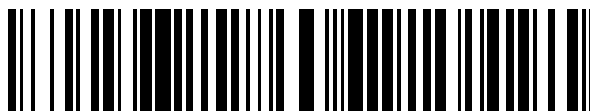


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 628**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2009 PCT/US2009/054447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2010 WO10022228**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2009 E 09791725 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2315788**

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

30 Prioridad:

21.08.2008 US 90756 P
06.02.2009 US 150423 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FIGUEROA, RUTH y
KLOSIN, JERZY

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 765 628 T3

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

DESCRIPCIÓN

Complejos y catalizadores de metal-ligando

La presente invención se refiere, en general, a complejos de metal-ligando, a catalizadores que comprenden o que se preparan a partir de los complejos de metal-ligando, a procesos para catalizar reacciones de polimerización de olefinas con los catalizadores para preparar poliolefinas, a poliolefinas preparadas mediante estos, a procesos para fabricar complejos y catalizadores de metal-ligando, y a compuestos intermedios útiles para ello.

Antecedentes de la invención

La patente de Estados Unidos (EE. UU.) n.º US 6.096.676 menciona, entre otras cuestiones, precursores de catalizadores y catalizadores que comprenden un metal del grupo 4.

La patente de EE. UU. n.º US 6.803.433 B2 menciona, entre otras cuestiones, a compuestos y catalizadores de metaloenamina que comprenden un metal que es níquel, paladio, platino, titanio, circonio, hafnio, vanadio o escandio.

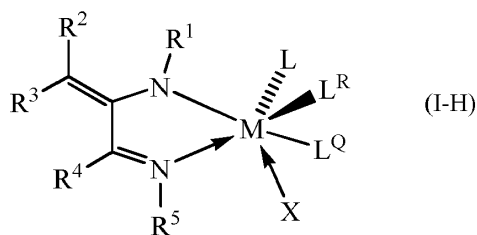
Las patentes de EE. UU. n.ºs US 6.919.413 B2; US 6.919.467 B2; y US 7.199.255 B2 son miembros de una familia que mencionan, entre otras cuestiones, precursores de catalizadores y catalizadores que comprenden un elemento metálico de uno cualquiera de los grupos 1 a 15 y la serie de los lantánidos (de la tabla periódica de los elementos descrita en Lange's Handbook of Chemistry (McGraw Hill Handbooks, 15ª edición, 1999).

El documento WO 01/40325 se refiere a un proceso para polimerizar olefinas que comprende hacer reaccionar olefinas con un sistema catalizador que comprende un activador, un metaloceno y un segundo compuesto metálico basado en ligandos bidentados que contienen restos heterocíclicos.

La industria química desea nuevos complejos de metal-ligando y catalizadores preparados a partir de ellos con mejor estabilidad (por ejemplo, hacia la migración de grupos alquilo) bajo condiciones de reacción de polimerización de olefinas (por ejemplo, temperatura). Preferiblemente, los nuevos catalizadores serían útiles para catalizar reacciones que proporcionen nuevas composiciones de materia (por ejemplo, nuevas composiciones de poliolefinas), que mejoren los rendimientos de reacción, que proporcionen selectividades de sustrato alternativas (por ejemplo, que proporcionen una nueva selectividad relativa por un monómero y comonómero cuando se prepara un copolímero de poliolefina), que reduzcan los costes de fabricación, que mejoren la seguridad del proceso o una de sus combinaciones.

Sumario de la invención

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



en la que:

cada L es independientemente un resto monoaniónico que está unido a M, y cada L es independientemente halógeno, un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-C(O)N(H)-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-C(O)N(hidrocarbilo (C₁-C₂₀)), hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-C(O)O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), R^KR^LN-, R^LO-, R^LS-, o R^KR^LP-;

en la que cada R^K y R^L es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)₃Si, [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)₃Si(hidrocarbilo (C₁-C₁₀)), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), o R^K y R^L se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₄₀);

cada X independientemente está ausente o es un grupo de base de Lewis neutro que es R^XNR^KR^L, R^KOR^L, R^KSR^L, o R^XPR^KR^L, en las que cada R^X es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)₃Si, [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)₃Si(hidrocarbilo (C₁-C₁₀)), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), y cada R^K y R^L es independientemente como se definió anteriormente;

cada L^Q y L^R independientemente está ausente o es como se definió anteriormente para L o X, o L^Q y L^R se toman conjuntamente para formar (R^D)₂C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)₂, en la que cada R^D es independientemente H, alquilo (C₁-C₆) no sustituido, fenilo o naftilo;

cada M es independientemente hafnio (Hf), circonio (Zr), o titanio (Ti), que está en un estado de oxidación formal de

+2, +3 o +4;

en la que R³ y R⁴ tomados conjuntamente forman un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀);

cada R¹ es independientemente H, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀);

5 cada R² es independientemente H, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-O-, ((hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-S-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-S(O)-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-S(O)₂-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))₂N-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))₂P-, o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀);

cada R⁵ es independientemente hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀);

10 en la que R¹ y R², R¹ o R⁵ y un R^K de X, o R¹ o R⁵ y un R^L de L opcionalmente se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), o R¹ o R⁵ y L opcionalmente se toman conjuntamente para formar (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)N(H)-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)N(hidrocarbilo (C₁-C₂₀)), (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); o cualquiera de tres o cuatro de R¹, R² y R⁵, R^K de X, y R^L de L opcionalmente se toman conjuntamente para formar un respectivo análogo trivalente o tetravalente de hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀);

15 o R¹ o R⁵ y uno cualquiera o dos del resto de R¹, R² y R⁵, R^K de X, y R^L de L opcionalmente se toman conjuntamente con L para formar un respectivo análogo trivalente o tetravalente de (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)N(H)-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)N(hidrocarbilo (C₁-C₂₀)), (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); y el resto de R¹, R² y R⁵, R^K de X, R^L de L, y L son como se definió anteriormente;

20 cada uno de los hidrocarbilo (C₁-C₁₀), hidrocarbilo (C₁-C₂₀), hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), hidrocarbilo (C₁-C₄₀), hidrocarbilo (C₂-C₄₀), y heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) mencionados anteriormente son iguales o diferentes, e independientemente no están sustituidos o están sustituidos con uno o más sustituyentes R^S;

cada R^S es independientemente halógeno, polifluoro, perfluoro, hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, oxo (es decir, =O), R₃Si-, RO-, R^S-, R^S(O)-, R^S(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, en los que cada R es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido;

25 la expresión "heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀)" significa un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos N (cuando comprende -N=), O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P), y N(R^N), en las que independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido;

30 la expresión "heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀)" significa un dirradical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos Si(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), N, O, S, S(O) y S(O)₂, y en las que independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido; y

y

en la que L^Q y L^R se seleccionan, dependiendo del estado de oxidación formal del metal M, de modo que el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) es, en conjunto, neutro.

35 M es un metal del grupo 4, lo cual significa que M es titanio, circonio, o hafnio, más preferiblemente circonio o hafnio.

En una segunda realización, la presente invención es un catalizador que comprende o que se prepara a partir de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) y uno o más cocatalizadores activadores, o un producto de la reacción de estos, en el que la proporción del número total de moles de dichos uno o más complejos de metal-ligando al número total de moles de dichos uno o más cocatalizadores activadores es de 1:10.000 a 100:1. Preferiblemente, los catalizadores de la segunda realización comprenden o se preparan a partir de tres o menos, más preferiblemente dos y aún más preferiblemente un complejo de metal-ligando de fórmula (I-H).

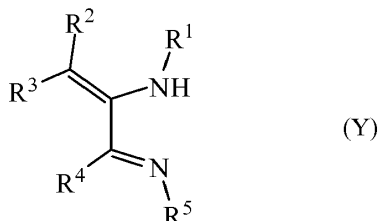
45 En una tercera realización, la presente invención es un proceso para preparar una poliolefina, comprendiendo dicho proceso una etapa de poner en contacto al menos una olefina polimerizable con el catalizador de la segunda realización bajo condiciones de polimerización de olefinas (descritas a continuación) suficientes para polimerizar al menos parte de dicha al menos una olefina polimerizable y producir una poliolefina a partir de esta. Preferiblemente, la poliolefina es un homopolímero de etileno, un interpolímero de etileno/alfa-olefina (por ejemplo, un copolímero), o un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (por ejemplo, un terpolímero).

50 En una cuarta realización, la presente invención es un proceso para preparar el catalizador de la segunda realización, comprendiendo dicho proceso una etapa de poner en contacto uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) con uno o más cocatalizadores activadores bajo condiciones suficientes para preparar el catalizador de la segunda realización, en el que la proporción de moles totales de dichos uno o más complejos de metal-ligando a los moles totales de dichos uno o más cocatalizadores activadores es de 1:10.000 a 100:1. Preferiblemente, el proceso emplea un disolvente aprótico (es decir, un disolvente que carece de grupos funcionales -OH, -NH, y -SH).

En una quinta realización, la presente invención es un proceso para preparar el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H), en la que L^Q y L^R son como se definió para L, X está ausente, y M, R^1 a R^5 y L son como se definió anteriormente para la primera realización, comprendiendo dicho proceso una etapa de poner en contacto un compuesto metálico de fórmula (Z)



con 1 equivalente molar de un compuesto de fórmula (Y)



10 o una sal de una de sus bases conjugadas, bajo condiciones suficientes para producir una mezcla que comprende el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H), en la que m es un número entero de 2 a 6, y m se selecciona de forma que el compuesto de fórmula (Z) es, en conjunto, neutro.

15 Los catalizadores de la invención preferidos de la segunda realización muestran unas eficacias de catalizador beneficiosas como catalizadores de la polimerización (por ejemplo, más gramos de polímero producidos por gramo de complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) que se usan para preparar los catalizadores de la invención), y producen poliolefinas, incluyendo copolímeros de poliolefinas, que tienen unos pesos moleculares medios ponderados mayores beneficiosos (Pm), unos pesos moleculares numéricos medios beneficiosos (Pn), o ambos comparados con el Pm o Pn de poliolefinas convencionales. Las poliolefinas producidas por un proceso de la invención de la tercera realización preferiblemente se preparan en forma, por ejemplo, de revestimientos, películas, fibras y artículos moldeados y extrusionados, y son útiles en estas formas. Más preferiblemente, las poliolefinas son útiles en aplicaciones en las que se desean poliolefinas con Pm o Pn más altos. Los ejemplos de dichas aplicaciones son las que requieren una temperaturas de servicio mayores que la ambiente (por ejemplo, temperaturas mayores que 30 °C). Otros ejemplos son aplicaciones que requieren unas propiedades mecánicas mejoradas, tales como, por ejemplo, uno o más de módulos (por ejemplo, módulo de Young), resistencia al impacto Izod, resistencia elástica, resistencia a la tracción, alargamiento en la rotura, rigidez, resistencia al calor, resistencia a productos químicos, resistencia a la ignición, resistencia al difusión de gases o líquidos polares, y estabilidad dimensional.

25 El complejo o complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) y el catalizador o catalizadores que se derivan de ellos con uno o más cocatalizadores activadores son útiles en los procesos de la tercera y cuarta realización.

30 Las poliolefinas preparadas mediante el proceso de la tercera realización son útiles en numerosas aplicaciones, tales como, por ejemplo, lubricantes sintéticos y, en especial para los OBC ("olefin block copolymers", copolímeros en bloque de olefinas), películas elásticas para aplicaciones higiénicas (por ejemplo, para cubiertas de pañales); artículos moldeados flexibles para aparatos, herramientas, artículos de consumo (por ejemplo, mangos de cepillos de dientes), artículos deportivos, aplicaciones de construcción, automoción y médicas; juntas flexibles y perfiles para aparatos (por ejemplo, juntas y perfiles para puertas de neveras), aplicaciones de construcción y automoción; adhesivos para envases (por ejemplo, para su uso en la fabricación de cajas de cartón corrugado), aplicaciones higiénicas, cintas y etiquetas; y espumas para artículos deportivos (por ejemplo, esterillas de espuma), envases, artículos de consumo, y aplicaciones de automoción.

35 A continuación se describen otras realizaciones, incluyendo las reivindicaciones, y en los dibujos que acompañan a esta memoria descriptiva.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura muestra una representación de un gráfico de elipsoides térmicos de Oak Ridge ("Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot", ORTEP) de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X de [N-[2-[[2,6-bis(1-metiletil)fenil]amino-kappaN]-2-ciclohexen-1-iliden]-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN]tris(fenilmetil)-hafnio (ejemplo 1) con los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido omitidos para mejorar la claridad.

45 La figura 2 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X de (2,6-bis(1-metiletil)-N-((1E)-2-(octilamino-kappaN)-2-ciclohexen-1-iliden)benzenaminato-kappaN)tris(fenilmetil)-hafnio (ejemplo 2) con los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido omitidos para mejorar la claridad.

La figura 3 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X de (N-((6E)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)tris(fenilmetil)-hafnio (ejemplo 3) con los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido omitidos

para mejorar la claridad.

La figura 4 La figura 3 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X de *N*-((6E)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)tris(feniletil)-circonio (ejemplo 4) con los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido omitidos para mejorar la claridad.

La figura 5 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X de *N*-((6E)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)trimetil-hafnio (ejemplo 15). En la figura 5, los átomos de hidrógeno están omitidos para mejorar la claridad.

La figura 6 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X de [*N*-(2,6-diisopropilfenil)-2-butilaminotroponiminato]tribencil-hafnio (ejemplo 16). En la figura 6, los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido están omitidos para mejorar la claridad.

La figura 7 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X de [*N,N*-dimetilamino-2-(2,6-diisopropilnilino)troponiminato]tribencil-hafnio (ejemplo 18). En la figura 7, los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido están omitidos para mejorar la claridad.

15 Descripción detallada de la invención

Tal como se ha resumido previamente, la presente invención se refiere, en general, a complejos de metal-ligando, a catalizadores que comprenden o que se preparan a partir de los complejos de metal-ligando, a procesos para catalizar reacciones de polimerización de olefinas con los catalizadores para preparar poliolefinas, a poliolefinas preparadas mediante estos, a procesos para fabricar complejos y catalizadores de metal-ligando, y a compuestos intermedios útiles para ello. En algunas realizaciones, el proceso de la tercera realización emplea además otra olefina polimerizable (concretamente, un comonómero de olefina) para emplear un monómero de olefina y un comonómero de olefina, un agente transportador de cadenas ("chain shuttling agent", CSA, descrito a continuación), y un catalizador de la polimerización de olefinas asociado (que puede ser un catalizador de la invención, o un catalizador no de la invención descrito a continuación), produciendo el proceso preferido la poliolefina que comprende un interpolímero de poli(monómero de olefina/comonómero de olefina) (por ejemplo, un copolímero), más preferiblemente un copolímero en bloque de poli(monómero de olefina/comonómero de olefina) (concretamente, un OBC) y, en algunas realizaciones, un copolímero en bloque de poli(etileno/alfa-olefina). El copolímero en bloque de poli(etileno/alfa-olefina) preferiblemente comprende un segmento duro derivado del etileno y un segmento blando que comprende residuos de alfa-olefina y etileno, como se describe a continuación. La expresión "copolímero en bloque de poli(etileno/alfa-olefina)" se emplea en la presente de modo intercambiable con las expresiones "copolímero en bloque de olefina", "OBC", "interpolímero en bloque de etileno/α-olefina", y "copolímero en bloque de etileno/α-olefina". Las expresiones "alfa-olefina" y "α-olefina" se emplean en la presente de modo intercambiable.

Tal como se emplea en la presente, "un" o "una", "el" o "la", "al menos uno/una" y "uno/una o más" se emplean de modo intercambiable. En cualquier realización descrita en la presente, los términos indefinidos (no excluyentes) "comprende", "comprendiendo" (que son sinónimos de "incluyendo", "teniendo" y "se caracteriza por") pueden reemplazarse por las respectivas expresiones parcialmente cerradas (parcialmente excluyentes) "consiste fundamentalmente en", "consistiendo fundamentalmente en" o las respectivas expresiones cerradas (excluyentes) "consiste en" y "consistiendo de". El término "o" usado en un listado de miembros, a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros listados individualmente, así como en cualquier combinación.

En la presente solicitud, los encabezados (por ejemplo, "Definiciones") se usan por comodidad y no pretenden limitar el alcance de la presente descripción de ninguna manera y no deben usarse así.

En el caso en que exista un conflicto entre un valor unitario que se indica sin paréntesis, por ejemplo, 2 pulgadas, y una correspondiente unidad de valor que se indica entre paréntesis, por ejemplo, (5 centímetros), prevalecerá el valor de la unidad sin paréntesis.

En el caso en que exista un conflicto entre un nombre de un compuesto y su estructura, prevalecerá la estructura.

En la presente solicitud, cualquier límite inferior de un intervalo, o cualquier límite inferior preferido del intervalo, puede combinarse con cualquier límite superior del intervalo, o cualquier límite superior preferido del intervalo, para definir una realización preferida del intervalo. Cada intervalo de números incluye todos los números, tanto números racionales como números irracionales, subsumidos dentro de este intervalo (por ejemplo, el intervalo de 1 a 5 incluye, por ejemplo, 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, y 5).

A menos que se indique lo contrario, la expresión "tabla periódica de los elementos" se refiere a la tabla periódica oficial, la versión con fecha de 22 de junio de 2007, publicada por International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Además, cualquier referencia a un grupo o grupos se refiere al grupo o grupos reflejados en esta tabla periódica de los elementos.

M es un metal del grupo 4, concretamente hafnio, circonio o titanio. Los metales del grupo 4 preferidos son los que

están en un estado de oxidación formal de +3 o +4, más preferiblemente +4. Para los objetivos de la presente invención, el rutherfordio (Rf) se excluye de los metales del grupo 4 útiles en la presente invención.

La expresión "sal de una base conjugada del compuesto de fórmula (Y)" significa una molécula iónica globalmente neutra formada por un anión monovalente (por ejemplo, monodesprotonado) derivado del compuesto de fórmula (Y) (es decir, [(Y)]⁻) y un catión globalmente monovalente. Los ejemplos de cationes globalmente monovalentes son el catión tritilo, tetra(hidrocarbilo(C₁-C₄₀))amonio, catión sodio, dicatión calcio en una hemisal de calcio (por ejemplo, Ca⁺²[(Y)]⁻) (contramonoanión), y dicatión magnesio en una hemisal de magnesio (Mg⁺²[(Y)]⁻) (contramonoanión, en las que el contramonoanión es, por ejemplo, un carbanión, un haluro, bicarbonato (HCO₃⁻¹), bisulfato (HSO₄⁻¹), o dibifosfato (H₂PO₄⁻¹)).

5 Cuando se emplea para describir un grupo químico (por ejemplo, alquilo (C₁-C₄₀)), la expresión entre paréntesis con la forma "(C_x-C_y)" significa que la versión no sustituida del grupo químico comprende desde un número x de átomos de carbono a un número y de átomos de carbono, en los que dichos x e y son independientemente un número entero, tal como se describe para el grupo químico. Así, por ejemplo, un alquilo (C₁-C₄₀) no sustituido contiene de 1 a 40 átomos de carbono. Cuando uno o más sustituyentes sobre el grupo químico contiene uno o más átomos de carbono, el grupo químico (C_x-C_y) sustituido puede o no comprender más de y átomos de carbono totales, es decir, el número máximo total de átomos de carbono del grupo químico (C_x-C_y) sustituido será igual a y más la suma del número de átomos de carbono de cada uno de los sustituyentes. Cualquier átomo de un grupo químico que no se especifica en la presente se entiende que es un átomo de hidrógeno.

20 En algunas realizaciones, un compuesto de la invención (por ejemplo, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) y el compuesto de fórmula (Y)) contiene independientemente uno o más de los sustituyentes R^S. Preferiblemente, no existen más de 20 R^S, más preferiblemente no más de 10 R^S, y aún más preferiblemente no más de 5 R^S en el compuesto. Cuando el compuesto de la invención contiene dos o más sustituyentes R^S, cada R^S independientemente está unido a un grupo químico sustituido idéntico o diferente.

25 En algunas realizaciones, al menos un R^S es polifluoro o perfluoro. Para los objetivos de la presente, "polifluoro" y "perfluoro" cuentan cada uno como un sustituyente R^S. El término "poli", como en "polifluoro", significa que dos o más H, pero no todos los H, unidos a átomos de carbono de un correspondiente grupo químico no sustituido están reemplazados por un flúor en el grupo químico sustituido. El término "per", como en "perfluoro", significa que cada H unido a átomos de carbonos de un correspondiente grupo químico no sustituido está reemplazado por un flúor en el grupo químico sustituido.

30 Tal como se emplea en la presente, la expresión "hidrocarbilo (C₁-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, y la expresión "hidrocarbilenos (C₁-C₄₀)" significa un dirradical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, en los que cada radical y dirradical hidrocarbonado son, independientemente, aromáticos o no aromáticos, están saturados o insaturados, son de cadena lineal o de cadena ramificada, son cíclicos (que incluyen mono- y policíclicos, policíclicos condensados y no condensados) o acíclicos, o una combinación de dos o más de estos; y cada radical y dirradical hidrocarbonado son iguales o diferentes de otro radical y dirradical hidrocarbonado, respectivamente, e, independientemente, están no sustituidos o sustituidos con uno o más R^S.

35 Preferiblemente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) es un alquilo (C₁-C₄₀), cicloalquilo (C₃-C₄₀), (cicloalquil(C₃-C₂₀))-alquilenos (C₁-C₂₀), arilo (C₆-C₄₀), o (aril(C₆-C₂₀))-alquilenos (C₁-C₂₀) sustituidos o no sustituidos. Más preferiblemente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₂₀), por ejemplo, alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₂₀), (cicloalquil(C₃-C₁₀))-alquilenos (C₁-C₁₀), arilo (C₆-C₂₀), o (aril(C₆-C₁₈))-alquilenos (C₁-C₁₀) sustituidos o no sustituidos. Aún más preferiblemente, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₁₈), por ejemplo, alquilo (C₁-C₁₈), cicloalquilo (C₃-C₁₈), (cicloalquil(C₃-C₁₂))-alquilenos (C₁-C₆), arilo (C₆-C₁₈), o (aril(C₆-C₁₂))-alquilenos (C₁-C₆) sustituidos o no sustituidos. Preferiblemente, cualquier cicloalquilo (C₃-C₁₈) es independientemente un cicloalquilo (C₃-C₁₀) sustituido o no sustituido.

45 La expresión "alquilo (C₁-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado de 1 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o que está sustituido con uno o más R^S. Los ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) no sustituido son alquilo (C₁-C₂₀) no sustituido; alquilo (C₁-C₁₀) no sustituido; alquilo (C₁-C₅) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Los ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) sustituido son alquilo (C₁-C₂₀) sustituido, alquilo (C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo y alquilo (C₄₅). Preferiblemente, cada alquilo (C₁-C₅) es independientemente metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo o 2-metiletilo.

55 La expresión "alquilenos (C₁-C₂₀)" significa un dirradical saturado de cadena lineal o de cadena ramificada de 1 a 20 átomos de carbono que no está sustituido o que está sustituido con uno o más R^S. Preferiblemente, alquilenos (C₁-C₂₀), junto con los átomos de fórmula (I-H) o de fórmula (Y) a través de los cuales se une el alquilenos (C₁-C₂₀), comprende un anillo de 5 o 6 miembros. Los ejemplos de alquilenos (C₁-C₂₀) no sustituido son alquilenos (C₁-C₁₀) no sustituido, que incluye 1,2-alquilenos (C₁-C₁₀) no sustituido; -CH₂-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-,



$-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_7-$, $-(\text{CH}_2)_8-$, y $-(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-$. Los ejemplos de alqueno (C_1-C_{20}) sustituido son alqueno (C_1-C_{10}) sustituido, $-\text{CF}_2-$, $-\text{C}(\text{O})-$, y $-(\text{CH}_2)_{14}\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_5-$ (es decir, un normal-1,20-eicosileno 6,6-dimetil-sustituido).

5 La expresión "arilo (C_6-C_{40})" significa un radical hidrocarbonado aromático mono-, bi- o tricíclico no sustituido o sustituido (con uno o más R^{S}) de 6 a 40 átomos de carbono, de los cuales al menos de 6 a 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del anillo, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos (primer, segundo y tercer anillo, respectivamente), en el que cualquier segundo o tercer anillo independientemente está condensado o no condensado con un primer anillo o entre sí, y el primer anillo es aromático y, preferiblemente, al menos uno de cualquiera del segundo o tercer anillo es aromático. Los ejemplos de arilo (C_6-C_{40}) no sustituido son arilo (C_6-C_{20}) no sustituido; arilo (C_6-C_{18}) no sustituido; 2-(alquil(C_1-C_5))-fenilo; 2,4-bis(alquil(C_1-C_5))-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Los ejemplos de arilo (C_6-C_{40}) sustituido son arilo (C_6-C_{20}) sustituido; arilo (C_6-C_{18}) sustituido; 2,4-bis[alquil(C_{20})]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-one-1-ilo.

15 La expresión "cicloalquilo (C_3-C_{40})" significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o que está sustituido con uno o más R^{S} . Los ejemplos de cicloalquilo (C_3-C_{40}) no sustituido son cicloalquilo (C_3-C_{20}) no sustituido, cicloalquilo (C_3-C_{10}) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, y ciclodecilo. Los ejemplos de cicloalquilo (C_3-C_{40}) sustituido son cicloalquilo (C_3-C_{20}) sustituido, cicloalquilo (C_3-C_{10}) sustituido, ciclohexano-2-ilo, y 1-fluorociclohexilo.

20 Los ejemplos de hidrocarbilo (C_1-C_{40}) son análogos de dirradicales no sustituidos o sustituidos de arilo (C_6-C_{40}), cicloalquilo (C_3-C_{40}), y alquilo (C_2-C_{40}). En algunas realizaciones, los dirradicales están sobre átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o están separados entre sí por uno, dos o más átomos de carbono intermedios (por ejemplo, los respectivos 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales). Se prefiere un 1,2-, 1,3-, 1,4-, o un alfa, omega-dirradical (es decir, que exista un espaciado máximo entre los carbonos del radical), más preferiblemente un 1,2-dirradical. Los análogos de dirradicales más preferidos, en especial 1,2-dirradicales, de arilo (C_6-C_{40}), cicloalquilo (C_3-C_{40}) y alquilo (C_2-C_{40}) son arileno (C_6-C_{18}), cicloalquileno (C_3-C_{20}) y alquileno (C_2-C_{20}), respectivamente.

25 La expresión "heterohidrocarbilo (C_1-C_{40})" significa un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos N (cuando comprende $-\text{N}=\text{}$); O; S; $\text{S}(\text{O})$; $\text{S}(\text{O})_2$; $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$; $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$; y $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$, en las que independientemente cada R^{C} es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido, cada R^{P} es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido, y cada R^{N} es hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido. La expresión "heterohidrocarbilo (C_1-C_{40})" significa un dirradical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$, N, O, S, $\text{S}(\text{O})$, y $\text{S}(\text{O})_2$, como se definió anteriormente. El radical heterohidrocarbonado y cada uno de los dirradicales heterohidrocarbonados están independientemente sobre uno de sus átomos de carbono o heteroátomos. Cada radical y dirradical heterohidrocarbonado independientemente está no sustituido o sustituido (con uno o más R^{S}), es aromático o no aromático, está saturado o insaturado, es de cadena lineal o de cadena ramificada, es cíclico (que incluye mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de estos; y cada heterohidrocarbilo es igual o diferente de otro radical y dirradical heterohidrocarbonado, respectivamente.

30 Preferiblemente, un heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) independientemente es un heteroalquilo (C_1-C_{40}), heterocicloalquilo (C_2-C_{40}), (heterocicloalquil(C_2-C_{40}))-alquileno (C_1-C_{20}), (cicloalquil(C_3-C_{40}))-heteroalquileno (C_1-C_{20}), (heterocicloalquil(C_2-C_{40}))-heteroalquileno (C_1-C_{20}), heteroarilo (C_1-C_{40}), (heteroaril(C_1-C_{20}))-alquileno (C_1-C_{20}), (aril(C_6-C_{20}))-heteroalquileno (C_1-C_{20}), o (heteroaril(C_1-C_{20}))-heteroalquileno (C_1-C_{20}) sustituidos o no sustituidos. Más preferiblemente, un heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) independientemente es un heterohidrocarbilo (C_1-C_{20}) sustituido o no sustituido, por ejemplo, heteroalquilo (C_1-C_{20}), heterocicloalquilo (C_2-C_{20}), (heterocicloalquil(C_2-C_{20}))-alquileno (C_1-C_{20}), (cicloalquil(C_3-C_{20}))-heteroalquileno (C_1-C_{20}), (heterocicloalquil(C_2-C_{20}))-heteroalquileno (C_1-C_{20}), heteroarilo (C_1-C_{20}), (heteroaril(C_1-C_{20}))-alquileno (C_1-C_{20}), (aril(C_6-C_{20}))-heteroalquileno (C_1-C_{20}), o (heteroaril(C_1-C_{20}))-heteroalquileno (C_1-C_{20}) sustituidos o no sustituidos. Aún más preferiblemente, un heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) independientemente es un heterohidrocarbilo (C_1-C_{18}) sustituido o no sustituido, por ejemplo, heteroalquilo (C_1-C_{18}), heterocicloalquilo (C_2-C_{18}), (heterocicloalquil(C_2-C_{12}))-alquileno (C_1-C_6), (cicloalquil(C_3-C_{12}))-heteroalquileno (C_1-C_6), (heterocicloalquil(C_2-C_{12}))-heteroalquileno (C_1-C_6), heteroarilo (C_1-C_{12}), (heteroaril(C_1-C_{12}))-alquileno (C_1-C_6), (aril(C_6-C_{18}))-heteroalquileno (C_1-C_6), o (heteroaril(C_1-C_{12}))-heteroalquileno (C_1-C_6) sustituidos o no sustituidos. Preferiblemente, cualquier heterocicloalquil (C_2-C_{18}) independientemente es heterocicloalquilo (C_2-C_9) sustituido o no sustituido.

35 Los ejemplos de heteroalquilo (C_1-C_{40}) y heteroalquileno (C_1-C_{20}) son un radical o dirradical saturado de cadena lineal o ramificada, respectivamente, de 1 a 40, o de 1 a 20 átomos de carbono, respectivamente, y uno o más de los heteroátomos $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$, N, O, S, $\text{S}(\text{O})$, y $\text{S}(\text{O})_2$, según se definió anteriormente, en el que el heteroarilo (C_1-C_{40}) y heteroalquileno (C_1-C_{20}) independientemente no están sustituidos o están sustituidos con uno o más R^{S} .

40 Los ejemplos de heterocicloalquilo (C_2-C_{40}) no sustituido son heterocicloalquilo (C_2-C_{20}) no sustituido, heterocicloalquilo (C_2-C_{10}) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tia-

ciclononilo, y 2-aza-ciclododecilo.

Los ejemplos de heteroarilo (C_1-C_{40}) no sustituido son heteroarilo (C_1-C_{20}) no sustituido, heteroarilo (C_1-C_{10}) no sustituido, pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; tetrazol-5-ilo; piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; pirazin-2-ilo; indol-1-ilo; benzimidazol-1-ilo; quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo.

5 El término "halógeno" significa un radical de flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), o yodo (I). Preferiblemente, halógeno es flúor o cloro, más preferiblemente flúor.

Preferiblemente, no aparecen enlaces O-O, S-S, o O-S, aparte de los enlaces O-S en el grupo funcional de dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H).

10 Preferiblemente, cada hidrocarbilo (C_1-C_{40}) sustituido excluye y es diferente de heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) sustituido o no sustituido (es decir, cada hidrocarbilo (C_1-C_{40}) sustituido es como se define en la primera realización, en el que el hidrocarbilo (C_1-C_{40}) sustituido no es un heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) sustituido o no sustituido); preferiblemente, cada hidrocarbilenilo (C_1-C_{40}) sustituido excluye y es diferente de heterohidrocarbilenilo (C_1-C_{40}) sustituido o no sustituido; y, más preferiblemente, una de sus combinaciones.

15 El término "saturado" significa que carece de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, y (en los grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo, y carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido con uno o más sustituyentes R^S, uno o más dobles enlaces y/o triples enlaces opcionalmente pueden o no estar presentes en los sustituyentes R^S. El término "saturado" significa que contiene uno o más enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono, y (en los grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo, y carbono-silicio, sin incluir cualquiera de dichos dobles enlaces que puedan estar presentes en los sustituyentes R^S, si existe alguno, o en anillos (hetero)aromáticos, si existe alguno.

20 Algunas realizaciones contemplan un análogo trivalente o tetravalente de un grupo de dirradical. Tal como se aplica al grupo de dirradical, la expresión "análogo trivalente o tetravalente", respectivamente, significa un trirradical o tetrarradical que formalmente se deriva sustrayendo uno o dos átomos de hidrógeno, respectivamente, del grupo de dirradical. Preferiblemente, cada átomo de hidrógeno sustraído independientemente se toma de una funcionalidad C-H. Un análogo trivalente se prefiere frente a un análogo tetravalente.

25 En algunas realizaciones, al menos uno, más preferiblemente al menos dos, aún más preferiblemente todos de R¹ a R⁵, X, L, L^Q, y L^R independientemente no están sustituidos (es decir, carecen de sustituyentes R^S). En otras realizaciones, cada sustituyente R^S es independientemente un alquilo (C_1-C_{10}), y más preferiblemente un alquilo (C_1-C_5).

30 En otras realizaciones, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) es como se describe en la primera realización, excepto cuando un grupo de radical (por ejemplo, (hidrocarbilo(C_1-C_{40}))-C(O)O-, hidrocarbilo (C_1-C_{40}), e hidrocarbilenilo (C_1-C_{40})) se borra de las definiciones de uno cualquiera de R¹ a R⁵, L, L^Q (cuando L^Q es L) y L^R (cuando L^R es L).

35 El término "disolvente" significa un líquido adecuado, preferiblemente aprótico, que es compatible con el proceso de una cualquiera de la cuarta y quinta realización y, opcionalmente, la tercera realización. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres y éteres cíclicos, en particular hidrocarburos de cadena ramificada, tales como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y sus mezclas; hidrocarburos cíclicos y alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano y sus mezclas; benceno y bencenos sustituidos con alquilo (C_1-C_5), tales como tolueno y xileno; (alquil(C_1-C_5))-O-alquilo (C_1-C_5); heterocicloalquilo (C_4-C_5), tal como tetrahidrofurano, tetrahidropirano, y 1,4-dioxano; alquil(C_1-C_5) éteres de (poli)alquilenglicoles; y mezclas de los anteriores.

Cocatalizadores activadores

45 Los complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) se convierten en catalíticamente activos poniéndolos en contacto o combinándolos con un cocatalizador activador, o empleando una técnica de activación, tales como las conocidas en la técnica para su uso con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales (grupo 4). Los cocatalizadores activadores adecuados para su uso en la presente incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes y formadores de iones (que incluyen el uso de estos compuestos bajo condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la coulombimetría potenciostática (explicada con más detalle a continuación). También se contemplan combinaciones de una o más de las anteriores técnicas y cocatalizadores activadores. La expresión "alquilaluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o un haluro de dialquilaluminio, o una trialquilaluminio. Se han descrito aluminoxanos y sus preparaciones, por ejemplo en la patente de EEUU n.º (USPN) US 6.103.657. Los ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con trisobutilaluminio, e isobutilalumoxano.

Los cocatalizadores activadores de ácidos de Lewis preferidos son compuestos de metales del grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo, tal como se describe en la presente. Los compuestos de metales del grupo 13 más preferidos son compuestos de aluminio sustituidos con tri(hidrocarbilo) o de tri(hidrocarbilo)-boro, aún más preferidos son los compuestos de tri((alquil C₁-C₁₀))aluminio o tri((aril C₆-C₁₈))boro y sus derivados halogenados (que incluyen perhalogenados), aún más en especial tris(fenilo sustituido con fluoro)boranos, aún más en especial tris(pentafluorofenil)borano.

Las combinaciones preferidas de cocatalizadores activadores de ácidos de Lewis neutros incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri(alquil(C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(aril(C₆-C₁₈))boro halogenado, en especial un tris(pentafluorofenil)borano. También se prefieren combinaciones de dichas mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, en especial tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Las proporciones preferidas de números de moles de (complejo de metal del grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano) son de 1:1:1 a 1:10:30, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Se han descrito previamente muchos cocatalizadores activadores y técnicas de activación con respecto a diferentes complejos de metal-ligando en las siguientes USPN: US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.696.379; y US 7.163.907. Se describen ejemplos de ácidos de Bronsted adecuados para catalizadores de polimerización de adición en los documentos US 5.064.802; US 5.919.983; US 5.783.512. Se describen ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante como cocatalizadores activadores para catalizadores de la polimerización de adición en el documento US 5.321.106. Se describen ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores activadores para catalizadores de la polimerización de adición en el documento US 5.350.723. Se describen ejemplos de sales de sililio adecuadas como cocatalizadores activadores para catalizadores de la polimerización de adición en el documento US 5.625.087. Se describen ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano en el documento US 5.296.433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte de USPN US 6.515.155 B1 que comienza en la columna 50, línea 39, y sigue hasta la columna 56, línea 55.

En algunas realizaciones, uno o más de los anteriores cocatalizadores activadores se emplean en combinación entre ellos. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de tri(hidrocarbilo(C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbilo(C₁-C₄))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

La proporción del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) al número total de moles de uno o más de los cocatalizadores activadores es de 1:10.000 a 100:1. Preferiblemente, la proporción es al menos 1:5000, más preferiblemente al menos 1:1000; y 10:1 o menor, más preferiblemente 1:1 o menor. Cuando solo se emplea alumoxano como cocatalizador activador, preferiblemente el número de moles de alumoxano que se emplea es al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal-ligando de fórmula (I-H). Cuando solo se emplea tris(pentafluorofenil)borano como cocatalizador activador, preferiblemente el número de moles de tris(pentafluorofenil)borano que se emplea al número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) es de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, aún más preferiblemente de 1:1 a 5:1. El resto de los cocatalizadores activadores se emplean, en general, en cantidades aproximadamente molares iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I-H).

Complejos de metal-ligando de fórmula (I-H)

El complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) puede existir como uno o más cristales aislados, opcionalmente en forma sustancialmente pura (es decir, más del 90%), o como una mezcla con uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) distintos; en forma de un aducto solvatado, opcionalmente en un disolvente, en especial un líquido orgánico, preferiblemente un disolvente aprótico; en forma de un dímero; o en forma de uno de sus derivados quelados, en los que el derivado quelado comprende el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) y un agente quelante. Preferiblemente, el agente quelante es una base de Lewis orgánica (por ejemplo, un disolvente orgánico aprótico, tal como tetrahidrofurano (THF) o una base de amina aprótica, tal como trietilamina).

En algunas realizaciones, se emplea un agente reductor para producir complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) con un estado de oxidación menor (por ejemplo, +2) a partir de complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) con un estado de oxidación mayor (por ejemplo, +4). La expresión "agente reductor" en la presente significa un agente reductor metálico o un compuesto de agente reductor que, bajo condiciones reductoras, provoca que el metal, M, se reduzca desde un estado de oxidación mayor a otro menor (por ejemplo, desde un estado de oxidación formal +6 a un estado de oxidación formal de +4). Los ejemplos de agentes reductores metálicos adecuados son metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aluminio y cinc, y aleaciones de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tales como amalgama de sodio/mercurio y aleación de sodio/potasio. Los ejemplos de compuestos de agentes reductores adecuados son naftalénido de sodio, grafito de potasio, alquillos de litio, alcadienilos de litio o potasio, y reactivos de Grignard (por ejemplo, haluros de alquil-magnesio). Los agentes reductores más preferidos son los metales alcalinos o los metales alcalinotérreos, en especial litio y magnesio metálico. Las técnicas adecuadas que pueden ser adaptadas por los expertos en la técnica para preparar los complejos de metal-ligando de la presente invención son

conocidas y preferiblemente se derivan de técnicas descritas, por ejemplo, en USPN US 5.866.704; US 5.959.047; y US 6.268.444.

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

5 Preferiblemente, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) está en una forma aislada, lo cual significa que está sustancialmente exento de disolvente, por ejemplo, contiene 10% en peso o menos de un total de cualquier disolvente o disolventes usados en su preparación, y el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) es al menos 70% en peso de la forma aislada. Aún más preferiblemente, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) está en una forma aislada y purificada (es decir, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) está sustancialmente exento de disolvente y comprende al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso de la forma purificada).

10 Tal como se emplea en la presente, el porcentaje en peso se basa en el peso total de una forma o mezcla. Preferiblemente, el porcentaje en peso del complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) en dicha mezcla se determina usando la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 o de protón (RMN de ^{13}C o ^1H , respectivamente).

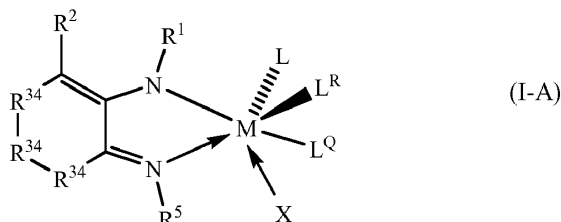
15 En algunas realizaciones, X está ausente del complejo de metal-ligando de fórmula (I-H). En algunas realizaciones, preferiblemente X es un grupo de base de Lewis neutro que es $\text{R}^{\text{X}}\text{NR}^{\text{K}}\text{R}^{\text{L}}$, $\text{R}^{\text{K}}\text{OR}^{\text{L}}$, $\text{R}^{\text{K}}\text{SR}^{\text{L}}$, o $\text{R}^{\text{X}}\text{PR}^{\text{K}}\text{R}^{\text{L}}$. Cuando X es el grupo de base de Lewis neutro, más preferiblemente cada R^{X} , R^{K} , y R^{L} es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), [hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$)] $_3\text{Si}$, [hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$)] $_3\text{Si}$ (hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$)), o heterohidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$).

20 En algunas realizaciones, L y al menos uno de L^{Q} y L^{R} están presentes. En estas realizaciones, L y al menos uno de L^{Q} y L^{R} son iguales. En otras de estas realizaciones, al menos uno de L y al menos uno de L^{Q} y L^{R} son diferentes.

En el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H), R^3 y R^4 se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$) o heterohidrocarbilenilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$). Más preferiblemente, R^3 y R^4 se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenilo ($\text{C}_2\text{-C}_5$) o heterohidrocarbilenilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), aún más preferiblemente hidrocarbilenilo ($\text{C}_2\text{-C}_5$), y preferiblemente cada uno de R^1 y R^5 es independientemente hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$), más preferiblemente alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$), cicloalquilo ($\text{C}_3\text{-C}_{10}$), o arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$), y aún más preferiblemente alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o arilo (C_6). En estas realizaciones, preferiblemente R^2 es H o alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$), más preferiblemente H o CH_3 .

25

Es más preferido un complejo de metal-ligando de fórmula (I-A):

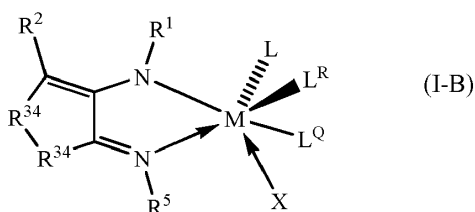


30 en la que cada R^{34} es independientemente $\text{C}(\text{R}^{35})_2$, O, S, $\text{S}(\text{O})$, $\text{S}(\text{O})_2$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$, $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$, o $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$, en la que cada R^{35} es independientemente H o hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$), y cada R^{N} , R^{C} , y R^{P} es independientemente hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$), y M, L, L^{Q} , L^{R} , X, R^1 , R^2 y R^5 son como se definió para el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H). Aún más preferiblemente, cada R^{34} es CH_2 . También aún más preferiblemente, el más interno de los tres R^{34} es O o $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$, y los R^{34} externos son cada uno CH_2 (concretamente, $=\text{C}(\text{R}^2)\text{-R}^{34}\text{-R}^{34}\text{-R}^{34}$ es $=\text{C}(\text{R}^2)\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ o $=\text{C}(\text{R}^2)\text{-CH}_2\text{-N}(\text{R}^{\text{N}})\text{-CH}_2\text{-}$). También se prefiere el complejo de metal-ligando de fórmula (I-A), en la que X está ausente. También se prefiere el complejo de metal-ligando de fórmula (I-A), en la que R^5 se toma conjuntamente con un R^{K} de X para formar un hidrocarbilenilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$). También se prefiere el complejo de metal-ligando de fórmula (I-A), en la que R^1 o R^5 se toma conjuntamente con un R^{L} de L para formar un hidrocarbilenilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$). También se prefiere el complejo de metal-ligando de fórmula (I-A), en la que R^1 o R^5 y L se toman conjuntamente con para formar un resto dirradical de (hidrocarbilen($\text{C}_1\text{-C}_{40}$))- $\text{C}(\text{O})\text{N}$ (hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)), (hidrocarbilen($\text{C}_1\text{-C}_{40}$))- $\text{C}(\text{O})\text{O-}$, hidrocarbilenilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), o heterohidrocarbilenilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), más preferiblemente R^1 y L se toman conjuntamente de esta manera, y aún más preferiblemente R^5 y L se toman conjuntamente de esta manera.

35

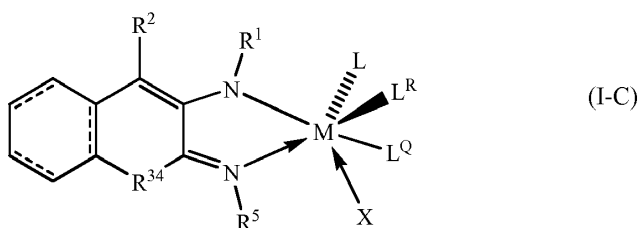
40

También es más preferido un complejo de metal-ligando de fórmula (I-B):



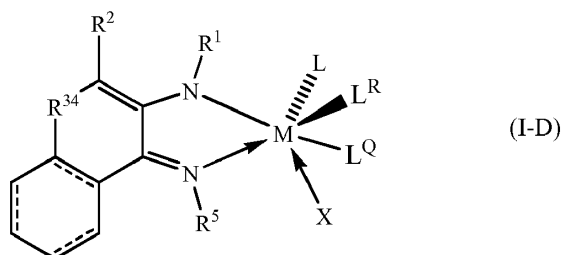
5 en la que cada R^{34} es independientemente como se definió anteriormente para R^{34} de fórmula (I-A), y M , L , L^Q , L^R , X , R^1 , R^2 y R^5 son como se definió para el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H). Aún más preferiblemente, de los dos R^{34} , el que está en posición superior es O o $N(R^N)$, y el R^{34} que está en la posición más inferior es CH_2 (concretamente, $=C(R^2)-R^{34}-R^{34}$ es $=C(R^2)-O-CH_2-$ o $=C(R^2)-N(R^N)-CH_2-$). Aún más preferiblemente, cada R^{34} es CH_2 . También se prefiere el complejo de metal-ligando de fórmula (I-B), en la que X está ausente. También se prefiere el complejo de metal-ligando de fórmula (I-B), en la que R^5 se toma conjuntamente con un R^K de X para formar un hidrocarbilenos (C_1-C_{20}). También se prefiere el complejo de metal-ligando de fórmula (I-B), en la que R^1 o R^5 se toma conjuntamente con un R^L de L para formar un hidrocarbilenos (C_1-C_{20}). También se prefiere el complejo de metal-ligando de fórmula (I-B), en la que R^1 o R^5 y L se toman conjuntamente con para formar un resto dirradical de (hidrocarbilen(C_1-C_{40}))- $C(O)N$ (hidrocarbilo (C_1-C_{20})), (hidrocarbilen(C_1-C_{40}))- $C(O)O-$, hidrocarbilenos (C_1-C_{40}), o heterohidrocarbilenos (C_1-C_{40}), más preferiblemente R^1 y L se toman conjuntamente de esta manera, y aún más preferiblemente R^5 y L se toman conjuntamente de esta manera.

También es más preferido un complejo de metal-ligando de fórmula (I-C):



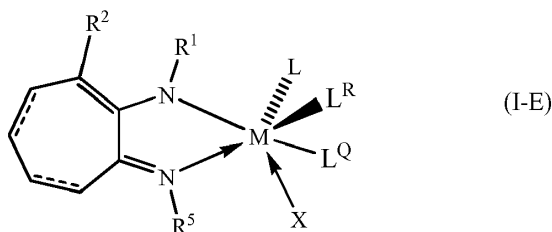
15 en la que cada ---- está ausente o es un enlace pi, y cada R^{34} es independientemente como se definió anteriormente para R^{34} de fórmula (I-A), y M , L , L^Q , L^R , X , R^1 , R^2 y R^5 son como se definió para el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H). Aún más preferiblemente, cada ---- está ausente, y R^{34} es CH_2 .

También es más preferido un complejo de metal-ligando de fórmula (I-D):



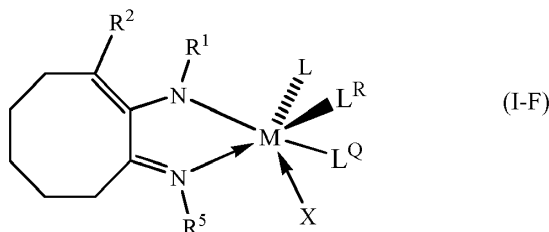
20 en la que cada ---- está ausente o es un enlace pi, y cada R^{34} es independientemente como se definió anteriormente para R^{34} de fórmula (I-A), y M , L , L^Q , L^R , X , R^1 , R^2 y R^5 son como se definió para el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H). Aún más preferiblemente, cada ---- es un enlace pi, y R^{34} es O o $N(R^N)$. También aún más preferiblemente, cada ---- está ausente, y R^{34} es CH_2 o está ausente.

También es más preferido un complejo de metal-ligando de fórmula (I-E):



25 en la que cada ---- es un enlace pi o está ausente, y M , L , L^Q , L^R , X , R^1 , R^2 y R^5 son como se definió para el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H). En algunas realizaciones, cada ---- es un enlace pi, y en otras cada ---- está ausente.

También es más preferido un complejo de metal-ligando de fórmula (I-F):



en la que M, L, L^Q, L^R, X, R¹, R² y R⁵ son como se definió para el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H).

5 Es más preferido el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), en las que cada uno de R¹ y R⁵ es independientemente hidrocarbilo (C₁-C₁₀), más preferiblemente alquilo (C₁-C₁₀), cicloalquilo (C₃-C₁₀), o arilo (C₆-C₁₀), y aún más preferiblemente alquilo (C₁-C₁₀) o arilo (C₆). En estas realizaciones, preferiblemente R² es H o alquilo (C₁-C₁₀), más preferiblemente H o CH₃.

10 También es más preferido el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), en las que R¹ es hidrocarbilo (C₁-C₄₀), aún más preferiblemente R¹ es hidrocarbilo (C₁-C₂₀) y, opcionalmente, X está ausente. También es más preferido el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), en las que R¹ es heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), aún más preferiblemente R¹ es heterohidrocarbilo (C₁-C₂₀) y, opcionalmente, X está ausente. En otras realizaciones, R¹ y un R^K de X se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₄₀), más preferiblemente R¹ y un R^K de X se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C₁-C₂₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₂₀). En otras realizaciones, R¹ y un R^L de L se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₄₀), más preferiblemente R¹ y un R^L de L se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C₁-C₂₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₂₀) y, opcionalmente, X está ausente.

20 También es más preferido el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), en las que R⁵ es hidrocarbilo (C₁-C₄₀), aún más preferiblemente R⁵ es hidrocarbilo (C₁-C₂₀) y, opcionalmente, X está ausente. También es más preferido el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), en las que R⁵ es heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), aún más preferiblemente R⁵ es heterohidrocarbilo (C₁-C₂₀) y, opcionalmente, X está ausente. En otras realizaciones, R⁵ y un R^K de X se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₄₀), más preferiblemente R⁵ y un R^K de X se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C₁-C₂₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₂₀). En otras realizaciones, R⁵ y un R^L de L se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₄₀), más preferiblemente R⁵ y un R^L de L se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilenio (C₁-C₂₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₂₀) y, opcionalmente, X está ausente. Aún más preferiblemente, R⁵ es 1-butilo, 2-propilo, 1,1-dimetiletilo, bencilo, fenilo, ciclohexilo, 1-metil-piperidin-4-ilo, 3-(N,N-dimetilamino)-propilo, 1,1-dimetiletilamino, o pirrol-1-ilo.

30 Aún más preferido el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), en las que R¹ y R⁵ son cada uno independientemente hidrocarbilo (C₁-C₄₀), aún más preferiblemente R¹ y R⁵ son cada uno independientemente hidrocarbilo (C₁-C₂₀) y, opcionalmente, X está ausente. También es más preferido el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), en las que uno de R¹ y R⁵ se toma conjuntamente con un R^K de X para formar un hidrocarbilenio (C₁-C₂₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₂₀), y el otro de R¹ y R⁵ es hidrocarbilo (C₁-C₂₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₂₀). También es más preferido el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), en las que uno de R¹ y R⁵ se toma conjuntamente con un R^L de L para formar un hidrocarbilenio (C₁-C₂₀) o heterohidrocarbilenio (C₁-C₂₀), y el otro de R¹ y R⁵ es hidrocarbilo (C₁-C₂₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₂₀).

40 En uno cualquiera de los complejos de metal-ligando de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), se prefiere especialmente cuando uno de R¹ y R⁵ es un primer grupo que es 2,6-bis(di(alquil(C₁-C₄))-amino)fenilo; 2,6-dinitrofenilo; 2,6-di(alquilo(C₁-C₄))fenilo; 2-(alquil(C₁-C₄))-fenilo; 2,6-di(alquil(C₁-C₄))-fenilo; 3,5-di(alquil(C₁-C₄))-fenilo; 2,4,6-tri(alquil(C₁-C₄))-fenilo; bifenil-2-ilo; 2,6-difenilfenilo; 3,5-difenilfenilo; 2,4,6-trifenilfenilo; 3,5-bis(2,6-bis[alquil(C₁-C₄)]fenil)fenilo; 2,6-di(1-naftil)fenilo; 3,5-di(1-naftil)fenilo; ciclohexilo; difenilmetilo; o tritilo; en las que cada alquilo (C₁-C₄) es independientemente metilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo, o 1,1-dimetiletilo.

45 También se prefiere especialmente el complejo de metal-ligando en el que uno de R¹ y R⁵ es un segundo grupo que es alquilo (C₁-C₂₀) (por ejemplo, 1-butilo, 2-propilo, 1,1-dimetiletilo, y 1-octilo), bencilo, fenilo, ciclohexilo, 1-metil-piperidin-4-ilo, 3-(N,N-di(alquil(C₁-C₄))amino)-propilo, (alquil(C₁-C₄))-amino, o pirrol-1-ilo. Aún más preferido es el complejo de metal-ligando en el que uno de R¹ y R⁵ es como se definió para el primer grupo, y el otro de R¹ y R⁵ es como se definió para el segundo grupo.

50 Es más preferido el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), en las que cada uno de L, L^Q y L^R es independientemente alquilo (C₁-C₅), trimetilsililmetilo, o bencilo; o L es alquilo (C₁-C₅), trimetilsililmetilo, o bencilo, y L^Q y L^R se toman conjuntamente para formar (R^D)₂C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)₂, en la que

cada R^D es independientemente H, alquilo (C_1-C_6) no sustituido, fenilo, o naftilo.

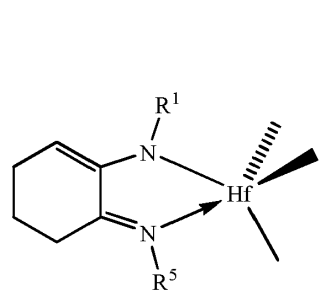
Más preferido es el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-A) a (I-D), en las que cada R^{34} es independientemente $C(R^{35})_2$, y cada R^{35} es H o metilo. También es más preferido el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H), en la que un R^{34} es O o $N(R^N)$, y el resto de R^{34} , si existen, son independientemente $C(R^{35})_2$, y cada R^{35} es H o metilo.

5

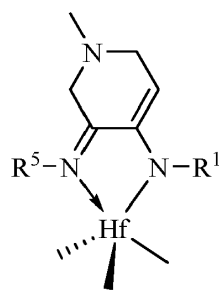
En las anteriores realizaciones del complejo de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-H) y (I-A) a (I-F), más preferiblemente al menos un heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}) es 2-[(alquil(C_1-C_5)) $_2$ NCH $_2$]-arilo (C_6-C_{18}), aún más preferiblemente 2-[(alquil(C_1-C_5)) $_2$ NCH $_2$]-fenilo; al menos un heterohidrocarbilenilo (C_1-C_{40}) es 2-[(alquil(C_1-C_5))N]CH $_2$ -arilo (C_6-C_{18}), aún más preferiblemente 2-[(alquil(C_1-C_5))N]CH $_2$ -fenilo; o al menos un hidrocarbilenilo (C_1-C_{40}) es 2-metilfenilo.

10

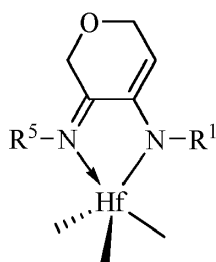
Aún más preferido es el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) de una cualquiera de las fórmulas (I-A1), (I-A2), (I-A3), (I-A4), (I-A5), (I-B1), (I-B2), (I-B3), (I-B4), (I-B5), (I-B6), (I-B7), (I-B8), (I-C1), (I-C2), (I-C3), (I-D1), y (I-D2):



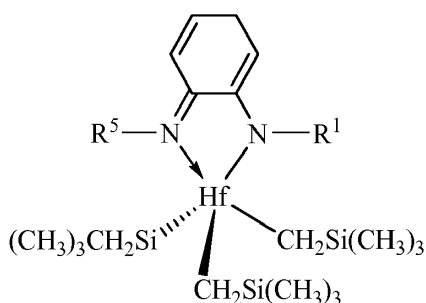
(I-A1),



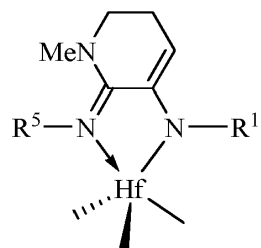
(I-A2),



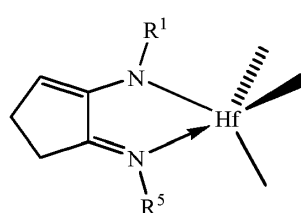
(I-A3),



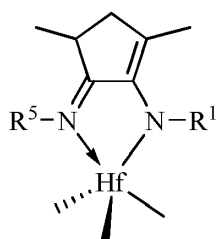
(I-A4),



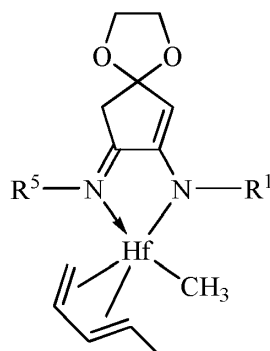
(I-A5),



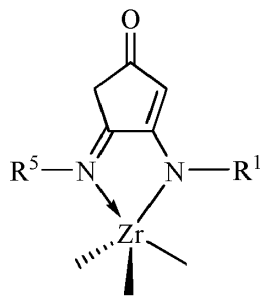
(I-B1),



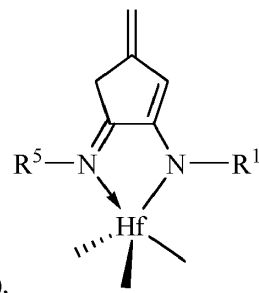
(I-B2),



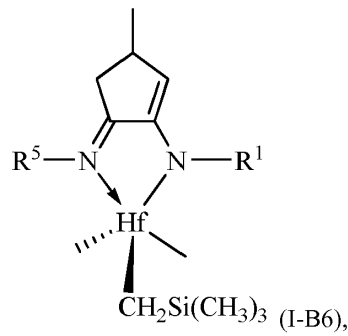
(I-B3),



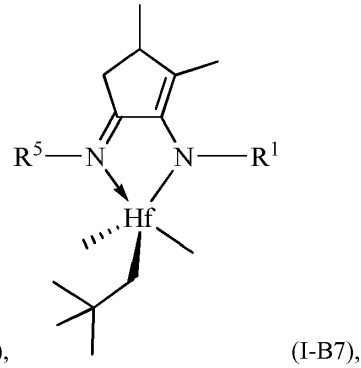
(I-B4),



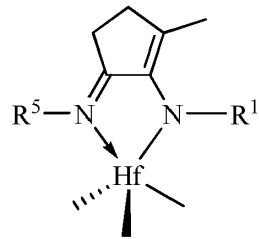
(I-B5),



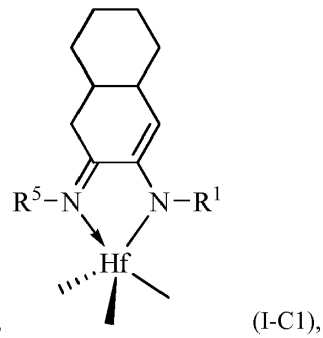
(I-B6),



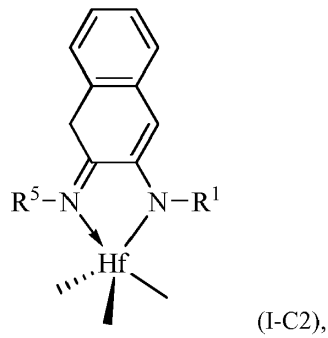
(I-B7),



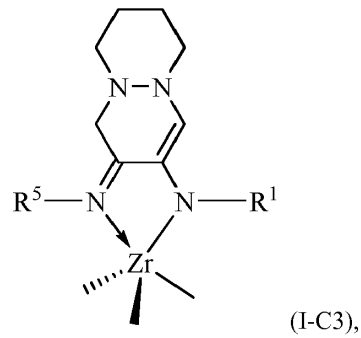
(I-B8),



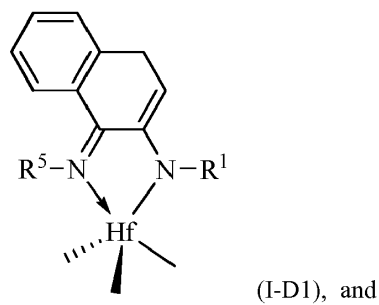
(I-C1),



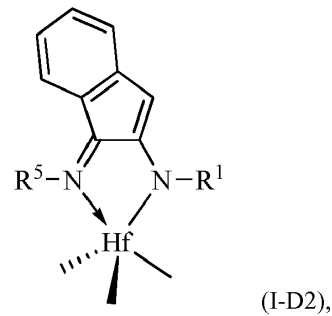
(I-C2),



(I-C3),



(I-D1), and



(I-D2),

5

en las que R¹ y R⁵ son como se definió para el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H).

5 Aún más preferidos son los complejos de metal-ligando de fórmulas (I-A1), (I-A2), (I-A3), (I-A4), (I-A5), (I-B1), (I-B2), (I-B3), (I-B4), (I-B5), (I-B6), (I-B7), (I-B8), (I-C1), (I-C2), (I-C3), (I-D1), y (I-D2) que se muestran en la siguiente tabla 1. En la tabla 1, los complejos de metal-ligando específicos se numeran, respectivamente, de (A1-1) a (A1-170), de (A2-1) a (A2-170), de (A3-1) a (A3-170), de (A4-1) a (A4-170), de (A5-1) a (A5-170), de (B1-1) a (B1-170), de (B2-1) a (B2-170), de (B3-1) a (B3-170), de (B4-1) a (B4-170), de (B5-1) a (B5-170), de (B6-1) a (B6-170), de (B7-1) a (B7-170), de (B8-1) a (B8-170), de (C₁-1) a (C₁-170), de (C₂-1) a (C₂-170), de (C₃-1) a (C₃-170), de (D1-1) a (D1-170), y de (D2-1) a (D2-170). Para ahorrar espacio y evitar listar cada par de grupos R¹ y R⁵ más de una vez, las porciones de A1 a A5, de B1 a B8, de C1 a C3, D1 y D2 de estos números del complejo de metal-ligando se indican genéricamente en la tabla 1 usando "LN."

10

Tabla 1.

Número del complejo de metal-ligando	R ¹	R ⁵
(LN-1)	2,6-bis(1-metiletil)fenilo	1-butilo
(LN-2)	2,6-bis(1-metiletil)fenilo	2-propilo
(LN-3)	2,6-bis(1-metiletil)fenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-4)	2,6-bis(1-metiletil)fenilo	bencilo
(LN-5)	2,6-bis(1-metiletil)fenilo	fenilo
(LN-6)	2,6-bis(1-metiletil)fenilo	ciclohexilo
(LN-7)	2,6-bis(1-metiletil)fenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-8)	2,6-bis(1-metiletil)fenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-9)	2,6-bis(1-metiletil)fenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-10)	2,6-bis(1-metiletil)fenilo	pirrol-1-ilo
(LN-11)	2-(1-metiletil)fenilo	1-butilo
(LN-12)	2-(1-metiletil)fenilo	2-propilo
(LN-13)	2-(1-metiletil)fenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-14)	2-(1-metiletil)fenilo	bencilo
(LN-15)	2-(1-metiletil)fenilo	fenilo
(LN-16)	2-(1-metiletil)fenilo	ciclohexilo
(LN-17)	2-(1-metiletil)fenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-18)	2-(1-metiletil)fenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-19)	2-(1-metiletil)fenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-20)	2-(1-metiletil)fenilo	pirrol-1-ilo
(LN-21)	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo	1-butilo
(LN-22)	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo	2-propilo
(LN-23)	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-24)	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo	bencilo
(LN-25)	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo	fenilo
(LN-26)	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo	ciclohexilo

ES 2 765 628 T3

Número del complejo de metal-ligando	R ¹	R ⁵
(LN-27)	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-28)	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-29)	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-30)	2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo	pirrol-1-ilo
(LN-31)	2-(1,1-dimetiletil)fenilo	1-butilo
(LN-32)	2-(1,1-dimetiletil)fenilo	2-propilo
(LN-33)	2-(1,1-dimetiletil)fenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-34)	2-(1,1-dimetiletil)fenilo	bencilo
(LN-35)	2-(1,1-dimetiletil)fenilo	fenilo
(LN-36)	2-(1,1-dimetiletil)fenilo	ciclohexilo
(LN-37)	2-(1,1-dimetiletil)fenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-38)	2-(1,1-dimetiletil)fenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-39)	2-(1,1-dimetiletil)fenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-40)	2-(1,1-dimetiletil)fenilo	pirrol-1-ilo
(LN-41)	3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo	1-butilo
(LN-42)	3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo	2-propilo
(LN-43)	3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-44)	3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo	bencilo
(LN-45)	3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo	fenilo
(LN-46)	3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo	ciclohexilo
(LN-47)	3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-48)	3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-49)	3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-50)	3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo	pirrol-1-ilo
(LN-51)	2,4,6-trifenilfenilo	1-butilo
(LN-52)	2,4,6-trifenilfenilo	2-propilo
(LN-53)	2,4,6-trifenilfenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-54)	2,4,6-trifenilfenilo	bencilo
(LN-55)	2,4,6-trifenilfenilo	fenilo
(LN-56)	2,4,6-trifenilfenilo	ciclohexilo
(LN-57)	2,4,6-trifenilfenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-58)	2,4,6-trifenilfenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo

ES 2 765 628 T3

Número del complejo de metal-ligando	R ¹	R ⁵
(LN-59)	2,4,6-trifenilfenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-60)	2,4,6-trifenilfenilo	pirrol-1-ilo
(LN-61)	bifenil-2-ilo	1-butilo
(LN-62)	bifenil-2-ilo	2-propilo
(LN-63)	bifenil-2-ilo	1,1-dimetiletilo
(LN-64)	bifenil-2-ilo	bencilo
(LN-65)	bifenil-2-ilo	fenilo
(LN-66)	bifenil-2-ilo	ciclohexilo
(LN-67)	bifenil-2-ilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-68)	bifenil-2-ilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-69)	bifenil-2-ilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-70)	bifenil-2-ilo	pirrol-1-ilo
(LN-71)	3,5-difenilfenilo	1-butilo
(LN-72)	3,5-difenilfenilo	2-propilo
(LN-73)	3,5-difenilfenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-74)	3,5-difenilfenilo	bencilo
(LN-75)	3,5-difenilfenilo	fenilo
(LN-76)	3,5-difenilfenilo	ciclohexilo
(LN-77)	3,5-difenilfenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-78)	3,5-difenilfenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-79)	3,5-difenilfenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-80)	3,5-difenilfenilo	pirrol-1-ilo
(LN-81)	ciclohexilo	1-butilo
(LN-82)	ciclohexilo	2-propilo
(LN-83)	ciclohexilo	1,1-dimetiletilo
(LN-84)	ciclohexilo	bencilo
(LN-85)	ciclohexilo	fenilo
(LN-86)	ciclohexilo	ciclohexilo
(LN-87)	ciclohexilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-88)	ciclohexilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-89)	ciclohexilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-90)	ciclohexilo	pirrol-1-ilo

ES 2 765 628 T3

Número del complejo de metal-ligando	R ¹	R ⁵
(LN-91)	difenilmetilo	1-butilo
(LN-92)	difenilmetilo	2-propilo
(LN-93)	difenilmetilo	1,1-dimetiletilo
(LN-94)	difenilmetilo	bencilo
(LN-95)	difenilmetilo	fenilo
(LN-96)	difenilmetilo	ciclohexilo
(LN-97)	difenilmetilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-98)	difenilmetilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-99)	difenilmetilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-100)	difenilmetilo	pirrol-1-ilo
(LN-101)	trifenilmetilo	1-butilo
(LN-102)	trifenilmetilo	2-propilo
(LN-103)	trifenilmetilo	1,1-dimetiletilo
(LN-104)	trifenilmetilo	bencilo
(LN-105)	trifenilmetilo	fenilo
(LN-106)	trifenilmetilo	ciclohexilo
(LN-107)	trifenilmetilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-108)	trifenilmetilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-109)	trifenilmetilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-110)	trifenilmetilo	pirrol-1-ilo
(LN-111)	3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo	1-butilo
(LN-112)	3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo	2-propilo
(LN-113)	3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-114)	3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo	bencilo
(LN-115)	3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo	fenilo
(LN-116)	3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo	ciclohexilo
(LN-117)	3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-118)	3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-119)	3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-120)	3,5-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo	pirrol-1-ilo
(LN-121)	2,6-bis(dimetilamino)fenilo	1-butilo
(LN-122)	2,6-bis(dimetilamino)fenilo	2-propilo

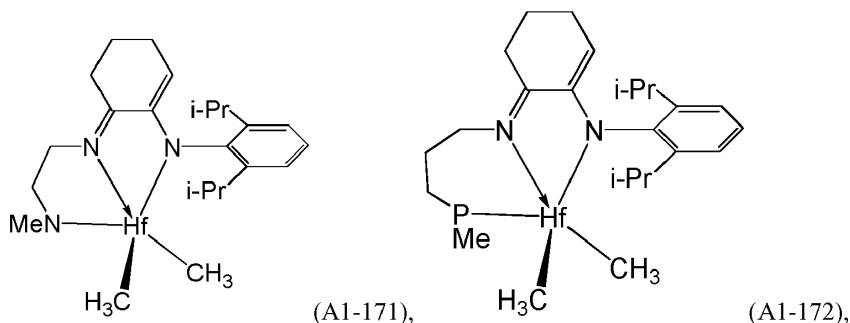
ES 2 765 628 T3

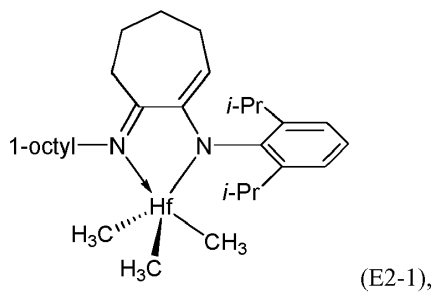
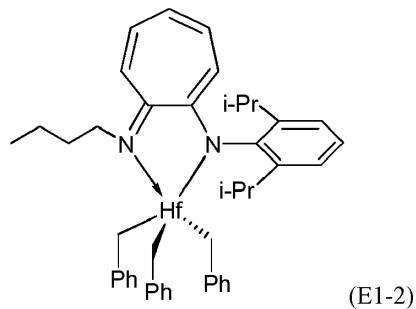
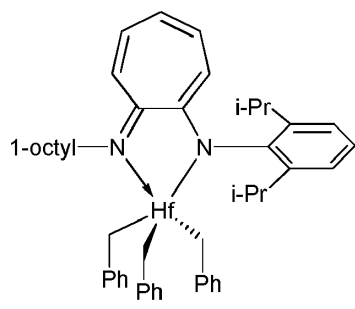
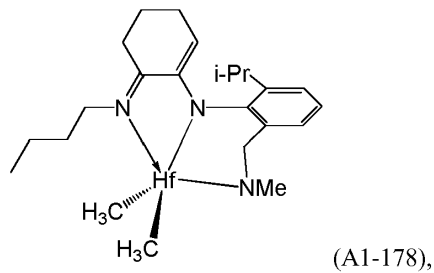
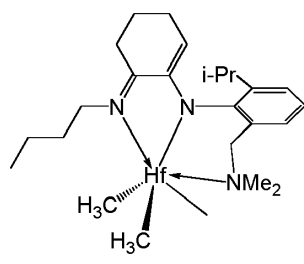
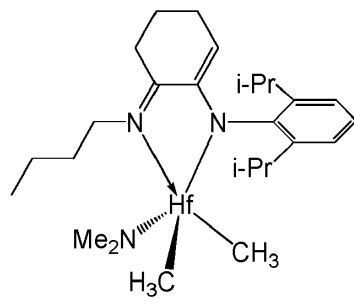
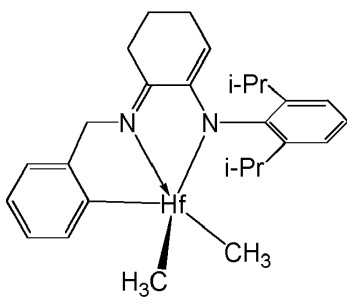
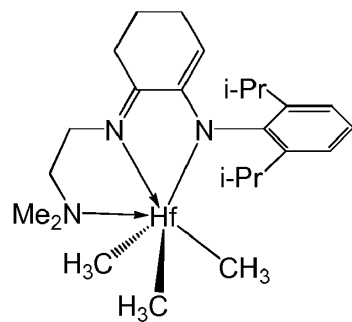
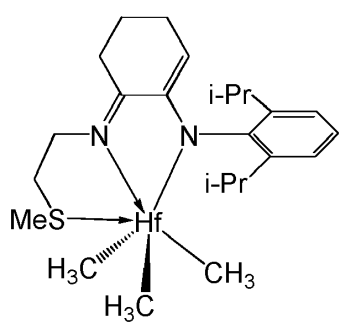
Número del complejo de metal-ligando	R ¹	R ⁵
(LN-123)	2,6-bis(dimetilamino)fenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-124)	2,6-bis(dimetilamino)fenilo	bencilo
(LN-125)	2,6-bis(dimetilamino)fenilo	fenilo
(LN-126)	2,6-bis(dimetilamino)fenilo	ciclohexilo
(LN-127)	2,6-bis(dimetilamino)fenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-128)	2,6-bis(dimetilamino)fenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-129)	2,6-bis(dimetilamino)fenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-130)	2,6-bis(dimetilamino)fenilo	pirrol-1-ilo
(LN-131)	2,6-dinitrofenilo	1-butilo
(LN-132)	2,6-dinitrofenilo	2-propilo
(LN-133)	2,6-dinitrofenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-134)	2,6-dinitrofenilo	bencilo
(LN-135)	2,6-dinitrofenilo	fenilo
(LN-136)	2,6-dinitrofenilo	ciclohexilo
(LN-137)	2,6-dinitrofenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-138)	2,6-dinitrofenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-139)	2,6-dinitrofenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-140)	2,6-dinitrofenilo	pirrol-1-ilo
(LN-141)	2,6-di(1-metiletoxi)fenilo	1-butilo
(LN-142)	2,6-di(1-metiletoxi)fenilo	2-propilo
(LN-143)	2,6-di(1-metiletoxi)fenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-144)	2,6-di(1-metiletoxi)fenilo	bencilo
(LN-145)	2,6-di(1-metiletoxi)fenilo	fenilo
(LN-146)	2,6-di(1-metiletoxi)fenilo	ciclohexilo
(LN-147)	2,6-di(1-metiletoxi)fenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-148)	2,6-di(1-metiletoxi)fenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-149)	2,6-di(1-metiletoxi)fenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-150)	2,6-di(1-metiletoxi)fenilo	pirrol-1-ilo
(LN-151)	2,6-di(1-naftil)fenilo	1-butilo
(LN-152)	2,6-di(1-naftil)fenilo	2-propilo
(LN-153)	2,6-di(1-naftil)fenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-154)	2,6-di(1-naftil)fenilo	bencilo

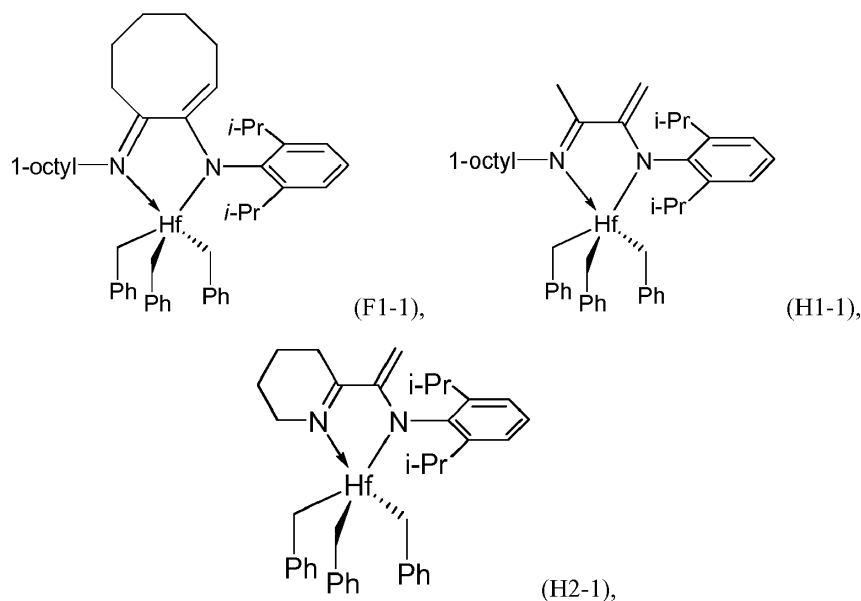
Número del complejo de metal-ligando	R ¹	R ⁵
(LN-155)	2,6-di(1-naftil)fenilo	fenilo
(LN-156)	2,6-di(1-naftil)fenilo	ciclohexilo
(LN-157)	2,6-di(1-naftil)fenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-158)	2,6-di(1-naftil)fenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-159)	2,6-di(1-naftil)fenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-160)	2,6-di(1-naftil)fenilo	pirrol-1-ilo
(LN-161)	3,5-di(1-naftil)fenilo	1-butilo
(LN-162)	3,5-di(1-naftil)fenilo	2-propilo
(LN-163)	3,5-di(1-naftil)fenilo	1,1-dimetiletilo
(LN-164)	3,5-di(1-naftil)fenilo	bencilo
(LN-165)	3,5-di(1-naftil)fenilo	fenilo
(LN-166)	3,5-di(1-naftil)fenilo	ciclohexilo
(LN-167)	3,5-di(1-naftil)fenilo	1-metil-piperidin-4-ilo
(LN-168)	3,5-di(1-naftil)fenilo	3-(N,N-dimetilamino)-propilo
(LN-169)	3,5-di(1-naftil)fenilo	1,1-dimetiletilamino
(LN-170)	3,5-di(1-naftil)fenilo	pirrol-1-ilo

5 Aún más preferidos son los complejos de metal-ligando de una cualquiera de las fórmulas (I-A1), (I-A2), (I-A3), (I-A4), (I-A5), (I-B1), (I-B2), (I-B3), (I-B4), (I-B5), (I-B6), (I-B7), (I-B8), (I-C1), (I-C2), (I-C3), (I-D1), y (I-D2), en las que R¹ es 1-butilo, 1-octilo, 2,6-bis(1-metiletil)fenilo, 2-(1-metiletil)fenilo, 2,4,6-tris(1,1-dimetiletil)fenilo, 2-(1,1-dimetiletil)fenilo, o 3,4-bis(1,1-dimetiletil)fenilo, y R⁵ es 2-propilo, 1-butilo, 1-octilo, 1,1-dimetiletilo, fenilo, o 2,6-bis(1-metiletil)fenilo.

También aún más preferido es el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) de una cualquiera de las siguientes estructuras (A1-171), (A1-172), (A1-173), (A1-174), (A1-175), (A1-176), (A1-177), (A1-178), (E1-1), (E1-2), (E2-1), (F1-1), (G1-1), (H1-1), (H2-1), (I1-1), (I2-1), (I3-1), (I4-1), (I5-1), (I6-1), (J1-1), (K1-1), (K2-1), (K3-1), y (K4-1):







en las que i-Pr significa isopropilo (concretamente, 1-metiletilo), Me significa metilo, y Ph significa fenilo.

Además, aún más preferido es el complejo de metal-ligando de uno cualquiera de los números del complejo de metal-ligando de (A1-1) a (D2-170), y de (A1-171) a (F1-1), y (H1-1) y (H2-1), en las que en lugar de Hf aparece Zr o Ti. Estos complejos de metal-ligando que contienen Zr en lugar de Hf se numeran respectivamente en la presente como de (AZ1-1) a (AZ1-170), de (AZ2-1) a (AZ2-170), de (AZ3-1) a (AZ3-170), de (AZ4-1) a (AZ4-170), de (AZ5-1) a (AZ5-170), de (BZ1-1) a (BZ1-170), de (BZ2-1) a (BZ2-170), de (BZ3-1) a (BZ3-170), de (BZ4-1) a (BZ4-170), de (BZ5-1) a (BZ5-170), de (BZ6-1) a (BZ6-170), de (BZ7-1) a (BZ7-170), de (BZ8-1) a (BZ8-170), de (CZ1-1) a (CZ1-170), de (CZ2-1) a (CZ2-170), de (CZ3-1) a (CZ3-170), de (DZ1-1) a (DZ1-170), de (DZ2-1) a (DZ2-170), (AZ1-171), (AZ1-172), (AZ1-173), (AZ1-174), (AZ1-175), (AZ1-176), (AZ1-177), (AZ1-178), (EZ1-1), (EZ1-2), (EZ2-1), (FZ1-1), (HZ1-1), (HZ2-1); y dichos complejos de metal-ligando que contienen Ti en lugar de Hf se numeran respectivamente en la presente como de (AT1-1) a (AT1-170), de (AT2-1) a (AT2-170), de (AT3-1) a (AT3-170), de (AT4-1) a (AT4-170), de (AT5-1) a (AT5-170), de (BT1-1) a (BT1-170), de (BT2-1) a (BT2-170), de (BT3-1) a (BT3-170), de (BT4-1) a (BT4-170), de (BT5-1) a (BT5-170), de (BT6-1) a (BT6-170), de (BT7-1) a (BT7-170), de (BT8-1) a (BT8-170), de (CT1-1) a (CT1-170), de (CT2-1) a (CT2-170), de (CT3-1) a (CT3-170), de (DT1-1) a (DT1-170), de (DT2-1) a (DT2-170), (AT1-171), (AT1-172), (AT1-173), (AT1-174), (AT1-175), (AT1-176), (AT1-177), (AT1-178), (ET1-1), (ET1-2), (ET2-1), (FT1-1), (HT1-1), (HT2-1).

Además aún más preferido es un análogo de uno cualquiera de los complejos de metal-ligando de (A1-1) a (HT2-1), en el que al menos uno de L, L^Q y L^R es metilo, siendo el análogo un complejo de metal-ligando en el que cada uno de dichos L, L^Q y/o L^R es, en cambio, bencilo, trimetilsililmetilo, etilo, 1-propilo, 1-butilo, o 2,2-dimetilpropilo. Además aún más preferido es un análogo de uno cualquiera de los complejos de metal-ligando de (A1-1) a (HT2-1), en el que al menos uno de L^Q y L^R es metilo, siendo el análogo un complejo de metal-ligando en el que L^Q y L^R, en cambio, se toman conjuntamente para formar (R^D)₂C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)₂, en la que cada R^D es independientemente H, metilo o fenilo, y L es metilo, bencilo, trimetilsililmetilo, etilo, 1-propilo, 1-butilo, o 2,2-dimetilpropilo.

Además aún más preferido es un análogo del complejo de metal-ligando de uno cualquiera de los números del complejo de metal-ligando de (E1-1), (E1-2), (F1-1), (H1-1), (H2-1), (EZ1-1), (FZ1-1), (HZ1-1), (HZ2-1), (ET1-1), (FT1-1), (HT1-1), (HT2-1), en el que, en lugar de ser bencilo, cada uno de L, L^Q y L^R es trimetilsililmetilo, metilo, etilo, 1-propilo, 1-butilo, o 2,2-dimetilpropilo. Como alternativa, en lugar de ser bencilo, L^Q y L^R se toman conjuntamente para formar (R^D)₂C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)₂, en la que cada R^D es independientemente H, metilo o fenilo, y L es trimetilsililmetilo, metilo, etilo, 1-propilo, 1-butilo, o 2,2-dimetilpropilo.

Además aún más preferido es un análogo del complejo de metal-ligando de uno cualquiera de los números de complejo de metal-ligando de (A4-1) a (A4-170), de (AZ4-1) a (AZ4-170), y de (AT4-1) a (AT4-170), en el que, en lugar de ser trimetilsililmetilo, cada uno de L, L^Q y L^R es bencilo, metilo, etilo, 1-propilo, 1-butilo, o 2,2-dimetilpropilo. Como alternativa, en lugar de ser trimetilsililmetilo, L^Q y L^R se toman conjuntamente para formar (R^D)₂C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)₂, en la que cada R^D es independientemente H, metilo o fenilo, y L es trimetilsililmetilo, metilo, etilo, 1-propilo, 1-butilo, o 2,2-dimetilpropilo.

También aún más preferido es el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) de uno cualquiera de los ejemplos 1 a 4 descritos a continuación. También se prefiere el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) de uno cualquiera de los ejemplos 21 a 26 descritos a continuación. Aún más preferido es el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) de uno cualquiera de los ejemplos 13 a 20 descritos a continuación. Aún más preferido es el complejo de metal-ligando

de fórmula (I-H) de los ejemplos 14 y 15 (concretamente, el complejo de metal (6) descrito a continuación). El bis(*N*-((6*E*)-6-(butilimino-κ*N*)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)bencenaminato-κ*N*)dimetil-hafnio (ejemplo 27 a continuación) se excluye del complejo de metal-ligando de fórmula (I-H).

Catalizadores de la segunda realización

- 5 En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende o se prepara a partir de un complejo de metal-ligando preferido de fórmula (I-H) y uno o más cocatalizadores activadores preferidos, o un producto de la reacción de estos. En otras realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende o se prepara a partir de dos complejos de metal-ligando preferidos de fórmula (I-H), al menos un cocatalizador activador preferido, o un producto de la reacción de estos.
- 10 En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende además uno o más disolventes, diluyentes, o una combinación de estos, tal como se describe en la presente. En otras realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende además un dispersante, por ejemplo, un elastómero, preferiblemente disuelto en el diluyente. En estas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende preferiblemente un catalizador homogéneo.
- 15 En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende además o se prepara además a partir de un soporte sólido en partículas inorgánico u orgánico, en el que el catalizador de la segunda realización está en un contacto operativo de soporte con el soporte sólido en partículas para producir un catalizador sobre un soporte sólido en partículas. En estas realizaciones, el catalizador sobre un soporte sólido en partículas de la invención comprende un catalizador heterogéneo.
- 20 El soporte sólido en partículas es cualquier material que es capaz de actuar como soporte del catalizador de la segunda realización y que permite que el catalizador sobre un soporte sólido en partículas de la invención resultante pueda catalizar la polimerización de una olefina polimerizable. Los ejemplos de sólidos en partículas son sílice, gel de sílice, óxido de aluminio, arcillas, arcillas expandida (aerogeles), aluminosilicatos, compuestos de trialkilaluminio, y materiales poliméricos orgánicos o inorgánicos, en especial poliolefinas, tales como, por ejemplo, un poli(tetrafluoroetileno). Más preferiblemente, el catalizador de la segunda realización y el soporte sólido se emplean en el catalizador sobre un soporte sólido en partículas de la invención en cantidades que proporcionan una proporción de (peso del catalizador de la segunda realización (basado en el metal M)):peso del soporte sólido) de 1:10⁶ a 1:10³, más preferiblemente de 1:10⁶ a 1:10⁴.
- 25

Proceso de la tercera realización para polimerizar olefinas para fabricar una poliolefina a partir de ellas

- 30 La expresión "condiciones de polimerización de olefinas" significa unos parámetros de reacción, tales como, por ejemplo, temperatura, presión, concentración de monómero o monómeros de olefina, disolvente o disolventes, si existen, tiempo de reacción y atmósfera de reacción, suficientes para producir un rendimiento de al menos 5% molar de una poliolefina a partir de ellas. En algunas realizaciones, la polimerización de las olefinas se logra usando condiciones conocidas para las reacciones de polimerización de olefinas de tipo Ziegler-Natta o de Kaminsky-Sinn.
- 35 Puesto que el proceso de la tercera realización se produce bajo condiciones de polimerización de olefinas suficientes para polimerizar al menos parte de dicha al menos una olefina polimerizable, se produce una poliolefina a partir de ella o ellas. El proceso puede realizarse a cualquier temperatura, presión u otra condición (por ejemplo, disolvente, atmósfera, y cantidades absolutas y relativas de ingredientes) en la cual se produce la reacción de polimerización. Preferiblemente, las condiciones comprenden una temperatura de -100 °C a 300 °C, más preferiblemente al menos 0 °C, aún más preferiblemente al menos 20 °C, aún más preferiblemente al menos 50 °C; y lo más preferiblemente 250 °C o menor, aún más preferiblemente 200 °C o menor, aún más preferiblemente 150 °C o menor; y una presión de 0,5 atmósferas (50 kilopascales (kPa) a 10.000 atmósferas (1.010.000 kPa), más preferiblemente al menos 1 atmósfera (101 kPa), aún más preferiblemente al menos 10 atmósferas (1010 kPa); y lo más preferiblemente 1000 atmósferas (101.000 kPa) o menor, aún más preferiblemente 500 atmósferas (50.500
- 40 kPa) o menor; preferiblemente bajo una atmósfera sustancialmente inerte (por ejemplo, una atmósfera seca (es decir, sustancialmente exenta de agua) que consiste fundamentalmente en nitrógeno gaseoso, un gas noble (por ejemplo, argón gaseoso y helio gaseoso), o una mezcla de dos o más de estos); con mezclado (por ejemplo, agitación, remoción o sacudidas) durante un tiempo suficiente para producir la poliolefina (por ejemplo, según se determina ensayando una parte alícuota de una mezcla de reacción).
- 45
- 50 En algunas realizaciones, los complejos de metal-ligando de esta invención están sobre un soporte sólido, tal como se describe en la presente, y se emplean en procesos de polimerización de olefinas en una polimerización en suspensión o una polimerización en fase gaseosa. Como limitación práctica, la polimerización en suspensión preferiblemente se produce en diluyentes líquidos en los que el producto de polímero es sustancialmente insoluble (por ejemplo, menos de 50 miligramos de producto de polímero disueltos en 1,0 mililitro de diluyente líquido a 25 °C).
- 55 Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más hidrocarburos, cada uno con menos de 5 átomos de carbono. En algunas realizaciones, se usan uno o más hidrocarburos saturados, tales como etano, propano o butano, completamente o en parte como el diluyente. En otras realizaciones, se usan un monómero de alfa-olefina o una mezcla de diferentes monómeros de alfa-olefinas, completamente o en parte como el diluyente. Lo más preferiblemente, al menos la mayor parte del diluyente comprende el monómero o monómeros de alfa-olefina

que se van a polimerizar. En algunas realizaciones, se disuelve un dispersante, en particular un elastómero, en el diluyente, preferiblemente usando técnicas conocidas en la técnica.

5 En algunas realizaciones, puede emplearse una polimerización en suspensión, en disolución, en suspensión espesa, en fase gaseosa, de polvo en estado sólido u otras condiciones del proceso. En otras realizaciones, se emplea un soporte sólido en partículas en la forma del catalizador sobre un soporte sólido en partículas de la invención descrito previamente, preferiblemente cuando los catalizadores sobre un soporte sólido en partículas de la invención se usan en un aspecto de la tercera realización que comprende un proceso de polimerización en fase gaseosa. En la mayoría de las reacciones de polimerización de la tercera realización, la proporción de (moles del catalizador de la segunda realización):(moles totales de los compuestos polimerizables empleados) es de $10^{-12}:1$ a $10^{-1}:1$, más preferiblemente de $10^{-9}:1$ a $10^{-5}:1$.

10 Los catalizadores de la segunda realización, tanto si están sobre un soporte sólido como si no, preferiblemente se usan para polimerizar una olefina polimerizable, o para copolimerizar dos o más olefinas polimerizables (concretamente, monómeros de olefina), para preparar una poliolefina. La expresión "olefina polimerizable" significa un monómero etilénicamente insaturado o una poliolefina etilénicamente insaturada preparada a partir de ellos, en el que cada monómero o poliolefina etilénicamente insaturada comprende al menos un doble enlace carbono-carbono, y tiene independientemente de 2 a 100.000 átomos de carbono, preferiblemente 50.000 átomos de carbono o menos, más preferiblemente 10.000 átomos de carbono o menos. Así, las olefinas polimerizables incluyen unidades de alfa-olefina macromoleculares de cadena larga que son remanentes poliméricos terminados en vinilo formados *in situ* durante reacciones de polimerización en disolución continuas. En algunos aspectos de la tercera realización, estas unidades de alfa-olefina macromoleculares de cadena larga se polimerizan con facilidad junto con el etileno y otros monómeros de olefina de cadena corta para producir una poliolefina que tiene una ramificación de cadenas largas.

15 En algunas realizaciones, un proceso de la tercera realización emplea uno o más de los catalizadores de la segunda realización y al menos otro catalizador de la polimerización homogéneo o heterogéneo, que puede ser el mismo catalizador de la segunda realización u otro diferente o un catalizador de la polimerización de olefinas de la técnica anterior, como los indicados previamente, en el mismo reactor o en reactores distintos, preferiblemente conectados en serie o en paralelo, para preparar mezclas de polímeros que tienen propiedades deseables. Se ofrece una descripción general de dicho proceso en la publicación de solicitud de patente internacional PCT n.º WO 94/00500.

20 En algunas realizaciones, el proceso de polimerización de la tercera realización se realiza como un proceso de polimerización discontinuo o continuo. Se prefiere un proceso continuo, en el que en dicho proceso continuo, por ejemplo, un catalizador de la segunda realización, etileno, un comonómero de olefina distinto del etileno y, opcionalmente, un disolvente, diluyente, dispersante o una de sus combinaciones se suministran de modo fundamentalmente continuo a la zona de reacción, y se produce un producto de poliolefina que se retira de un modo fundamentalmente continuo de esta.

25 Preferiblemente, dichos productos de poliolefina se producen en un proceso en disolución, lo más preferiblemente un proceso en disolución continuo. Sin limitar de ningún modo el alcance de la invención, un medio ilustrativo para realizar dicho proceso de polimerización fundamentalmente continuo es como sigue. En un reactor de tanque agitado, los monómeros de olefina que se van a polimerizar se introducen de modo continuo, junto con un disolvente y un agente de transferencia de cadena opcional, tal como, por ejemplo, una corriente de hidrógeno introducida en el reactor. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente de monómeros, junto con cualquier disolvente o diluyente adicional y polímeros disueltos. En otras realizaciones, también se añade una pequeña cantidad de dieno inductor de ramificaciones en "H", tal como norbornadieno, 1,7-octadieno, o 1,9-decadieno. El complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) y un cocatalizador activador se introducen de modo continuo en la fase líquida del reactor. En algunas realizaciones, la temperatura y la presión del reactor son controladas, por ejemplo, ajustando la proporción de disolvente/monómero, ajustando las tasas de adición, enfriando o calentando la fase líquida del reactor (por ejemplo, usando bobinas, camisas o ambos), o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones, la tasa de polimerización se controla ajustando la tasa de adición del catalizador de la segunda realización. En algunas realizaciones, se varía el contenido en etileno de un producto de polímero de este ajustando la proporción de etileno a comonómero de olefina en el reactor, y dicha proporción se controla preferiblemente manipulando las respectivas tasas de alimentación de los monómeros al reactor. En algunas realizaciones, el peso molecular del producto de polímero se controla ajustando la temperatura, ajustando la concentración de monómero, o con el agente de transferencia de cadena previamente mencionado. En algunas realizaciones, el efluente del reactor se pone en contacto con un agente de desactivación del catalizador, tal como agua. La disolución de producto de poliolefina resultante opcionalmente se calienta, y la poliolefina se recupera mediante desvolatilización, por ejemplo, vaporizando los volátiles, tales como monómeros gaseosos, el diluyente residual y los diluyentes a presión reducida. En algunas realizaciones, se realiza una posterior desvolatilización en un equipo, tal como un extrusor de desvolatilización. En un proceso continuo, el tiempo promedio de residencia del catalizador de la segunda realización y el producto de poliolefina en el reactor preferiblemente es de 5 minutos a 8 horas, y más preferiblemente de 10 minutos a 6 horas.

30 En algunas realizaciones, los catalizadores de la segunda realización se emplean en la producción de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno/alfa-olefina que tienen unos niveles altos de ramificación de

5 cadenas largas. El uso de los catalizadores de la segunda realización en procesos de polimerización continuos, en especial procesos de polimerización en disolución continuos, permite usar unas temperaturas elevadas del reactor, que favorecen la formación de cadenas de polímeros terminadas en vinilo. En algunas realizaciones, las cadenas de polímeros terminadas en vinilo se incorporan a un polímero en crecimiento, produciendo así un polímero que comprende una ramificación de cadenas largas. El uso de los catalizadores de la segunda realización permite, de forma ventajosa, la producción barata de copolímeros de etileno/alfa-olefina que tienen una capacidad de procesamiento similar al polietileno de baja densidad producido con radicales libres a alta presión.

10 En general, los copolímeros de etileno/alfa-olefina tienen unas densidades de 0,85 gramos por mililitro (g/ml) a 0,96 g/ml. En algunas realizaciones, se varía la proporción de comonomero a monómero de los moles de comonomero de alfa-olefina a moles de monómero de etileno usada en la polimerización para ajustar la densidad del copolímero de etileno/alfa-olefina resultante. Cuando se producen copolímeros de etileno/alfa-olefina con un intervalo de densidad preferida de 0,91 g/ml a 0,93 g/ml, preferiblemente la proporción de comonomero a monómero es menor que 0,2, más preferiblemente menor que 0,05, aún más preferiblemente menor que 0,02, y aún más preferiblemente menor que 0,01. En algunas realizaciones, se ha descubierto que el uso de hidrógeno gaseoso controla de modo eficaz el peso molecular del copolímero de etileno/alfa-olefina resultante. En algunas realizaciones, la proporción de moles de hidrógeno gaseoso a moles de monómero es menor que 0,5, preferiblemente menor que 0,2, más preferiblemente menor que 0,05, aún más preferiblemente menor que 0,02, y aún más preferiblemente menor que 0,01.

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

30 En realizaciones preferidas, los respectivos complejos de metal-ligando de fórmula (I-H), catalizadores de la segunda realización, incluyendo los catalizadores sobre un soporte sólido de la invención, muestran una menor migración de grupos alquilo térmicamente inducida, o no la muestran en absoluto, cuando se calientan a una temperatura de funcionamiento preferida, tal como se describió anteriormente.

Proceso de la cuarta realización para preparar un catalizador de la segunda realización

35 Pueden prepararse los catalizadores de la segunda realización adaptando cualquier proceso pertinente conocido en la técnica, y este proceso concreto no es crucial para la presente invención. Preferiblemente, el catalizador de la segunda realización se prepara mediante un proceso de la cuarta realización. Más preferiblemente, el proceso de la cuarta realización comprende poner en contacto el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) con un cocatalizador activador y un disolvente, preferiblemente un disolvente aprótico, bajo condiciones suficientes para producir un catalizador de la segunda realización. Preferiblemente, las condiciones suficientes para producir el catalizador de la segunda realización incluyen las descritas anteriormente para el proceso de la tercera realización. Preferiblemente, el catalizador de la segunda realización se prepara *in situ*. Más preferiblemente, el catalizador de la segunda realización se prepara *in situ* y se usa en el proceso de la tercera realización. En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización se prepara *in situ* en presencia de al menos una olefina polimerizable y, con ello, el catalizador de la segunda realización se pone inmediatamente en contacto con dicha al menos una olefina polimerizable en el proceso de la tercera realización.

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

55 En otras realizaciones, el catalizador de la segunda realización es un catalizador sobre un soporte sólido que se prepara como un catalizador heterogéneo adsorbiendo, depositando o uniendo de forma química uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) y, opcionalmente, uno o más cocatalizadores activadores sobre un soporte sólido en partículas orgánico o inorgánico para producir el catalizador sobre un soporte sólido en partículas de la invención descrito en la presente. En algunas realizaciones, el complejo o complejos de metal-ligando se añaden al soporte sólido después, al mismo tiempo o antes de la adición del cocatalizador o cocatalizadores activadores al soporte sólido. En una realización preferida, el catalizador heterogéneo de la invención se prepara haciendo reaccionar un soporte sólido inorgánico, preferiblemente, un compuesto de tri(alquil(C_1-C_4))aluminio, con un cocatalizador activador. Preferiblemente, el cocatalizador activador es una sal de amonio de un hidroxiaril(tris(pentafluorofenil))borato, más preferiblemente una sal de amonio de (4-hidroxi-3,5-di-butil terciario-

fenil)tris(pentafluorofenil)borato o de (4-hidroxifenil)-tris(pentafluorofenil)borato. Preferiblemente, el cocatalizador activador se deposita sobre el soporte sólido mediante coprecipitación, imbibición, pulverización o una técnica similar, y después preferiblemente se retira cualquier disolvente o diluyente.

Proceso de la quinta realización para fabricar el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H)

5 Los complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) pueden prepararse adaptando cualquier proceso pertinente conocido en la técnica, y este proceso concreto no es crucial para la presente invención. Se prefiere el proceso de la quinta realización. En algunas realizaciones del proceso de la quinta realización, el compuesto metálico de fórmula (Z) es una cualquiera de sus realizaciones preferidas. Los ejemplos de compuestos metálicos de fórmula (Z) preferidos son: tetrametil-, tetraetil-, tetrabencil-, tetrakis(trimetilsililmetil)-, tetrakis(dimetilamina)-, diclorodibencil-,
10 clorotribencil-, triclorobencil-, y bis(dimetilamina)-dibencil-titanio, -circonio, y -hafnio.

En el proceso de la quinta realización, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) se prepara preferiblemente poniendo en contacto una disolución del compuesto metálico de fórmula (Z), tal como se describe en la presente, tal como, por ejemplo, $M(\text{bencil})_4$ o $M(\text{bencil})\text{Cl}_3$, en las que M es como se definió anteriormente, en un disolvente con una disolución de un equivalente molar del compuesto de fórmula (Y), tal como se describió anteriormente, en un
15 disolvente (por ejemplo, tolueno) bajo condiciones suficientes para producir el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H). Las condiciones suficientes para producir el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) preferiblemente son las descritas anteriormente para un proceso de la tercera realización.

En otra realización de un proceso de la quinta realización, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) se prepara poniendo en contacto en primer lugar el compuesto de fórmula (Y) con un tetrahaluro metálico (por ejemplo, TiCl_4 ,
20 ZrBr_4 , y HfCl_4), y después poniendo en contacto la mezcla resultante, por ejemplo, con un carbanión de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$), (alquil($\text{C}_1\text{-C}_5$))₃Si-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_5$), cicloalquilo ($\text{C}_3\text{-C}_{10}$), (cicloalquil($\text{C}_3\text{-C}_{10}$))-alquilenos ($\text{C}_1\text{-C}_3$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$), o (aril($\text{C}_6\text{-C}_{18}$))-alquilenos ($\text{C}_1\text{-C}_3$) en un disolvente para preparar el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H). En otra realización de un proceso de la quinta realización, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) se prepara poniendo en contacto en primer lugar el compuesto de fórmula (Y) con el carbanión en un disolvente para producir una sal de una base conjugada del compuesto de fórmula (Y), y después poniendo en contacto la base conjugada con el tetrahaluro metálico para preparar el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H).

En otra realización alternativa del proceso de la quinta realización, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) se prepara poniendo en contacto en primer lugar el compuesto de fórmula (Y) con una base que contiene un carbanión, tal como, por ejemplo, un alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)-litio (por ejemplo, 1-butil-litio) o haluro de alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)-magnesio (por
30 ejemplo, bromuro de metilmagnesio) en un disolvente para preparar, respectivamente, una sal de haluro de litio o magnesio de una base conjugada del compuesto de fórmula (Y), y después poniendo en contacto la base conjugada con un haluro de trialquilsililo (por ejemplo, cloruro de trimetilsililo) para formar un análogo de N-trialquilsililo intermedio del compuesto de fórmula (Y). Después, el contacto del análogo de N-trialquilsililo del compuesto de fórmula (Y) con un tetrahaluro metálico, seguido del contacto de la mezcla resultante, por ejemplo con un carbanión de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$), (alquil($\text{C}_1\text{-C}_5$))₃Si-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_5$), cicloalquilo ($\text{C}_3\text{-C}_{10}$), (cicloalquil($\text{C}_3\text{-C}_{10}$))-alquilenos ($\text{C}_1\text{-C}_3$), arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{18}$), o (aril($\text{C}_6\text{-C}_{18}$))-alquilenos ($\text{C}_1\text{-C}_3$) en un disolvente, produce el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H).

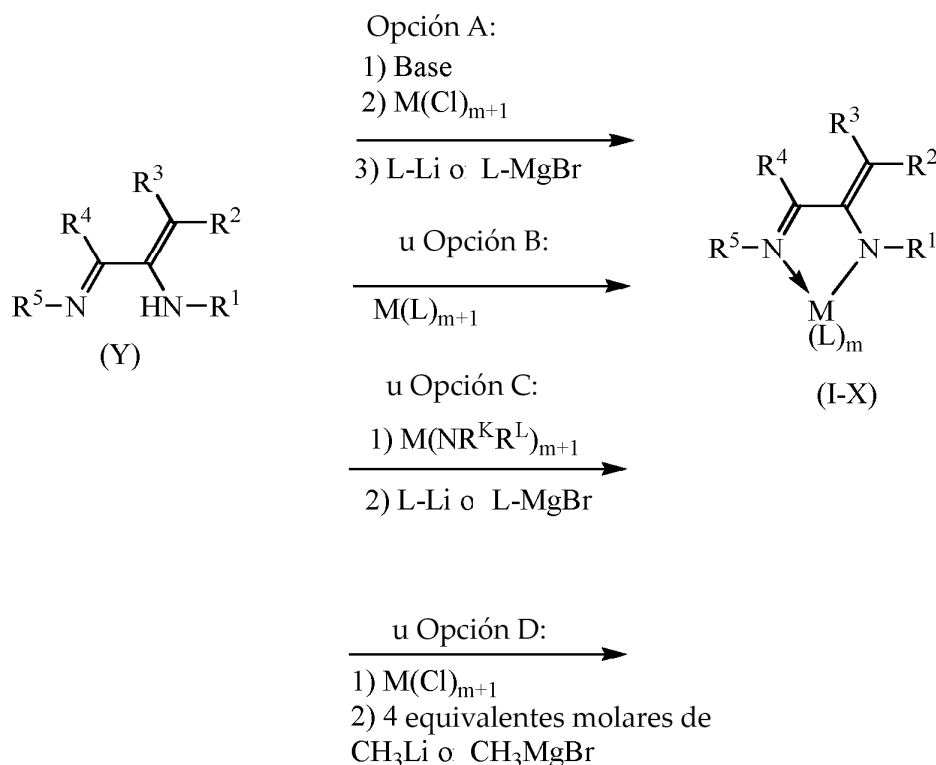
Preferiblemente, el proceso de la quinta realización emplea uno o más disolventes apróticos. Más preferiblemente, el proceso emplea uno o más disolventes apróticos, y el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) se aísla a través de una etapa de aislamiento, más preferiblemente se aísla y se purifica a través de una o más etapas de aislamiento y purificación, para producir, respectivamente, sus formas aisladas o aisladas y purificadas, tal como se describió
40 previamente. En algunas realizaciones, las etapas de aislamiento y purificación son fundamentalmente simultáneas, es decir, fundamentalmente son una sola etapa. Un ejemplo de una etapa de aislamiento es la evaporación del disolvente y otros componentes volátiles del complejo de metal-ligando. Preferiblemente, la evaporación se realiza al vacío, bajo una atmósfera sustancialmente inerte, o ambos. En otras realizaciones, el proceso comprende además las etapas de aislar el complejo de metal-ligando del disolvente, y purificar el complejo de metal-ligando aislado para producir un complejo de metal-ligando purificado con una pureza de al menos 70% en peso (% en p) mediante métodos convencionales. Un ejemplo de purificación del complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) consiste en evaporar el disolvente o disolventes y otros componentes volátiles de la mezcla de reacción que contiene el complejo de metal-ligando (es decir, el aislamiento y la purificación del complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) son simultáneos), triturar el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) aislado, precipitar o cristalizar el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) de la mezcla de reacción o de un disolvente o disolventes de purificación, o una de sus combinaciones. Preferiblemente, la trituración del complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) se realiza con un disolvente en el que el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) es solo parcialmente soluble o insoluble, y retirando el triturado. Un ejemplo de aislamiento y purificación que comprende una sola etapa consiste en filtrar un
50 complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) precipitado a partir de una mezcla de reacción, opcionalmente lavar la torta del filtro resultante de un complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) precipitado con un disolvente, y secar la torta del filtro, en el que el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) precipitado es al menos 70% en peso puro.

En algunas realizaciones, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) se prepara *in situ* y se usa en el proceso de la cuarta realización. Más preferiblemente, el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) se prepara *in situ*, seguido de poner en contacto el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) con al menos un cocatalizador activador y al
60

menos una olefina polimerizable de modo que, a su vez, el catalizador de la segunda realización se prepara *in situ* mediante el proceso de la cuarta realización, y el catalizador de la segunda realización, con ello, se pone inmediatamente en contacto con dicha al menos una olefina polimerizable en el proceso de la tercera realización para producir una poliolefina.

- 5 Los procedimientos ilustrativos para preparar complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) se muestran en el esquema 1.

Esquema 1



- 10 El esquema 1 ilustra la preparación del complejo de metal-ligando de fórmula (I-H), en la que L^Q y L^R son como se definió para L, X está ausente, y M, R^1 a R^5 y L son como se definió anteriormente para la primera realización. Dicho complejo de metal-ligando se muestra en el esquema 1 como la fórmula (I-X). En el esquema 1, opción A, el compuesto de fórmula (Y) (descrito previamente) se desprotona con una base no nucleofílica para producir una enamida (no se muestra), que después se deja reaccionar con un haluro metálico, tal como $M(Cl)_{m+1}$, en el que m es como se definió anteriormente para la fórmula (Y), seguido de una reacción del complejo de metal-ligando resultante con un compuesto organometálico, tal como, por ejemplo, un organolitio (L-Li) o reactivo de Grignard (L-MgBr) (u organosodio (L-Na) u organopotasio (L-K)), en los que L es como se definió anteriormente para el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) para producir el compuesto de fórmula (I-X). Como alternativa, en la opción B, el compuesto de fórmula (Y) reacciona con un compuesto organometálico $M(L)_{m+1}$ para producir el compuesto de fórmula (I-X). En otra alternativa, la opción C, el compuesto de fórmula (Y) reacciona con un compuesto de metal-amido $M(NR^K R^L)_{m+1}$ para producir un intermedio (no se muestra), que entonces reacciona con el compuesto organometálico (por ejemplo, organolitio o reactivo de Grignard) para producir el compuesto de fórmula (I-X). En otra alternativa, la opción D, el compuesto de fórmula (Y) reacciona con el haluro metálico, tal como $M(Cl)_{m+1}$, seguido por la reacción del complejo de metal-ligando resultante con 4 equivalentes molares de un compuesto organometálico, tal como, por ejemplo, metil-litio o bromuro de metilmagnesio, para producir el compuesto de fórmula (I-X).

Las reacciones descritas en el esquema 1 preferiblemente se realizan bajo una atmósfera de gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro, tal como, por ejemplo, tolueno, xilenos, tetrahydrofurano, dietilenglicol dimetil éter, o sus combinaciones, y a una temperatura en el intervalo de -78 °C a 200 °C. Preferiblemente, las reacciones se realizan a presión atmosférica.

30 Poliolefinas

La presente descripción proporciona una poliolefina preparada según un proceso de la tercera realización. En algunas realizaciones, las olefinas polimerizables útiles en los procesos de la invención son hidrocarburos (C_2 - C_{40})

que consisten en átomos de carbono e hidrógeno, y que contienen al menos 1 y preferiblemente no más de 3, y más preferiblemente no más de 2 dobles enlaces carbono-carbono. En algunas realizaciones, de 1 a 4 átomos de hidrógeno del hidrocarburo (C₂-C₄₀) están reemplazados cada uno por un átomo de halógeno, preferiblemente flúor o cloro, para producir hidrocarburos (C₂-C₄₀) halosustituidos. Se prefieren los hidrocarburos (C₂-C₄₀) (no halosustituidos). Las olefinas polimerizables preferidas (concretamente, monómeros de olefina) útiles para fabricar las poliolefinas son etileno y olefinas (C₃-C₄₀) polimerizables. Las olefinas (C₃-C₄₀) incluyen una alfa-olefina, una olefina cíclica, estireno y un dieno cíclico o acíclico. Preferiblemente, la alfa-olefina comprende la alfa-olefina (C₃-C₄₀), más preferiblemente una alfa-olefina (C₃-C₄₀) de cadena ramificada, aún más preferiblemente una alfa-olefina (C₃-C₄₀) de cadena lineal, aún más preferiblemente una alfa-olefina (C₃-C₄₀) de cadena lineal de fórmula (A): CH₂=CH₂-(CH₂)_zCH₃ (A), en la que z es un número entero de 0 a 40, y aún más preferiblemente una alfa-olefina (C₃-C₄₀) de cadena lineal que es 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, o una alfa-olefina (C₂₀-C₂₄) de cadena lineal. Preferiblemente, la olefina cíclica es una olefina (C₃-C₄₀) cíclica. Preferiblemente, el dieno cíclico o acíclico es un dieno (C₄-C₄₀), preferiblemente un dieno acíclico, más preferiblemente un dieno (C₄-C₄₀) conjugado acíclico, más preferiblemente un dieno (C₄-C₄₀) 1,3-conjugado acíclico, y aún más preferiblemente 1,3-butadieno.

Las poliolefinas que pueden prepararse mediante un proceso de la invención incluyen, por ejemplo, polietileno e interpolímeros que comprenden residuos de etileno y una o más olefinas (C₃-C₄₀) polimerizables. Los homopolímeros preferidos son polietileno, polipropileno y polibutileno. Los interpolímeros preferidos son los que se preparan copolimerizando una mezcla de dos o más olefinas polimerizables, tales como, por ejemplo, etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-penteno, etileno/1-hexeno, etileno/4-metil-1-penteno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, etileno/propileno/butadieno y otros terpolímeros de EPDM. Preferiblemente, la poliolefina es un homopolímero de etileno, un interpolímero de etileno/alfa-olefina (por ejemplo, un copolímero), o un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (por ejemplo, un terpolímero).

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

Preferiblemente, el segmento duro de polietileno se caracteriza por tener menos del 5% molar (% molar) de un residuo de alfa-olefina incorporado covalentemente en él, según se determina mediante resonancia magnética nuclear, como se describe a continuación.

Preferiblemente, el copolímero en bloque de poli(etileno/alfa-olefina) se caracteriza por tener una temperatura de fusión mayor que 100 grados Celsius, y más preferiblemente mayor que 120 °C, según se determina mediante calorimetría de barrido diferencial usando el procedimiento descrito a continuación.

Los copolímeros en bloque de poli(etileno/alfa-olefina) comprenden residuos etileno y uno o más residuos de comonómeros de α -olefina copolimerizables (es decir, etileno y uno o más comonómeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada). Los copolímeros en bloque de poli(etileno/alfa-olefina) se caracterizan por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades de monómeros polimerizados con diferentes propiedades químicas o físicas, es decir, los interpolímeros de etileno/ α -olefina son interpolímeros en bloque, preferiblemente interpolímeros en multibloque o copolímeros. Los términos "interpolímero" y "copolímero" se emplean en la presente de modo intercambiable. En algunas realizaciones, el copolímero en multibloque puede representarse mediante la siguiente fórmula:



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

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

Los segmentos "blandos" se refieren a bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido en residuos de comonómeros (es decir, alfa-olefina) es mayor que 5% en peso, preferiblemente mayor que 8% en peso, mayor que 10% en peso, o mayor que 15% en peso en los copolímeros en bloque de poli(etileno/alfa-olefina). En algunas realizaciones, el contenido en residuos de comonómeros en los segmentos blandos puede ser mayor que 20% en

peso, mayor que 25% en peso, mayor que 30% en peso, mayor que 35% en peso, mayor que 40% en peso, mayor que 45% en peso, mayor que 50% en peso, o mayor que 60% en peso.

5 En algunas realizaciones, los bloques A y los bloque B están distribuidos de forma aleatoria a través de la cadena de polímero (esqueleto) del copolímero en bloque de poli(etileno/alfa-olefina). En otras palabras, los copolímeros en bloque de poli(etileno/alfa-olefina) habitualmente no tienen una estructura similar a:

AAA-AA-BBB-BB.

10 En otras realizaciones, los copolímeros en bloque de poli(etileno/alfa-olefina) habitualmente no contienen un tercer tipo de bloque, es decir, no contienen un bloque "C" que no es un bloque A ni un bloque B. En otras realizaciones, cada uno del bloque A y el bloque B de los copolímeros en bloque de poli(etileno/alfa-olefina) contiene monómeros o comonómeros distribuidos de forma aleatoria dentro del bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprenden dos o más segmentos (o sub-bloques) de composición diferenciada, tales como segmentos del extremo, que tengan una composición diferente del resto del bloque.

15 En algunas realizaciones, la poliolefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, tal como el descrito en la solicitud de patente internacional PCT n.º PCT/US08/066964, en el que el interpolímero es preferiblemente un copolímero en bloque, y comprende un segmento duro y un segmento blando, y:

(a) tiene una distribución de peso molecular, proporción de P_m/P_n de 1,7 a 3,5;

(b) tiene un contenido en etileno en el segmento duro en el intervalo del 60% en peso al 95% en peso, basado en el contenido total en monómeros en el segmento duro;

20 (c) (i) tiene una composición del segmento duro de al menos 40%, al menos un punto de fusión, una temperatura de punto de fusión cristalina (T_f) en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$), y una cantidad de etileno en porcentaje en peso ($C_2\%$ en peso, $C_2\%$ en p), en los que los valores numéricos de T_f y $C_2\%$ en peso se corresponden con la relación:

$$90\text{ }^{\circ}\text{C} \geq T_f \geq 4,1276(C_2\% \text{ en p}) - 244,76;$$

o

25 (ii) tiene una composición del segmento duro menor que 40%, al menos una T_f y $C_2\%$ en peso, en los que los valores numéricos de T_f ($^{\circ}\text{C}$) y $C_2\%$ en peso se corresponden con la relación:

$$80\text{ }^{\circ}\text{C} \geq T_f \leq 4,1276(C_2\% \text{ en p}) - 264,95;$$

o

(iii) se caracteriza por un índice promedio de bloque mayor que cero (0) y hasta 1,0, y una P_m/P_n mayor que 1,3; o

30 (iv) tiene una fracción molecular que eluye entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando se fracciona usando el fraccionamiento de elución de baja temperatura creciente ("low temperature rising elution fractionation", TREF), que se caracteriza porque la fracción tiene un contenido molar en comonómeros de al menos 5% mayor que la de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en el que dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el mismo comonómero o comonómeros, y tiene un índice de fusión, densidad, y contenido molar en comonómeros (basado en el polímero completo) dentro del 10% del correspondiente al interpolímero de etileno/ α -olefina; o

35 (v) tiene una relación entre el contenido en etileno en % en peso y logaritmo del peso molecular, de modo que una línea representada gráficamente de contenido en etileno frente a logaritmo del peso molecular, medida mediante cromatografía de permeación en gel-espectroscopía de infrarrojos ("gel permeation chromatography-infrared spectroscopy", GPC-IR) tiene una pendiente absoluta (m) igual o menor que 4;

40 (vi) tiene una fracción molecular que eluye entre $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando se fracciona usando TREF, que se caracteriza porque la fracción tiene un contenido molar en comonómeros mayor o igual que la cantidad $(-0,2013)T + 20,07$, más preferiblemente mayor o igual a la cantidad $(-0,2013)T + 21,07$, en las que T es el valor numérico de la temperatura del pico de elución de la fracción de TREF, medida en $^{\circ}\text{C}$; y

45 (d) tiene una medición de turbidez de una disolución al 1,0% en peso del interpolímero de etileno/ α -olefina en aceite, o una disolución al 1,5% en peso en dodecano menor o igual que la de un copolímero comparable, en el que el copolímero comparable tiene la misma entalpía de calorimetría de barrido diferencial ("Differential Scanning Calorimetry", DSC) (julios por gramo, es decir, J/g) a más de $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ dentro de $\pm 5\text{ J/g}$ y el mismo contenido global en etileno dentro del 10%.

En algunas realizaciones, la poliolefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, tales como los descritos en

solicitud de patente provisional de EE .UU. n.º US 61/024.674 y un miembro de la familia de la solicitud de patente internacional PCT n.º PCT/US2009/032699, preferiblemente un copolímero en bloque, que comprende un segmento duro y un segmento blando, y se caracteriza por una Pm/Pn en el intervalo de 1,4 a 2,8, y:

- 5 (a) tiene al menos una T_f (°C) y una densidad (d) en gramos/centímetro cúbico, en los que los valores numéricos de T_f y d se corresponden con la relación:

$$T_f > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2,$$

o

- 10 (b) se caracteriza por un calor de fusión (ΔH , en J/g), y una cantidad de temperatura delta (ΔT , en °C), definida como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC más alto y el pico de fraccionamiento de análisis de cristalización ("crystallization analysis fractionation", CRYSTAF) más alto, en los que los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen la siguiente relación:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$$

para ΔH mayores que cero (0) y hasta 130 J/g,

$$\Delta T \geq 48 \text{ °C}$$

- 15 para ΔH mayores que J/g, en los que el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5% del polímero acumulado, y si menos que 5% del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es de 30 °C; o

- 20 (c) se caracteriza por una recuperación elástica (R_e) en porcentaje a 300% de tensión y 1 ciclo medida con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ α -olefina, y tiene una densidad d en gramos/centímetro cúbico, en los que los valores numéricos de R_e y d cumplen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente libre de una fase reticulada:

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

o

- 25 (d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se fracciona usando TREF, que se caracteriza porque la fracción tiene un contenido molar en comonómeros de al menos 5% mayor que la de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en el que dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el mismo comonómero o comonómeros, y tiene un índice de fusión, densidad, y contenido molar en comonómeros (basado en el polímero completo) dentro del 10% del correspondiente al interpolímero de etileno/ α -olefina; o

- 30 (e) tiene un módulo de conservación a 25 °C ($G'(25 \text{ °C})$) y un módulo de conservación a 100 °C ($G'(100 \text{ °C})$), en los que la proporción de $G'(25 \text{ °C})$ a $G'(100 \text{ °C})$ está en el intervalo de 1:1 a 9:1; o

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

- 35 (g) tiene una fracción molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se fracciona usando TREF, que se caracteriza porque la fracción tiene un contenido molar en comonómeros mayor o igual que la cantidad (-0,2013) T + 20,07, más preferiblemente mayor o igual a la cantidad (-0,2013) T + 21,07, en las que T es el valor numérico de la temperatura del pico de elución de la fracción de TREF, medida en °C; y

en el que el interpolímero en bloque de etileno/ α -olefina está separado en mesofases.

- 40 En algunas realizaciones, la poliolefina comprende un interpolímero de etileno/ α -olefina, tales como los descritos en la patente de EE. UU. n.º US 7.355.089, y la publicación de solicitud de patente de EE. UU. n.º US 2006-0199930, en el que el interpolímero es preferiblemente un copolímero en bloque, y comprende un segmento duro y un segmento blando, y el interpolímero de etileno/ α -olefina:

(a) tiene una Pm/Pn de 1,7 a 3,5, al menos una T_f (°C), y una densidad d, en gramos/centímetro cúbico, en los que los valores numéricos de T_f y d se corresponden con la relación:

$$T_f > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2;$$

- 45 o

ES 2 765 628 T3

(b) tiene una Pm/Pn de 1,7 a 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g, y una cantidad delta, ΔT ($^{\circ}\text{C}$), definida como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC más alto y el pico de CRYSTAF más alto, en los que los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen la siguiente relación:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$$

5 para ΔH mayores que cero y hasta 130 J/g,

$$\Delta T \geq 48 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

para ΔH mayores que J/g, en los que el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5% del polímero acumulado, y si menos que 5% del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es de 30 $^{\circ}\text{C}$; o

10 (c) se caracteriza por una R_e en porcentaje a 300% de tensión y 1 ciclo medida con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ α -olefina, y tiene una densidad, d , en gramos/centímetro cúbico, en los que los valores numéricos de R_e y d cumplen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente libre de una fase reticulada:

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

15 o

(d) tiene una fracción molecular que eluye entre 40 $^{\circ}\text{C}$ y 130 $^{\circ}\text{C}$ cuando se fracciona usando TREF, que se caracteriza porque la fracción tiene un contenido molar en comonómeros de al menos 5% mayor que la de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en el que dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el mismo comonómero o comonómeros, y tiene un índice de fusión, densidad, y contenido molar en comonómeros (basado en el polímero completo) dentro del 10% del correspondiente al interpolímero de etileno/ α -olefina; o

20

(e) tiene un módulo de conservación a 25 $^{\circ}\text{C}$ ($G'(25 \text{ }^{\circ}\text{C})$) y un módulo de conservación a 100 $^{\circ}\text{C}$ ($G'(100 \text{ }^{\circ}\text{C})$), en los que la proporción de $G'(25 \text{ }^{\circ}\text{C})$ a $G'(100 \text{ }^{\circ}\text{C})$ está en el intervalo de 1:1 a 9:1; o

25 (f) tiene una fracción molecular que eluye entre 40 $^{\circ}\text{C}$ y 130 $^{\circ}\text{C}$ cuando se fracciona usando TREF, que se caracteriza porque la fracción tiene un índice de bloque de al menos 0,5 y hasta 1, y una Pm/Pn mayor que 1,3; o

(g) tiene un índice promedio de bloque mayor que cero (0) y hasta 1,0, y una Pm/Pn mayor que 1,3; o

(h) tiene una fracción molecular que eluye entre 40 $^{\circ}\text{C}$ y 130 $^{\circ}\text{C}$ cuando se fracciona usando TREF, que se caracteriza porque la fracción tiene un contenido molar en comonómeros mayor o igual que la cantidad $(-0,2013) T + 20,07$, más preferiblemente mayor o igual a la cantidad $(-0,2013) T + 21,07$, en las que T es el valor numérico de la temperatura del pico de elución de la fracción de TREF, medida en $^{\circ}\text{C}$.

30

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

El contenido en monómeros y en cualquier comonómero de las poliolefinas puede medirse usando cualquier técnica adecuada, tal como, por ejemplo, espectroscopía de infrarrojo (IR) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), prefiriéndose las técnicas basadas en la espectroscopía de RMN, y prefiriéndose aún más la espectroscopía de RMN de carbono-13. Para usar la espectroscopía de RMN de carbono-13, se prepara una muestra de análisis a partir de una muestra de polímero añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno a 0,4 g de la muestra de polímero en un tubo de RMN de 10 milímetros (mm). Se disuelve y se homogeneiza la muestra de polímero calentando el tubo y su contenido hasta 150 $^{\circ}\text{C}$. Se recogen los datos de espectroscopía de RMN de carbono-13 usando un espectrómetro JEOL Eclipse™ 400MHz o un espectrómetro Varian Unity Plus™ 400MHz, correspondientes a una frecuencia de resonancia del carbono-13 de 100,5 MHz. Se adquieren los datos del carbono-13 usando 4000 cambios transitorios por archivo de datos con un retraso de repetición de pulsos de 6 segundos. Para lograr una mínima señal frente al ruido para el análisis cuantitativo, se añaden múltiples archivos de datos al mismo tiempo. La anchura espectral es de 25.000 Hz con un tamaño mínimo del archivo de 32.000 puntos de datos. Se analiza la muestra de análisis a 130 $^{\circ}\text{C}$ en una sonda de banda ancha de 10 mm. Se determina la incorporación de comonómeros con los datos de carbono-13 usando el método de tríada de Randall (Randall, J.C., JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989).

35
40
45

En algunas realizaciones, la cantidad de comonómeros de olefina incorporada en el copolímero en bloque de poli(monómero de olefina-comonómero de olefina), o sus segmentos, se caracteriza por un índice de incorporación de comonómeros. Tal como se emplea en la presente, la expresión "índice de incorporación de comonómeros" se refiere al porcentaje molar de residuos de comonómero de olefina incorporados en el copolímero de monómeros/comonómeros de olefina, o sus segmentos, preparado bajo condiciones de polimerización de olefinas representativas. Preferiblemente, el monómero de olefina es etileno o propileno, y el comonómero, respectivamente,

50

- es una alfa-olefina (C₃-C₄₀) o una alfa-olefina (C₄-C₄₀). Las condiciones de polimerización de olefinas son, de modo ideal, unas condiciones de polimerización en disolución continua en estado estacionario en un diluyente de hidrocarburo a 100 °C, 4,5 megapascales (MPa) de presión de etileno (o propileno) (presión del reactor), más del 92% (más preferiblemente más del 95%) de conversión de monómeros de olefina, y más del 0,01% de conversión de comonómeros de olefina. La selección de composiciones de catalizadores, que incluyen el catalizador de la invención, que presentan la mayor diferencia en índices de incorporación de comonómeros de olefina, produce copolímeros en bloque de poli(monómero de olefina-comonómero de olefina) a partir de dos o más monómeros de olefina que tienen la mayor diferencia en propiedades de bloque o de segmentos, tales como densidad.
- En ciertas circunstancias, el índice de incorporación de comonómeros puede determinarse directamente, por ejemplo, mediante el uso de técnicas espectroscópicas de RMN, tal como se describió previamente, o mediante espectroscopía de IR. Si no pueden usarse técnicas espectroscópicas de RMN o IR, entonces cualquier diferencia en la incorporación de comonómeros se determina de modo indirecto. Para los polímeros formados a partir de múltiples monómeros, esta determinación indirecta puede realizarse mediante diversas técnicas basadas en las reactividades de los monómeros.
- Para los copolímeros producidos por un catalizador concreto, las cantidades relativas de comonómero y monómero en el copolímero y, por tanto, la composición del copolímero se determina mediante las tasas relativas de reacción del comonómero y monómero. Matemáticamente, la proporción ratio de comonómero a monómero viene dada por las ecuaciones descritas en el documento US 2007/0167578 A1, en los párrafos numerados.
- Para este modelo también, la composición del polímero es una función solo de las proporciones de la reactividad dependiente de la temperatura y la fracción molar del comonómero en el reactor. Esto también es verdad cuando pueda ocurrir una inserción inversa de comonómeros o monómeros, o en el caso de la interpolimerización de más de dos monómeros.
- Se pueden predecir las proporciones de reactividad para su uso en los modelos anteriores mediante técnicas teóricas conocidas o pueden obtenerse de forma empírica a partir de datos de polimerización reales. Se describen técnicas teóricas adecuadas, por ejemplo, en B. G. Kyle, Chemical and Process Thermodynamics, 3ª edición, Prentice-Hall, 1999, y en Redlich-Kwong-Soave (R^KS) Equation of State, Chemical Engineering Science, 1972, pp. 1197-1203. Pueden usarse programas informáticos disponibles en el mercado para ayudar a obtener las proporciones de reactividad a partir de datos obtenidos de modo experimental. Un ejemplo de dicho programa informático es Aspen Plus de Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201, EE. UU.
- A veces resulta conveniente remitirse a ejemplos de un catalizador de la polimerización de olefinas asociado que puede usarse en realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina que comprenden el transporte de cadenas y que emplean el catalizador de la invención. Para comodidad y coherencia, a veces en la presente el catalizador de la invención y el catalizador de la polimerización de olefinas asociado se denominan en la presente usando expresiones genéricas, tales como "primer catalizador de la polimerización de olefinas" y "segundo catalizador de la polimerización de olefinas". Es decir, en algunas realizaciones, el catalizador de la invención se menciona como el primer catalizador de la polimerización de olefinas, y el catalizador de la polimerización de olefinas asociado se menciona como el segundo catalizador de la polimerización de olefinas. En otras realizaciones, el catalizador de la invención se menciona como el segundo catalizador de la polimerización de olefinas, y el catalizador de la polimerización de olefinas asociado se menciona como el primer catalizador de la polimerización de olefinas. En algunas realizaciones, el primer y el segundo catalizador de la polimerización de olefinas, cada uno independientemente, son un catalizador de la invención. Tal como se emplea en la presente, el primer catalizador de la polimerización de olefinas se caracteriza porque tiene un elevado índice de incorporación de comonómeros, y el segundo catalizador de la polimerización de olefinas se caracteriza porque tiene un índice de incorporación de comonómeros menor que 95% del elevado índice de incorporación de comonómeros. Preferiblemente, el segundo catalizador de la polimerización de olefinas se caracteriza porque tiene un índice de incorporación de comonómeros menor que 90%, más preferiblemente menor que 50%, aún más preferiblemente menor que 25%, y aún más preferiblemente menor que 10% del elevado índice de incorporación de comonómeros del primer catalizador de la polimerización de olefinas.
- Cuando se prepara el copolímero en bloque de poli(etileno/alfa-olefina) según el proceso preferido de la tercera realización, se emplea el catalizador de la segunda realización como parte de un sistema catalizador, y el sistema catalizador comprende una mezcla o producto de reacción de:
- (A) un primer catalizador de la polimerización de olefinas, caracterizándose dicho primer catalizador de la polimerización de olefinas porque tiene un elevado índice de incorporación de comonómeros;
- (B) un segundo catalizador de la polimerización de olefinas, caracterizándose dicho segundo primer catalizador de la polimerización de olefinas porque tiene un índice de incorporación de comonómeros que es menor que 90% del índice de incorporación de comonómeros del primer catalizador de la polimerización de olefinas; y
- (C) un agente transportador de cadenas;
- y el catalizador de la segunda realización comprende el primero o el segundo catalizador de la polimerización de

olefinas.

El término "catalizador", tal como se emplea en general en la presente, puede referirse a una forma inactivada de un complejo de metal-ligando (es decir, un precursor) o, preferiblemente, su forma activada (por ejemplo, después del contacto de la forma inactivada con un cocatalizador activador para producir una mezcla catalíticamente activa o uno de sus productos). Para el catalizador de la polimerización de olefinas asociado que comprende o que se prepara a partir de un complejo de metal-ligando no de la invención, un metal del complejo de metal-ligando no de la invención puede ser un metal de uno cualquiera de los grupos 3 a 15, preferiblemente del grupo 4 de la tabla periódica de los elementos. Los ejemplos de tipos de complejos de metal-ligando no de la invención adecuados son metalloceno, semimetalloceno, geometría constreñida, y complejos polivalentes de bases y piridilamina, poliéter u otros poliquelantes. Estos complejos de metal-ligando no de la invención se describen en el documento WO 2008/027283 y la correspondiente solicitud de patente de EE. UU. n.º 12/377.034. Otros complejos de metal-ligando no de la invención adecuados son los descritos en los documentos US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.470.993; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.866.704; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.015.868; US 6.034.022; US 6.103.657; US 6.150.297; US 6.268.444; US 6.320.005; US 6.515.155; US 6.555.634; US 6.696.379; US 7.163.907; y US 7.355.089, así como en las solicitudes WO 02/02577; WO 02/92610; WO 02/38628; WO 03/40195; WO 03/78480; WO 03/78483; WO 2009/012215 A2; US 2003/0004286; and US 04/0220050; US 2006/0199930 A1; US 2007/0167578 A1; y US 2008/0311812 A1.

El "primer catalizador de la polimerización de olefinas" se denomina de modo intercambiable en la presente como "catalizador (A)". El "segundo catalizador de la polimerización de olefinas" se denomina de modo intercambiable en la presente como "catalizador (B)". La selección de complejos de metales o composiciones de catalizadores que tengan la mayor diferencia en los índices de incorporación de comonómeros produce copolímeros desde dos o más monómeros que tienen la mayor diferencia en las propiedades de bloque o de segmentos, tales como densidad.

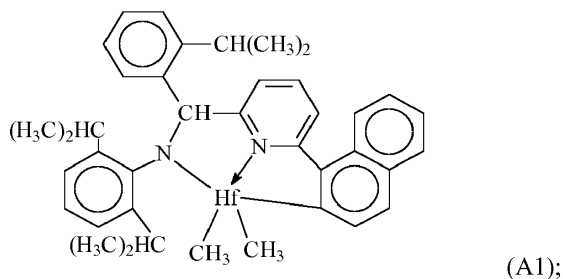
Preferiblemente, el índice de incorporación de comonómeros del catalizador (B) es menor que 50%, y más preferiblemente menor que 5% del índice de incorporación de comonómeros del catalizador (A). Un ejemplo de catalizador (B) es el "catalizador de olefinas asociado" mencionado anteriormente.

En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende el catalizador (A), pero no el catalizador (B). En estas realizaciones, preferiblemente el catalizador (B) del sistema catalizador es el catalizador (B) descrito en los documentos US 2006/0199930 A1; US 2007/0167578 A1; US 2008/0311812 A1; US 7.355.089 B2; o WO 2009/012215 A2.

En algunas realizaciones, el catalizador de la segunda realización comprende el catalizador (B), pero no el catalizador (A). En estas realizaciones, preferiblemente el catalizador (A) del sistema catalizador es el catalizador (A) descrito en los documentos US 2006/0199930 A1; US 2007/0167578 A1; US 2008/0311812 A1; US 7.355.089 B2; o WO 2009/012215 A2.

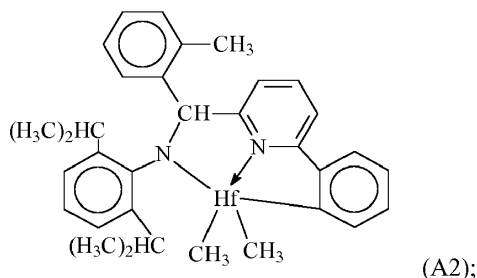
Los catalizadores (A) y (B) representativos de los documentos US 2006/0199930 A1; US 2007/0167578 A1; US 2008/0311812 A1; US 7.355.089 B2; o WO 2009/012215 A2 son los catalizadores de las fórmulas (A1) a (A5), (B1), (B2), (C1) a (C3), y (D1):

el catalizador (A1) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado según las indicaciones de los documentos WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, presentado el 2 de mayo de 2003, y el documento WO 04/24740, y tiene la estructura:

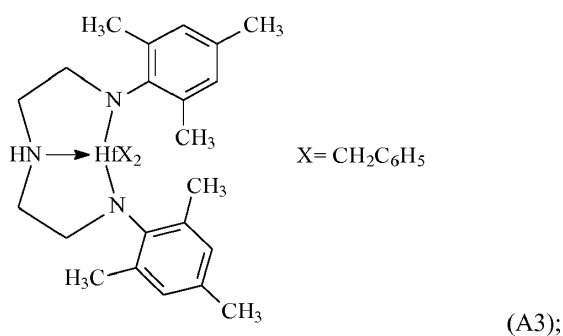


(A1);

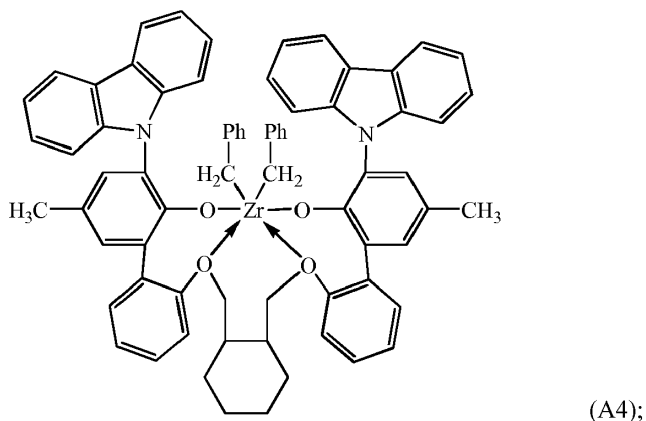
el catalizador (A2) es [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-metilfenil)(1,2-fenilen-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo, preparado según las indicaciones de los documentos WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429,024, presentado el 2 de mayo de 2003, y el documento WO 04/24740, y tiene la estructura:



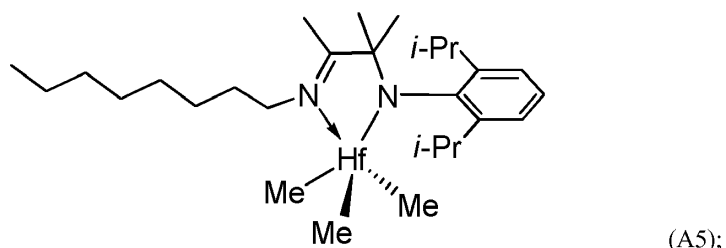
5 el catalizador (A3) es bis[N,N'-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilendiamina]hafnio dibencilo, y tiene la estructura:



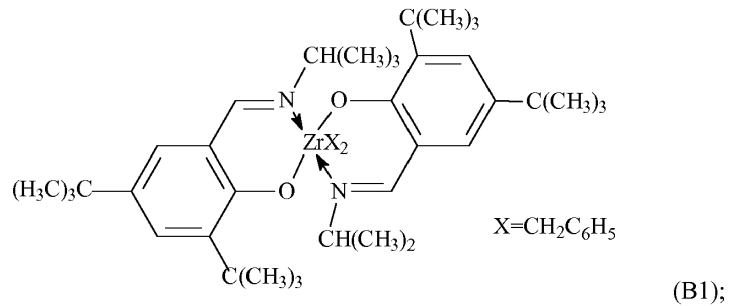
el catalizador (A4) es bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexan-1,2-diil circonio(IV) dibencilo, preparado sustancialmente según las indicaciones del documento US-A-2004/0010103, y tiene la estructura:



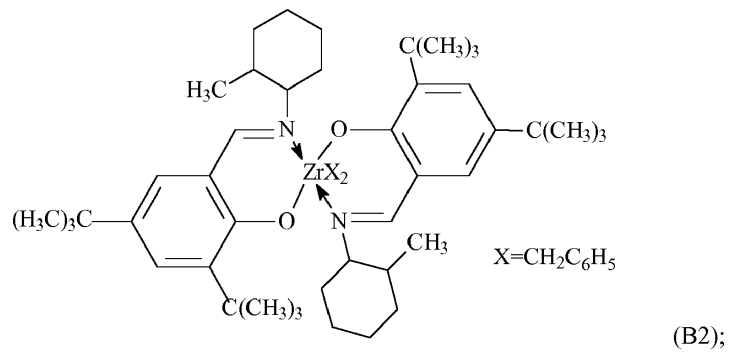
10 el catalizador (A5) es [η^2 -2,6-diisopropil-N-(2-metil-3-(octilimino)butan-2-il)benzenamida]trimetil-hafnio, preparado sustancialmente según las indicaciones del documento WO 2003/051935, y tiene la estructura:



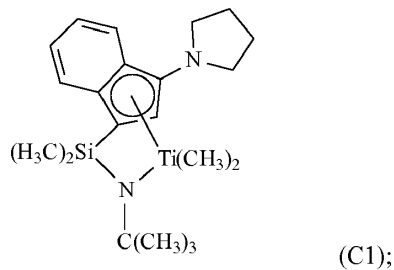
el catalizador (B1) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo, y tiene la estructura:



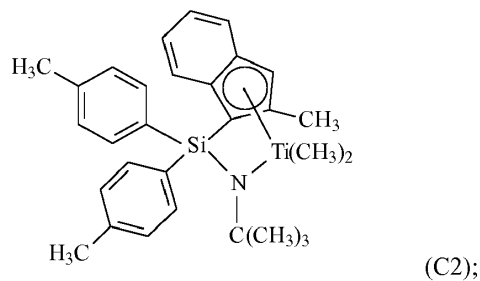
5 el catalizador (B2) es 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenil)(1-(N-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil)circonio dibencilo, y tiene la estructura:



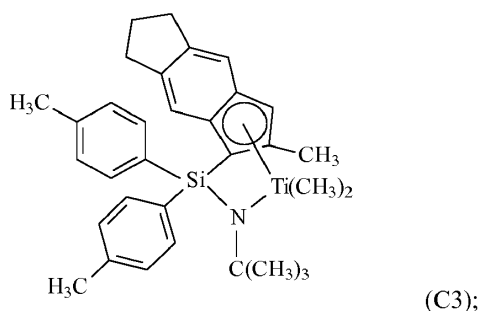
el catalizador (C1) es (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silan-titanio dimetilo, preparado sustancialmente según las técnicas del documento USP 6.268.444, y tiene la estructura:



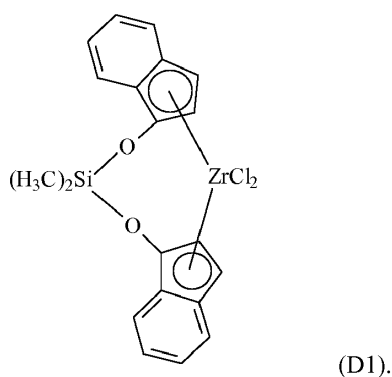
10 el catalizador (C2) es (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a-η-inden-1-il)silan-titanio dimetilo, preparado sustancialmente según las indicaciones del documento US-A-2003/004286, y tiene la estructura:



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



5 y el catalizador (D1) es dicloruro de bis(dimetildisiloxano)(inden-1-il)circonio, disponible en Sigma-Aldrich, y tiene la estructura:



Tal como se mencionó previamente, algunas realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina emplean además un agente transportador de cadenas. La expresión "agente transportador de cadenas" y el término "CSA" ("chain shuttling agent") se usan de modo intercambiable en la presente y se refieren a un compuesto que se caracteriza por ser capaz de causar, bajo condiciones de polimerización de olefinas, el intercambio de una cadena de polimerilo (es decir, una cadena polimérico o un fragmento) entre al menos dos sitios de catalizadores activos de dos catalizadores de la polimerización de olefinas, siendo los dos catalizadores de la polimerización de olefinas el catalizador de la invención y el catalizador de la polimerización de olefinas asociado, tal como otro catalizador de la invención o uno de los catalizadores no de la invención descritos previamente. Es decir, la transferencia de un fragmento de polímero se produce hacia y desde uno o más sitios activos de los catalizadores de la polimerización de olefinas.

Por contraste con un agente transportador de cadenas, un "agente de transferencia de cadenas" provoca el fin del crecimiento de la cadena polimérica y equivale a una transferencia en una vez del polímero desde un catalizador (por ejemplo, el catalizador de la invención) al agente de transferencia. En algunas realizaciones del proceso de polimerización, tales como los que son útiles para preparar homopolímeros de poliolefina y copolímeros de poliolefina aleatorios, el CSA se caracteriza por actuar como un agente de transferencia de cadena. Es decir, el CSA se caracteriza por actuar de tal modo que se produce una transferencia en una vez de un producto de homopolímero de poliolefina o copolímero de poliolefina aleatorio formado en dicho proceso de polimerización desde el catalizador de la polimerización de olefinas (por ejemplo, el catalizador de la invención) al CSA. En estas realizaciones, no es necesario que el CSA realice un transporte de cadena reversible, puesto que dichas realizaciones generalmente emplean solo un catalizador de la polimerización de olefinas, que puede tener o usar solo un sitio del catalizador activo.

En algunas realizaciones, el agente transportador de cadenas se caracteriza por tener una proporción de actividad transportadora de cadenas R_{A-B}/R_{B-A} . En general, para dos catalizadores (A) y (B) cualquiera, la proporción de actividad transportadora de cadenas R_{A-B}/R_{B-A} se calcula dividiendo una tasa de transferencia de cadena desde un sitio activo de un catalizador (A) a un sitio activo de un catalizador (B) (R_{A-B}) entre una tasa de transferencia de cadena desde el sitio activo del catalizador (B) al sitio activo del catalizador (A) (R_{B-A}). Preferiblemente, el catalizador (A) es el catalizador de la invención, y el catalizador (B) es el catalizador de la polimerización de olefinas asociado mencionado anteriormente. Para el agente transportador de cadenas, preferiblemente, la actividad transportadora de cadenas R_{A-B}/R_{B-A} es de 0,01 a 100. Preferiblemente, un intermedio formado entre el agente transportador de cadena y la cadena de polimerilo es suficientemente estable, y la terminación de la cadena es relativamente poco frecuente. Un agente transportador de cadena que contiene (poliolefina-polirradical) es un ejemplo de dichos intermedios.

Mediante la selección de diferentes combinaciones de catalizadores de la polimerización de olefinas que tienen diferentes tasas de incorporación de comonómeros (tal como se describe en la presente), así como diferentes reactividades, y mediante la combinación de dos o más CSA (y preferiblemente 3 o menos CSA), pueden prepararse diferentes productos de copolímeros en multibloque de poli(monómero de olefina-comonómero de olefina) en algunas realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina. Estos productos diferentes pueden tener segmentos de diferentes densidades o concentraciones de comonómeros, diferentes longitudes de bloque, diferente número de dichos segmentos o bloques, o una combinación de estos. Por ejemplo, si la actividad transportadora de cadenas del agente transportador de cadenas es baja con relación a una tasa de propagación de la cadena polimérica de uno o más de los catalizadores de la polimerización de olefinas, pueden obtenerse como productos mezclas de polímeros y copolímeros en multibloque con longitudes de bloque más largas. Al contrario, si el transporte de cadenas es muy rápido con relación a la propagación de la cadena polimérica, se obtiene un producto de copolímero que tiene una estructura de cadena más aleatoria y unas longitudes de bloque más cortas. En general, un agente transportador de cadenas extremadamente rápido puede producir un copolímero en multibloque que tenga unas propiedades de copolímero sustancialmente aleatorio. Mediante la selección apropiada de ambos catalizador o catalizadores y el CSA, pueden obtenerse como productos copolímeros en bloque relativamente puros, copolímeros que contienen segmentos o bloques de polímeros relativamente grandes y/o mezclas de los anteriores con diversos homopolímeros y/o copolímeros de etileno o propileno.

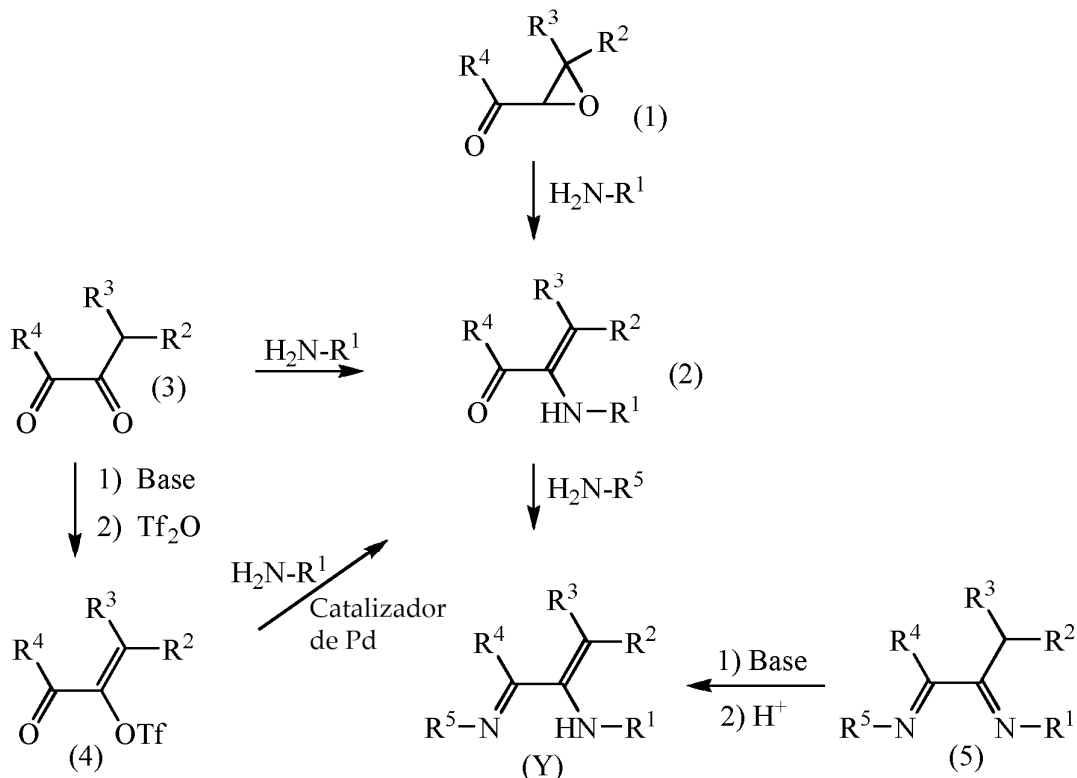
En algunas realizaciones del proceso de la invención para polimerizar una olefina empleando los CSA, los agentes transportadores de cadenas que son adecuados para su uso en ella incluyen compuestos de metales del grupo 1, 2, 12 o 13 o complejos que contienen al menos un grupo hidrocarbilo (C_1-C_{20}), preferiblemente compuestos de hidrocarbilo (C_1-C_{12}) sustituido con aluminio, galio o cinc, y sus productos de reacción con una fuente de protones. Los grupos hidrocarbilo (C_1-C_{20}) preferidos son grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo (C_1-C_8) lineales o ramificados. Los agentes transportadores más preferidos para su uso en la presente invención son compuestos de trialquilaluminio y dialquilocinc, en especial trietilaluminio, tri(*i*-propil)aluminio, tri(*i*-butil)aluminio, tri(*n*-hexil)aluminio, tri(*n*-octil)aluminio, trietilgalio, o dietilcinc. Otros agentes transportadores adecuados incluye el producto de la reacción o la mezcla formada combinando los anteriores compuestos organometálicos, preferiblemente, un compuesto de tri(alquil(C_1-C_8))aluminio o di(alquil(C_1-C_8))cinc, en especial trietilaluminio, tri(*i*-propil)aluminio, tri(*i*-butil)aluminio, tri(*n*-hexil)aluminio, tri(*n*-octil)aluminio, o dietilcinc, con menos de una cantidad estequiométrica (con relación al número de grupos hidrocarbilo) de un compuesto de una amina primaria o secundaria, fosfina primaria o secundaria, tiol o hidroxilo, en especial bis(trimetilsilil)amina, *t*-butil(dimetil)silanol, 2-hidroximetilpiridina, di(*n*-pentil)amina, 2,6-di(*t*-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamina), difenilfosfina, 2,6-di(*t*-butil)tiofenol, o 2,6-difenilfenol. De manera deseable, se emplea el suficiente reactivo de amina, fosfina, tiol, o hidroxilo de modo que permanece al menos un grupo hidrocarbilo por átomo de metal. Los productos de reacción primarios de las anteriores combinaciones que son los más deseados para su uso en la presente invención como agentes transportadores son di(bis(trimetilsilil)amida) de *n*-octilaluminio, bis(dimetil(*t*-butil)silóxido) de *i*-propilaluminio, y di(piridinil-2-metóxido) de *n*-octilaluminio, bis(dimetil(*t*-butil)siloxano) de *i*-butilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de *i*-butilaluminio, di(piridin-2-metóxido) de *n*-octilaluminio, bis(di(*n*-pentil)amida) de *i*-butilaluminio, bis(2,6-di-*t*-butilfenóxido) de *n*-octilaluminio, di(etil(1-naftil)amida) de *n*-octilaluminio, bis(*t*-butildimetilsilóxido) de etilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida) de *n*-octilaluminio, bis(dimetil(*t*-butil)silóxido) de *n*-octilaluminio, (2,6-difenilfenóxido) de etilcinc, y (*t*-butóxido) de etilcinc. Otros agentes transportadores de cadenas no de la invención adecuados se describen en los documentos WO 2005/073283 A1; WO 2005/090425 A1; WO 2005/090426 A1; WO 2005/090427 A2; WO 2006/101595 A1; WO 2007/035485 A1; WO 2007/035492 A1; y WO 2007/035493 A2.

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

Compuestos intermedios

Otro aspecto de la presente descripción es el compuesto intermedio que es el compuesto de fórmula (Y) como se describió previamente. Los compuestos de fórmula (Y) pueden prepararse adaptando cualquier proceso pertinente conocido en la técnica, y este proceso concreto no es crucial para la presente invención. Preferiblemente, los compuestos de fórmula (Y) se preparan según uno de los procesos ilustrados en el esquema 2.

Esquema 2



En el esquema 2, se deja que un epóxido (1), que preferiblemente se prepara mediante epoxidación convencional (no se muestra) de una correspondiente 2-enona, reaccione con una amina $\text{R}^1\text{-NH}_2$ o su anión conjugado $\text{R}^1\text{-N(H)-}$, preferiblemente bajo condiciones deshidratantes (por ejemplo, en presencia de un agente deshidratante, tal como tamices moleculares de 3 angstroms anhidros o carbonato de calcio anhidro, o bajo condiciones tales como la eliminación azeotrópica del agua) para producir una enamina (2). Como alternativa, la enamina (2) se prepara dejando reaccionar una 1,2-dicetona (3) con la amina $\text{R}^1\text{-NH}_2$, preferiblemente bajo condiciones deshidratantes. Como alternativa, la enamina (2) se prepara desprotonando una 1,2-dicetona (3) con una base no nucleofílica (por ejemplo, hidruro de sodio, diisopropilamida de litio, hexametildisilazida de potasio), seguido de la captura del anión enolato resultante con un agente sulfonylante (por ejemplo, anhídrido trifluorometansulfónico (Tf_2O)) para producir un cetono-enol (4). Después se deja que el cetono-enol (4) se acople en presencia de un catalizador de paladio (por ejemplo, acetato de paladio(II)) con la amina $\text{R}^1\text{-NH}_2$ para producir una enamina (2). La enamina (2) después se deja reaccionar con una amina $\text{R}^5\text{-NH}_2$, preferiblemente bajo condiciones deshidratantes, para producir el compuesto de fórmula (Y). Como alternativa, el compuesto de fórmula (Y) se prepara desprotonando una bis-imina (4), que preferiblemente se prepara mediante condensación convencional (no se muestra) de las aminas $\text{R}^1\text{-NH}_2$ y $\text{R}^2\text{-NH}_2$ con una 1,2-dicetona (3) bajo condiciones deshidratantes, con una base no nucleofílica, seguido de la extinción de la enamida resultante preferiblemente con 1 equivalente molar de un ácido prótico preferiblemente anhidro (por ejemplo, ácido trifluoroacético).

Las reacciones descritas en el esquema 2 preferiblemente se realizan bajo una atmósfera de un gas sustancialmente inerte en un disolvente aprótico anhidro, tal como, por ejemplo, tolueno, xilenos, tetrahidrofurano, dietilenglicol dimetil éter, o sus combinaciones, y a una temperatura en el intervalo de $-78\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Preferiblemente, las reacciones se realizan a presión atmosférica.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (Y) es el compuesto (A), (B), (C), o (D) de los ejemplos A a D, respectivamente (descritos a continuación), o una sal de una de sus bases conjugadas.

También se prefiere un compuesto intermedio que es el compuesto (E) o (F) de los ejemplos E o F, respectivamente (descritos a continuación).

Materiales y métodos

Consideraciones generales

Todos los disolventes y los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales y se usaron tal como se recibieron, a

menos que se indique lo contrario. El tolueno, los hexanos, el C₆D₆, y el tolueno-d₈ se secaron y se desgasificaron según procedimientos conocidos. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se registraron en espectrómetros Varian Mercury-Vx-300 y VNMRS-500. Los desplazamientos químicos en partes por millón (δ) se indican frente al tetrametilsilano y se referencia a protones residuales en un disolvente deuterado. Se proporcionan las asignaciones de la constante de acoplamiento y los picos de RMN por comodidad y no como limitación. Algunos de los átomos en las estructuras de las preparaciones y los ejemplos se numeran para facilitar su referencia. Todos los complejos de metal-ligando se sintetizan y se conservan en una caja de guantes de atmósfera sustancialmente inerte Vacuum Atmospheres bajo una atmósfera de nitrógeno seco o mediante el uso de técnicas en línea de vacío y Schlenk convencionales.

10 Determinación del porcentaje de incorporación de 1-octeno y densidad del polímero mediante espectroscopía de infrarrojo (IR): Se depositan 140 microlitros (μ l) de cada disolución de polímero sobre una oblea de sílice, se calienta a 140 °C hasta que se evapora el 1,2,4-triclorobenceno (TCB), y se analiza usando un Nicolet Nexus 670 FT-IR con la versión 7.1 del programa informático y equipado con un muestreador automático AutoPro.

Cromatografía de permeación en gel (GPC):

15 Determinación del peso molecular medio ponderado (Pm) y el índice de polidispersión: Se determina el Pm y la proporción de Pm/Pn (índice de polidispersión, PDI, "polydispersity index") usando un cromatógrafo de permeación en gel de alta temperatura Polymer Labs™ 210. Se preparan muestras usando 13 mg de polímero de polietileno que se diluye con 16 ml de 1,2,4-triclorobenceno (estabilizado con hidroxitolueno butilado, "butylated hydroxy toluene", BHT), se calienta y se agita a 160 °C durante 2 horas.

20 Determinación de las temperaturas de fusión y cristalización y del calor de fusión mediante calorimetría de barrido diferencial ("Differential Scanning Calorimetry", DSC; DSC 2910, TA Instruments, Inc.): Primero se calientan las muestras desde la temperatura ambiente hasta 180 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. Después de mantener esta temperatura durante 2 a 4 minutos, se enfrían las muestras hasta -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C por minuto; se mantiene la muestra a la temperatura fría durante 2 a 4 minutos, y después se calienta la muestra hasta 160 °C.

Se analizan los grupos finales mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ¹H) usando un instrumento de RMN Varian 600 MHz y tetracloroetano deuterado.

30 Abreviaturas (significado): κ (kappa); i-Pr (isopropilo, concretamente, 2-propilo); Ph (fenilo); Bn (bencilo); Me (metilo); nBu, n-Bu (butilo normal); CH₂Cl₂ (diclorometano); CD₂Cl₂ (diclorodeuterometano); THF (tetrahidrofurano); p-TsOH·H₂O (ácido para-toluensulfónico monohidrato); TiCl₄ (cloruro de titanio(IV)); K₂CO₃ (carbonato de potasio); Me (metilo); C₆D₆ (perdeuterobenceno); tolueno-d₈ (perdeuterotolueno); Et₃N (trietilamina); ZrBn₄ (tetrabencilirconio); HfBn₄ y Hf(CH₂Ph)₄ (tetrabencilhafnio); t.a. (temperatura ambiente); g (gramo o gramos); ml (mililitro o mililitros); °C (grados Celsius); x (número de veces (como en 2 x 15 ml)); mmol (milimol o milimoles); psi (libras por pulgada cuadrada); psig (libras por pulgada cuadrada de presión de manómetro); MHz (megahercios); Hz (hercios); m/z (masa a carga); RMN de ¹H (RMN de protón); RMN de ¹³C (RMN de carbono-13); RMN de ¹⁹F (RMN de flúor-19); HSQC ("heteronuclear single quantum coherence", coherencia de un único cuanto heteronuclear); Anal. (análisis elemental); calc. (calculado); a (ancho); sept. (septete); s (singulete); d (doblete); t (triplete); m (multiplete); quat. (cuaternario); J (constante de acoplamiento); HRMS ("high resolution mass spectrometry", espectrometría de masas de alta resolución); ESI ("electrospray mass spectrometry", espectrometría de masas de electronebulización) y GC/MS (CI) ("gas chromatography-mass spectrometry chemical ionization", cromatografía de gases-espectrometría de masas ionización química); y TLC ("thin layer chromatography", cromatografía en capa fina).

45 Los bencilmetales y otros organometales, tales como alquilmetales y trialquilsililmetales, en los que los metales son M como se define para la fórmula (I-H), son materiales de partida útiles para que reaccionen con los compuestos de fórmula (Y) para producir ciertos complejos de metal-ligando de fórmula (I-H). El modo en que se preparan dichos organometales no es crucial. En algunas realizaciones, dichos organometales se preparan comenzando a partir de un correspondiente haluro de metal (por ejemplo, cloruro o bromuro de metal) o alcóxido de metal (por ejemplo, tetrabutóxido de metal) y un haluro de organolitio u organomagnesio. Por ejemplo, en algunas realizaciones, dichos bencilmetales se preparan como se describe en la patente de EE. UU. n.º US 7.067.686 B1. Los correspondientes haluros de metal generalmente están disponibles en el mercado, tal como, por ejemplo, en Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri, EE. UU., y CHEMOS GmbH, Regenstauf, Alemania. En otras realizaciones, estos haluros de metales se adquieren de una fuente comercial (por ejemplo, CHEMOS GmbH vende el tetrabencilhafnio con el número de catálogo 151655, y el tetrabencilirconio con el número de catálogo 150405).

Análisis de rayos X

El análisis de rayos X se realiza como se describe en la presente.

55 Recogida de datos: Un único cristal de dimensiones adecuadas se sumerge en aceite PARATONE® N (Chevron Intellectual Property LLC), disponible en Exxon Chemicals, Inc., y se monta sobre una fibra de vidrio delgada. El cristal se traslada a un difractómetro Bruker SMART™ Platform equipado con un cristal monocromático de grafito, una fuente de radiación MoK α (λ = 0,71073 Å), y un detector de área CCD ("charge coupled device", dispositivo de carga acoplada).

El cristal se sumerge en una corriente de nitrógeno frío durante el transcurso de la recogida de datos (-100 °C).

Se emplea el programa SMART™ (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, EE. UU.) para el control del difractor, los barridos de frames, la indexación, los cálculos de la matriz de orientación, el refinamiento de mínimos cuadrados de los parámetros de las células, las mediciones de las caras del cristal y la recogida real de datos. Se usa el programa ASTRO™ (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, EE. UU.) para organizar la estrategia de recogida de datos.

Los data frames (tablas de datos) brutos son leídos por el programa SAINT™ (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, EE. UU.) e integrados usando algoritmos de creación de perfiles tridimensionales. Los datos resultantes se reducen para producir reflexiones hkl y sus intensidades y desviaciones estándar estimadas. Los datos se corrigen para los efectos de polarización y Lorentz. Se recogen suficientes reflexiones para representar un intervalo de 1,51 a 2,16 de nivel de redundancia con un intervalo de valor de R_{sym} de 2,5%, al escudo de reflexión 2θ menor, hasta 3,0% al escudo de reflexión 2θ más alto (55°). Se aplica una corrección de la descomposición del cristal que es menor que 1%. Los parámetros de célula unitaria se refinan mediante mínimos cuadrados en los ángulos de decalaje de las reflexiones.

Las correcciones de absorción se aplican mediante integración basada en las caras medidas indexadas. La preparación de los datos se realiza usando el programa XPREP™ (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, EE. UU.). La estructura se resuelve mediante métodos directos en SHELXTL5.1™ (disponible en Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, EE. UU.) a partir de los cuales se obtienen las posiciones de todos los átomos que no son H. La estructura se refina también en SHELXTL5.1™, usando un refinamiento de mínimos cuadrados de matriz completa. Los átomos que no son H se refinan con parámetros térmicos anisotrópicos, y todos los átomos de H se calculan en posiciones idealizadas y montura refinada sobre sus átomos parentales, o se obtienen a partir de un mapa de diferencias de Fourier y se refinan sin ninguna restricción. No se aplica una corrección para la extinción secundaria. El refinamiento final se realiza usando valores F^2 en lugar de valores F. Se calcula R_1 para proporcionar una referencia para el valor R convencional, pero su función no se minimiza. Además, wR_2 es la función que se minimiza, y no R_1 .

Se calcula el coeficiente de absorción lineal, los factores de dispersión atómica y las correcciones para dispersiones anómalas a partir de valores procedentes de International Tables for X-ray Crystallography (1974), vol. IV, p. 55, Birmingham, Kynoch Press (distribuidor actual, D. Reidel, Dordrecht.).

Funciones pertinentes:

$$R_1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum F_o}$$

$$wR_2 = \left[\frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum[w(F_o^2)]} \right]^{1/2}$$

$$R_{int.} = \frac{\sum[F_o^2 - F_o^2(\text{prome})^2]}{\sum[F_o^2]}$$

$$S = \left[\frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right]^{1/2}$$

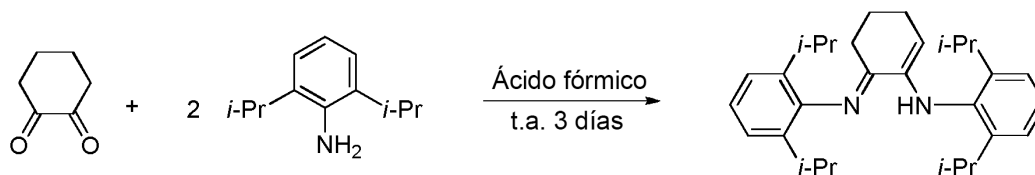
en las que n es el número de reflexiones, y p es el número total de parámetros refinados.

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0370 * p)^2 + 0,31 * p], p = [\max(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2] / 3$$

Todos los elipsoides térmicos descritos en la presente se muestran al nivel de probabilidad de 40%.

Preparaciones

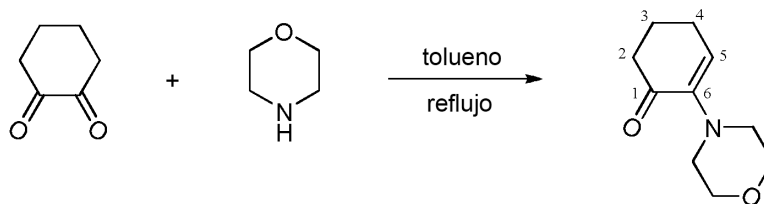
Preparación 1: Preparación de (E)-N-(2-(2,6-diisopropilfenilamino)ciclohex-2-eniliden)-2,6-diisopropilanilina



La síntesis se basa en un procedimiento de la bibliografía (Gates, D. P., Svejda, S. A., Onate, E., Killian, C. M., Johnson, L. K., White, P. S., Brookhart M., Macromolecules, 2000, 33:2320-2334). Se disuelven ciclohexan-1,2-diona (2,062 g, 18,39 mmol) y 2,6-diisopropilanilina (6,52 g, 36,78 mmol) en 70 ml de metanol. A esta disolución se le añadió 1 ml de ácido fórmico, y la mezcla se agitó durante 3 días a temperatura ambiente. El sólido cristalino blanco precipitado se recogió sobre el fritado, se lavó con metanol (2 x 15 ml) y se secó bajo presión reducida para

producir 4,1 g (rendimiento de 51,8%) del compuesto del título de la preparación 1.

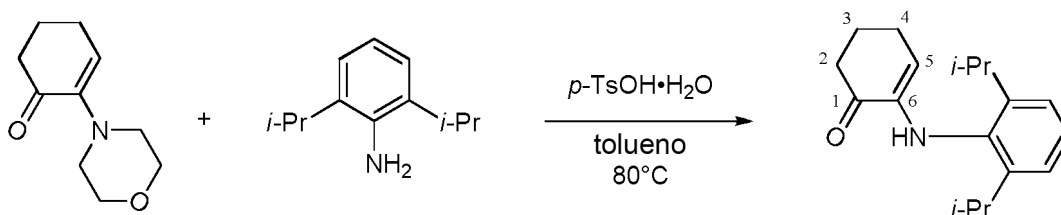
Preparación 2: Preparación de 2-(morfolin-4-il)-2-ciclohexen-1-ona



La síntesis se basa en un procedimiento modificado de la bibliografía (Ohashi, M., Takahashi, T., Inoue, S., Sato, K., Bulletin Chemical Society of Japan, 1975, 48:1892). Un matraz de fondo redondo de 500 ml se equipa con un purgador Dean Stark, un condensador, una barra de agitación y una entrada de gas (atmósfera de N₂ gaseoso). El matraz se carga con 1,2-ciclohexandiona (15,14 g, 135,00 mmol), morfolina (14,82 g, 170,10 mmol) y tolueno (330 ml). La disolución amarilla resultante se calienta a reflujo durante 5 horas. Se detiene el calentamiento y se recogen aproximadamente 3,0 ml de agua en el purgador Dean Stark. La disolución marrón se separa por decantación de un aceite espeso y se enjuaga con tolueno. La disolución se concentra a un vacío elevado para producir 23,33 g (rendimiento de 95,34%) del compuesto del título de la preparación 2 como un sólido marrón.

RMN de ¹H (C₆D₆, 300 MHz, 30 °C) δ 5,35 (t, 1H, ³J = 4,6 Hz), 3,67-3,64 (m, 4H), 2,70-2,66 (m, 4H), 2,18-2,13 (m, 2H, H₂), 1,87-1,81 (m, 2H, H₄), 1,42 (quintete, 2H, ³J = 6,4 Hz, H₃). Espectro de masas GC/MS (CI): *m/z* 182 (M + H).

Preparación 3: Preparación de 2-(2,6-diisopropilfenilamino)ciclohex-2-enona



Un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un condensador, una entrada de gas y septos se coloca bajo una atmósfera de N₂. El matraz se carga con 2-(morfolin-4-il)-2-ciclohexen-1-ona (7,0046 g, 38,65 mmol; preparación 2), tolueno (74,0 ml) y 2,6-diisopropilanilina (6,8521 g, 38,65 mmol). A la disolución amarilla se le añade ácido *p*-toluensulfónico monohidrato (7,3520 g, 38,65 mmol; *p*-TsOH·H₂O). La mezcla de reacción se torna muy espesa con una gran cantidad de precipitado. La mezcla se calienta hasta 80 °C (temperatura del baño de aceite) y se deja en agitación. Se añaden 5,0 ml más de tolueno para facilitar la agitación. La mezcla se agita durante 2 horas. Se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente. La mezcla se filtra. El filtrado se concentra a un vacío elevado para producir 10,09 g de un sólido amarillo. El sólido se disuelve en hexanos calientes (aproximadamente 30 ml) y se filtra. Se deja que la disolución se enfríe hasta la temperatura ambiente, se siembra y se coloca en una nevera. La disolución se filtra y la mayor parte del sólido se queda en el matraz. El matraz se coloca en un baño de hielo. El sólido se enjuaga con dos porciones de aproximadamente 6 ml de hexanos fríos. El sólido amarillo se deja secar, se traslada a un vial y se deja secar durante la noche al vacío (primera cosecha: 4,0550 g). El licor madre se concentra, y la recrystalización se repite dos veces más. La segunda cosecha se deja en la nevera durante 5 horas (segunda cosecha: 1,0785 g) y la tercera cosecha se deja durante la noche (tercera cosecha: 0,6919 g). El rendimiento combinado del compuesto del título de la preparación 3 es de 5,8254 g (55,54%).

RMN de ¹H (C₆D₆, 300 MHz) δ 7,17-7,06 (m, 3H), 6,00 (s ancho, 1H), 4,95 (t, 1H, *J* = 4,7 Hz), 3,15 (septete, 2H, *J* = 6,9 Hz), 2,21-2,16 (m, 2H, H₂), 1,75 (q, 2H, *J* = 5,5 Hz, H₄), 1,41 (quintete, 2H, *J* = 6,3 Hz, H₃), 1,10 (d, 12H, *J* = 6,9 Hz).

Espectro de masas GC/MS (CI): *m/z* 272 (M + H). HRMS (ESI, M+Na)⁺: (*m/z*) calc. para C₁₈H₂₅NONa, 294,180; encontrado, 294,183.

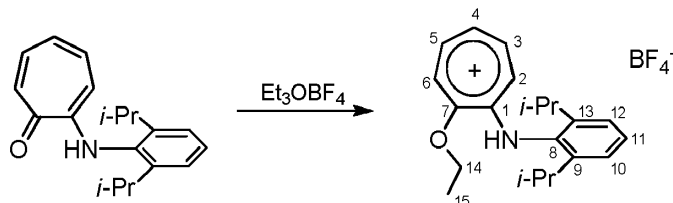
Preparación 4: Preparación de un reactivo de *n*-butilamino-titanio polimérico (Ti(N(*n*-Bu)₂)₂)_r

Se disolvió Ti(NMe₂)₄ (26 g, 0,116 mol) en 500 ml de tolueno en la caja seca en el matraz Schlenk. El matraz se introduce en la campana. A esta disolución se le añaden 68,8 ml (0,696 mol) de *n*-butilamina que provoca la formación de un sólido naranja. La mezcla se calienta a un reflujo muy pequeño con barrido de nitrógeno en la parte superior del condensador. La disolución amarilla se convirtió en roja oscura a los minutos después del calentamiento. Después de 6 horas de reflujo, la disolución se enfría hasta la temperatura ambiente, y el disolvente

se retira bajo presión reducida para producir un sólido vítreo de color rojo oscuro casi negro. El producto se traslada a la caja seca para su conservación. Se obtienen 23,2933 g del reactivo del título de la preparación 4, en el que r indica el número de unidades repetidas de $Ti(N(n-Bu)_2)$.

Preparación 5: Preparación de tetrafluoroborato de etoxi-2-(2,6-diisopropilanilino)troponio

5



10

Se disuelve tetrafluoroborato de trietilo (Et_3OBF_4 , 1,28 g, 6,74 mmol) en CH_2Cl_2 (5 ml) y se le añade una disolución de 2-(2,6-diisopropilanilino)tropona (1,50 g, 5,33 mmol) en CH_2Cl_2 (10 ml) gota a gota a 25 °C. La disolución se agita durante la noche y después el producto se precipita mediante la adición de un exceso de éter dietílico (Et_2O). El sólido blancuzco resultante se purifica mediante su disolución en una cantidad mínima de CH_2Cl_2 y una precipitación con un exceso de Et_2O . Por último, el sólido se recrystaliza a partir de una disolución de acetona concentrada con una capa de Et_2O . Se forman grandes cristales en bloque incoloros. Los cristales se filtran, se trituran, se lavan con Et_2O , y se secan al vacío para producir 1,38 g (rendimiento de 65%) del producto del título de la preparación 5 como un sólido cristalino blanco. El producto es estable al aire.

15

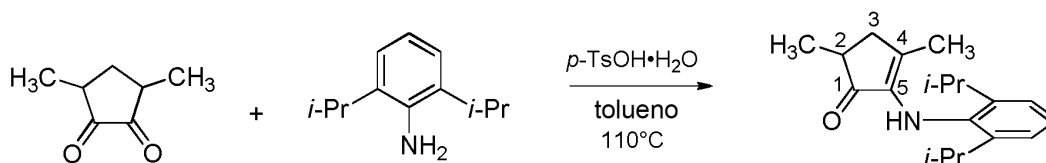
RMN de 1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 30 °C): 9,25 (s a, 1H, NH), 8,07 (td, $J_{H-H} = 1,4, 10,4$ Hz, 1H, H5), 7,96 (d, $J_{H-H} = 10,6$ Hz, 1H, H6), 7,88 (tm, $J_{H-H} = 10,3$ Hz, 1H, H3), 7,66 (tm, $J_{H-H} = 9,5$ Hz, 1H, H4), 7,55 (tm, $J_{H-H} = 7,8$ Hz, 1H, H11), 7,40 (d, $J_{H-H} = 7,8$ Hz, 2H, H10, H12), 7,19 (d, $J_{H-H} = 11,6$ Hz, 1H, H2), 4,74 (q, $J_{H-H} = 7,0$ Hz, 2H, H14), 2,79 (septete, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$), 1,69 (t, $J_{H-H} = 7,0$ Hz, 3H, H15), 1,22 (d, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1,12 (d, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$).

RMN de ^{19}F (CD_2Cl_2 , 470 MHz, 30 °C): -152,8.

20

Anal. calc. para $C_{21}H_{28}BF_4NO$: C, 63,49; H, 7,10; N, 3,53; encontrado: C, 63,44; H, 6,99; N, 3,55.

Preparación 6: Preparación de 2-(2,6-diisopropilfenilamino)-3,5-dimetilciclopent-2-enona



25

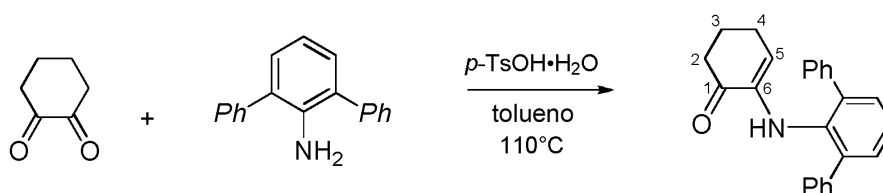
Se sigue un procedimiento similar al de la preparación 3, excepto que se usa 3,5-dimetil-1,2-ciclopentadiona (1,5043 g, 11,9237 mmol), tolueno (6,0 ml), 2,6-diisopropilanilina (2,4 ml, 12,7117 mmol) y ácido *para*-toluensulfónico monohidrato (0,4584 g, 2,4098 mmol); se calienta a reflujo (temperatura del baño de aceite: 150 °C); y se purifica la mezcla resultante directamente (puede hacerse debido a su volumen relativamente pequeño) sobre una columna de gel de sílice para cromatografía, eluyendo con 5% de acetato de etilo/95% de hexanos para producir 2,5156 g (73,9%) de 2-(2,6-diisopropilfenilamino)-3,5-dimetilciclopent-2-enona como un sólido amarillo.

30

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

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

Preparación 7: Preparación de 2-((1,1':3',1''-terfenil)-2'-ilamino)-2-ciclohexen-1-ona



35

Se sigue un procedimiento similar al de la preparación 2, excepto que se usa 1,2-ciclohexandiona (1,0099 g, 9,0065

mmol); 2,6-difenilaminilina (2,2258 g, 9,0731 mmol); tolueno (22 ml); ácido *p*-toluensulfónico monohidrato (0,0859 g, 0,4516 mmol); la mezcla de reacción se somete a reflujo durante 2,3 horas para aislar 3,5678 g de un aceite espeso marrón. Se purifica el aceite espeso mediante cromatografía usando una columna Biotage SNAP 50 g KP-Sil, se carga el aceite espeso con una pequeña cantidad de 4% de acetato de etilo/96% de hexanos y 100% de acetato de etilo, y se eluye con un gradiente de acetato de etilo al 4-8% para producir, después de un aislamiento, 1,1388 g (37,2%) de la 2-((1,1':3',1''-terfenil)-2'-ilamino)-2-ciclohexen-1-ona como un aceite espeso amarillo.

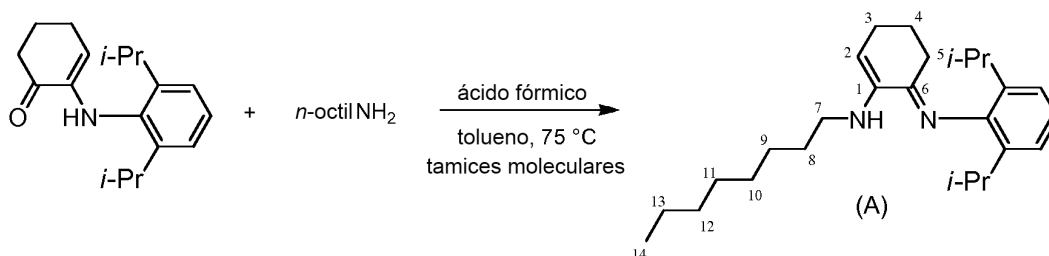
RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) δ 7,38 (d, 4H, $J = 7,2$ Hz, *Ph*), 7,24 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz, *Ph*), 7,14 (t, 4H, $J = 7,8$ Hz, *Ph*), 7,06 (t, 3H, $J = 7,6$ Hz, *Ph*), 6,20 (s, 1H, NH), 5,09 (t, 1H, $J = 4,7$ Hz, H5), 1,89 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz, H2), 1,58 (q, 2H, $J = 5,4$ Hz, H4), 1,11 (quintete,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

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

Ejemplos de la presente invención

Las reacciones de los ejemplos se realizan en una caja de guantes bajo nitrógeno, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo A: Preparación de (*E*)-2,6-diisopropil-*N*-(2-(octilamino)ciclohex-2-eniliden)anilina (A)

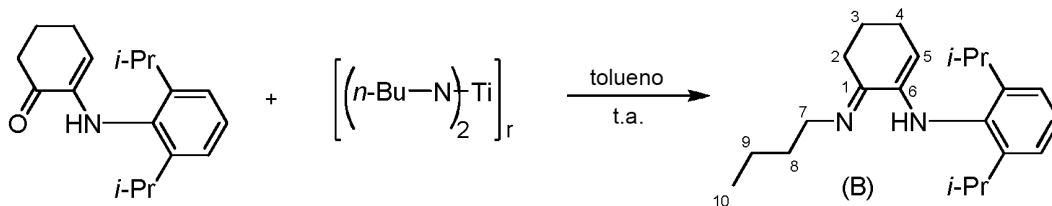


15 En la caja de purgado, un vial de 40,0 ml se carga con 2-(2,6-diisopropilfenilamino)ciclohex-2-enona (1,1128 g, 4,1003 mmol; preparación 3), tolueno (20,0 ml), *n*-octilamina (0,680 ml, 4,1090 mmol), tamices moleculares y ácido fórmico (0,16 ml, 4,1364 mmol). La mezcla se agita a 75 °C. La mezcla se deja en agitación durante la noche. Después de casi 27 horas, el agitador se detiene y se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente. La mezcla se filtra para retirar los tamices moleculares y se concentra a presión reducida para producir 1,5337 g de un aceite espeso amarillo con algunos sólidos. El material bruto se purifica mediante una cromatografía usando gel de sílice tamponado y se eluye con 1% de Et_3N /0,5% de acetato de etilo/98,5% de hexanos para producir 0,9332 g (59,48 %) del compuesto (A) del ejemplo A como una aceite amarillo espeso. Nota: Las placas de TLC se tamponan mediante un tratamiento con una disolución de 5% de trietilamina/95% de hexanos durante aproximadamente 5 minutos y después se dejan secar. El gel de sílice para la columna también se trata con una disolución de 5% de trietilamina/95% de hexanos y se carga en la columna en esta disolución.

20 RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) δ 7,11-7,18 (m, 2H), 7,05-7,09 (m, 1H), 5,10 (t, 1H, $^3J = 5,3$ Hz, NH), 5,04 (t, 1H, $^3J = 4,6$ Hz, H2), 2,91 (q, 2H, $^3J = 7,0$ Hz, H7), 2,87 (septete, 2H, $^3J = 7,0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,17 (q, 2H, $^3J = 5,9$ Hz, H3), 2,06 (pseudo t, 2H, $^3J = 6,5$ Hz, H5), 1,54 (quintete, 2H, $^3J = 6,2$ Hz, H4), 1,49 (quintete, 2H, $^3J = 7,2$ Hz, H8), 1,19-1,32 (CH_2 sobretono m, 10H), 1,19 (d, 6H, $^3J = 6,8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,15 (d, 6H, $^3J = 7,0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,87 (t, 3H, $^3J = 7,0$ Hz, H14).

25 Espectro de masas GC/MS (CI): m/z 383 (M + H). HRMS (ESI, M+H)⁺: (m/z) calc. para $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{N}_2$, 383,342; encontrado, 383,340.

Ejemplo B: Preparación de (*E*)-*N*-(6-(butilimino)ciclohex-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (B)



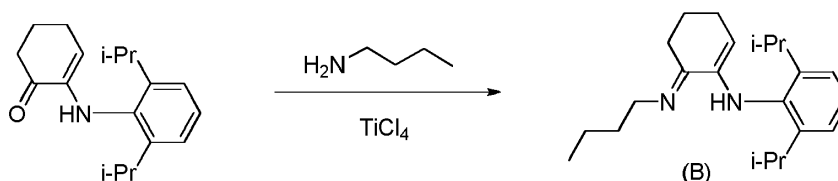
35 La *r* indica el número de unidades repetidas de $\text{Ti}(\text{n-Bu})_2$. La reacción se realiza en una caja de guantes bajo una atmósfera de N_2 . Un vial de 20 ml equipado con una barra de agitación se carga con (0,4858 g, 1,7900 mmol) de 2-(2,6-diisopropilfenilamino)ciclohex-2-enona (preparación 3), tolueno (6,0 ml) y (0,3022 g, 0,8984 mmol) de reactivo de *n*-butilamino-titanio polimérico (preparación 4). La mezcla se agita durante la noche (24 horas). La RMN de ^1H de

una parte alícuota muestra que la reacción no se ha completado. Queda aproximadamente 26% del material de partida. Por tanto, a la mezcla se le añaden 46,2 de reactivo de *n*-butilamino-titanio polimérico (preparación 4). Después de agitar durante la noche, una RMN de ^1H de una parte alícuota muestra que ya no quedaba material de partida. A la mezcla se le añadieron hexanos, y la mezcla resultante se filtra. También se usan hexanos para lavar los sólidos de la torta de filtro. El filtrado (disolución amarilla) se concentra a presión reducida para producir 305,8 mg (52,3%) del compuesto (B) del ejemplo B como un aceite amarillo.

RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) δ 7,23-7,17 (m, 3H, $i\text{Pr}=\text{Ph}$), 6,89 (s, 1H, NH), 4,78 (t, 1H, $J = 4,6$ Hz, H5), 3,39 (septete, 2H, $^3J = 6,9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,26 (t, 2H, $^3J = 6,8$ Hz, H7), 2,09 (pseudo t, 2H, $^3J = 6,6$ Hz, H2), 1,96 (q, 2H, $^3J = 5,5$ Hz, H4), 1,69 (pentete de multipletes, 2H, $^3J = 7,8$ Hz, H8), 1,53 (quintete, 2H, $^3J = 6,5$ Hz, H3), 1,44 (sextete de multipletes, 2H, $^3J = 7$, Hz, H9), 1,22 (d, 12H, $^3J = 6,8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,94 (t, 3H, $^3J = 7,3$ Hz, H10).

HRMS (ESI, M+H)⁺: (m/z) calc. para $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_2$, 327,277; encontrado, 327,280.

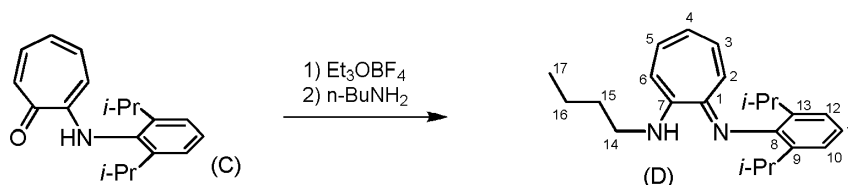
Ejemplo C: Preparación alternativa de (B) - preparación de (*E*)-*N*-(6-(butilimino)ciclohex-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (también denominada *N*-((*E*)-6-(butilimino)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenamina) (B)



15 La reacción se realiza en una caja de guantes bajo una atmósfera de N_2 . A butil-normal-amina ($n\text{-BuNH}_2$) disuelta en 40 ml de tolueno se le añaden en 45 segundos TiCl_4 disuelto en 5 ml de tolueno. La mezcla de reacción se vuelve roja durante la adición y después naranja aproximadamente un minuto después de completar la adición. La temperatura aumenta durante la adición desde 27 °C a 49 °C, y comienza a descender dos minutos después de completar la adición.

20 Después de agitar durante 1,5 horas a temperatura ambiente, se añade 2-((2,6-bis(1-metiletil)fenil)amino)-2-ciclohexen-1-ona (preparación 3) como un sólido. La mezcla de reacción resultante se agita a temperatura ambiente durante 3,25 horas. La mezcla de reacción se filtra (filtrado de color amarillo claro) a través de un fritado mediano hacia un recipiente que contiene 2,1 g de K_2CO_3 anhidro, y la torta del filtro (sales) se lava varias veces con hexano (2 x 15 ml). La suspensión se agita durante 2 horas con K_2CO_3 , y después se filtra (con un filtro de jeringa) para producir una disolución incolora (el K_2CO_3 absorbe el color amarillo de la disolución). El disolvente se retira de la disolución a presión reducida para producir 4,66 g (rendimiento de 95,6%) del compuesto (B) del ejemplo C como un aceite incoloro. La RMN de ^1H y HRMS del producto son coherentes con el compuesto (B) del ejemplo C y la RMN de ^1H y HRMS del compuesto (B) del ejemplo B.

Ejemplo D: Preparación de *N*-(2,6-diisopropilfenil)-2-butolaminotroponimina (D)

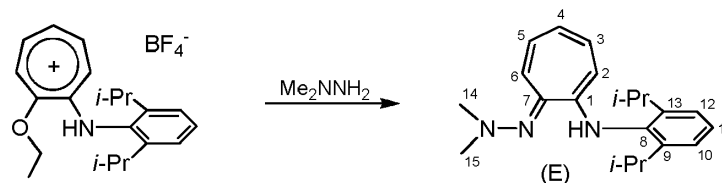


30 Se disolvió Et_3OBF_4 (418 mg, 2,20 mmol) en CH_2Cl_2 (5 ml). Se añadió lentamente una disolución de 2-(2,6-diisopropilfenil)tropona (C) (587 mg, 2,09 mmol) en CH_2Cl_2 (15 ml). Después de agitar a 25 °C durante 3 horas, la disolución se enfría hasta aproximadamente 0 °C, y se añadió una disolución preenfriada (0 °C) de $n\text{-BuNH}_2$ (1,467 g, 20 mmol) en CH_2Cl_2 (5 ml). Se deja que la disolución se caliente hasta 25 °C y se agita durante la noche. El disolvente se elimina al vacío, y el residuo se purifica mediante una cromatografía en columna (eluyente: hexano: Et_2O 3:1 que contiene 3% en volumen de Et_3N) para producir 557 mg (rendimiento de 80%) del compuesto (D) fundamentalmente puro del ejemplo D como un sólido naranja.

35 RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C): 7,89 (s a, 1H, NH), 7,25 (d, $J_{\text{H-H}} = 7,7$ Hz, 2H, H10, H12), 7,15 (tm, $J_{\text{H-H}} = 7,7$ Hz, 1H, H11), 6,64 (tm, $J_{\text{H-H}} = 10,1$ Hz, 1H, H5), 6,50 (d, $J_{\text{H-H}} = 12,0$ Hz, 1H, H2), 6,31 (m, 1H, H3), 6,02 (tm, $J_{\text{H-H}} = 9,2$ Hz, 1H, H4), 5,92 (d, $J_{\text{H-H}} = 10,0$ Hz, 1H, H6), 2,98 (septete, $J_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,86 (t, $J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, 2H, H14), 1,30 (m, 2H, H15), 1,20 (d, $J_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,17 (m, 2H, H16), 1,14 (d, $J_{\text{H-H}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,71 (t, $J_{\text{H-H}} = 7,3$ Hz, 3H, H17).

Anal. calc. para $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2$: C, 82,09; H, 9,58; N, 8,32; encontrado: C, 82,36; H, 9,45; N, 8,42.

Ejemplo E: Preparación de *N,N*-dimetilamino-2-(2,6-diisopropilanilino)troponimina (E)

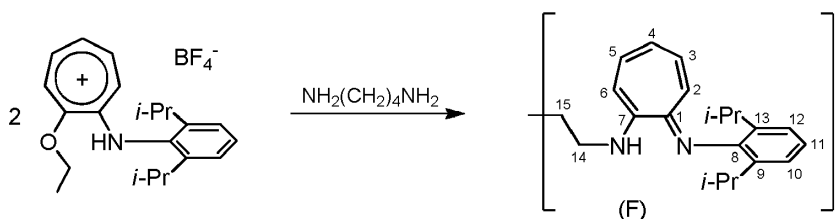


Se disolvió tetrafluoroborato de etoxi-2-(2,6-diisopropilanilino)troponio (preparación 5, 410 mg, 1,03 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) y se añadió gota a gota un exceso de *N,N*-dimetilhidrazina (0,84 ml, 11 mmol). El color de la disolución viró inmediatamente de amarillo a rojo. La mezcla de reacción se agita a 25 °C durante 3 horas, y después se retira el CH₂Cl₂ y el exceso de Me₂NNH₂ al vacío. Se realiza una cromatografía de resolución rápida (eluyente: hexano:Et₂O 3:1 que contiene 3% en volumen de Et₃N) y los disolventes se retiran al vacío para producir 317 mg (rendimiento de 95%) del compuesto (E) del ejemplo E como un aceite rojo oscuro.

RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C): 8,46 (s a, 1H, NH), 7,39 (d, *J*_{H-H} = 11,6 Hz, 1H, H6), 7,16 (m, 3H, H10, H11, H12), 6,52 (m, 1H, H5), 6,26 (td, *J*_{H-H} = 1,1, 10,1 Hz, 1H, H3), 5,92 (tm, *J*_{H-H} = 9,2 Hz, 1H, H4), 5,87 (d, *J*_{H-H} = 10,0 Hz, 1H, H2), 3,06 (septete, *J*_{H-H} = 6,8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2,46 (s, 6H, H14, H15), 1,09 (d., *J*_{H-H} = 6,8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂).

Anal. calc. para C₂₁H₂₉N₃: C, 77,97; H, 9,04; N, 12,99; encontrado: C, 78,30; H, 9,03; N, 12,67.

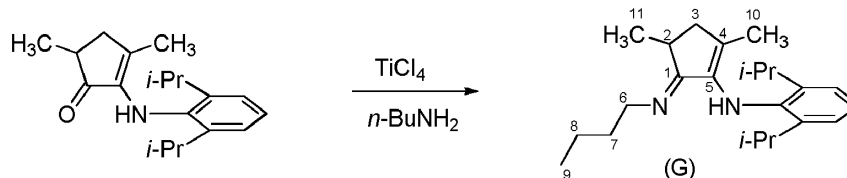
Ejemplo F: Preparación de *N,N'*-[2-(2,6-diisopropilfenil)troponimino]-1,4-butilendiamina (F)



Se disuelve tetrafluoroborato de etoxi-2-(2,6-diisopropilanilino)troponio (preparación 5, 300 mg, 0,76 mmol) en CH₂Cl₂ para producir una disolución. Se añade lentamente una disolución de 1,4-diaminobutano (33,3 mg, 0,38 mmol) en CH₂Cl₂ a la disolución de tetrafluoroborato de etoxi-2-(2,6-diisopropilanilino)troponio, y la mezcla de reacción resultante se agita a temperatura ambiente durante la noche. El CH₂Cl₂ se elimina al vacío, y el residuo se purifica mediante una cromatografía en columna (eluyente: hexano:Et₂O, 1:1) para producir 116 mg (rendimiento de 50%) del compuesto (F) fundamentalmente puro del ejemplo F como un sólido amarillo.

RMN de ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz, 30 °C): 7,77 (s a, 2H, NH), 7,14 (d, *J*_{H-H} = 7,9 Hz, 4H, H10, H12), 7,03 (t, *J*_{H-H} = 7,7 Hz, 2H, H11), 6,84 (t, *J*_{H-H} = 10,1 Hz, 2H, H3), 6,60 (m, 2H, H5), 6,21 (m, 6H, H2, H4, H6), 3,49 (m, 4H, H14), 2,68 (septete, *J*_{H-H} = 6,8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 1,94 (m, 4H, H15), 1,08 (d, *J*_{H-H} = 6,8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1,05 (d, *J*_{H-H} = 6,8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

Ejemplo G: Preparación de (*E*)-*N*-(5-(butilimino)-2,4-dimetilciclopent-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (G)



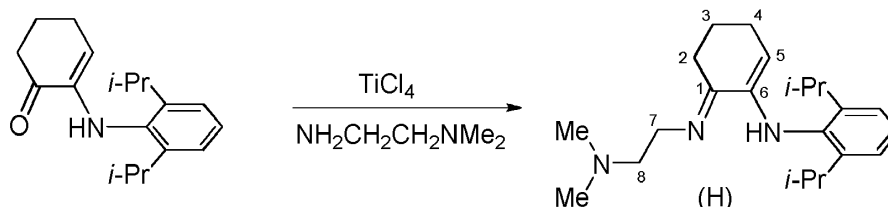
Se sigue un procedimiento similar al del ejemplo C, excepto que se usa *n*-butilamina (0,3098 g, 4,23 mmol); tolueno (5,0 ml); después una disolución de cloruro de titanio(IV) (0,0841 g, 0,44 mmol) en tolueno (2,0 ml); y después una disolución de 2-(2,6-diisopropilfenilamino)-3,5-dimetilciclopent-2-enona (0,2056 g, preparación 6) en tolueno (2 ml); y se agita la mezcla de reacción durante la noche. El rendimiento es de 0,2253 g (91,8%) del producto (G) como un aceite marrón.

RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C) δ 7,17 (t, 1H, ³*J* = 7,8 Hz, *i*-Pr₂-*para*-Ph), 7,09 (d, 2H, ³*J* = 7,5 Hz, *i*-Pr₂-*meta*-Ph), 5,95 (s, 1H, NH), 3,58 (dt, 1H, 2*J* = 13 Hz, ³*J* = 6,5 Hz, H6), 3,50 (sep. ancho, 1H, ³*J* = 6,0 Hz, (CH₃)₂CH-Ph), 3,42 (sep. ancho, 1H, ³*J* = 6,0 Hz, (CH₃)₂CH-Ph), 3,41 (dt, 1H, 2*J* = 13 Hz, ³*J* = 7 Hz, H6), 2,63 (t, 1H, ³*J* = 7 Hz, H2), 2,45 (dd, 1H, 2*J* = 16 Hz, ³*J* = 6 Hz, H3), 1,74 (m, 2H, H7), 1,67 (d, 1H, 2*J* = 16 Hz, H3), 1,46 (m, 2H, H8), 1,26 (s, 1H, CH₃), 1,22 (d ancho, 3H, ³*J* = 6,5 Hz, (CH₃)₂CH), 1,18 (d ancho, 3H, ³*J* = 6 Hz, (CH₃)₂CH), 1,14 (d ancho, 3H, ³*J* = 6 Hz, (CH₃)₂CH-Ph), 1,13 (d ancho, 3H, ³*J* = 6 Hz, (CH₃)₂CH-Ph), 1,03 (d, 3H, ³*J* = 7 Hz, CH₃), 0,93 (t, 3H, ³*J* = 7,4

Hz, H9).

No se muestran los datos de RMN de ^{13}C (C_6D_6 , 125 MHz, 30 °C), HSQCAD (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C), y HRMS (ESI, (M+H)⁺).

5 Ejemplo H: Preparación de *N*²-((1*E*)-2-((2,6-bis(1-metiletil)fenil)amino)-2-ciclohexen-1-iliden)-*N*¹,*N*¹-dimetil-1,2-etandiamina (H)



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

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

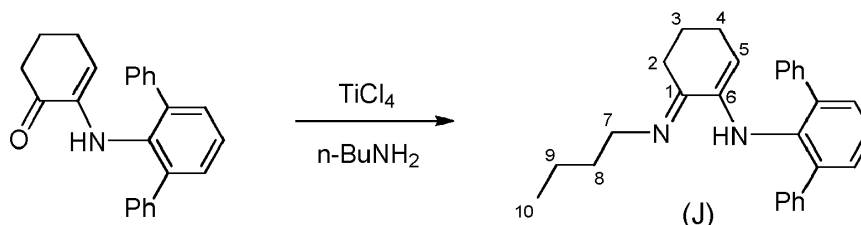
20 Después de agitar la mezcla de reacción del día 1 durante la noche, se añaden a la mezcla de reacción 3,3 ml de la disolución madre (preparada como se describió anteriormente) del reactivo de titanio. Se agita la mezcla resultante durante 3 horas. Se filtra la mezcla (filtro de jeringa) usando hexanos para lavar los sólidos. Se concentra la disolución de filtrado amarilla al vacío para producir un aceite amarillo. Se disuelve el aceite en hexanos (10 ml) para precipitar los sólidos. Se filtra la mezcla (filtro de jeringa) y se lavan los sólidos con dos porciones de 5 ml de hexanos. Se concentra la disolución de filtrado amarilla al vacío para producir 0,2790 g (90,97%) del producto (H) como un aceite amarillo.

25 RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) δ 7,24-7,18 (m, 3H, *i*-Pr₂-Ph), 6,85 (s, 1H, NH), 4,80 (t, 1H, *J* = 4,4 Hz, H5), 3,49-3,38 (m, 4H, CH(CH₃)₂) y NCH₂CH₂N, 2,67 (t, 2H, *J* = 7,1 Hz, NCH₂CH₂N), 2,19 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2,07 (t, 2H, *J* = 6,4 Hz, H2), 1,94 (q, 2H, *J* = 5,4 Hz, H4), 1,49 (quintete, 2H, *J* = 6,2 Hz, H3), 1,23 (d, 12H, *J* = 6,7 Hz, CH(CH₃)₂).

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

Ejemplo I: No se usa la denominación para evitar la confusión con las fórmulas.

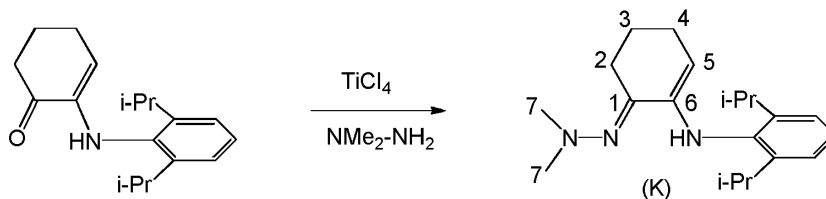
30 Ejemplo J: Preparación de (6*E*)-6-(butilimino)-*N*-(1,1':3',1''-terfenil)-2'-il-1-ciclohexen-1-amina (J)



35 Se sigue un procedimiento similar al de la preparación 2, excepto que se usa *n*-butilamina (0,53 ml, 5,3406 mmol); tolueno (7,0 ml); una disolución de cloruro de titanio(IV) (0,1006 g, 0,5303 mmol) en tolueno (3,0 ml); se agita la disolución resultante durante 1 hora; después se añade una disolución de 2-((1,1':3',1''-terfenil)-2'-ilamino)-2-ciclohexen-1-ona (0,3062 g, 0,9021 mmol, preparación 7) en tolueno (2,0 ml); se enjuaga con tolueno (1,0 ml) para producir, después de un aislamiento, 0,3352 g (94,18%) del producto (J) como un aceite marrón.

40 RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) δ 7,50 (d, 4H, *J* = 7,7 Hz, Ph), 7,29 (d, 2H, *J* = 7,6 Hz, Ph), 7,17 (t, 4H, *J* = 7,7 Hz, Ph), 7,10-7,06 (m, 3H, Ph), 6,98 (s, 1H, NH), 4,91 (t, 1H, *J* = 4,6 Hz, H5), 2,99 (t, 2H, *J* = 6,6 Hz, H7), 1,77 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz, H2), 1,73 (q, 2H, *J* = 5,4 Hz, H4), 1,46 (quintete, 2H, *J* = 7,1 Hz, H8), 1,23 (sextete, 2H, *J* = 7,5 Hz, H9), 1,16 (quintete, 2H, *J* = 6,1 Hz, H3), 0,88 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz, H10).

Ejemplo K: Preparación de (*E*)-*N*-(6-(2,2-dimetilhidrazono)ciclohex-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (K)

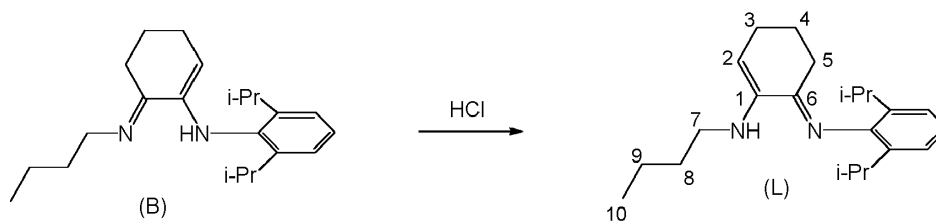


Se sigue un procedimiento similar al del ejemplo C, excepto que se usa tolueno (12 ml); 1,1-dimetilhidrazina (0,81 ml, 10,6472 mmol); una disolución de cloruro de titanio(IV) (0,2011 g, 1,0600 mol) en tolueno (5 ml); se agita durante 1 hora; después se añade 2-(2,6-diisopropilfenilamino)ciclohex-2-enona (0,4889 g, 1,8014 mmol, preparación 3), seguido de 1 ml de tolueno de enjuagado; se agita la mezcla de reacción resultante durante la noche para producir, después de un aislamiento, 0,5222 g (92,5%) del producto (K) como un aceite amarillo que contiene aproximadamente 7% de un producto isomérico minoritario.

RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) δ 7,24-7,17 (m, 3H, *i*-Pr₂-Ph), 6,50 (s, 1H, NH), 4,76 (t, 1H, $J = 4,6$ Hz, H5), 3,43 (septete, 2H, $J = 6,9$ Hz, CH(CH₃)₂), 2,56-2,53 (m, 2H, H2), 2,44 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1,93 (td, 2H, $J = 5,9$ Hz, 4,8 Hz, H4), 1,51 (quintete, 2H, $J = 6,2$ Hz, H3), 1,23 (d, 12H, $J = 6,8$ Hz, CH(CH₃)₂).

No se muestran los datos de RMN de ^{13}C (C_6D_6 , 125 MHz, 30 °C), HSQCAD (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C), y HRMS (ESI, (M+H)⁺).

Ejemplo L: Preparación de (*E*)-2,6-diisopropil-*N*-(2-(butilamino)ciclohex-2-eniliden)anilina (L)

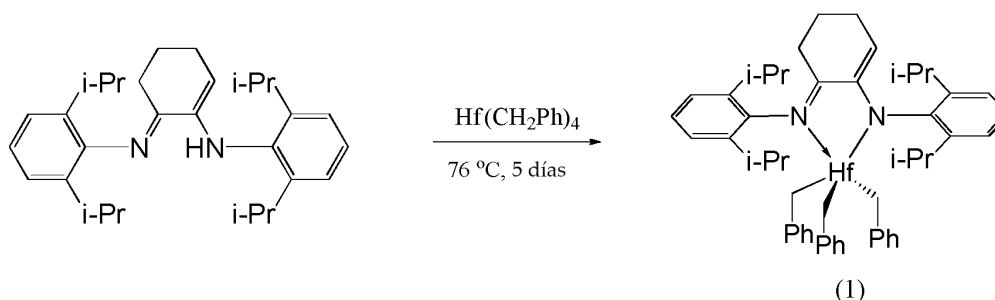


Se carga un vial con *N*-((6*E*)-6-(butilimino)-1-ciclohexen-1-yl)-2,6-bis(1-metiletil)benzenamina (B) (3,0038 g, 9,1995 mmol, ejemplo B) y tolueno (30,0 ml). Se agita la disolución amarilla resultante y se añade una disolución de HCl 1,0 M (acuosa, 0,46 ml, 0,46 mmol) en éter dietílico. Se agita la mezcla de reacción resultante durante 3 horas. A la mezcla se le añaden hexanos (5 ml) y se filtra (filtro de jeringa) para eliminar los sólidos finos. Se lavan los sólidos filtrados con hexanos (6 ml) y se concentra el filtrado durante la noche a presión reducida para producir 3,0107 g del producto (L) como un aceite marrón espeso.

RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C): 7,144 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, *i*-Pr₂-Ph), 7,143 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, *i*-Pr₂-Ph), 7,09 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, *i*-Pr₂-Ph), 5,11 (s a, 1H, NH), 5,04 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 4$ Hz, H2), 2,886 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, H7), 2,881 (sept., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz, CH(CH₃)₂), 2,16 (q, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,5$ Hz, H3), 2,07 (m, 2H, H5), 1,53 (p, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, H3), 1,43 (pm, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz, H8), 1,28 (sex-m, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz, H9), 1,16 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz, CH(CH₃)₂), 1,13 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz, CH(CH₃)₂), 0,80 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, H10).

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

Ejemplo 1: Preparación del complejo de metal-ligando (1), [N-[2-[[2,6-bis(1-metiletil)fenil]amino-kappaN]-2-ciclohexen-1-iliden]-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN]tris(fenilmetil)-hafnio



Se disuelven (*E*)-*N*-(2-(2,6-diisopropilfenilamino)ciclohex-2-eniliden)-2,6-diisopropilanilina (0,439 g, 1,0 mmol; preparación 1) y tetrabencilhafnio (0,554 g, 1,0 mmol) en 6 ml de C_6D_6 . La disolución se calienta durante 4 días a 76 °C. Una RMN mostró la conversión completa de HfBn₄ con una proporción de producto a ligando de 9:1. El

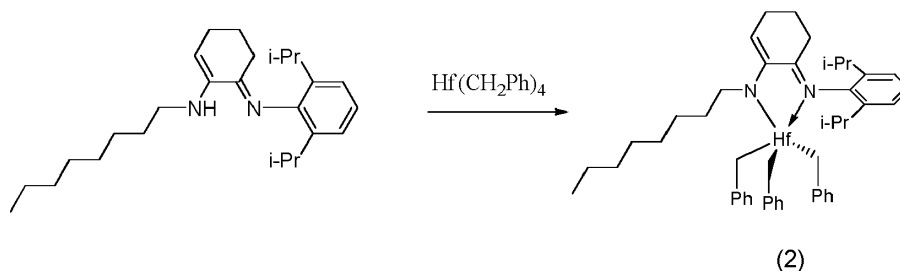
disolvente se elimina a presión reducida. El residuo se disuelve en 3 ml de tolueno y se filtra. Al filtrado se le añaden 8 ml de hexano. En unos minutos aparecen cristales amarillos. Después de dejar en reposo a temperatura ambiente durante 3 hr, se añaden 10 ml de hexano y la disolución se coloca en la nevera (-26 °C) durante la noche. El disolvente se decanta y los cristales amarillos se lavan con hexano (2 x 10 ml) y después se secan a presión reducida para producir 0,486 mg del complejo de metal-ligando (1). Rendimiento, 54%.

5
10
RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C): 7,25 (m, 3H, $i\text{Pr}_2\text{-Ph}$), 7,11 (tm, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $meta\text{-CH}_2\text{Ph}$), 7,06 (m, 3H, $i\text{Pr}_2\text{-Ph}$), 6,84, (m, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $para\text{-CH}_2\text{Ph}$), 6,61 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $orto\text{-CH}_2\text{Ph}$), 4,96 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,0$ Hz, H5), 3,51 (sept., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,74 (sept., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,11 (s a, 6H, Hf- CH_2Ph), 1,98 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, H2), 1,81 (q, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,6$ Hz, H4), 1,25 (p, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,0$, H3), 1,22 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,16 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,14 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,98 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Anal. calc. para $\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{HfN}_2$: C, 69,49; H, 7,09; N, 3,18; encontrado: C, 69,36; H, 6,96, N, 3,06.

La figura 1 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X del complejo de metal-ligando (1). En la figura 1, los átomos de hidrógeno y los grupos de carbonos de fenilo no sustituido (es decir, de bencilo) están omitidos para mejorar la claridad. Los elipsoides térmicos se muestran al nivel de probabilidad de 40%.

Ejemplo 2: Preparación del complejo de metal-ligando (2), (2,6-bis(1-metiletil)- N -((1E)-2-(octilamino-kappaN)-2-ciclohexen-1-iliden)benzenaminato-kappaN)tris(fenilmetil)-hafnio



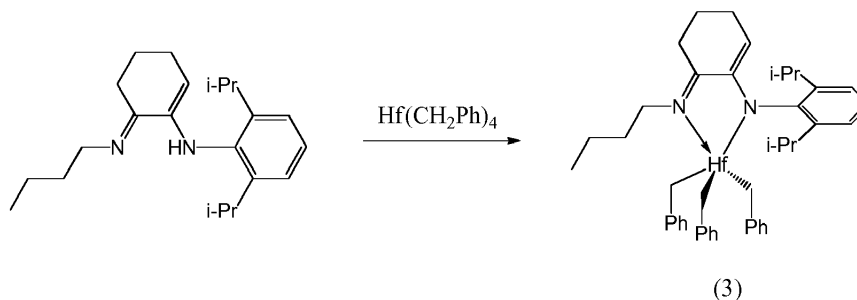
20 En la caja de guantes, un vial se carga con (E)-2,6-diisopropil- N -(2-(octilamino)ciclohex-2-eniliden)anilina (0,3341 g, 0,8732 mmol; ejemplo A), benceno- d_6 (5,0 ml) y tetrabencilhafnio (0,4741 g, 0,8731 mol). La disolución tomó un color marrón rojizo. Después de aproximadamente 5 a 10 minutos, una RMN de ^1H muestra el complejo deseado y algo de HfBn_4 remanente. Por tanto, se añade una gota del ligando. La mezcla se agita. La mezcla de reacción se concentra a presión reducida para producir 724 mg (99,5%) del complejo de metal-ligando (2) como un sólido pegajoso rojizo bruto. El complejo de metal-ligando (2) se purifica aún más mediante recristalización en hexanos a -40 °C.

25
30
RMN de ^1H (tolueno- d_8 , 500 MHz, 30 °C): 7,20 (tm, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Hz, $meta\text{-CH}_2\text{Ph}$), 6,99-7,06 (m, 12H, $i\text{Pr}_2\text{-Ph}$ y $orto\text{-CH}_2\text{Ph}$), 6,88 (tm, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, $para\text{-CH}_2\text{Ph}$), 5,13 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,0$ Hz, H2), 3,33 (m, 2H, H7), 2,35 (septete, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,12 (s a, 6H, Hf- CH_2Ph), 2,10 (q, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,6$ Hz, H3), 1,89 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,2$ Hz, H5), 1,64 (m, 2H, H8), 1,27 (p, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,1$, H4 - determinado mediante TOCSY1D), 1,27 (m, 10H, H9-H13), 1,15 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,92 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,91 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$, H10).

Anal. calc. para $\text{C}_{47}\text{H}_{62}\text{HfN}_2$: C, 67,73; H, 7,50; N, 3,36; encontrado: C, 67,63; H, 7,47, N, 3,39.

La figura 2 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X del complejo de metal-ligando (2). En la figura 2, los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido están omitidos para mejorar la claridad. Los elipsoides térmicos se muestran al nivel de probabilidad de 40%.

Ejemplo 3: Preparación del complejo de metal-ligando (3), (N -((6E)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)tris(fenilmetil)-hafnio



Se disuelven (E)-N-(6-(butilimino)ciclohex-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (0,3005, 0,92 mmol; ejemplo B) y tetrabencilhafnio (0,4997 mmol) en 6 ml de tolueno a temperatura ambiente, produciendo una disolución de color rojo claro. Después de agitar durante la noche (disolución amarilla), el disolvente se retira a presión reducida para producir un sólido amarillo muy cristalino. El residuo se disuelve en 2 ml de tolueno, seguido de la adición de 8 ml de hexano. La disolución se filtra y se aparta durante la noche a temperatura ambiente, lo cual provoca la formación de grandes cristales amarillos. La disolución se decanta, y los grandes cristales amarillos se lavan con hexano frío (5 ml) y después se secan a presión reducida para producir 331 mg del complejo de metal-ligando (3). La disolución y el lavado de hexano se reúnen y se colocan en la nevera (-20 °C) durante la noche. El disolvente se decanta y los cristales amarillos se lavan con 2 x 2 ml de hexano frío y después se secan a presión reducida para producir 211 mg más del complejo de metal-ligando (3). El rendimiento combinado del complejo de metal-ligando (3) es de 0,542 mg, 75,8%.

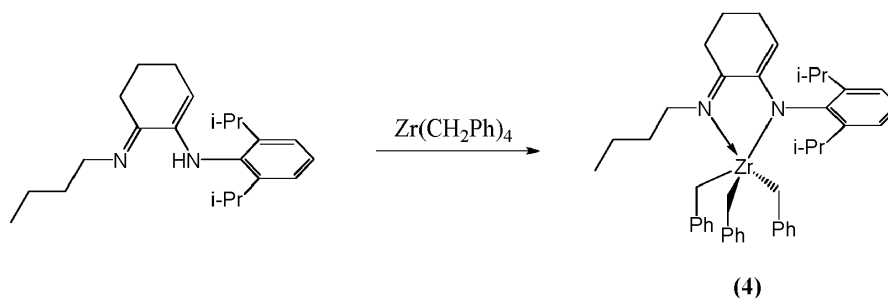
RMN de ^1H (tolueno- d_8 , 500 MHz, 30 °C): 7,18 (s, 3H, $i\text{Pr}_2\text{-Ph}$), 7,11 (tm, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, $meta\text{-CH}_2\text{Ph}$), 6,81, (m, 9H, $orto\text{-para-CH}_2\text{Ph}$), 4,57 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,0$ Hz, H5), 3,24 (sept., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,80 (m, 2H, H7), 2,11 (s a, 6H, $\text{Hf-CH}_2\text{Ph}$), 1,89 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Hz, H2), 1,83 (q, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,6$ Hz, H4), 1,31 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,29 (p, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$, H3), 1,17 (m, 2H, H8), 1,11 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,06 (sex., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$, H9), 0,77 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,9$, H10).

Anal. calc. para $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{HfN}_2$: C, 66,43; H, 7,00; N, 3,60; encontrado: C, 66,58; H, 6,89, N, 3,65.

Estudio de termólisis del complejo de metal-ligando (3). El complejo de metal-ligando (3) (25 mg) se disuelve en 0,6 ml de tolueno- d_8 . La disolución se calienta durante 42 horas a 89,3 °C. Después de esto, el espectro de RMN mostró aproximadamente 4% de descomposición.

La figura 3 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X del complejo de metal-ligando (3). En la figura 3, los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido están omitidos para mejorar la claridad. Los elipsoides térmicos se muestran al nivel de probabilidad de 40%.

Ejemplo 4: Preparación del complejo de metal-ligando (4), (N-((6E)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)tris(feniletil)-circonio



Se disolvieron (E)-N-(6-(butilimino)ciclohex-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (0,35 g, 1,07 mmol; ejemplo B) y tetrabencilcirconio (0,4885 g, 1,07 mmol) en 3 ml de C_6D_6 a temperatura ambiente, produciendo una disolución de color rojo claro. Después de agitar durante 1 hora, se realiza una RMN de protón que muestra que se ha producido una reacción completa. El contenido del tubo de la RMN se devuelve a la mezcla de reacción. A la mezcla se le añaden 8 ml de hexano, la disolución se filtra y se introduce en la nevera (-45 °C) durante la noche. El disolvente se decanta y los cristales amarillos se lavan con hexano frío (2 x 4 ml) y después se secan a presión reducida para producir 0,566 g del complejo de metal-ligando (4). Rendimiento, 68%.

RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C): 7,22 (pseudotriplete, 3H, $i\text{Pr}_2\text{-Ph}$), 7,12 (tm, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Hz, $orto\text{-CH}_2\text{Ph}$), 6,88 (tm, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $para\text{-CH}_2\text{Ph}$), 6,88 (dm, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Hz, $orto\text{-CH}_2\text{Ph}$), 4,64 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,0$ Hz, H5), 3,30 (sept., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,83 (m, 2H, H7), 2,24 (s a, 6H, $\text{Hf-CH}_2\text{Ph}$), 1,95 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$ Hz, H2), 1,78 (q, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,8$ Hz, H4), 1,32 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,28 (p, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$, H3), 1,21 (m, 2H, H8), 1,14 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,05 (sex., 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$, H9), 0,73 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$, H10).

Anal. calc. para $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{ZrN}_2$: C, 74,84; H, 7,89; N, 4,06; encontrado: C, 74,60; H, 7,73, N, 4,28.

La figura 4 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X del complejo de metal-ligando (4). En la figura 4, los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido están omitidos para mejorar la claridad. Los elipsoides térmicos se muestran al nivel de probabilidad de 40%.

Ejemplos 5 a 12: Copolimerizaciones de etileno/1-octeno para preparar un copolímero de poli(etileno/1-octeno)

Se usa un reactor Parr de 2 litros en las polimerizaciones. Todas las entradas se hacen pasar a través de columnas

de óxido de aluminio y catalizador Q-5™ (disponible en Englehardt Chemicals Inc.) antes de la introducción en el reactor. Las disoluciones de los complejos (1) a (4) y cocatalizadores activadores (activadores) se manipulan bajo una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno gaseoso) en una caja de guantes. Un reactor de 2 litros agitado se carga con aproximadamente 533 g de un disolvente de alcanos mixto (Isopar E) y 250 g de comonomero de 1-octeno. Se añade hidrógeno gaseoso (45 psi (310 kPa)) como un agente de control del peso molecular mediante expansión de presión diferencial desde un tanque de adición de 75 ml a 300 psi (2070 kilopascales (kPa)). El contenido del reactor se calienta hasta una temperatura de polimerización de 120 °C y se satura con etileno de 460 psig (3,2 MPa) a 470 psig (3,4 MPa). Los complejos de metal-ligando (1) a (4) y los cocatalizadores activadores tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildiocetadecilamonio (1,2 equivalentes molares) y metilaluminoxano-3Å modificado (MMAO-3A) (10 equivalentes molares), como disoluciones diluidas en tolueno, se mezclan y se trasladan a un tanque de adición de catalizador y se inyectan en el reactor. Las condiciones de polimerización se mantienen durante 15 minutos añadiendo etileno a demanda. Se retira el calor continuamente de la reacción a través de una bobina de enfriamiento interna. La disolución resultante se retira del reactor, se extingue con alcohol isopropílico, y se estabiliza mediante la adición de 10 ml de una disolución de tolueno que contiene aproximadamente 67 mg de un antioxidante de fenol impedido (IRGANOX™ 1010, de Ciba Geigy Corporation) y 133 mg de un estabilizante de fósforo (IRGAFOS™ 168, de Ciba Geigy Corporation). Entre las ejecuciones de la polimerización se realizó un ciclo de lavado, en el que se añaden 850 g de alcanos mixtos al reactor, y el reactor se calienta hasta 150 °C. Después el reactor se vacía del disolvente calentado inmediatamente antes de comenzar una nueva ejecución de la polimerización. Los polímeros producto (P1) a (PX) se recuperan secando durante aproximadamente 12 horas en un horno de vacío con pendiente de temperatura con un punto de ajuste final de 140 °C.

Se miden las temperaturas de fusión y cristalización de los polímeros (P1) a (PX) mediante DSC (DSC 2910, TA Instruments, Inc.). En primer lugar, muestras de (P1) a (PX) se calientan desde la temperatura ambiente hasta 210 °C a 10 °C por minuto. Después de mantener esta temperatura durante 4 minutos, las muestras se enfrían hasta -40 °C a 10 °C por minuto, y después se calientan hasta 215 °C a 10 °C por minuto después de mantenerlas a -40 °C durante 4 minutos.

Se miden los pesos moleculares de los polímeros (P1) a (PX) en un cromatógrafo de permeación en gel de alta capacidad de procesamiento SYMYX™ ("SYMYX™ High-Throughput Gel Permeation Chromatographer", SHT-GPC) de Symyx Technologies, Inc., o un cromatógrafo de permeación en gel Viscotek HT-350 ("Viscotek HT-350 Gel Permeation Chromatographer", V-GPC). El SHT-GPC utiliza dos columnas Polymer Labs PLgel 10µm MIXED-B (300 x 10 mm) a un caudal de 2,5 ml/minuto en 1,2,4-triclorobenceno a 160 °C. El V-GPC está equipado con un detector de dispersión de luz de ángulo bajo/ángulo derecho, un viscosímetro en línea de 4 capilares, y un detector de índice de refracción. El análisis de V-GPC utiliza tres columnas Polymer Labs PLgel 10µm MIXED-B (300 mm x 7,5 mm) a un caudal de 1,0 ml/minuto en 1,2,4-triclorobenceno a 145 °C o a 160 °C.

Preparación de la muestra para SHT-GPC: En un bloque de muestra, una muestra de polímero se pesa en tubos de muestras de vidrio (Symyx Technologies) y se diluye hasta 30 mg/ml en 1,2,4-triclorobenceno (1,2,4-TCB). Se coloca una barra de agitación de vidrio en cada tubo, y el bloque de muestra se traslada a un agitador calentado (160 °C, 220 RPM) durante 1 hora. Se realiza una inspección visual de la viscosidad de la disolución/muestra y se añade disolvente (1,2,4-TCB) a las que no se han disuelto totalmente o están demasiado espesas para el SHT-GPC. El bloque de muestra se devuelve al agitador durante 15 minutos, y después se traslada a la placa de muestras del SHT-GPC, que está calentada a 140 °C. Las muestras se diluyen trasladando una pequeña parte alícuota de la disolución 30 mg/ml a un segundo tubo, y añadiendo disolvente (1,2,4-TCB) para alcanzar la concentración deseada de 1 mg/ml, de la cual se inyectan 500 µl en el GPC.

Preparación de la muestra para V-GPC: El polímero se pesa en viales de ensayo de vidrio usando el programa de preparación de muestras semiautomático ("Semi-Automated Sample Preparation", SASP) suministrado por Viscotek, Inc. Tras haber sido pesado, se añade 1,2,4-triclorobenceno a cada muestra mediante una bomba de jeringa controlada por ordenador en interfase con el programa SASP para producir una concentración de 1,00 mg/ml. Se coloca una barra de agitación revestida con teflón, y los tubos se cierran y se carga en un bloque de aluminio y se colocan sobre un agitador calentado (160 °C, 220 RPM) durante 1 hora a 2 horas hasta que se observa la disolución total mediante inspección visual. Los viales después se trasladan a la placa calentada de muestreador automático (145 °C con agitación magnética), en donde esperan hasta su inyección. Se realiza una inyección de 270 µl de cada muestra, con un tiempo de ejecución de 45 minutos.

Los resultados aparecen a continuación en la tabla 1. En la tabla 1, "Ej. n.º" significa número del ejemplo, µmoles significa micromoles, "g-poli/g-metal" significa gramos de polímero producidos por gramos de complejo usado, T_i, P_m en gramos (g), P_n, y P_m/P_n son como se definió previamente.

55

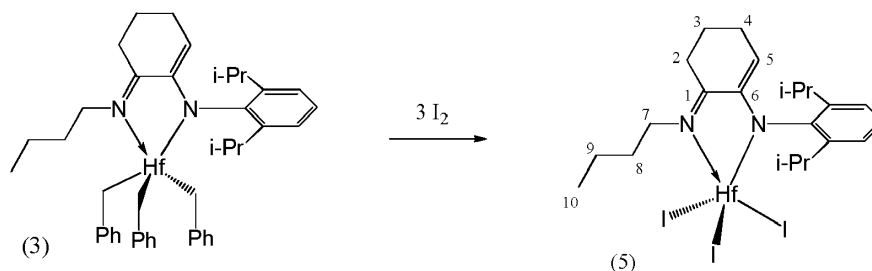
Tabla 1: Resultados de las copolimerizaciones de etileno/1-octeno

Ej. n.º	Número del complejo de metal-ligando/(metal)	Cantidad de complejo de metal-ligando (µmoles)	Exotermia (°C)	Rendimiento del polímero (g)	Eficacia del catalizador (g-poli/g-metal)	T _f (°C)	Pm del polímero (g)	Pm/Pn
5	(1)/(Hf)	0,7	6,6	19,7	157.672	117	961.875	2,2
6	(2)/(Hf)	0,7	1,2	14,7	117.654	105	557.666	2,2
7	(3)/(Hf)	0,4	5,7	45,3	634.489	74	1.277.000	1,8
8*	(3)/(Hf)	0,4	3,6	24,7	345.958	80	472.415	2,1
9	(4)/(Zr)	0,7	12,5	42,1	659.288	91	439.111	2,2
10	(3)/(Hf)	0,2	1,6	31,9	893.607	80	1.373.000	1,7
11**	(3)/(Hf)	0,2	1,2	21,9	613.480	90	588.555	1,6
12**	(3)/(Hf)	0,2	1,9	27,7	775.954	89	351.532	1,6

* la temperatura de polimerización es 150 °C; y

** la reacción de polimerización comprende además dietilcinc (DEZ; 40 µmoles de DEZ en el ejemplo 11, y 100 µmoles de DEZ en el ejemplo 12).

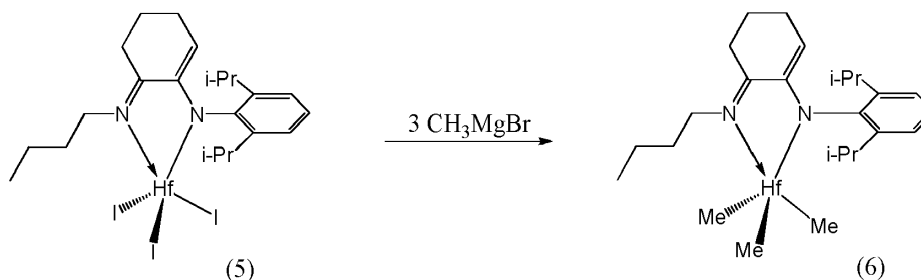
- 5 Ejemplo 13: Preparación del complejo de metal-ligando (5), *N*-((6E)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)triyodo-hafnio



- 10 A 1,5624 g (2,01 mmol) de *N*-((6E)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)tris(fenilmetil)-hafnio (complejo de metal-ligando (3) del ejemplo 3) disueltos en 20 ml de CH₂Cl₂ a temperatura ambiente se le añade, en 20 minutos, yodo (I₂) disuelto en 60 ml de CH₂Cl₂. Después de agitar durante 10 minutos a temperatura ambiente se retira el disolvente a presión reducida. Al residuo resultante se le añaden 30 ml de hexano, y la suspensión resultante se agita durante 15 minutos. La suspensión se filtra con un fritado, la torta del filtro se lava con 15 ml de hexano y se seca a presión reducida para producir 1,47 g del complejo de metal-ligando (5) amarillo (rendimiento de 82,7%).

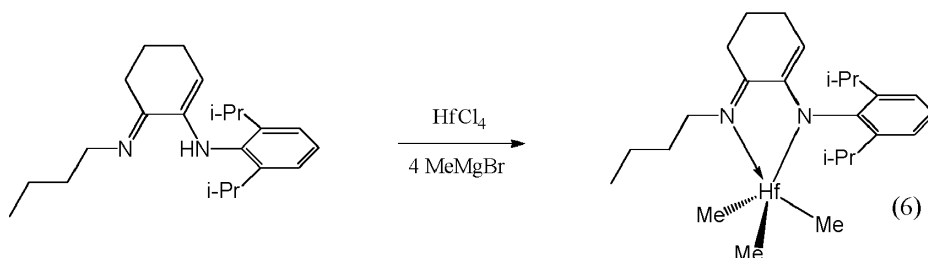
- 15 RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C): 7,24 (m, 1H, iPr₂-*para*-Ph), 7,17 (m, 2H, iPr₂-*meta*-Ph), 4,72 (t, 1H, ³J_{H-H} = 4,9 Hz, H5), 3,59 (m, 2H, H7), 3,56 (sept., 2H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH(CH₃)₂), 1,68 (q, 2H, ³J_{H-H} = 5,7 Hz, H4), 1,66 (t, 2H, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, H2), 1,61 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH(CH₃)₂), 1,58 (m, 2H, H8), 1,11 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH(CH₃)₂), 1,10 (sex., 2H, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, H9), 1,07 (p, 2H, ³J_{H-H} = 6,0 Hz, H3), 0,79 (t, 3H, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, H10). La información acerca del desplazamiento químico, la multiplicidad y las constantes de acoplamiento para H3 y H9 se obtiene a partir de los espectros TOCSY1D.

- 20 Ejemplo 14: Preparación del complejo de metal-ligando (6), *N*-((6E)-6-(butilimino-kappaN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-kappaN)trimetil-hafnio



5 A una disolución de 30 ml de tolueno que contiene 0,7486 g (0,85 mmol) de *N*-((6*E*)-6-(butilimino- κ N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- κ N)triyodo-hafnio (complejo de metal-ligando (5) del ejemplo 13) se le añaden 0,88 ml (2,65 mmol) de una disolución 3 molar (M) de bromuro de metilmagnesio (CH₃MgBr o CH₃MgBr) en éter dietílico. La mezcla de reacción resultante se agita durante 20 minutos, y después el disolvente se retira a presión reducida. El residuo resultante se extrae con 30 ml de hexano y se filtra. El disolvente se retira del filtrado para producir 0,462 g (rendimiento de 99,4%) del complejo de metal-ligando (6) como un sólido cristalino amarillo.

Ejemplo 15: Preparación del complejo de metal-ligando (6), *N*-((6*E*)-6-(butilimino- κ N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- κ N)trimetil-hafnio



10 A una disolución fría (-25 °C) en tolueno (50 ml) de *N*-((6*E*)-6-(butilimino)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenamina (3,03, 9,28 mol, ejemplo C) y HfCl₄ (2,972 g, 9,28 mmol) se le añaden 12,68 ml de una disolución en éter de CH₃MgBr 3 M. Durante la adición de CH₃MgBr se observa emisión de gas. La mezcla de reacción resultante no se calienta. En minutos, la mezcla de reacción cambia de color desde el amarillo al negro. La disolución se agita durante 1 hora. El disolvente se elimina a presión reducida. Al residuo se le añaden 50 ml de hexano, y la disolución amarilla resultante se filtra. La torta del filtro (sales) se lava con 30 ml más de hexano. El disolvente se retira a presión reducida para producir 4,03 g (rendimiento de 79,1%) del complejo de metal-ligando (6) como un sólido amarillo.

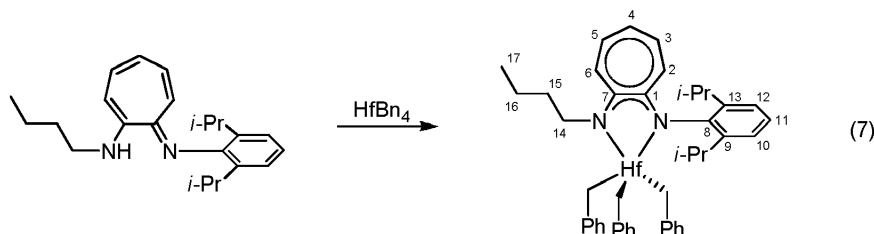
20 RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C): 7,19-7,24 (m, 3H, iPr₂-Ph), 4,66 (t, 1H, ³J_{H-H} = 4,9 Hz, H5), 3,64 (sept., 2H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, CH(CH₃)₂), 3,34 (m, 2H, H7), 1,89 (t, 2H, ³J_{H-H} = 6,6 Hz, H2), 1,88 (q, 2H, ³J_{H-H} = 5,5 Hz, H4), 1,42 (d, 6H, ³J_{H-H} = 7,0 Hz, CH(CH₃)₂), 1,34 (m, 2H, H8), 1,28 (p, 2H, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, H3), 1,21 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH(CH₃)₂), 1,08 (sex., 2H, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, H9), 0,77 (t, 3H, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, H10), 0,50 (s, 9H, Hf-CH₃).

25 RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 125 MHz, 30 °C): 175,30 (N=C), 152,07 (cuat.), 144,98 (cuat.), 144,31 (cuat.), 126,07 (iPr₂-*para*-Ph), 124,16 (iPr₂-*meta*-Ph), 114,71 (C5), 60,40 (Hf-CH₃), 49,57 (C7), 31,00 (C8), 28,48 (CH(CH₃)₂), 28,00 (C2), 26,00 (CH(CH₃)₂), 24,69 (C4), 24,53 (CH(CH₃)₂), 23,12 (C3), 21,00 (C9), 13,82 (C10).

HSQC (C₆D₆), 500 MHz, 30 °C): (7,19-7,24, 126,07, 124,16), (4,66, 114,71), (3,64, 28,48), (3,34, 49,57), (1,89, 28,00), (1,88, 24,69), (1,42, 24,53), (1,34, 31,00), (1,28, 23,12), (1,21, 26,00), (1,08, 21,00), (0,77, 13,82), (0,50, 60,40).

30 La figura 5 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X del complejo de metal-ligando (6). En la figura 5, los átomos de hidrógeno están omitidos para mejorar la claridad.

Ejemplo 16: Preparación del complejo de metal-ligando (7), [*N*-(2,6-diisopropilfenil)-2-butilaminotroponiminato]tribencil-hafnio



35 Se disuelven *N*-(2,6-diisopropilfenil)-2-butilaminotroponimina (ejemplo D, 250 mg, 0,74 mmol) y HfBn₄ (403 mg, 0,74 mmol) en C₆D₆ seco (3 ml) para producir una disolución naranja, que se agita a 25 °C. Se confirma que la reacción se ha completado mediante RMN de ¹H realizada después de 90 minutos. La mezcla de reacción se concentra al vacío, se superpone una capa de hexano y se enfría hasta -45 °C durante la noche. Los cristales amarillos resultantes se filtran, se lavan con hexano frío y se secan al vacío para producir 557 mg (rendimiento de 79%) del complejo de metal-ligando (7).

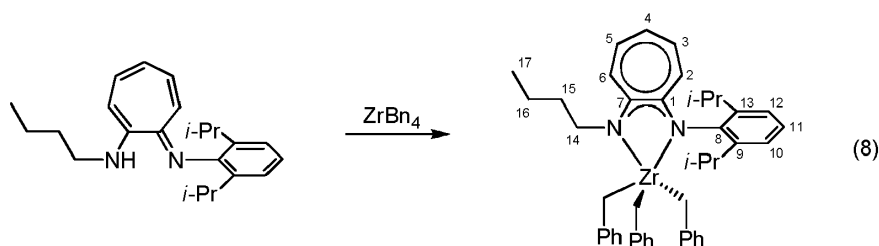
40 RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C): 7,21 (m, 3H, H10, H11, H12), 7,15 (tm, *J*_{H-H} = 7,5 Hz, 6H, *meta*-CH₂Ph), 6,91

(dm, $J_{H-H} = 6,1$ Hz, 6H, *orto*-CH₂Ph), 6,85 (m, 3H, *para*-CH₂Ph), 6,85 (m, 1H, H5), 6,59 (d, $J_{H-H} = 11,2$ Hz, 1H, H6), 6,50 (m, 1H, H2), 6,48 (m, 1H, H3), 6,25 (t, $J_{H-H} = 8,8$ Hz, 1H, H4), 3,18 (m, 2H, H14), 2,79 (septete, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2,21 (s a, 6H, CH₂Ph), 1,38 (m, 2H, H15), 1,26 (d, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1,14 (septete, $J_{H-H} = 7,5$ Hz, 2H, H16), 0,94 (d, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0,77 (t, $J_{H-H} = 7,3$ Hz, 6H, H17).

5 Anal. calc. para C₄₄H₅₂HfN₂: C, 67,12; H, 6,66; N, 3,56; encontrado: C, 66,40; H, 6,60; N, 3,65.

La figura 6 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X del complejo de metal-ligando (7). En la figura 6, los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido están omitidos para mejorar la claridad.

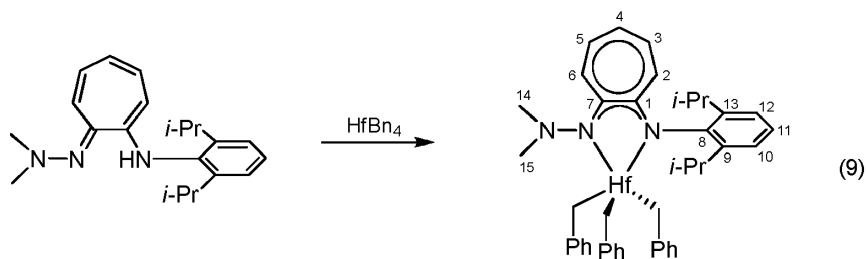
10 Ejemplo 17: Preparación del complejo de metal-ligando (8), [N-(2,6-diisopropilfenil)-2-butilaminotroponimato]tribencil-circonio



15 Se disuelven N-(2,6-diisopropilfenil)-2-butilaminotroponimina (ejemplo D, 250 mg, 0,74 mmol) y ZrBn₄ (339 mg, 0,74 mmol) en C₆D₆ seco (3 ml). La disolución naranja resultante se agita durante 4 horas, después se concentra al vacío, se superpone una capa de hexano y se enfría hasta -45 °C durante la noche. Los cristales amarillos resultantes se filtran, se lavan con hexano frío y se secan al vacío para producir 204 mg (rendimiento de 39%) del complejo de metal-ligando (8).

20 RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C): 7,19 (m, 3H, H10, H11, H12), 7,10 (tm, $J_{H-H} = 7,5$ Hz, 6H, *meta*-CH₂Ph), 6,88 (s a, 6H, *orto*-CH₂Ph), 6,85 (m, 3H, *para*-CH₂Ph), 6,80 (m, 1H, H5), 6,56 (d, $J_{H-H} = 11,7$ Hz, 1H, H2), 6,52 (d, $J_{H-H} = 11,2$ Hz, 1H, H6), 6,45 (t, $J_{H-H} = 8,8$ Hz, 1H, H3), 6,24 (t, $J_{H-H} = 9,3$ Hz, 1H, H4), 3,04 (m, 2H, H14), 2,79 (septete, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2,35 (s a, 6H, CH₂Ph), 1,35 (m, 2H, H15), 1,23 (d, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1,11 (septete, $J_{H-H} = 7,5$ Hz, 2H, H16), 0,93 (d, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0,75 (t, $J_{H-H} = 7,3$ Hz, 6H, H17).

Ejemplo 18: Preparación del complejo de metal-ligando (9), [N,N-dimetilamino-2-(2,6-diisopropilfenil)troponiminato]tribencil-hafnio



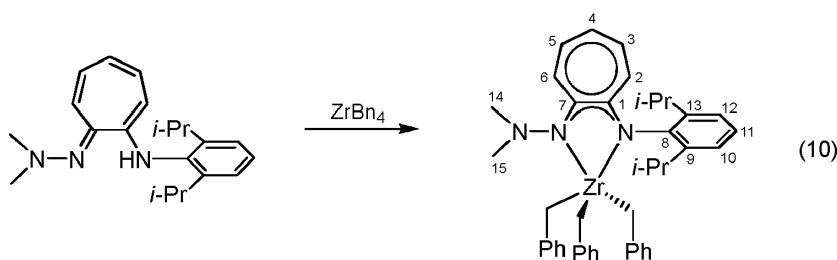
25 Se disuelven N,N-dimetilamino-2-(2,6-diisopropilfenil)troponimina (ejemplo E, 250 mg, 0,77 mmol) y HfBn₄ (420 mg, 0,77 mmol) en C₆D₆ seco (3 ml), y la disolución naranja resultante se agita durante 2 horas. Se confirma que la reacción se ha completado mediante RMN de ¹H. La mezcla de reacción se concentra al vacío, se superpone una capa de hexano y se enfría hasta -45 °C durante la noche. Los cristales amarillos resultantes se filtran, se lavan con hexano frío y se secan al vacío para producir 370 mg (rendimiento de 62%) del complejo de metal-ligando (9).

30 RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C): 7,16 (m, 9H, H10, H11, H12, *meta*-CH₂Ph), 6,94 (d, $J_{H-H} = 7,6$ Hz, 6H, *orto*-CH₂Ph), 6,88 (t, $J_{H-H} = 7,3$ Hz, 3H, *para*-CH₂Ph), 6,76 (m, 2H, H5, H6), 6,68 (d, $J_{H-H} = 11,5$ Hz, 1H, H2), 6,45 (t, $J_{H-H} = 10,3$ Hz, 1H, H3), 6,25 (td, $J_{H-H} = 2,5, 8,5$ Hz, 1H, H4), 2,66 (septete, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2,61 (s, 6H, H14, H15), 2,09 (s a, 6H, CH₂Ph), 1,17 (d, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0,93 (d, $J_{H-H} = 6,8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

Anal. calc. para C₄₂H₄₉HfN₃: C, 65,15; H, 6,38; N, 5,43; encontrado: C, 64,68; H, 6,32; N, 5,57.

35 La figura 7 muestra una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X del complejo de metal-ligando (9). En la figura 7, los átomos de hidrógeno y los carbonos de fenilo no sustituido están omitidos para mejorar la claridad.

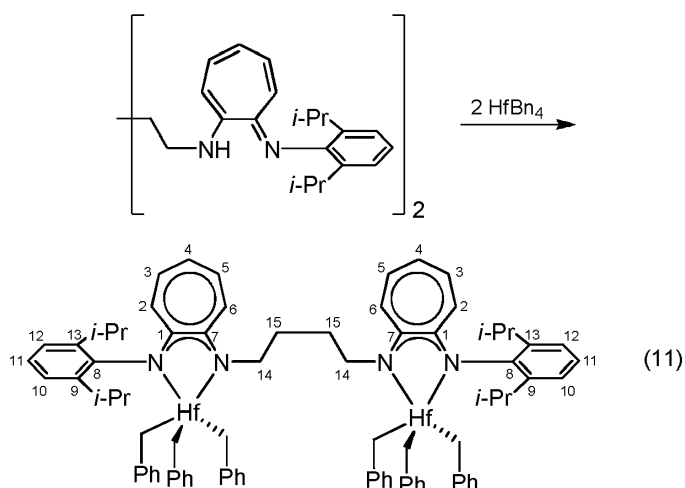
Ejemplo 19: Preparación del complejo de metal-ligando (10), [N,N-dimetilamino-2-(2,6-diisopropilanilino)troponiminato]tribencil-circonio



Se disuelven N,N-dimetilamino-2-(2,6-diisopropilanilino)troponimina (ejemplo E, 150 mg, 0,46 mmol) y ZrBn₄ (211 mg, 0,46 mmol) en C₆D₆ seco (3 ml). La disolución naranja resultante se agita durante 4,5 horas, después se concentra al vacío, se superpone una capa de hexano y se enfría hasta -45 °C durante la noche. Los cristales amarillos resultantes se filtran, se lavan con hexano frío y se secan al vacío para producir 100 mg (rendimiento de 31%) del complejo de metal-ligando (10).

RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C): 7,20 (m, 3H, H10, H11, H12), 7,14 (tm, J_{H-H} = 7,7 Hz, 6H, *meta*-CH₂Ph), 6,91 (m, 9H, *orto*-CH₂Ph, *para*-CH₂Ph), 6,76 (d, J_{H-H} = 11,7 Hz, 1H, H2), 6,71 (t, J_{H-H} = 10,0 Hz, 1H, H5), 6,62 (d, J_{H-H} = 10,4 Hz, 1H, H6), 6,41 (tm, J_{H-H} = 10,5 Hz, 1H, H3), 6,23 (t, J_{H-H} = 9,3 Hz, 1H, H4), 2,70 (septete, J_{H-H} = 6,8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 2,53 (s, 6H, H14, H15), 2,25 (s a, 6H, CH₂Ph), 1,20 (d, J_{H-H} = 6,8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0,97 (d, J_{H-H} = 6,8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

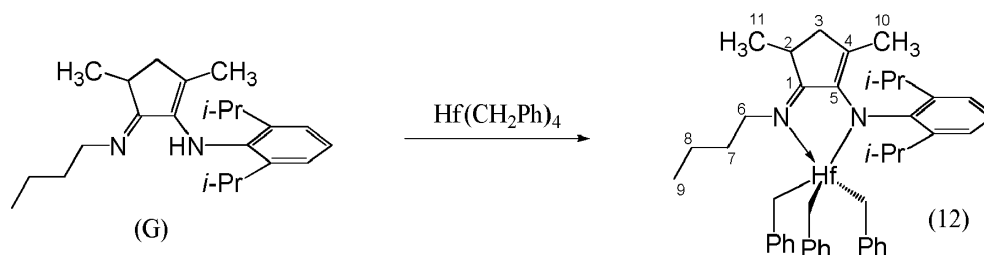
Ejemplo de referencia 20: Preparación del complejo de metal-ligando (11), {N,N'-[2-(2,6-diisopropilfenil)troponimino]-1,4-butilendiamino}tribencil-hafnio



Se disuelven N,N'-[2-(2,6-diisopropilfenil)troponimino]-1,4-butilendiamina (ejemplo F, 100 mg, 0,16 mmol) y HfBn₄ (177 mg, 0,33 mmol) en THF seco (15 ml), y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante la noche. La disolución después se enfría hasta -45 °C durante 48 horas. La disolución no contiene sólidos, aunque cuando se deja que se caliente hasta la temperatura ambiente precipita un sólido amarillo. El producto sólido se filtra, se lava con hexano frío y se seca al vacío para producir 100 mg (rendimiento de 40%) del complejo de metal-ligando (11).

RMN de ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz, 30 °C): 7,32 (s, 6H, *para*-CH₂Ph), 7,06 (t, J_{H-H} = 7,5 Hz, 12H, *meta*-CH₂Ph), 6,92 (m, 2H, H11), 6,78 (t, J_{H-H} = 7,5 Hz, 4H, H10, H12), 6,63 (s a, 12H, *orto*-CH₂Ph), 7,47 (tm, J_{H-H} = 10,1 Hz, 2H), 7,22 (tm, J_{H-H} = 10,1 Hz, 2H), 6,90 (m, 2H), 6,72 (d, J_{H-H} = 11,1 Hz, 2H), 6,51 (d, J_{H-H} = 11,1 Hz, 2H), 3,08 (m, 4H, H14), 2,63 (septete, J_{H-H} = 6,7 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 1,83 (s a, 12H, CH₂Ph), 1,44 (m, 4H, H15), 1,22 (d, J_{H-H} = 6,8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 0,92 (d, J_{H-H} = 6,8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂).

Ejemplo 21: Preparación del complejo de metal-ligando (12), (*E*)-*N*-(5-(butilimino- κ N)-2,4-dimetilciclopent-1-enil)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- κ N)tris(fenilmetil)-hafnio

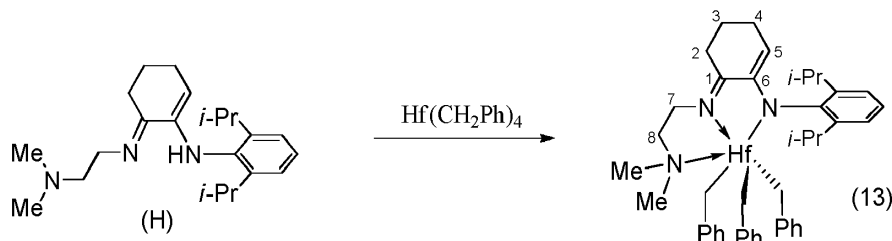


Se sigue un procedimiento similar al del ejemplo 2, excepto que se usan 410 mg (1,2 mmol) de (*E*)-*N*-(5-(butilimino)-2,4-dimetilciclopent-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (ejemplo (G)), en 8 ml de tolueno; se añaden 654 mg (1,2 mmol) de $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$; se agita la mezcla de reacción resultante durante 2 horas (no añadir más ligando); se cristaliza a partir de 3 ml de tolueno y 20 ml de hexano para producir 0,335 mg del complejo de metal-ligando (12). Rendimiento, 35%. Se hacen crecer cristales de calidad de rayos X a partir de la mezcla de disolventes de tolueno/hexano.

RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) δ 7,15 (m, 9H, *i*-Pr₂-Ph y *meta*-CH₂Ph), 6,93 (d, 6H, $^3J = 7,4$ Hz, *orto*-CH₂Ph), 6,86 (t, 3H, $^3J = 7,3$ Hz, *para*-CH₂Ph), 3,53 (sep., 1H, $^3J = 6,9$ Hz, (CH₃)₂CH), 3,23 (sep., 1H, $^3J = 6,9$ Hz, (CH₃)₂CH), 3,08 (pd, 2H, $2J = 12,5$ Hz, $^3J = 5$ Hz, H6), 2,45 (ddd, 1H, $2J = 17,5$ Hz, $^3J = 6$ Hz, $4J = 1,6$ Hz, H3), 2,34 (p, 1H, $^3J = 6,8$ Hz, H2), 2,26 (d, 3H, $^3J = 11,8$ Hz, CH₂Ph), 2,21 (d, 3H, $^3J = 12$ Hz, CH₂Ph), 1,61 (d, 1H, $^3J = 17,5$ Hz, H3), 1,44 (m, 1H, H7), 1,29 (d, 3H, $^3J = 6,9$ Hz, (CH₃)₂CH), 1,27 (d, 3H, $^3J = 6,9$ Hz, (CH₃)₂CH), 1,23 (m, 1H, H7), 1,14 (d, 3H, $^3J = 6,9$ Hz, (CH₃)₂CH), 1,06 (m, 2H, H8), 1,05 (d, 3H, $^3J = 6,7$ Hz, (CH₃)₂CH), 0,94 (s, 3H, CH₃), 0,81 (d, 3H, $^3J = 7$ Hz, CH₃), 0,76 (t, 3H, $^3J = 7,4$ Hz, H9).

No se muestran los datos de RMN de ^{13}C (C_6D_6 , 125 MHz, 30 °C) y HSQCAD (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) y una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X.

Ejemplo 22: Preparación del complejo de metal-ligando (13), (*N*²-(2-((2,6-bis(1-metiletil)fenil)amino- κ N)-2-ciclohexen-1-iliden)-*N*¹,*N*¹-dimetil-1,2-etandiaminato- κ N, κ N')tris(fenilmetil)-hafnio

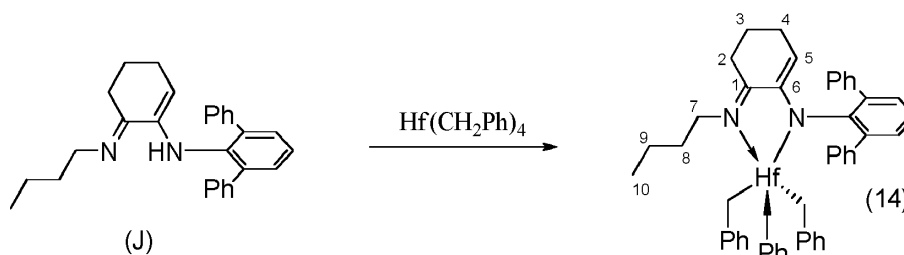


Se sigue un procedimiento similar al del ejemplo 2, excepto que se usa *N*²-((1*E*)-2-((2,6-bis(1-metiletil)fenil)amino)-2-ciclohexen-1-iliden)-*N*¹,*N*¹-dimetil-1,2-etandiamina (H) (0,2584 g, 0,7566 mmol); tolueno (3 ml); una disolución amarilla de tetrabencil-hafnio (0,4103 g, 0,7556 mmol) en tolueno (2 ml); se enjuaga con tolueno (1 ml); y se agita la mezcla de reacción durante 30 minutos; se cristaliza a partir de 3 ml de tolueno y 17 ml de hexano para producir 235 mg del complejo de metal-ligando (13). Rendimiento, 39,3%.

RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) δ 7,30-7,23 (m, 3H, *i*-Pr₂-Ph), 7,14 (t, 6H, $J = 7,6$ Hz, *meta*-CH₂Ph), 6,93 (d, 6H, $J = 7,5$ Hz, *orto*-CH₂Ph), 6,81 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz, *para*-CH₂Ph), 4,86 (t, 1H, $J = 5,0$ Hz, H5), 4,07 (septete, 2H, $J = 6,8$ Hz, CH(CH₃)₂), 2,19 (t, 2H, $J = 6,0$ Hz, H7), 2,10 (s ancho, 6H, CH₂Ph), 2,06 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2,02 (q, 2H, $J = 5,6$ Hz, H4), 1,81-1,77 (m, 4H, H8 y H2), 1,46 (quintete, 2H, $J = 6,4$ Hz, H3), 1,44 (d, 6H, $J = 6,8$ Hz, CH(CH₃)₂), 1,24 (d, 6H, $J = 6,7$ Hz, CH(CH₃)₂).

No se muestran los datos de RMN de ^{13}C (C_6D_6 , 125 MHz, 30 °C), HSQCAD (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C), y análisis elemental (C, H, N) y una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X.

Ejemplo 23: Preparación del complejo de metal-ligando (14), (6-(butilimino-κN)-N-(1,1':3',1''-terfenil)-2'-il-1-ciclohexen-1-aminato-κN)tris(fenilmetil)-hafnio

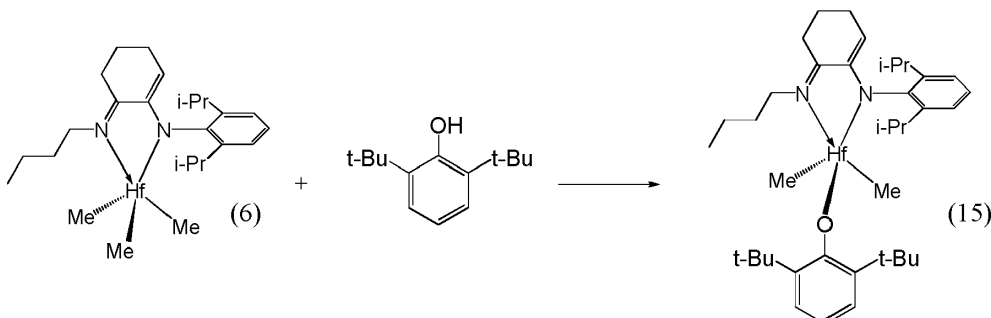


5 Se sigue un procedimiento similar al del ejemplo 2, excepto que se usa (6E)-6-(butilimino)-N-(1,1':3',1''-terfenil)-2'-il-1-ciclohexen-1-amina (J) (0,2972 g, 0,7533 mmol) (no se añade más (J)); tolueno (3 ml); una disolución de tetrabencil-hafnio (0,4098 g, 0,7547 mmol) en tolueno (2 ml); se enjuaga con tolueno (1 ml); y se agita la mezcla de reacción durante 20 minutos; después se añaden hexanos (2 ml); se disuelve el residuo aislado en 2 ml de tolueno, se añaden 10 ml de hexano; se filtra y se concentra para producir 350 mg del complejo de metal-ligando (14) como un aceite amarillo espeso. Rendimiento, 55,0%.

10 RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) δ 7,47-7,45 (m, 4H, Ph), 7,37 (d, 2H, $J = 7,7$ Hz, Ph), 7,21 (t, 4H, $J = 7,7$ Hz, Ph), 7,16 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz, Ph), 7,11-7,08 (m, 7H, Ph), 6,80 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz, Ph), 6,63 (d ancho, 6H, $J = 7,3$ Hz, Ph), 4,95 (t, 1H, $J = 5,0$ Hz, H5), 2,30-2,27 (m, 2H, H7), 1,92 (s ancho, 6H, CH_2Ph), 1,86 (q, 2H, $J = 5,6$ Hz, H4), 1,63 (t, 2H, $J = 6,4$ Hz, H2), 1,11 (quintete, 2H, $J = 6,2$ Hz, H3), 0,98-0,90 (m, 4H, H8 y H9), 0,68 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz, H10).

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

15 Ejemplo 24: Preparación del complejo de metal-ligando (15), (N-(6-(butilimino-κN)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-κN)(2,6-(1,1-dimetiletil)fenolato-κO)dimetil-hafnio

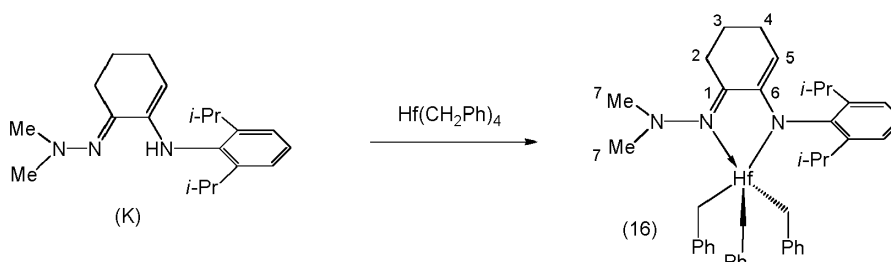


20 Se carga un vial con 157 mg (0,28 mmol) de [N-[2-[[2,6-bis(1-metiletil)fenil]amino-κN]-2-ciclohexen-1-iliden]-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-κN]trimetil-hafnio (6) (ejemplo 14) disuelto en 2 ml de C_6D_6 . A la mezcla se le añaden 57,3 mg de fenol en 1 ml de C_6D_6 . Se agita la mezcla de reacción resultante durante 2 horas a temperatura ambiente. Después de 2 horas, una RMN muestra la formación del producto (15) y aproximadamente 25% de los materiales de partida sin reaccionar. Se deja la mezcla de reacción en reposo durante la noche, tras lo cual una RMN muestra que no existen materiales de partida y la formación del complejo deseado. El disolvente se retira a presión reducida para producir 204 mg del complejo de metal-ligando (15). Rendimiento, 99,3%.

25 RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C) δ 7,38 (d, 2H, $J = 7,7$ Hz, *orto-Ph*), 7,301 (1, 1H, $^3J = 8,5$ Hz, *orto-Ph*), 7,299 (d, 1H, $^3J = 6,5$ Hz, *orto-Ph*), 7,25 (dd, 1H, $^3J = 8,5$ Hz, $^3J = 6,5$ Hz, *para-Ph*), 6,91 (t, 1H, $^3J = 7,8$ Hz, *para-Ph*), 4,66 (t, 1H, $^3J = 5$ Hz), 3,70 (sep., 1H, $^3J = 6,9$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3,26 (m, 2H), 1,881 (q, 2H, $^3J = 5,8$ Hz), 1,87 (t, 2H, $^3J = 6,3$ Hz), 1,62 (s, 18H), 1,45 (d, 3H, $^3J = 6,9$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1,25 (p, 2H, $^3J = 6,4$ Hz), 1,23 (d, 3H, $^3J = 6,9$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1,20 (m, 2H), 0,91 (sex., 2H, $^3J = 7,2$ Hz), 0,94 (t, 3H, $^3J = 7,4$ Hz), 0,57 (s, 6H).

30 No se muestran los datos de RMN de ^{13}C (C_6D_6 , 125 MHz, 30 °C) y una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X.

Ejemplo 25: Preparación del complejo de metal-ligando (16), (2-((2,6-bis(1-metiletil)fenil)aminato-κN)-2-ciclohexen-1-ona 2,2-dimetilhidrazona-κN1)tris(fenilmetil)-hafnio

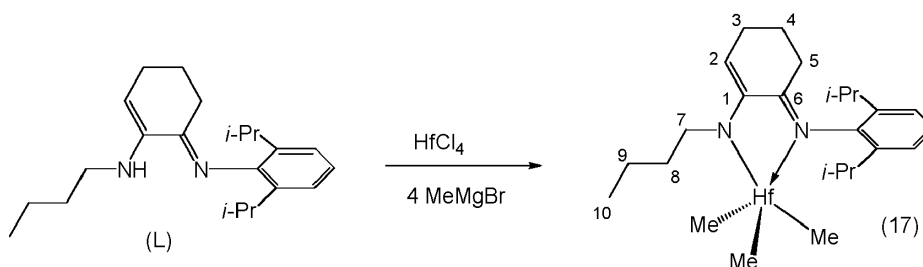


5 Se sigue un procedimiento similar al del ejemplo C, excepto que se usan 0,2855 g (0,91 mmol) de (E)-N-(6-(2,2-dimetilhidrazono)ciclohex-1-enil)-2,6-diisopropilanilina (K) (ejemplo K); 8 ml de tolueno; 0,4945 g (0,91 mmol) de HfBn₄; se agita la mezcla resultante durante 1 hora para producir, después de un aislamiento, 0,688 g del complejo de metal-ligando (16) como un aceite espeso de color marrón claro. Rendimiento, 98,8%.

10 RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C): 7,16 (m, 3H, *i*-Pr₂-Ph), 7,13 (t, 6H, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, *meta*-CH₂Ph), 6,87 (d, 6H, ³J_{H-H} = 7,6 Hz, *orto*-CH₂Ph), 6,82 (t, 3H, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, *para*-CH₂Ph), 4,53 (t, 1H, ³J_{H-H} = 5 Hz, H5), 3,19 (sept., 2H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH(CH₃)₂), 2,33 (t, 2H, ³J_{H-H} = 6,5 Hz, H2), 2,28 (s a, 6H, CH₂Ph), 2,26 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1,78 (q, 2H, ³J_{H-H} = 5,6 Hz, H4), 1,25 (p, 2H, ³J_{H-H} = 6,3 Hz, H3), 1,19 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH(CH₃)₂), 1,07 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6,9 Hz, CH(CH₃)₂).

No se muestran los datos de RMN de ¹³C (C₆D₆, 125 MHz, 30 °C).

15 Ejemplo 26: Preparación del complejo de metal-ligando (17), (2,6-bis(1-metiletil)-N-((1E)-2-(butilamino-κN)-2-ciclohexen-1-iliden)benzenaminato-κN)trimetil-hafnio

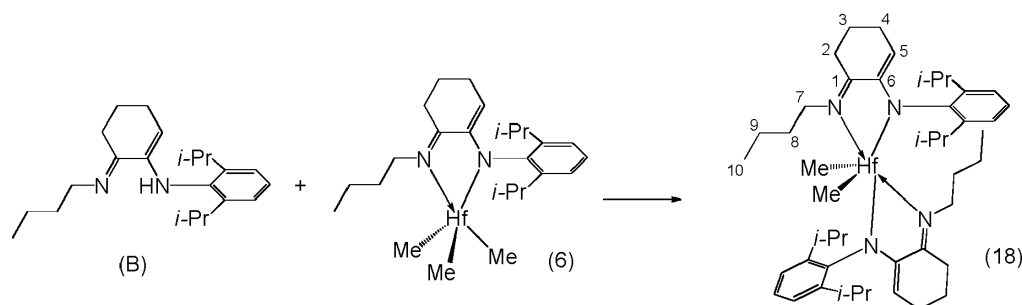


20 A 40 ml de una disolución de tolueno que contiene 1,0168 g (3,11 mmol) de (E)-2,6-diisopropil-N-(2-(butilamino)ciclohex-2-enilidene)anilina (L) (ejemplo L) y 0,997 g (3,11 mmol) de HfCl₄ se le añaden 4 equivalentes molares de una disolución 3 M de MeMgBr éter. Durante la adición de MeMgBr se observa emisión de gas. Después de agitar la mezcla de reacción resultante durante 2 horas a temperatura ambiente se retira el disolvente a presión reducida. Al residuo se le añaden 20 ml de tolueno, seguido de 20 ml de hexano, y la disolución amarilla resultante se filtra. Se retira el disolvente del filtrado a presión reducida para dejar un sólido cristalino amarillo. Una RMN muestra la formación del producto deseado (17) y una pequeña cantidad de impurezas. Se disuelve el sólido en 2 ml de tolueno caliente y se añaden 18 ml de hexano. Se filtra la disolución resultante y se coloca el filtrado en la nevera (-26 °C) durante la noche. Se recoge el sólido amarillo precipitado sobre un embudo de vidrio sinterizado, se lava con 3 ml de hexano frío y se seca a presión reducida para producir 433 mg de un primer lote de producto limpio (17). Se retira el disolvente del último filtrado, se disuelve el residuo resultante en 15 ml de hexano y se coloca en la nevera. Después de 2 días en la nevera, se decanta el disolvente y se lavan los cristales grandes remanentes con 2 ml de hexano frío y se secan a presión reducida para producir 333 mg de un segundo lote de producto (17). El rendimiento combinado es de 766 mg (44,8%) del complejo de metal-ligando (17).

30 RMN de ¹H (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C): 7,01-7,08 (m, 3H, *i*-Pr₂-Ph), 5,19 (t, 1H, ³J_{H-H} = 5 Hz, H2), 3,67 (m, 2H, H7), 2,59 (sept., 2H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH(CH₃)₂), 2,18 (q, 2H, ³J_{H-H} = 5,5 Hz, H3), 2,01 (t, 2H, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, H5), 1,76 (m, 2H, H8), 1,34 (m, 4H, H4/H9), 1,19 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, CH(CH₃)₂), 0,92 (t, 3H, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, H10), 0,91 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6,8 Hz, CH(CH₃)₂), 0,48 (s, 9H, Hf-CH₃).

35 No se muestran los datos de RMN de ¹³C (C₆D₆, 125 MHz, 30 °C), HSQCAD (C₆D₆, 500 MHz, 30 °C), y análisis elemental (C, H, N) y una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X.

Ejemplo de referencia 27: Preparación del complejo de metal-ligando (18), bis(*N*-((6*E*)-6-(butilimino- κ N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- κ N)dimetil-hafnio



Se disuelven *N*-((6*E*)-6-(butilimino- κ N)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato- κ N)trimetil-hafnio (6) (0,4625 g, 0,82 mmol, ejemplo 14) y *N*-((6*E*)-6-(butilimino)-1-ciclohexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)-benzenamina (B) (0,2672 g, 0,82 mmol, ejemplo B) en 6 ml de tolueno. Se calienta la disolución resultante a 80 °C durante 2 días. Se enfría la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se retira el disolvente a presión reducida para dejar un sólido vítreo amarillo. Al residuo se le añaden 8 ml de hexano para disolver todo el material. En minutos aparece un material cristalino amarillo. Después de dejar en reposo a temperatura ambiente durante la noche se decanta el disolvente y se lava el residuo con 3 ml de hexano y después se seca a presión reducida para producir 230 g del complejo de metal-ligando (18). Rendimiento, 32,7%.

RMN de ^1H (C_6D_6 , 500 MHz, 30 °C): 7,14-7,27 (m, 6H), 4,64 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 4,5$ Hz, H5), 3,70 (m a, 2H, H7), 3,49 (sept. a, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,41 (m a, 2H, H7), 3,19 (sept. a, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,22 (m a, 2H, H2), 2,02, (m a, 2H, H2), 1,95 (m, 4H, H4), 1,57 (m a, 2H, H8), 1,47 (m, 6H, H8 y H3), 1,40 (d a, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,24 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,19 (m, 4H, H9), 1,11 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,07 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,841 (t a, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz, H10), 0,145 (s a, 6H, Hf- CH_3).

No se muestran los datos de RMN de ^{13}C (C_6D_6 , 125 MHz, 30 °C), análisis elemental (C, H, N) y una representación de ORTEP de una única estructura cristalina obtenida mediante análisis de rayos X.

En un experimento que repite el procedimiento de polimerización de etileno/octeno del ejemplo 5 con el complejo de metal-ligando (18), no se observa copolímero de poli(etileno/1-octeno).

Ejemplo 28: Procedimiento general para la polimerización del propileno para preparar un homopolímero de polipropileno

Se realiza una polimerización del propileno en un reactor discontinuo con una camisa de acero inoxidable ("stainless steel", SS) de 1,8 l fabricado por Buchi AG y comercializado por Mettler. Se calienta y se enfría el contenido del reactor a través de la camisa del recipiente y la cabeza del reactor. Se emplea Syltherm XLT como fluido de transferencia de calor, controlándolo mediante una plataforma rodante de calentamiento/enfriamiento separada. Se controla el reactor y el sistema de calentamiento/enfriamiento con un ordenador de procesos Camile TG. Se emplea un agitador para agitar el contenido del reactor. Se ajusta una porción inferior del reactor con una válvula de emisión inferior de orificio grande que permite vaciar el contenido del reactor en una vasija de emisión de SS de 6 l. Se expone a la atmósfera la vasija de emisión en un tanque de purgas de 30 galones (113 l). Se purga la vasija de emisión y el tanque de purgas con nitrógeno gaseoso. Antes de realizar la reacción de polimerización se hacen pasar todos los productos químicos usados para la polimerización o la preparación del catalizador a través de columnas de purificación para eliminar todas las impurezas que puedan afectar a la polimerización. En particular, se hacen pasar el propileno, el tolueno, y el Isopar E a través de 2 columnas, conteniendo la primera columna alúmina A2 y la segunda columna reactante Q5. Se hacen pasar nitrógeno gaseoso e hidrógeno gaseoso a través de la columna de reactante Q5.

Se lleva la temperatura del reactor a 50 °C para las adiciones químicas. Con el agitador en funcionamiento y realizando un control con el ordenador de procesos Camile TG, se añaden aproximadamente 667 g de Isopar E usando un medidor de flujo de micromovimiento para añadir de modo preciso la cantidad deseada. Después se añade hidrógeno gaseoso presurizando un tanque de activación de 50 ml con un calibrador de presión hasta 240 psi (1700 kilopascales), y añadiendo lentamente el hidrógeno gaseoso hasta que se reflejan aproximadamente 59 Δ psi (407 Δ kPa) en la presión del tanque de activación. Después se añade el propileno, aproximadamente 286 g, a través del medidor de flujo de micromovimiento. Después de que estos productos químicos se encuentren en el reactor, este se calienta hasta la temperatura de polimerización, 90 °C.

Se manipula el activador o activadores del catalizador y el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) en una caja de guantes inerte. Se mezclan el activador o activadores del catalizador y el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) juntos en un vial, se introduce la mezcla en una jeringa y se traslada con presión la mezcla desde la jeringa al tanque de activación del catalizador. Se realizan 3 x 5 ml enjuagados del vial con tolueno, y se añaden los enjuagados al tanque de activación del catalizador.

Se añade la mezcla del activador o activadores del catalizador y el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) al reactor. Inmediatamente después de la adición se pone en marcha un cronómetro. Habitualmente en los primeros 2 minutos de ejecuciones con éxito del catalizador pueden observarse indicadores de la polimerización, tales como una exotermia y la disminución de la presión del reactor. Se ejecutan las polimerizaciones durante 10 minutos y después se detiene el agitador. Se presuriza el reactor hasta aproximadamente 500 psi (3400 kilopascales) con nitrógeno gaseoso y se abre la válvula de emisión inferior para vaciar el contenido del reactor en la vasija de emisión. Después se vierte el contenido de la vasija de emisión en bandejas previamente pesadas en una campana de laboratorio y se deja que el disolvente se evapore durante la noche. Se traslada el contenido de la bandeja que contiene el polímero producto a una estufa al vacío y se calienta hasta 145°C al vacío para eliminar cualquier resto de disolvente. Se enfrían las bandejas hasta la temperatura ambiente y se pesa el polímero secado para obtener el rendimiento. Se calculan las eficacias del catalizador.

Se determinan los pesos moleculares medios ponderados (Pm) y los valores de polidispersión (PDI) mediante un análisis en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) de alta capacidad de procesamiento SYMYX™. El GPC emplea tres (3) columnas Polymer Labs PLgel 10 µm MIXED-B (300 mm x 10 mm) a un caudal de 2,5 ml/minuto en 1,2,4-triclorobenceno a 160 °C.

Se miden las temperaturas de fusión y cristalización de los polímeros mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC 2910, TA Instruments, Inc.). Primero se calientan las muestras desde la temperatura ambiente hasta 210 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. Después de mantener esta temperatura durante 4 minutos, se enfrían las muestras hasta -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C por minuto, se mantienen durante 4 minutos a -40 °C, y después se calientan las muestras hasta 215 °C a la misma velocidad de calentamiento.

Ejemplo 29: Polimerización del propileno usando el complejo de metal-ligando (2) del ejemplo 2

Se repite el procedimiento del ejemplo 28 usando 1 µmol del complejo de metal-ligando (2), (2,6-bis(1-metiletil)-N-((1E)-2-(octilamino-kappaN)-2-ciclohexen-1-iliden)benzenaminato-kappaN)tris(fenilmetil)-hafnio del ejemplo 2 como el complejo de metal-ligando; 1,2 µmoles de tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis(octadecil)metilamonio (BOMATPB) y 10 µmoles de metilaluminoxano modificado (MMAO) como activadores del catalizador (es decir, cocatalizadores activadores); y 10 mmol de hidrógeno gaseoso. Los resultados se indican en la siguiente tabla 2.

Tabla 2: Resultados de la polimerización del propileno

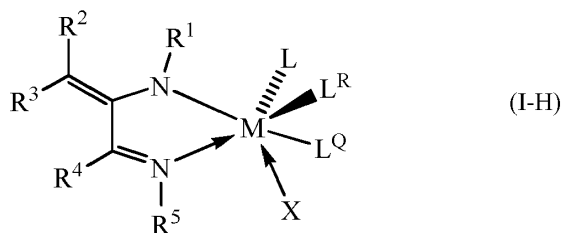
Ej. n.º	Número del complejo de metal-ligando/(metal)	Cantidad de complejo de metal-ligando (µmoles)	Exotermia (°C)	Rendimiento del polímero (g)	Eficacia del catalizador (g-poli/g-metal)	Pm del polímero (g)	Pm/Pn
29	(3)/(Hf)	1	2,37	25,1	140.624	100.264	2,1

Tal como se muestra en los anteriores ejemplos y las figuras, los catalizadores de la segunda realización muestran unas eficacias de catalizador beneficiosas como catalizadores de la polimerización (por ejemplo, más gramos de polímero producidos por gramo de complejos de metal-ligando de fórmula (I-H) que se usan para preparar los catalizadores de la segunda realización), y producen poliolefinas, incluyendo copolímeros de poliolefinas, que tienen unos pesos moleculares medios ponderados mayores beneficiosos (Pm), unos pesos moleculares numéricos medios beneficiosos (Pn), o ambos comparados con el Pm o Pn de poliolefinas convencionales.

35

REIVINDICACIONES

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



en la que:

5 cada L es independientemente un resto monoaniónico que está unido a M, y cada L es independientemente halógeno, un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-C(O)N(H)-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-C(O)N(hidrocarbilo (C₁-C₂₀)), hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-C(O)O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), R^KR^LN-, R^LO-, R^LS-, o R^KR^LP-;

10 en la que cada R^K y R^L es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)]₃Si, [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)]₃Si(hidrocarbilo (C₁-C₁₀)), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), o R^K y R^L se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilo (C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀);

15 cada X independientemente está ausente o es un grupo de base de Lewis neutro que es R^XNR^KR^L, R^KOR^L, R^KSR^L, o R^XPR^KR^L, en las que cada R^X es independientemente hidrógeno, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)]₃Si, [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)]₃Si(hidrocarbilo (C₁-C₁₀)), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), y cada R^K y R^L es independientemente como se definió anteriormente;

cada L^Q y L^R independientemente está ausente o es como se definió anteriormente para L o X, o L^Q y L^R se toman conjuntamente para formar (R^D)₂C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)₂, en la que cada R^D es independientemente H, alquilo (C₁-C₆) no sustituido, fenilo o naftilo;

20 cada M es independientemente hafnio (Hf), circonio (Zr), o titanio (Ti), que está en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4;

en la que R³ y R⁴ tomados conjuntamente forman un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀);

cada R¹ es independientemente H, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀);

25 cada R² es independientemente H, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-O-, ((hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-S-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-S(O)-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-S(O)₂-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))₂N-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))₂P-, o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀);

cada R⁵ es independientemente hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀);

30 o en la que R¹ y R², R¹ o R⁵ y un R^K de X, o R¹ o R⁵ y un R^L de L opcionalmente se toman conjuntamente para formar un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), o R¹ o R⁵ y L opcionalmente se toman conjuntamente para formar (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)N(H)-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)N(hidrocarbilo (C₁-C₂₀)), (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); o cualquiera de tres o cuatro de R¹, R² y R⁵, R^K de X, y R^L de L opcionalmente se toman conjuntamente para formar un respectivo análogo trivalente o tetravalente de hidrocarbilo (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); o R¹ o R⁵ y uno cualquiera o dos del resto de R¹, R² y R⁵, R^K de X, y R^L de L opcionalmente se toman conjuntamente con L para formar un respectivo análogo trivalente o tetravalente de (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)N(H)-, (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)N(hidrocarbilo (C₁-C₂₀)), (hidrocarbilo(C₁-C₄₀))-C(O)O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); y el resto de R¹, R² y R⁵, R^K de X, R^L de L, y L son como se definió anteriormente;

40 cada uno de los hidrocarbilo (C₁-C₁₀), hidrocarbilo (C₁-C₂₀), hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), hidrocarbilo (C₁-C₄₀), hidrocarbilo (C₂-C₄₀), y heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) mencionados anteriormente son independientemente iguales o diferentes, y no están sustituidos o están sustituidos con uno o más sustituyentes R^S;

45 cada R^S es independientemente halógeno, polifluoro, perfluoro, hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, oxo (es decir, =O), R₃Si-, RO-, R^S-, R^S(O)-, R^S(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, en los que cada R es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido;

la expresión "heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀)" significa un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de

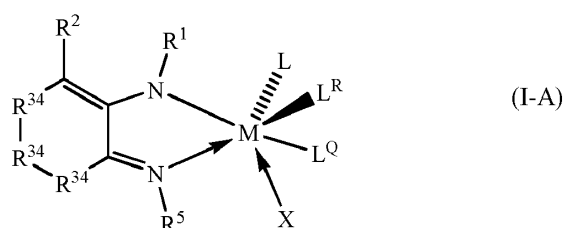
carbono y uno o más heteroátomos N (cuando comprende -N=), O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P), y N(R^N), en las que independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido;

5 la expresión "heterohidrocarbilenilo (C₁-C₄₀)" significa un dirradical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y uno o más heteroátomos Si(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), N, O, S, S(O) y S(O)₂, y en las que independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido, y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido; y

en la que L^Q y L^R se seleccionan, dependiendo del estado de oxidación formal del metal M, de modo que el complejo de metal-ligando de fórmula (I-H) es, en conjunto, neutro.

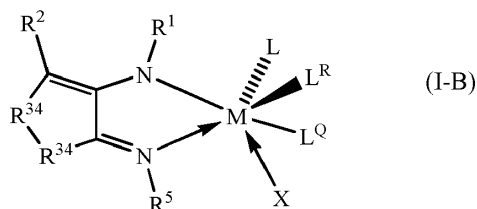
10 2.- El complejo de metal-ligando según la reivindicación 1, en el que cada uno de R¹ y R⁵ es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₁₀), y R² es H o alquilo (C₁-C₁₀).

3.- El complejo de metal-ligando según la reivindicación 1, en el que el complejo de metal-ligando tiene la fórmula (I-A):



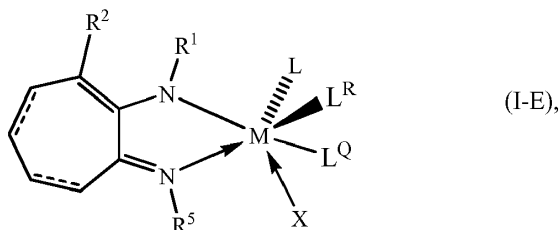
15 en la que cada R³⁴ es independientemente C(R³⁵)₂, O, S, S(O), S(O)₂, N(R^N), Si(R^C)₂, o P(R^P), en la que cada R³⁵ es independientemente H o hidrocarbilo (C₁-C₂₀), y cada R^N, R^C, y R^P es independientemente hidrocarbilo (C₁-C₂₀).

4.- El complejo de metal-ligando según la reivindicación 1, en el que el complejo de metal-ligando tiene la fórmula (I-B):



en la que cada R³⁴ es independientemente C(R³⁵)₂, O, S, S(O), S(O)₂, N(R^N), Si(R^C)₂, o P(R^P), en la que cada R³⁵ es independientemente H o hidrocarbilo (C₁-C₂₀), y cada R^N, R^C, y R^P es independientemente hidrocarbilo (C₁-C₂₀).

20 5.- El complejo de metal-ligando según la reivindicación 1, en el que el complejo de metal-ligando tiene la fórmula (I-E):



en la que cada ---- está ausente o es un enlace pi.

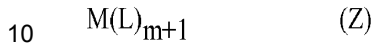
25 6.- El complejo de metal-ligando según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que cada uno de L, L^Q y L^R es independientemente alquilo (C₁-C₅), trimetilsililmetilo, o bencilo; o L es alquilo (C₁-C₅), trimetilsililmetilo, o bencilo, y L^Q y L^R se toman conjuntamente para formar (R^D)₂C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)₂, en la que cada R^D es independientemente H, alquilo (C₁-C₆), o fenilo.

7.- El complejo de metal-ligando según la reivindicación 6, en el que cada uno de L, L^Q y L^R es independientemente alquilo (C₁-C₅), trimetilsililmetilo, o bencilo.

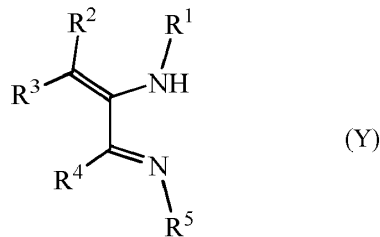
poliolefina a partir de esta.

5 11.- Un proceso para preparar un catalizador, comprendiendo dicho proceso una etapa de poner en contacto uno o más complejos de metal-ligando de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 con uno o más cocatalizadores activadores bajo condiciones suficientes para preparar el catalizador, en el que la proporción de moles totales de dichos uno o más complejos de metal-ligando a los moles totales de dichos uno o más cocatalizadores activadores es de 1:10.000 a 100:1.

12.- Un proceso para preparar el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que L^Q y L^R son como se definió para L, y X está ausente, comprendiendo dicho proceso una etapa de poner en contacto un compuesto metálico de fórmula (Z)



con 1 equivalente molar de un compuesto de fórmula (Y)



15 o una sal de una de sus bases conjugadas, bajo condiciones suficientes para producir el complejo de metal-ligando de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que m es un número entero de 2 a 6, y m se selecciona de forma que el compuesto de fórmula (Z) es, en conjunto, neutro.

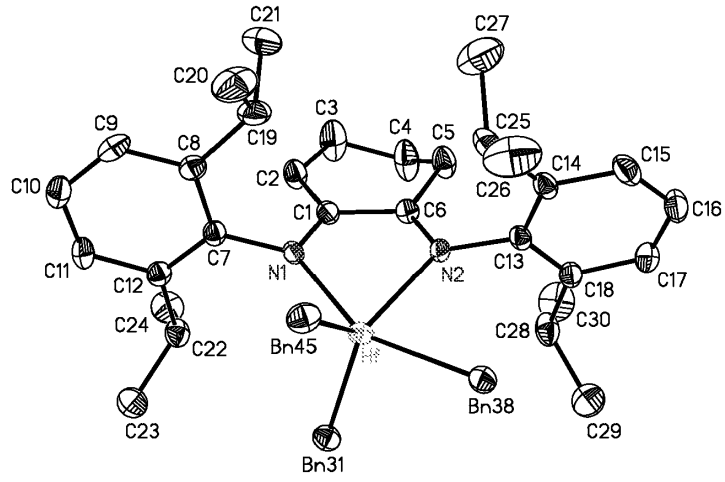


FIG. 1

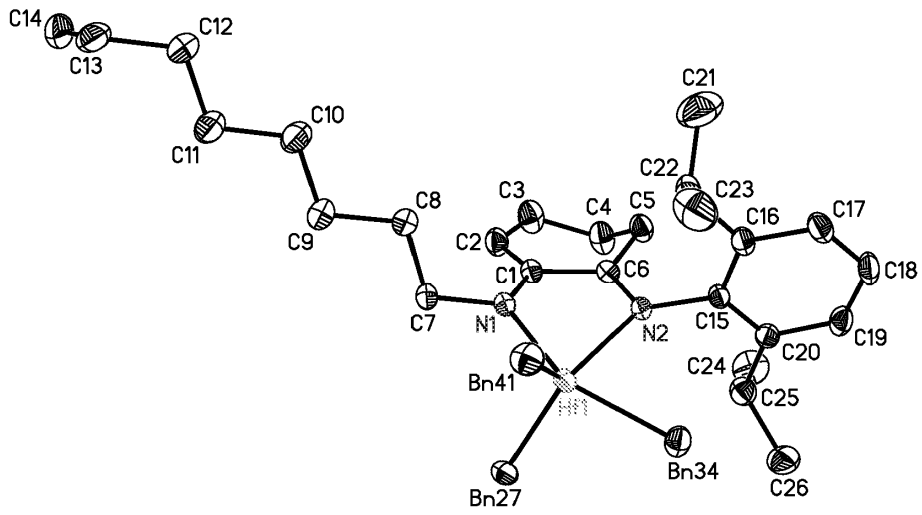


FIG. 2

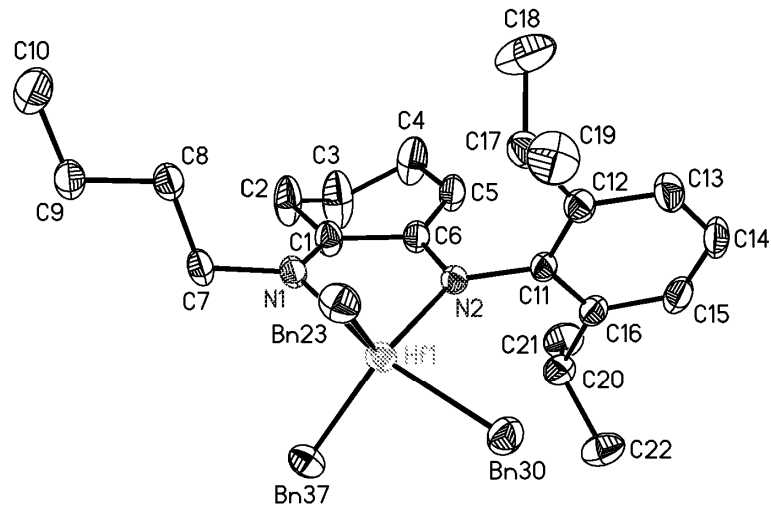


FIG. 3

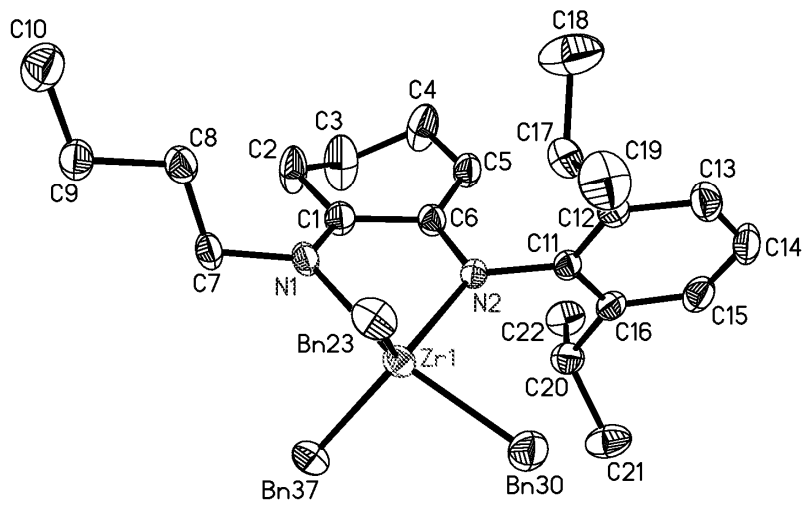


FIG. 4

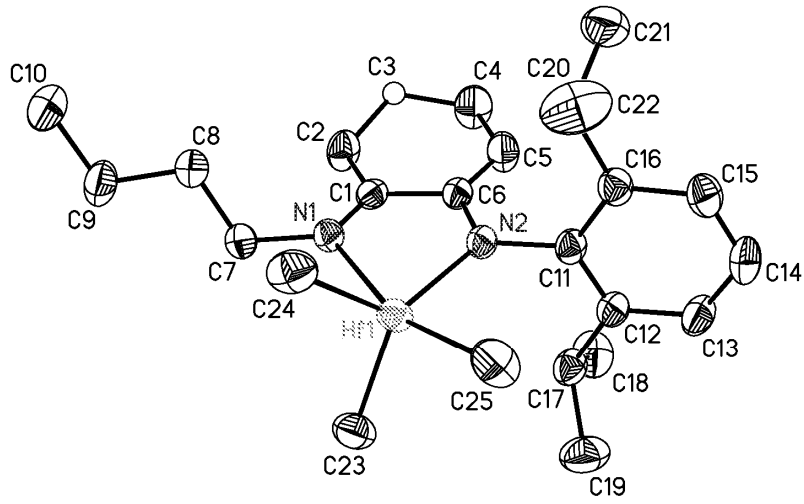


FIG. 5

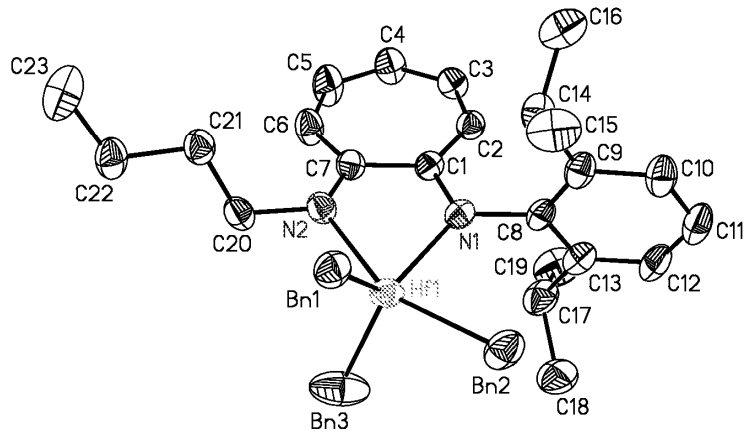


FIG. 6

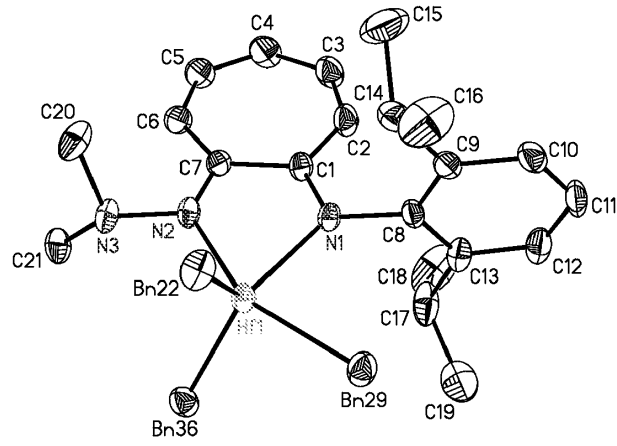


FIG. 7