: 8,57% (8,63%); N: 9,90% (9,99%).

Ejemplo 19

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L19)



- 15 Se calentaron a temperatura de reflujo 7,1 g (40 mmoles) de 2,6-di-iso-propilanilina y 4,3 g de 2-piridincarboxialdehído (40 mmoles) en 50 ml de etanol durante 2,5 horas. La solución obtenida de este modo se evaporó al vacío y el sólido obtenido se cristalizó a partir de pentano, mediante lo cual se obtuvieron 9 g de un producto cristalino amarillo (rendimiento = 98,5%) que tenía la fórmula (L19).

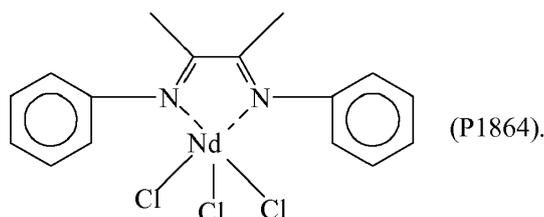
FT-IR (nujol): $1651\text{ cm}^{-1}\nu_{\text{(C=N)}}$.

- 20 Peso molecular (MW): 266,38.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 81,31 % (81,16%); H: 8,21% (8,32%); N: 9,96% (10,52%).

Ejemplo 20

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L1})$ [muestra P1864]



- 25 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,48 g; 2,9 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml y posteriormente se agregó tetrahidrofurano (THF) (60 ml). La mezcla total se mantuvo en agitación vigorosa durante unos pocos minutos, mediante lo cual se obtuvo una suspensión azulada. Se agregó

entonces el ligando que tenía la fórmula (L1) (0,76 g; 3,2 mmoles; relación molar L1/Nd = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 1, y la mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 días. Al final de este período, se había formado una suspensión color ladrillo anaranjado que se dejó decantar, mediante lo cual se obtuvo un sobrenadante de color rojizo. La mezcla total se secó al vacío: el residuo obtenido se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano con calentamiento durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío, mediante lo cual se obtuvieron 1,32 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L1})$, igual a una conversión de 93% con respecto al neodimio cargado.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 38,76% (39,47%); H: 3,15% (3,31%); N: 5,56% (5,75%); Cl: 21,5% (21,84); Nd: 29,4% (29,62%).

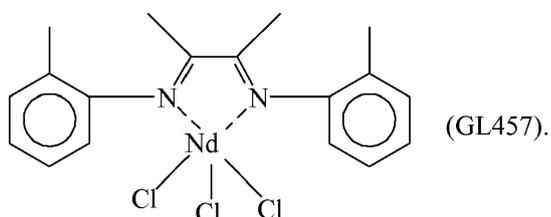
Peso molecular (MW): 486,91.

FT-IR (nujol): $1550 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

La Figura 6 muestra el espectro de FT-IR (nujol) del complejo $\text{NdCl}_3(\text{L1})$ obtenido.

Ejemplo 21

15 Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L2})$ [muestra GL457]



Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,05 g; 2,7 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 40 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L2) (0,85 g; 3,2 mmoles; relación molar L2/Nd = 1,2), obtenido como se describió en el Ejemplo 2, disuelto en 20 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 1,32 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L2})$, igual a una conversión de 95% con respecto al neodimio cargado.

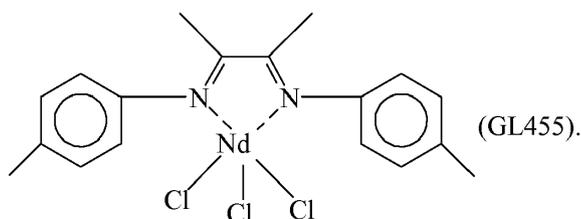
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 41,4% (41,98%); H: 3,7% (3,91%); N: 5,4% (5,44%); Cl: 20,8% (20,65%); Nd: 27,9% (28,01%).

30 Peso molecular (MW): 514,96.

FT-IR (nujol): $1552 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Ejemplo 22

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L3})$ [muestra GL455]



35 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,63 g; 1,6 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 15 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L3) (0,46 g; 1,7 mmoles; relación molar L3/Nd = 1,2), obtenido como se describió en el Ejemplo 3, disuelto en 100 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo

40

5 un sólido marrón/rojo, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,77 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L3})$, igual a una conversión de 92,5% con respecto al neodimio cargado.

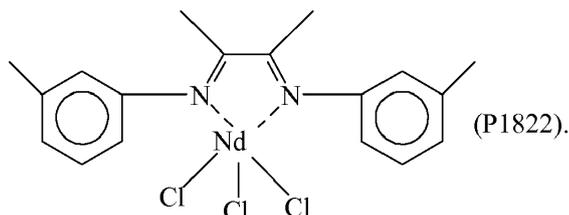
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 41,5% (41,98%); H: 3,7% (3,91%); N: 5,3% (5,44%); Cl: 20,5% (20,65%); Nd: 28,2% (28,01%).

Peso molecular (MW): 514,96.

FT-IR (nujol): $1551 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

10 Ejemplo 23

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L4})$ [muestra P1822]



15 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,18 g; 3 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 25 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L4) (0,872 g; 3,3 mmoles; relación molar L4/Nd = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 4, disuelto en 20 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 4 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 1,37 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L4})$, igual a una conversión de 88,7% con respecto al neodimio cargado.

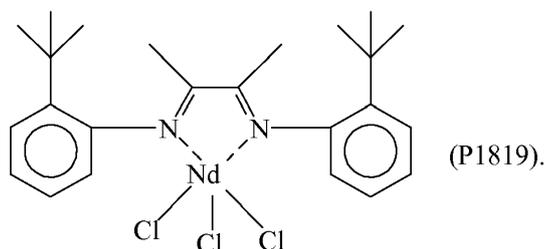
25 Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 42,0% (41,98%); H: 3,65% (3,91%); N: 5,6% (5,44%); Cl: 20,3% (20,65%); Nd: 27,7% (28,01%).

Peso molecular (MW): 514,96.

FT-IR (nujol): $1550 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Ejemplo 24

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L5})$ [muestra P1819]



30 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,90 g; 2,3 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 20 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L5) (0,88 g; 2,5 mmoles; relación molar L5/Nd = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 5, disuelto en 15 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 4 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se

obtuvieron 1,37 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L5})$, igual a una conversión de 88,7% con respecto al neodimio cargado.

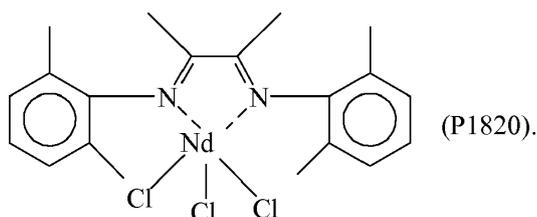
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 47,7% (48,11%); H: 5,2% (5,38%); N: 4,4% (4,68%); Cl: 18% (17,75%); Nd: 24,3% (24,07%).

5 Peso molecular (MW): 599,13.

FT-IR (nujol): $1555 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{(C=N)}}$.

Ejemplo 25

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra P1820]



10 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,35 g; 3,4 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 30 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L6) (1,15 g; 3,9 mmoles; relación molar L6/Nd = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 6, disuelto en 20 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 10 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 1,73 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$, igual a una conversión de 85% con respecto al neodimio cargado.

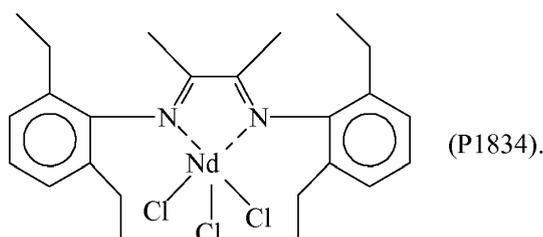
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 43,9% (44,24%); H: 4,2% (4,45%); N: 4,8% (5,16%); Cl: 19,8% (19,59%); Nd: 26,8% (26,56%).

Peso molecular (MW): 543,02.

FT-IR (nujol): $1550 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{(C=N)}}$.

25 Ejemplo 26

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L7})$ [muestra P1834]



30 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,35 g; 3,4 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 30 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L7) (1,43 g; 4,1 mmoles; relación molar L7/Nd = 1,2), obtenido como se describió en el Ejemplo 7, disuelto en 20 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 10 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 2,26 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L7})$, igual a una conversión de 92% con respecto al neodimio cargado.

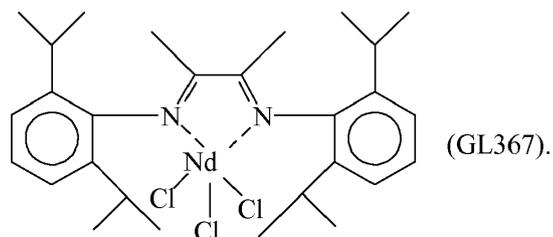
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 47,8% (48,11%); H: 5,2% (5,38%); N: 4,5% (4,68%); Cl: 17,9% (17,75%); Nd: 24,3% (24,07%).

Peso molecular (MW): 599,13.

FT-IR (nujol): 1550 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

5 Ejemplo 27

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L8})$ [muestra GL367]



Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,283 g; 6,97 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 20 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L8) (0,3 g; 0,741 mmoles; relación molar L8/Nd = 1,15), obtenido como se describió en el Ejemplo 8, disuelto en 15 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 10 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,41 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L8})$, igual a una conversión de 90% con respecto al neodimio cargado.

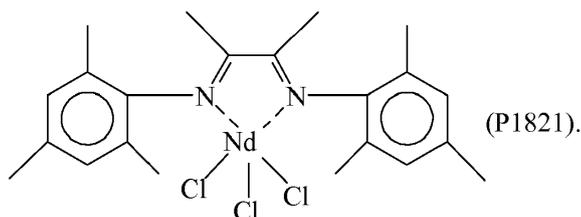
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 50,8% (51,33%); H: 5,9% (6,15%); N: 4,1% (4,28%); Cl: 16,4% (16,23%); Nd: 22,2% (22,01%).

Peso molecular (MW): 655,23.

FT-IR (nujol): 1555 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

Ejemplo 28

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L9})$ [muestra P1821]



Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,44 g; 3,6 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 30 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L9) (1,44 g; 4,5 mmoles; relación molar L9/Nd = 1,25), obtenido como se describió en el Ejemplo 9, disuelto en 30 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 4 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 1,75 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L9})$, igual a una conversión de 83% con respecto al neodimio cargado.

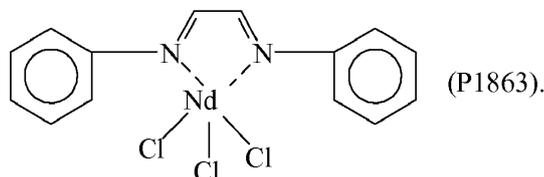
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 45,9% (46,27%); H: 4,7% (4,94%); N: 4,7% (4,91%); Cl: 18,9% (18,62%); Nd: 25,5% (25,26%).

Peso molecular (MW): 571,07.

FT-IR (nujol): $1550\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Ejemplo 29

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L10})$ [muestra P1863]



- 5 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,22 g; 3,1 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 60 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L10) (0,72 g; 3,4 mmoles; relación molar L10/Nd = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 10: tras la adición del ligando, se formó inmediatamente una suspensión de color rojo oscuro. La suspensión se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1 día. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 1,40 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L10})$, igual a una conversión de 98% con respecto al neodimio cargado.

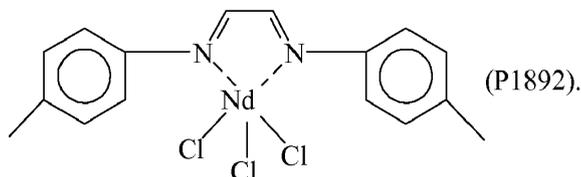
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 36,5% (36,65%); H: 2,6% (2,64%); N: 6,3% (6,1%); Cl: 23,2% (23,18%); Nd: 31,5% (31,43%).

Peso molecular (MW): 458,86.

FT-IR (nujol): $1550\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

20 Ejemplo 30

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L11})$ [muestra P1892]



- 25 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,55 g; 1,4 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 40 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L11) (0,36 g; 1,54 mmoles; relación molar L11/Nd = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 11: tras la adición del ligando, se formó inmediatamente una solución de color rojo oscuro. La solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1 día. Se redujo entonces el volumen del solvente al vacío y la solución restante se trató con pentano en exceso para retirar el ligando que no había reaccionado, mediante lo cual se obtuvo un precipitado. El precipitado obtenido se separó de la solución por medio de filtración, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo, el cual se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,61 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L11})$, igual a una conversión de 89,5% con respecto al neodimio cargado.

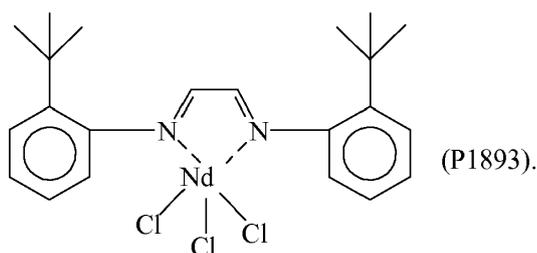
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 39,5% (39,47%); H: 3,2% (3,31%); N: 5,6% (5,75%); Cl: 39,5% (39,47%); Nd: 29,5% (29,62%).

35 Peso molecular (MW): 458,86.

FT-IR (nujol): $1550\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Ejemplo 31

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L12})$ [muestra P1893]



Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [NdCl₃(2THF)] (0,5 g; 1,3 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 40 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L12) (0,44 g; 1,4 mmoles; relación molar L12/Nd = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 12: tras la adición del ligando, se formó inmediatamente una solución de color amarillo opalescente. La solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1 día, mediante lo cual se obtuvo una solución de color rojizo. La solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 días adicionales, mediante lo cual se obtuvo una solución de color rojo-anaranjado. Se redujo entonces el volumen del solvente al vacío y la solución restante se trató con pentano en exceso para retirar el ligando que no había reaccionado, mediante lo cual se obtuvo un precipitado. El precipitado obtenido se separó de la solución por medio de filtración, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo-anaranjado, el cual se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,71 g de un producto sólido que correspondía al complejo NdCl₃(L12), igual a una conversión de 88,8% con respecto al neodimio cargado.

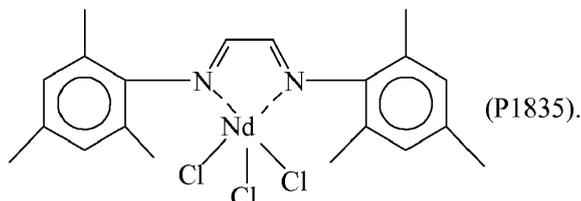
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 46,4% (46,27%); H: 5% (4,94%); N: 5% (4,91%); Cl: 18,6% (18,62%); Nd: 25,3% (25,26%)

Peso molecular (MW): 571,07.

FT-IR (nujol): 1555 cm⁻¹_{v(C=N)}.

Ejemplo 32

Síntesis de NdCl₃(L13) [muestra P1835]



Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [NdCl₃(2THF)] (1,35 g; 3,4 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 30 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L13) (1,40 g; 4,8 mmoles; relación molar L13/Nd = 1,4), obtenido como se describió en el Ejemplo 13, disuelto en 20 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 15 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido rojo, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color marrón claro que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 1,53 g de un producto sólido que correspondía al complejo NdCl₃(L13), igual a una conversión de 83% con respecto al neodimio cargado.

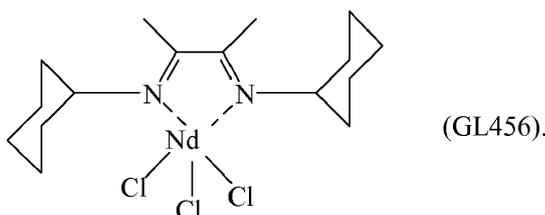
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 43,9% (44,24%); H: 4,3% (4,45%); N: 4,9% (5,16%); Cl: 19,8% (19,59%); Nd: 26,8% (26,56%).

Peso molecular (MW): 543,02.

FT-IR (nujol): 1555 cm⁻¹_{v(C=N)}.

Ejemplo 33

Síntesis de NdCl₃(L14) [muestra GL456]



Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [NdCl₃(2THF)] (0,704 g; 1,78 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 20 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L14) (0,531 g; 2,1 mmoles; relación molar L14/Nd = 1,2), obtenido como se describió en el Ejemplo 14, disuelto en 15 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 15 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido marrón claro, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,862 g de un producto sólido que correspondía al complejo NdCl₃(L14), igual a una conversión de 97% con respecto al neodimio cargado.

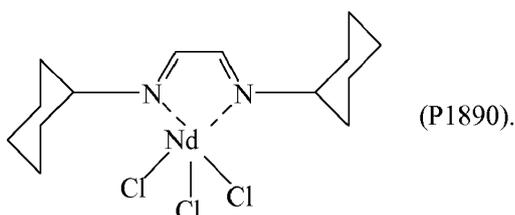
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 38,6% (38,51%); H: 5,5% (5,66%); N: 5,5% (5,61%); Cl: 21,2% (21,31%); Nd: 28,8% (28,91%).

15 Peso molecular (MW): 499,01.

FT-IR (nujol): 1550 cm⁻¹_{v(C=N)}.

Ejemplo 34

Síntesis de NdCl₃(L15) [muestra P1890]



20 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [NdCl₃(2THF)] (0,92 g; 2,3 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 50 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L15) (0,570 g; 2,6 mmoles; relación molar L15/Nd = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 15, disuelto en 15 ml de tetrahidrofurano (THF): tras la adición del ligando, no se observaron cambios marcados. La solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 días, mediante lo cual se obtuvo una solución de color rojo. Se redujo entonces el volumen del solvente al vacío y la solución restante se trató con pentano en exceso para retirar el ligando que no había reaccionado, mediante lo cual se obtuvo un precipitado. El precipitado obtenido se separó de la solución por medio de filtración, mediante lo cual se obtuvo un sólido amarronado, el cual se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,8 g de un producto sólido que correspondía al complejo NdCl₃(L15), igual a una conversión de 72,9% con respecto al neodimio cargado.

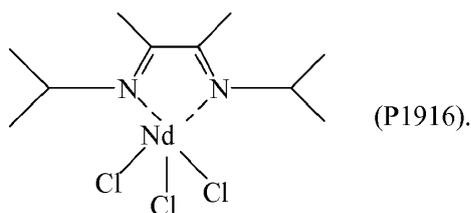
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 35,5% (35,7%); H: 4,9% (5,14%); N: 5,7% (5,95%); Cl: 22,7% (22,58%); Nd: 30,8% (30,63%).

Peso molecular (MW): 470,95.

FT-IR (nujol): 1550 cm⁻¹_{v(C=N)}.

35 Ejemplo 35

Síntesis de NdCl₃(L16) [muestra P1916]



Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [NdCl₃(2THF)] (0,91 g; 2,3 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 50 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L16) (0,35 g; 2,5 mmoles; relación molar L16/Nd = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 16: tras la adición del ligando, se formó una solución completamente homogénea, la cual, en unos pocos minutos, se transformó en una suspensión de color marrón claro. La suspensión se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 días. La suspensión entonces se filtró, mediante lo cual se obtuvo un residuo sólido beige, el cual se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,851 g de un producto sólido que correspondía al complejo NdCl₃(L16), igual a una conversión de 90,7% con respecto al neodimio cargado.

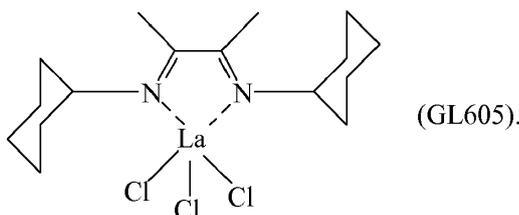
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 24,5% (24,59%); H: 4% (4,13%); N: 7,1% (7,17%); Cl: 27% (27,21%); Nd: 36,8% (36,91%).

Peso molecular (MW): 390,82.

FT-IR (nujol): 1555 cm⁻¹_{v(C=N)}.

15 Ejemplo 36

Síntesis de LaCl₃(L14) [muestra GL605]



Se introdujo tricloruro de lantano (LaCl₃) (0,435 g; 1,77 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 20 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L14) (0,438 g; 1,76 mmoles; relación molar L14/La = 1), obtenido como se describió en el Ejemplo 14. La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 12 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido blanco, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,386 g de un producto sólido que correspondía al complejo LaCl₃(L14), igual a una conversión de 88,9% con respecto al lantano cargado.

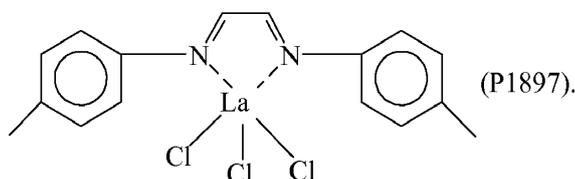
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 38,8% (38,93%); H: 5,65% (5,72%); N: 5,7% (5,67%); Cl: 21,6% (21,54%); La: 28,1% (28,14%).

30 Peso molecular (MW): 493,67.

FT-IR (nujol): 1555 cm⁻¹_{v(C=N)}.

Ejemplo 37

Síntesis de LaCl₃(L11) [muestra P1897]



Se introdujo tricloruro de lantano (LaCl_3) (0,45 g; 1,8 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 50 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L11) (0,48 g; 2 mmoles; relación molar L11/La = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 11. La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 3 días, mediante lo cual se obtuvo una suspensión de color rojo brillante. La solución se dejó decantar, mediante lo cual se obtuvo un precipitado sólido de color rojo brillante. Entonces se redujo el volumen del solvente al vacío a temperatura ambiente. La solución restante se trató con pentano en exceso, mediante lo cual se obtuvo un precipitado sólido de color marrón-rojo, el cual se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,71 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{LaCl}_3(\text{L11})$, igual a una conversión de 81,8% con respecto al lantano cargado.

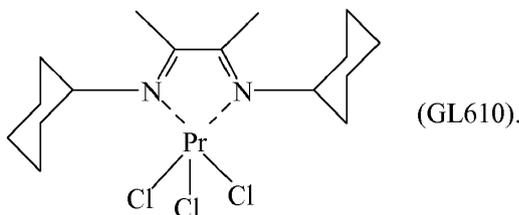
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 39,8% (39,91%); H: 3,4% (3,35%); N: 5,8% (5,82%); Cl: 22,2% (22,09%); La: 28,8% (28,84%).

Peso molecular (MW): 481,58.

FT-IR (nujol): $1550 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

15 Ejemplo 38

Síntesis de $\text{PrCl}_3(\text{L15})$ [muestra GL610]



Se introdujo tricloruro de praseodimio (PrCl_3) (0,676 g; 1,73 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 30 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L15) (0,418 g; 1,9 mmoles; relación molar L15/Pr = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 15. La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 12 días. El solvente se retiró entonces al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvo un sólido marrón claro, el cual se cargó en el tabique poroso de un extractor para sólidos calentado y se extrajo de manera continua con pentano en el punto de ebullición durante 24 horas para retirar el ligando que no había reaccionado. El residuo de color rojo que permaneció en el tabique poroso se recuperó y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,625 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{PrCl}_3(\text{L15})$, igual a una conversión de 77,3% con respecto al praseodimio cargado.

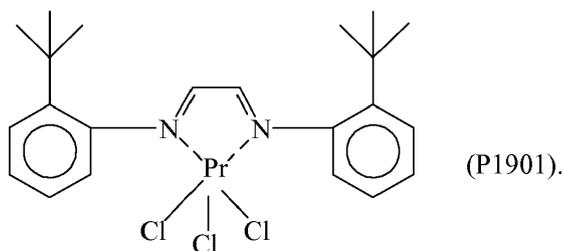
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 36,1% (35,96%); H: 5,3% (5,17%); N: 6,1% (5,99%); Cl: 22,5% (22,74%); Pr: 30,3% (30,13%).

30 Peso molecular (MW): 467,62.

FT-IR (nujol): $1555 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Ejemplo 39

Síntesis de $\text{PrCl}_3(\text{L12})$ [muestra P1901]



35 Se introdujo tricloruro de praseodimio (PrCl_3) (0,33 g; 1,35 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 50 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L12) (0,5 g; 1,6 mmoles; relación molar L12/Pr = 1,1), obtenido como se describió en el Ejemplo 12. La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 15 días. Entonces se redujo el volumen del solvente al vacío a temperatura ambiente. La solución restante se trató con pentano en exceso, mediante lo cual se obtuvo un precipitado sólido de color marrón-rojo, el cual se recuperó y

40

se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 0,68 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{PrCl}_3(\text{L12})$, igual a una conversión de 88,7% con respecto al praseodimio cargado.

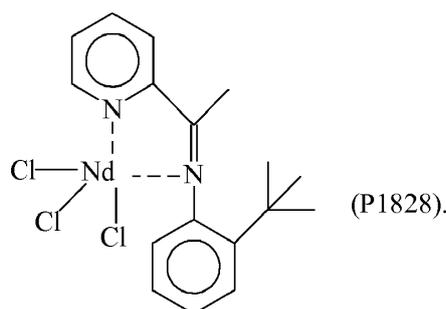
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 46,7% (46,57%); H: 5% (4,97%); N: 5% (4,93%); Cl: 18,9% (18,73%); Pr: 24,9% (24,82%).

5 Peso molecular (MW): 567,74.

FT-IR (nujol): $1555\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Ejemplo 40

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L17})$ [muestra P1828]



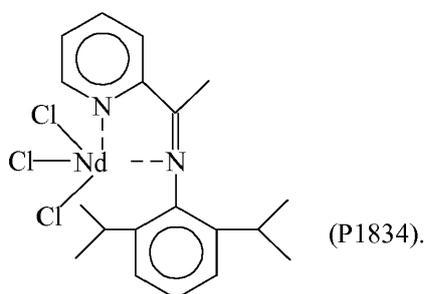
10 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,4 g; 3,5 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 40 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L17) (1 g; 4 mmoles; relación molar L17/Nd = 1,15), obtenido como se describió en el Ejemplo 17. La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 4 días, mediante lo cual se obtuvo una solución de color verdoso relativamente homogénea. Se redujo entonces el volumen del solvente al vacío y la solución restante se trató con pentano en exceso. El precipitado obtenido se separó de la solución por medio de filtración, mediante lo cual se obtuvo un sólido amarillo/verde, el cual se lavó con pentano para retirar el ligando que no había reaccionado y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 1,59 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L17})$, igual a una conversión de 88% con respecto al neodimio cargado.

20 Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 42,1% (41,74%); H: 4,7% (4,48%); N: 5,2% (5,41%); Cl: 20,3% (20,53%); Nd: 27,5% (27,85%).

Peso molecular (MW): 517,99.

Ejemplo 41

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L18})$ [muestra P1834]



25 Se introdujo el complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,23 g; 3,1 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 40 ml de tetrahidrofurano (THF). La mezcla total se mantuvo en agitación durante unos pocos minutos a temperatura ambiente y entonces se agregó el ligando que tenía la fórmula (L18) (1,034 g; 344 mmoles; relación molar L22/Nd = 1,11), obtenido como se describió en el Ejemplo 18. La mezcla total se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 4 días, mediante lo cual se obtuvo una solución de color verdoso relativamente homogénea. Se redujo entonces el volumen del solvente al vacío y la solución restante se trató con pentano en exceso. El precipitado obtenido se separó de la solución por medio de filtración, mediante lo cual se obtuvo un sólido amarillo/verde, el cual se lavó con pentano para retirar el ligando que no había reaccionado y se secó al vacío a temperatura ambiente, mediante lo cual se obtuvieron 1,4 g de un producto sólido que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L18})$, igual a una conversión de 85% con respecto al neodimio cargado.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 43,1% (42,98%); H: 4,8% (4,56%); N: 5,1% (5,28%); Cl: 19,8% (20,03%); Nd: 26,8% (27,16%)

Peso molecular (MW): 531,01.

Ejemplo 42 (P1878)

5 Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,35 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L1})$ [muestra P1864] (2,45 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,9 mg) como se describió en el Ejemplo 17. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 3 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,643 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 43 (GL446)

20 Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,1 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L2})$ [muestra GL457] (2,6 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,15 mg) como se describió en el Ejemplo 18. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 456 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,29 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 44 (GL483)

30 Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 13,15 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tri-iso-butil-aluminio (TIBA) (0,25 ml; 1×10^{-3} moles, iguales a aproximadamente 0,198 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L2})$ [muestra GL457] (2,6 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,15 mg) como se describió en el Ejemplo 18. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,125 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 45 (GL490)

40 Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,2 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L2})$ [muestra GL457] (2,6 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,15 mg) como se describió en el Ejemplo 18. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,449 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 46 (GL488)

55 Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,2 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L3})$ [muestra GL455] (2,6 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,15 mg)

como se describió en el Ejemplo 19. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,19 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

La Figura 2(b) muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 47 (GL561)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,25 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}3)$ [muestra GL455] (2,6 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,15 mg) como se describió en el Ejemplo 19. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 288 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,505 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 48 (P1950)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 13,2 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1mmol, iguales a aproximadamente 144 mg) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}3)$ [muestra GL455] (2,6 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,15 mg) como se describió en el Ejemplo 19. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 6,33 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,535 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 49 (GL495)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,2 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminóxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}4)$ [muestra P1822] (2,6 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,15 mg) como se describió en el Ejemplo 20. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 96 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,4 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

La Figura 2(c) muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 50 (GL593)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,1 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminóxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}6)$ [muestra P1820] (2,7 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,4 mg) como se describió en el Ejemplo 22. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 4 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,249 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 51 (GL514)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 6,95 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L9})$ [muestra P1821] (2,85 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,7 mg) como se describió en el Ejemplo 28. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 6,5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,469 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 52 (GL550)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,5 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L10})$ [muestra P1863] (2,3 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,6 mg) como se describió en el Ejemplo 26. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 4 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,771 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 53 (GL551)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,4 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L10})$ [muestra P1863] (2,3 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,6 mg) como se describió en el Ejemplo 26. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 96 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,08 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 54 (GL632)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,25 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L11})$ [muestra P1892] (2,3 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,6 mg) como se describió en el Ejemplo 27. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 3 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,057 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 55 (GL612)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,4 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L11})$ [muestra P1892] (2,3 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,6 mg) como se describió en el Ejemplo 27. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 170 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,008 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 56 (P1949)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 13,5 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1mmol, iguales a aproximadamente 0,144 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L11})$ [muestra P1892] (2,3 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,6 mg) como se describió en el Ejemplo 27. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 6,75 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,462 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

La Figura 2(d) muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 57 (P1921)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 6,95 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L12})$ [muestra P1893] (2,85 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,7 mg) como se describió en el Ejemplo 28. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 1,5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,009 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

La Figura 3 muestra los espectros de $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 58 (P1951)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 12,3 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1mmol, iguales a aproximadamente 0,144 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L12})$ [muestra P1893] (2,85 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,7 mg) como se describió en el Ejemplo 28. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 5,3 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,644 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 59 (GL558)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,3 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L14})$ [muestra GL456] (2,5 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5 mg) como se describió en el Ejemplo 30. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,085 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 60 (GL560)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,2 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L14})$ [muestra GL456] (2,5 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5 mg) como se describió en el Ejemplo 30. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 288 horas. Se inactivó

entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,787 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 61 (GL594)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,45 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L15})$ [muestra P1890] (2,35 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,7 mg) como se describió en el Ejemplo 31. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 7,5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,462 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 62 (P1923)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,85 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L16})$ [muestra P1916] (1,95 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 3,9 mg) como se describió en el Ejemplo 32. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,253 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 63 (P1931)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,4 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{LaCl}_3(\text{L11})$ [muestra P1897] (2,4 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,8 mg) como se describió en el Ejemplo 34. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 18 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,398 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 64 (P1932)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,45 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{PrCl}_3(\text{L15})$ [muestra GL610] (2,35 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,7 mg) como se describió en el Ejemplo 35. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 3 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,368 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 65 (P1947)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 13,5 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1mmol, iguales a aproximadamente 0,144 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{PrCl}_3(\text{L15})$ [muestra GL610] (2,35 ml de una

solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,7 mg) como se describió en el Ejemplo 35. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,312 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 66 (P1933)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 6,95 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{PrCl}_3(\text{L12})$ [muestra P1901] (2,85 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,7 mg) como se describió en el Ejemplo 36. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 20 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,244 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 67 (A009)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,2 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L17})$ [muestra P1828] (2,6 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,2 mg) como se describió en el Ejemplo 40. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 3 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,738 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

Ejemplo 68 (A010)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 13,22 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C. Se agregó entonces hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1mmol, iguales a aproximadamente 144 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L17})$ [muestra P1828] (2,6 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,2 mg) como se describió en el Ejemplo 40. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 6 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,657 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 1.

TABLA 1

Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos preparados <i>in situ</i>								
Ejemplo	Al/Ln (relación molar)	Conver. (%)	$N^{(a)}$ (h ⁻¹)	$T_m^{(b)}$ (°C)	$T_c^{(c)}$ (°C)	$M_w \times 10^{-3}$ (g·mol ⁻¹)	M_w/M_n	$\alpha^{(d)}$
42	1000	45,9	397	-3,7	-24,3	1070	6	0,60
43	1000	92,1	5	-2,9	-23,1	172	4,5	0,62
44	100	8,9	2	-3,2	-24,7	2100	5,8	0,62
45	1000	32,1	167	-2,3	-20,8	1600	7,4	0,62

ES 2 704 253 T3

Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos preparados <i>in situ</i>								
Ejemplo	Al/Ln (relación molar)	Conver. (%)	N ^(a) (h ⁻¹)	T _m ^(b) (°C)	T _c ^(c) (°C)	M _w x10 ⁻³ (gxmol ⁻¹)	M _w /M _n	α ^(d)
46	1000	85	441	-2,9	-22,5	1700	11	0,64
47	1000	36,1	3	-3,4	-25,7	150	6,6	0,62
48	100	38,2	357	-2,1	-20,3	1650	8,2	0,63
49	1000	99,8	647	-2,3	-20,7	1200	6,0	0,60
50	1000	17,8	49	-2,8	-20,6	1500	7,1	0,61
51	1000	33,5	134	-4,0	-22,7	1340	6,5	0,63
52	1000	55,1	357	-2,9	-21,8	1650	8,2	0,62
53	1000	5,6	2	-3,7	-25,9	210	3,9	0,62
54	1000	75,5	652	-4,9	-23,8	1337	3,2	0,71
55	1000	72,0	11	-1,9	-20,1	940	3,6	0,71
56	100	33,0	132	-2,1	-20,6	1720	9,0	0,64
57	1000	72,1	1247	-4,5	-27,5	1100	6,0	0,63
58	100	46,0	217	-3,3	-24,2	1580	8,3	0,61
59	1000	77,5	402	-5,4	-24,5	1120	7	0,60
60	1000	56,2	5	-3,8	-25,9	320	4,2	0,62
61	1000	33,0	114	-5,1	-21,3	1400	6,9	0,62
62	1000	18,1	94	-2,0	-20,5	980	5,2	0,61
63	1000	28,4	41	-2,2	-20,7	1600	9,4	0,61
64	1000	26,3	227	-1,9	-20,3	1300	6,3	0,62
65	100	22,3	58	-1,7	-21,9	1070	7,0	0,62
66	1000	17,4	23	-2,5	-22,6	1190	7,1	0,63
67	1000	52,7	455	-1,8	-21,7	690	6,3	0,61
68	100	46,9	303	-2,0	-22,1	570	4,7	0,59

^(a)cantidad de moles de 1,3-butadieno polimerizado, por hora, por mol de lantánido;
^(b)punto de fusión;
^(c)temperatura de cristalización;

Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos preparados <i>in situ</i>								
Ejemplo	Al/Ln (relación molar)	Conver. (%)	N ^(a) (h ⁻¹)	T _m ^(b) (°C)	T _c ^(c) (°C)	M _w ×10 ⁻³ (g·mol ⁻¹)	M _w /M _n	α ^(d)
^(d) Índice de linealidad de polibutadieno.								

Ejemplo 69 (P1830)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, iguales a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20 °C en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,25 ml de heptano y la temperatura de la solución se mantuvo a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,22 ml; 1×10⁻² moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo NdCl₃(L2) [muestra GL457] (2,55 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10⁻⁵ moles, iguales a aproximadamente 5,1 mg) como se describió en el Ejemplo 18. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 19 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,181 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis igual a 98% y una temperatura de transición vítrea (T_g) igual a -64,9°C: se indican características adicionales del proceso y del poliisopreno obtenido en la Tabla 2.

La Figura 4 muestra los espectros de ¹H-NMR y ¹³C-NMR del poliisopreno obtenido.

La Figura 7 muestra el diagrama de DSC del poliisopreno obtenido.

Ejemplo 70 (GL562)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, iguales a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20 °C en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,25 ml de heptano y la temperatura de la solución se mantuvo a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10⁻² moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo NdCl₃(L3) [muestra GL455] (2,55 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10⁻⁵ moles, iguales a aproximadamente 5,1 mg) como se describió en el Ejemplo 19. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 22 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,231 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 98%: se indican características adicionales del proceso y del poliisopreno obtenido en la Tabla 2.

Ejemplo 71 (P1887)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, iguales a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20 °C en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,3 ml de heptano y la temperatura de la solución se mantuvo a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10⁻² moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo NdCl₃(L14) [muestra GL456] (2,5 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10⁻⁵ moles, iguales a aproximadamente 5 mg) como se describió en el Ejemplo 30. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 35 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,690 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 98% y una temperatura de transición vítrea (T_g) igual a -65,0°C: se indican características adicionales del proceso y del poliisopreno obtenido en la Tabla 2.

La Figura 9 muestra el diagrama de DSC del poliisopreno obtenido.

Ejemplo 72 (P1831)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, iguales a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20 °C en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,3 ml de heptano y la temperatura de la solución se mantuvo a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10⁻² moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo NdCl₃(L14) [muestra P1822] (2,55 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10⁻⁵ moles, iguales a aproximadamente 5,1 mg) como se describió en el Ejemplo 20. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 19 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía

4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,36 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 98% y una temperatura de transición vítrea (T_g) igual a -64,7°C: se indican características adicionales del proceso y del poliisopreno obtenido en la Tabla 2.

La Figura 8 muestra el diagrama de DSC del poliisopreno obtenido.

5 Ejemplo 73 (GL522)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, iguales a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20 °C en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,15 ml de tolueno y la temperatura de la solución se mantuvo a 20°C. Se agregó entonces metilaluminoxano (MAO) (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L14})$ [muestra P1822] (2,55 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,1 mg) como se describió en el Ejemplo 20. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 240 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,151 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 98%: se indican características adicionales del proceso y del poliisopreno obtenido en la Tabla 2.

15 Ejemplo 74 (GL523)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, iguales a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20 °C en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 6,85 ml de tolueno y la temperatura de la solución se mantuvo a 20°C. Se agregó entonces metilaluminoxano (MAO) (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L9})$ [muestra P1821] (2,85 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,7 mg) como se describió en el Ejemplo 25. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 240 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,11 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 98%: se indican características adicionales del proceso y del poliisopreno obtenido en la Tabla 2.

25 Ejemplo 75 (GL516)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, iguales a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20 °C en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 6,95 ml de heptano y la temperatura de la solución se mantuvo a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L9})$ [muestra P1821] (2,85 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 5,7 mg) como se describió en el Ejemplo 25. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 30,5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,821 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 98%: se indican características adicionales del proceso y del poliisopreno obtenido en la Tabla 2.

30 Ejemplo 76 (GL553)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, iguales a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20 °C en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,4 ml de tolueno y la temperatura de la solución se mantuvo a 20°C. Se agregó entonces metilaluminoxano (MAO) (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L10})$ [muestra P1863] (2,3 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,6 mg) como se describió en el Ejemplo 26. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 264 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,252 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 98%: se indican características adicionales del proceso y del poliisopreno obtenido en la Tabla 2.

35 Ejemplo 77 (GL557)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, iguales a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20 °C en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 7,5 ml de heptano y la temperatura de la solución se mantuvo a 20°C. Se agregó entonces tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, iguales a aproximadamente 2,9 g) y posteriormente se obtuvo el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L10})$ [muestra P1863] (2,3 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, iguales a aproximadamente 4,6 mg) como se describió en el Ejemplo 26. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 16 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El

polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,36 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 98%: se indican características adicionales del proceso y del poliisopreno obtenido en la Tabla 2.

5 Ejemplo 78

Preparación del sistema catalítico ternario preformado $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$

Se introdujeron de forma consecutiva 15 ml de una solución de heptano 0,05 M de 2-etilhexanoato de neodimio $[\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3]$ ($7,5 \times 10^{-4}$ moles), 16,6 ml de heptano y 0,29 ml de cloruro de di-etil aluminio (AlEt_2Cl) ($2,3 \times 10^{-3}$ moles) en un tubo de prueba de 50 ml. Tras la adición de cloruro de di-etil aluminio (AlEt_2Cl) se formó inmediatamente una solución blanquecina que se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Se agregó posteriormente tri-iso-butilaluminio [TIBA] (5,63 ml; $2,25 \times 10^{-2}$ moles) y la solución obtenida se dejó envejecer durante 2 horas con agitación constante a 20 ° C, mediante lo cual se obtuvo una suspensión que tenía una concentración de neodimio igual a 0,02 M.

Ejemplo 79 (comparativo)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, iguales a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20 °C en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 15,5 ml de heptano y la temperatura de la solución se mantuvo a 20 °C. Se agregó entonces el catalizador ternario preformado $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$ (0,5 ml; 1×10^{-5} moles de Nd), obtenido como se describe en el Ejemplo 71. La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 6 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,544 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis igual a aproximadamente 94%: se indican características adicionales del proceso y del poliisopreno obtenido en la Tabla 2.

La Figura 1 muestra el espectro de $^1\text{H-NMR}$ del poliisopreno obtenido.

25

TABLA 2

Polimerización de isopreno con sistemas catalíticos preparados <i>in situ</i>						
EJ.	Al/Ln (relación molar)	Convers. (%)	$N^{(a)}$ (h^{-1})	$M_w \times 10^{-3}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w/M_n	$T_g^{(b)}$ (°C)
69	1000	86,8	91	850	4,8	-64,9
70	1000	90,5	82	900	5,5	-65,6
71	1000	50,7	29	760	6	-65,0
72	1000	100	105	800	8	-64,7
73	1000	11,1	1	150	3,9	-
74	1000	8,1	1	162	4,5	-
75	1000	60,4	40	790	6,5	-65,5
76	1000	18,5	1	200	3,7	-
77	1000	100	125	1000	8,4	-66,1
79	1000	6	40	133	4	-65,8
NR ^(c)	-	-	-	-	-	-66,2
^(a) cantidad de moles de isopreno polimerizado por hora por mol de lantánido;						

Polimerización de isopreno con sistemas catalíticos preparados <i>in situ</i>						
EJ.	Al/Ln (relación molar)	Convers. (%)	N ^(a) (h ⁻¹)	Mw x10 ⁻³ (g _x mol ⁻¹)	Mw/Mn	T _g ^(b) (°C)
^(b) temperatura de transición vítrea;						
^(c) caucho natural.						

Ejemplo 80

Preparación de catalizador preformado NdCl₃(L11)/TIBAO

5 Se disolvieron 58,8 mg (1,2×10⁻⁴ moles) del complejo NdCl₃(L11) [muestra P1892] obtenido como se describe en el Ejemplo 30, en tolueno (3,8 ml), en un tubo de prueba de 50 ml y se agregó posteriormente tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (2,04 ml; 3,6 moles) mediante lo cual se obtuvo una solución marrón oscuro, la cual se dejó envejecer con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. La solución catalítica obtenida tenía una concentración de neodimio igual a 0,02 M.

Ejemplo 81

10 Preparación de catalizador preformado NdCl₃(L11)/DIBAH

15 Se disolvieron 65,1 mg (1,34×10⁻⁴ moles) del complejo NdCl₃(L11) [muestra P1892] obtenido como se describe en el Ejemplo 30, en tolueno (6 ml), en un tubo de prueba de 50 ml y se agregó posteriormente hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (0,72 ml; 4×10⁻² moles) mediante lo cual se obtuvo una solución marrón-roja, la cual se dejó envejecer con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. La solución catalítica obtenida tenía una concentración de neodimio igual a 0,02 M.

Ejemplo 82

Preparación de catalizador preformado NdCl₃(L11)/DIBAH

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 81, excepto que la solución marrón-roja obtenida se dejó envejecer con agitación a temperatura ambiente durante 5 días.

20 Ejemplo 83

Preparación de catalizador preformado NdCl₃(L11)/DIBAH

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 81, excepto que la solución marrón-roja obtenida se dejó envejecer con agitación a temperatura ambiente durante 6 días.

Ejemplo 84

25 Preparación de catalizador preformado NdCl₃(L3)/TIBAO

30 Se disolvieron 63,5 mg del complejo NdCl₃(L3) [muestra GL455] obtenido como se describe en el Ejemplo 22, en tolueno (3,9 ml), en un tubo de prueba de 50 ml y se agregó posteriormente tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) (2,3 ml; 3,69 mmoles) mediante lo cual se obtuvo una solución amarilla-anaranjada, la cual se dejó envejecer con agitación a temperatura ambiente durante 5 días. La solución catalítica obtenida tenía una concentración de neodimio igual a 0,02 M.

Ejemplo 85

Preparación de catalizador preformado NdCl₃(L3)/DIBAH

35 Se disolvieron 85,4 mg del complejo NdCl₃(L3) [muestra GL455] obtenido como se describe en el Ejemplo 22, en tolueno (7,4 ml), en un tubo de prueba de 50 ml y se agregó posteriormente hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (0,83 ml; 4,7×10⁻² moles) mediante lo cual se obtuvo una solución de color amarillo-oliva, la cual se dejó envejecer con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. La solución catalítica obtenida tenía una concentración de neodimio igual a 0,02 M.

Ejemplo 86

Preparación de catalizador preformado NdCl₃(L3)/DIBAH

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 85, excepto que la solución de color amarillo-oliva obtenida se dejó envejecer con agitación a temperatura ambiente durante 5 días.

Ejemplo 87

Preparación de catalizador preformado $\text{NdCl}_3(\text{L}_3)/\text{DIBAH}$

- 5 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 85, excepto que la solución de color amarillo-oliva obtenida se dejó envejecer con agitación a temperatura ambiente durante 6 días.

Ejemplo 88

Preparación del sistema catalítico ternario preformado $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$

- 10 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 78, excepto que la solución se dejó envejecer con agitación a temperatura ambiente durante 1 día.

Ejemplo 89 (P1952)

- 15 Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 16 ml de heptanos y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C . Se agregó entonces la solución obtenida como se describe en el Ejemplo 80 (1 ml; 2×10^{-5} moles de Nd). La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 115 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,078 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 3.
- 20

Ejemplo 90 (P1953)

- 25 Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 16 ml de heptanos y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C . Se agregó entonces la solución obtenida como se describe en el Ejemplo 81 (1 ml; 2×10^{-5} moles de Nd). La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 45 minutos. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,364 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 3.
- 30

Ejemplo 91 (P1956)

- 35 Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 16 ml de heptanos y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C . Se agregó entonces la solución obtenida como se describe en el Ejemplo 82 (1 ml; 2×10^{-5} moles de Nd). La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 4,2 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,994 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 3.
- 40

Ejemplo 92 (P1959)

- 45 Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 16 ml de heptanos y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C . Se agregó entonces la solución obtenida como se describe en el Ejemplo 83 (1 ml; 2×10^{-5} moles de Nd). La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 70°C durante 2 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,40 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 3.

50 Ejemplo 93 (P1958)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 16 ml de heptanos y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20°C . Se agregó entonces la solución obtenida como se describe en el Ejemplo 84 (1 ml; 2×10^{-5} moles de

Nd). La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 28 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,220 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 3.

Ejemplo 94 (P1955)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 16 ml de heptanos y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Se agregó entonces la solución obtenida como se describe en el Ejemplo 85 (1 ml; 2×10^{-5} moles de Nd). La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,490 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 3.

Ejemplo 95 (P1957)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 16 ml de heptanos y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Se agregó entonces la solución obtenida como se describe en el Ejemplo 86 (1 ml; 2×10^{-5} moles de Nd). La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 5 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,542 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 3.

Ejemplo 96 (P1960)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 16 ml de heptanos y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Se agregó entonces la solución obtenida como se describe en el Ejemplo 87 (1 ml; 2×10^{-5} moles de Nd). La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 70°C durante 2 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 1,242 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis > 99%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 3.

Ejemplo 97 (comparativo) (BR40)

Se consensaron 2 ml de 1,3-butadieno, iguales a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de prueba de 25 ml. Se agregaron entonces 16 ml de heptanos y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Se agregó entonces la solución obtenida como se describe en el Ejemplo 88 (1 ml; 2×10^{-5} moles de Nd). La mezcla total se mantuvo en agitación magnética a 20°C durante 1.25 horas. Se inactivó entonces la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), mediante lo cual se obtuvieron 0,700 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades de 1,4-cis igual a aproximadamente 96%: se indican características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido en la Tabla 3.

La Figura 1 muestra el espectro de ¹H-NMR del polibutadieno obtenido.

La Figura 2(a) muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

Tabla 3

Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos preformados							
Ejemplo	Convers. (%)	N ^(a) (h ⁻¹)	T _m ^(b) (°C)	T _c ^(c) (°C)	M _w × 10 ⁻³ (g·mol ⁻¹)	M _w /M _n	α ^(d)
89	77	11	-1,8	-22,1	980	7,5	0,63
90	26	450	-1,7	-21,6	1320	5,9	0,63

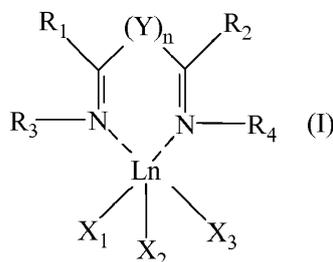
ES 2 704 253 T3

Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos preformados							
Ejemplo	Convers. (%)	$N^{(a)}$ (h ⁻¹)	$T_m^{(b)}$ (°C)	$T_c^{(c)}$ (°C)	$M_w \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n	$\alpha^{(d)}$
91	71	221	-1,7	-21,8	1100	5,8	0,65
92	100		-2,0	-21,5	1150	5,6	0,64
93	15,7	7	-1,5	-21	870	6,9	0,63
94	35	91	-2,2	-22,7	950	6,3	0,62
95	38,7	100	-2	-22,5	1070	6,5	0,61
96	88,7	444	-1,9	-21,9	990	6,2	0,63
97	50	515	-6	-33	550	5	0,60

(a)cantidad de moles de 1,3-butadieno polimerizado, por hora, por mol de lantánido;
 (b)punto de fusión;
 (c)temperatura de cristalización;
 (d)índice de linealidad de polibutadieno.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I):



en donde:

- 5 - Ln representa un metal de la serie de los lantánidos;
- n es 0 o 1;
- Y representa un grupo -CHR en donde R representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C₁-C₂₀;
- 10 - R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; o R₁ y R₂ puede unirse opcionalmente entre sí de manera de formar junto con los demás átomos a los que están unidos un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene entre 4 y 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, en donde dicho ciclo contiene opcionalmente heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;
- 15 - R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo, C₁-C₂₀, lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos o grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- o R₂ y R₄ puede unirse opcionalmente entre sí de manera de formar junto con los demás átomos a los que están unidos un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene entre 3 y 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, en donde dicho ciclo contiene opcionalmente heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;
- 20 - o R₁ y R₃ puede unirse opcionalmente entre sí de manera de formar junto con los demás átomos a los que están unidos un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene entre 3 y 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, en donde dicho ciclo contiene opcionalmente heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;
- 25 - X₁, X₂ y X₃, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo halógeno, tal como cloro, bromo, yodo; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, grupos -OCOR₅u -OR₅en donde R₅se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados.
- 30 2. El complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) según la reivindicación 1, en donde Ln representa neodimio (Nd), lantano (La); praseodimio (Pr), gadolinio (Gd), europio (Eu), terbio (Tb), samario (Sm), erbio (Er), iterbio (Yb);
3. El complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2, en donde:
- Ln es neodimio (Nd), lantano (La), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd);
- R₁ y R₂, iguales entre sí, son un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;
- 35 - R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados; o se seleccionan de grupos fenilo opcionalmente sustituidos; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;
- X₁, X₂ y X₃, iguales entre sí, representan un átomo halógeno, tal como cloro, bromo, yodo.
4. El complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2, en donde:
- Ln es neodimio (Nd), lantano (La), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd);
- 40 - R₁ y R₃ están unidos entre sí y junto con los demás átomos a los que están unidos forman una piridina;

- R₂ es un átomo de hidrógeno; o se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados;
- R₄ se selecciona de grupos fenilo opcionalmente sustituidos; o se selecciona de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;
- X₁, X₂ y X₃, iguales entre sí, representan un átomo halógeno, tal como cloro, bromo, yodo.

5 5. Un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende:

(a) al menos un complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;

(b) al menos un co-catalizador seleccionado de:

(b₁) alquil aluminios que tienen la fórmula general (II):



en donde X' representa un átomo halógeno, tal como cloro, bromo, yodo, flúor; R₆ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃-C₂₀, grupos arilo, en donde dichos grupos están opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y n es un entero entre 0 y 2;

(b₂) aluminoxanos que tienen la fórmula general (III):



en donde R₇, R₈ y R₉, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, un átomo halógeno, tal como cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃-C₂₀, grupos arilo, en donde dichos grupos están opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y p es un entero entre 0 y 1,000;

20 (b₃) compuestos que tienen la fórmula general (IV):



en donde D⁺ representa un ácido de Bronsted capaz de liberar un protón y de reaccionar de manera irreversible con el sustituyente X del complejo de bis-imina de lantánidos que tiene la fórmula general (I); E⁻ representa un anión compatible capaz de estabilizar las especies catalíticas activas generadas mediante la reacción de dos componentes y que es suficientemente lábil como para poder ser retirado mediante un monómero de olefina, tal como un átomo de boro o un anión que tiene la fórmula general B(Ar)₄⁽⁻⁾ donde los sustituyentes Ar, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos arilo, tales como fenilo, pentafluorofenilo, bis(trifluorometil)fenilo.

25 6. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 5, en donde dicho co-catalizador (b) se selecciona de tri-iso-butil-aluminio (TIBA), hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH), metilaluminoxano (MAO), tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO)

7. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 5 o 6, en donde dicho sistema catalítico, la relación molar entre el lantánido presente en el complejo de bis-imina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) y el aluminio presente en el co-catalizador (b) seleccionado de alquil aluminios (b₁) o aluminoxanos (b₂) oscila entre 5 y 5000.

35 8. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 5 o 6, en donde dicho sistema catalítico, la relación molar entre el lantánido presente en el complejo de bis-imina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) y el boro presente en el co-catalizador (b) seleccionado de compuestos (b₃) que tienen la fórmula general (IV) oscila entre 0,1 y 15.

9. Un proceso de (co)polimerización de dienos conjugados, caracterizado por que utiliza el sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.

40 10. El proceso de (co)polimerización según la reivindicación 9, en donde dichos dienos conjugados son 1,3-butadieno, isopreno.

11. Un proceso de polimerización de 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado por que utiliza el sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.

45

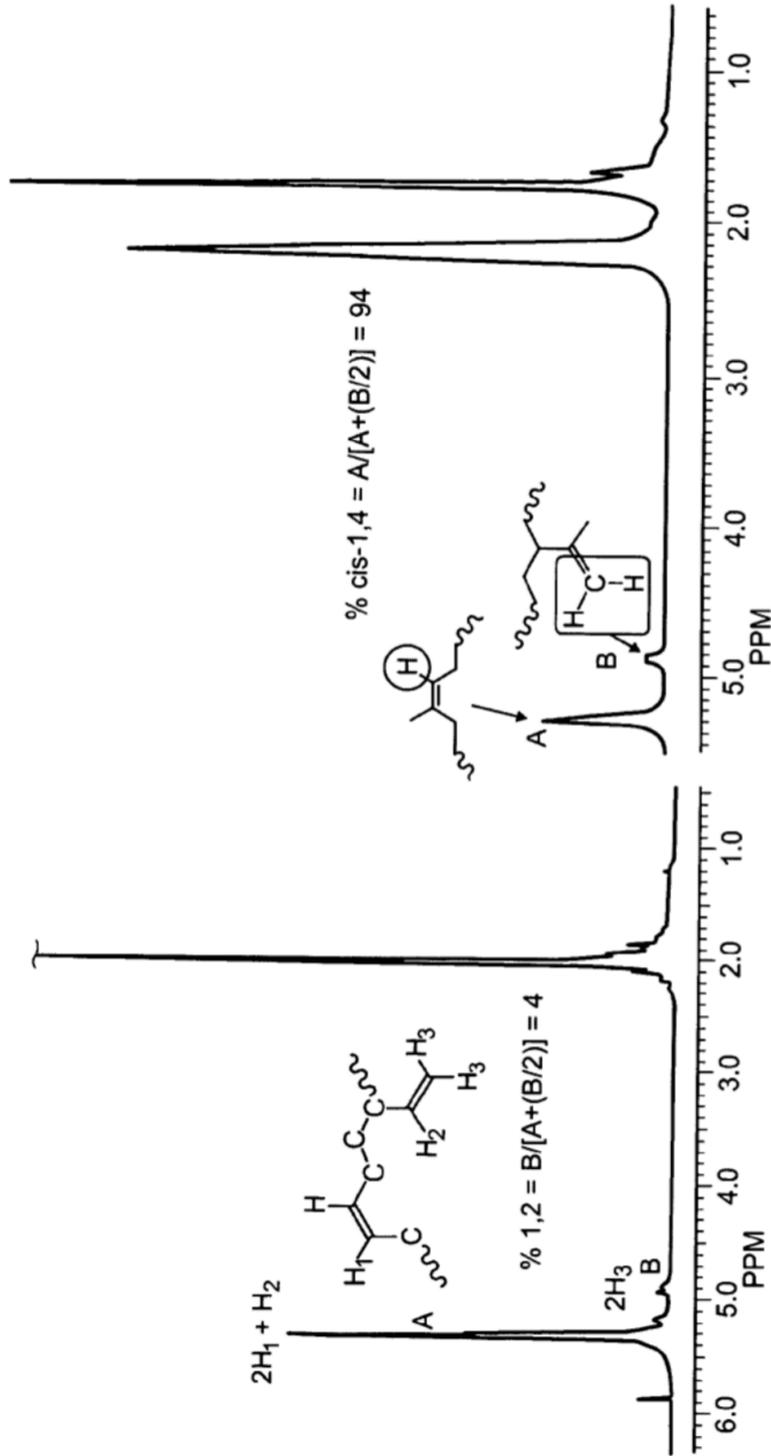


Fig. 1

Espectros de ¹H-NMR de polibutadieno (a la izquierda, Tabla 3, Ejemplo 97) y poliisopreno (a la derecha; Tabla 2; Ejemplo 79) obtenidos por medio del sistema ternario clásico AlEt₂Cl/Ind (OCOC₇H₁₅)₃/Al (iBu)₃

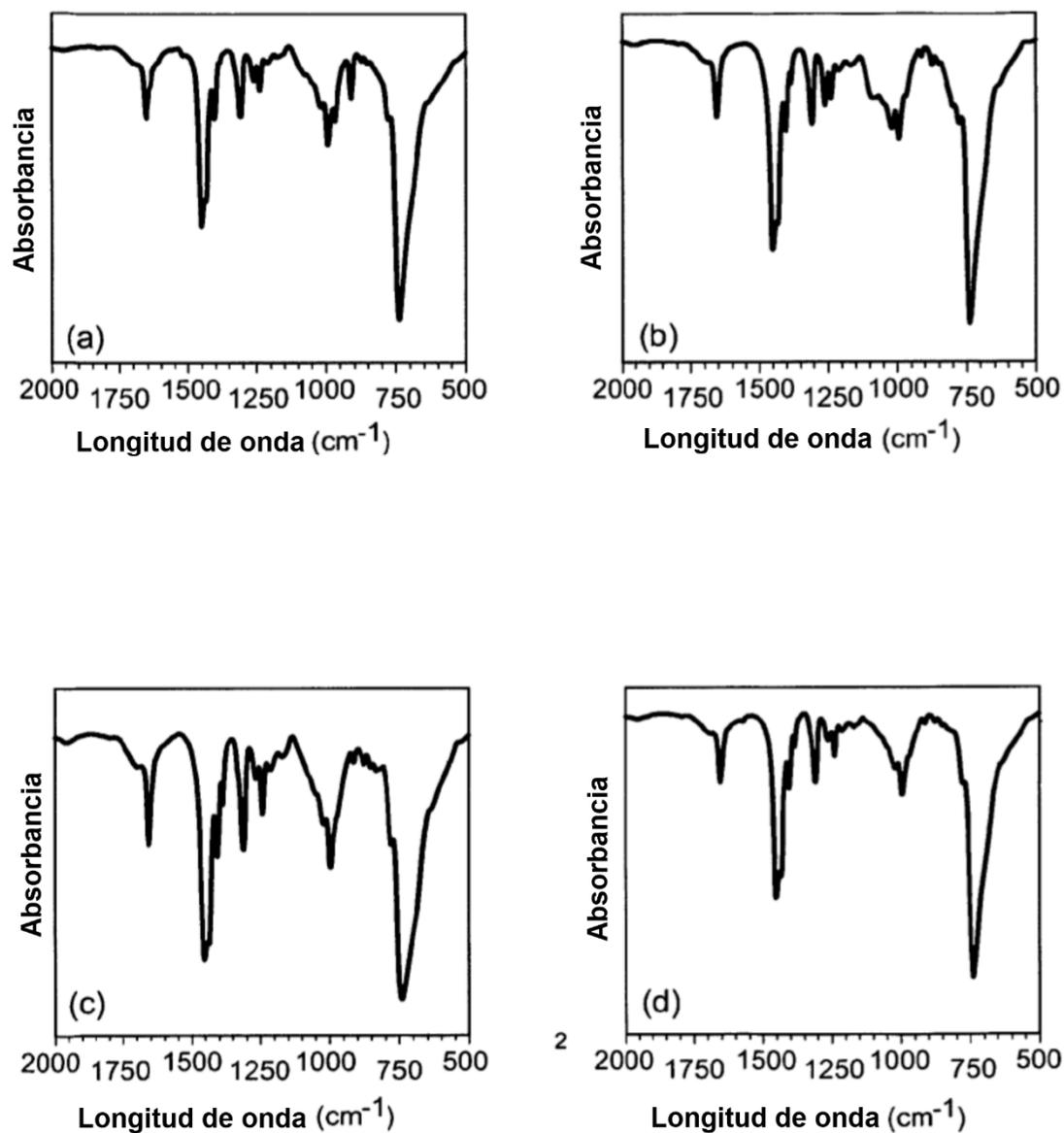


Fig. 2

Espectros de FT-IR de polibutadienos obtenidos con (a) $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3\text{Al}(\text{iBu})_3$ (Tabla 3, Ejemplo 97); (b) $\text{NdCl}_3(\text{L3})/\text{TIBAO}$ (Tabla 1, Ejemplo 46); (c) $\text{NdCl}_3(\text{L4})/\text{TIBAO}$ (Tabla 1, Ejemplo 49); (d) $\text{NdCl}_3(\text{L11})/\text{DIBAH}$ (Tabla 1, Ejemplo 56).

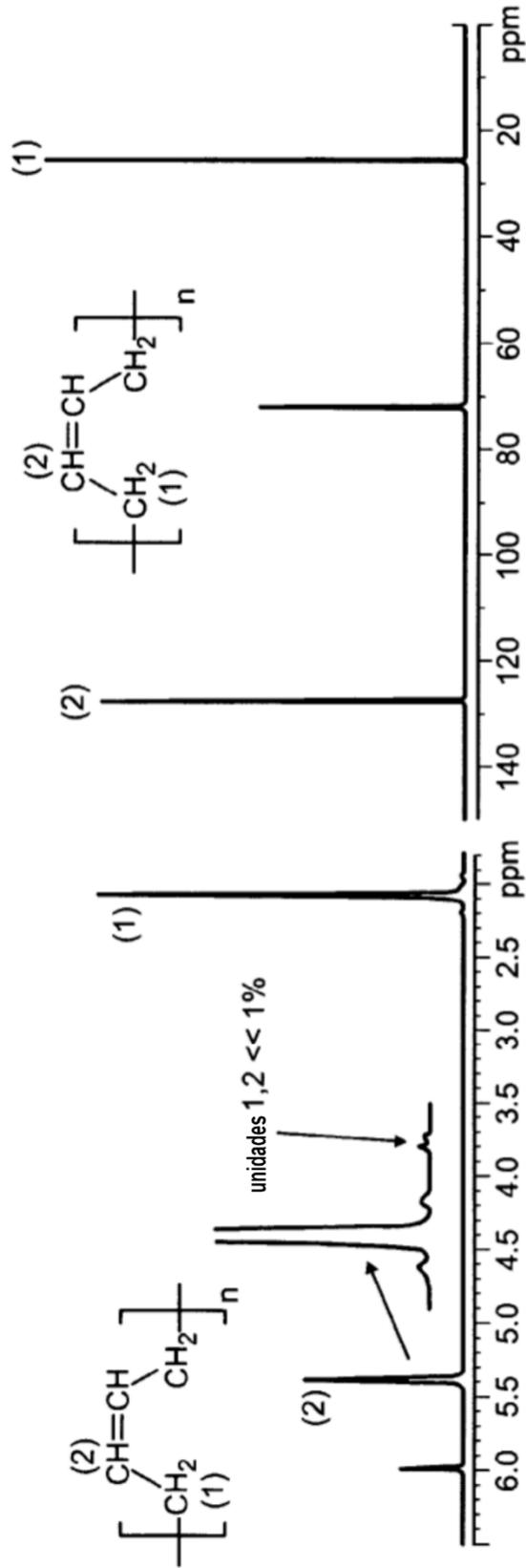


Fig. 3

Espectros de $^1\text{H-NMR}$ (a la izquierda) y $^{13}\text{C-NMR}$ (a la derecha) de polibutadieno ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ como solvente deuterado, HMDS como estándar interno, 103°C) obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L}12)/\text{TIBAO}$ (Tabla 1, Ejemplo 57)

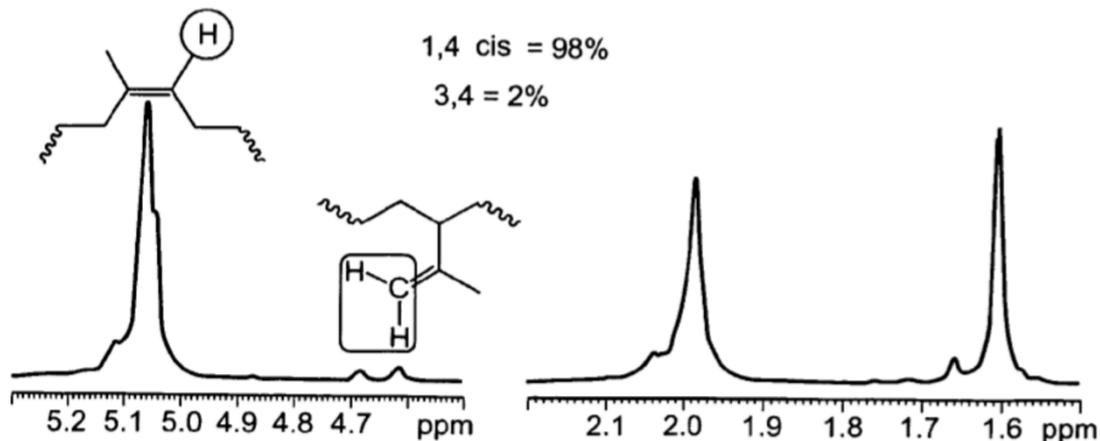
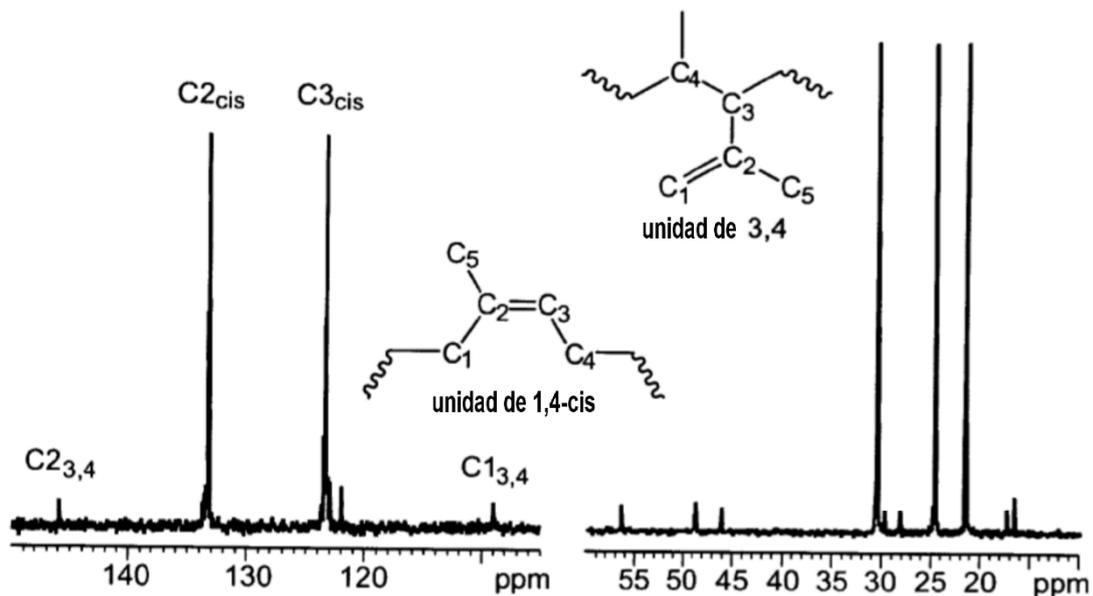


Fig. 4

Espectros de ^1H -NMR (abajo) y de ^{13}C -MR (arriba) ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ como solvente deuterado, HMDS como estándar interno, 103°C) de poliisopreno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L}2)/\text{TIBAO}$ (Tabla 2, Ejemplo 69)

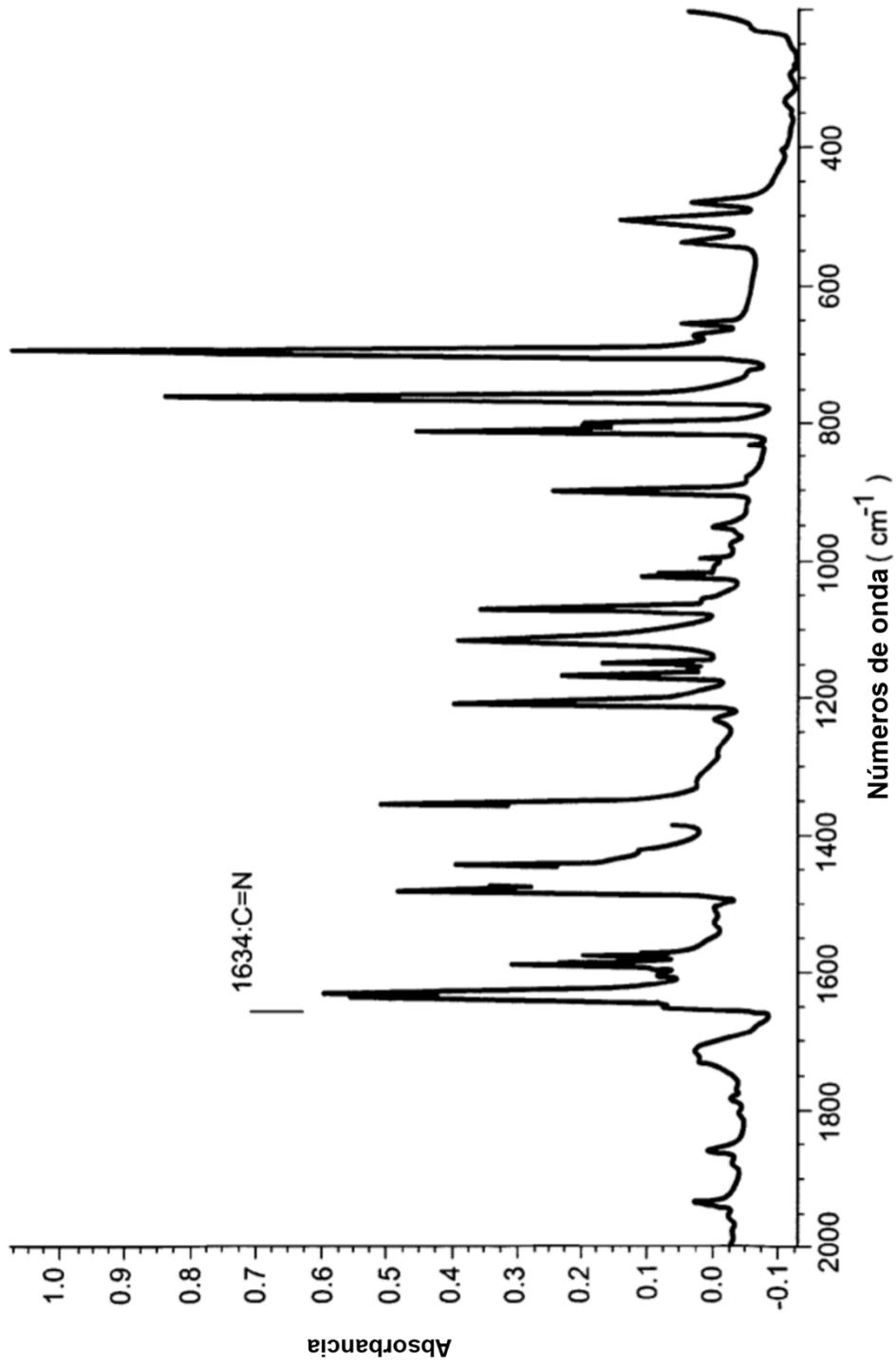


Fig. 5

Espectro FT-IR (nujol) del ligando (L-1) (Ejemplo 1)

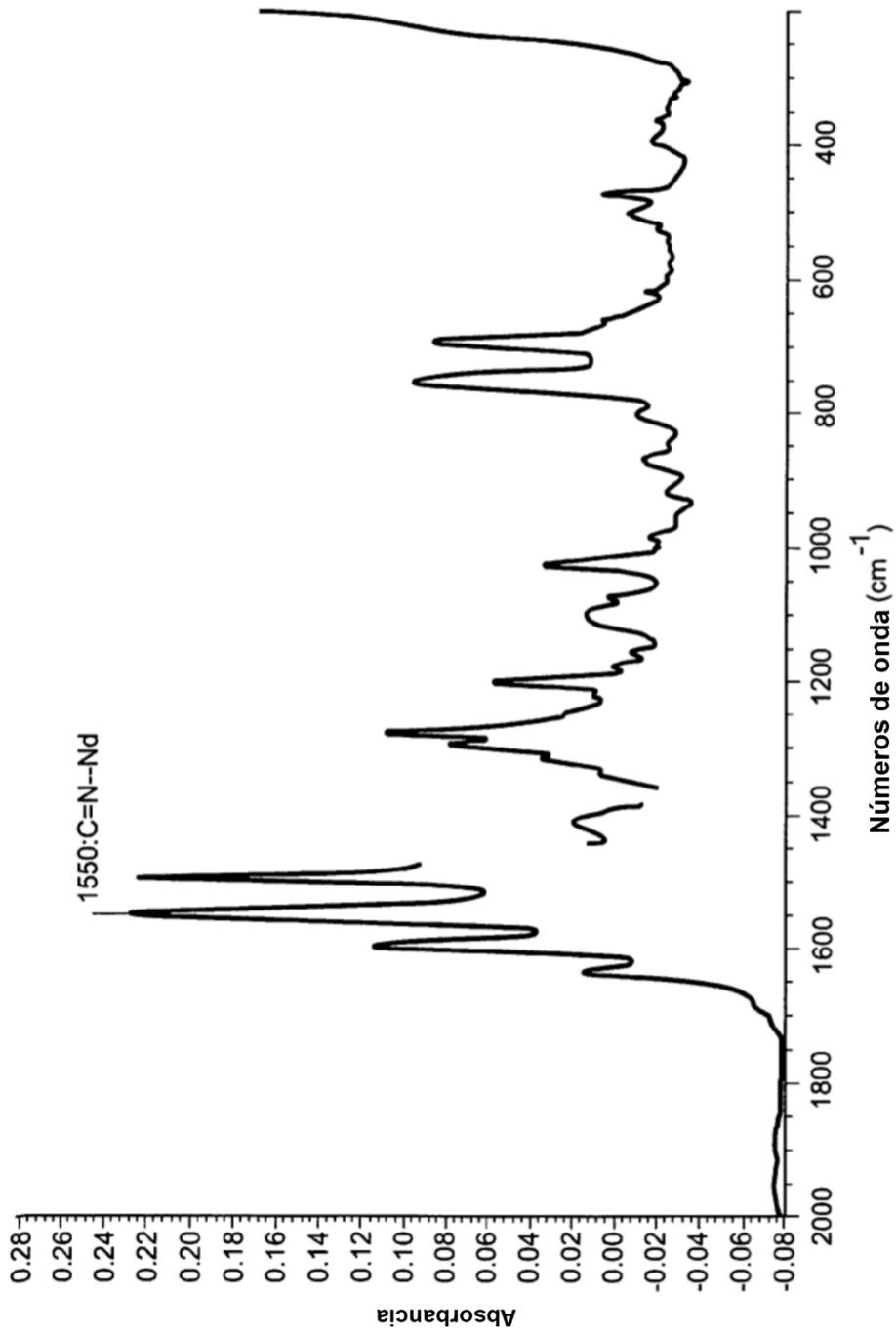


Fig. 6

Espectro FT-IR (nujol) del complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}1)$ (Ejemplo 20)

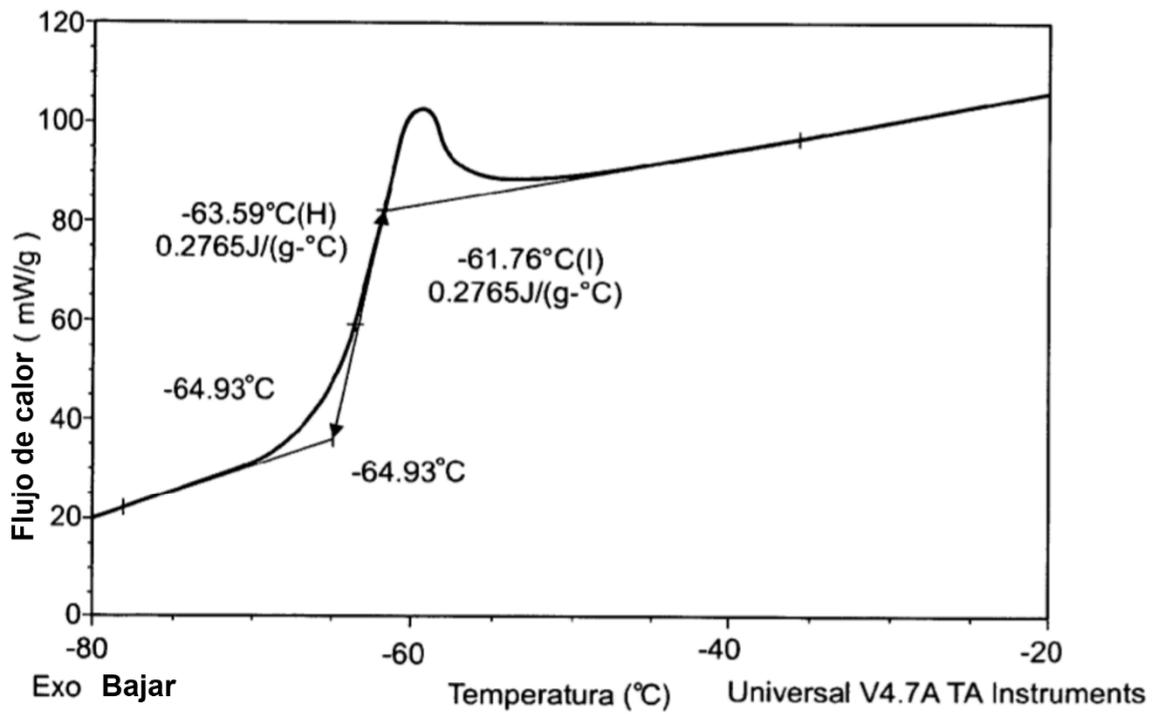


Fig. 7

Diagrama de DSC de poliisopreno obtenido por medio de $\text{NdCl}_3(\text{L}2)/\text{TIBAO}$ (Tabla 2, Ejemplo 69)

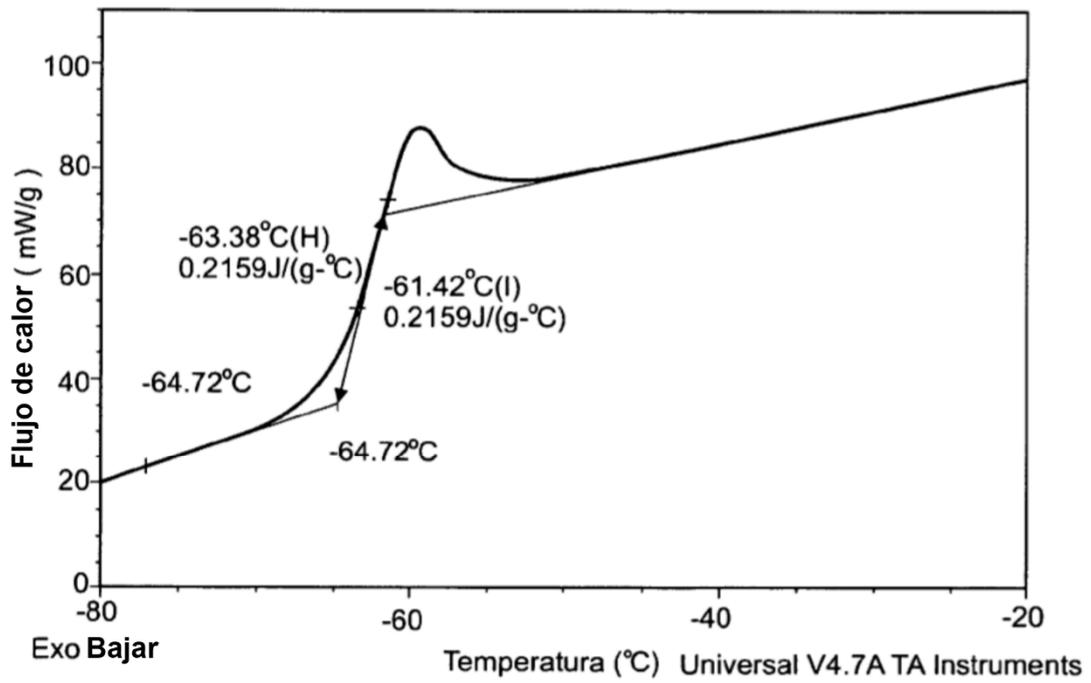


Fig. 8

Diagrama de DSC de poliisopreno obtenido por medio de $\text{NdCl}_3(\text{L4})/\text{TIBAO}$ (Tabla 2, Ejemplo 72)

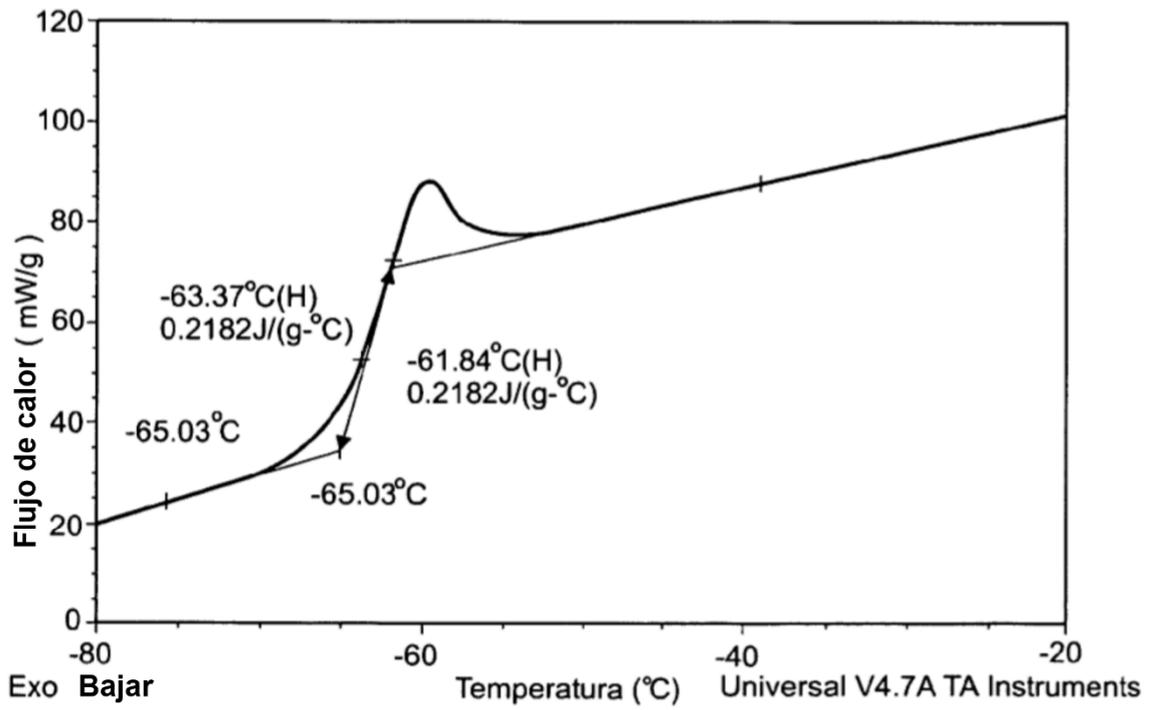


Fig. 9

Diagrama de DSC de poliisopreno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L14})/\text{TIBAO}$
(Tabla, Ejemplo 71)