

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 624**

51 Int. Cl.:

C07F 7/28 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

C08F 36/06 (2006.01)

C08F 36/08 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2016 PCT/EP2016/068034**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17017203**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2016 E 16747480 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3328870**

54 Título: **Complejo de nitrógeno titanio, sistema catalítico que comprende dicho complejo de nitrógeno titanio y proceso para la (co)polimerización de dienos conjugados**

30 Prioridad:

29.07.2015 IT UB20152581

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

31.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SOMMAZZI, ANNA;
PAMPALONI, GUIDO;
RICCI, GIOVANNI;
MASI, FRANCESCO y
LEONE, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 776 624 T3

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

DESCRIPCIÓN

Complejo de nitrógeno titanio, sistema catalítico que comprende dicho complejo de nitrógeno titanio y proceso para la (co)polimerización de dienos conjugados

La presente invención se refiere a un complejo de nitrógeno titanio.

Más en particular, la presente invención se refiere a un complejo de nitrógeno titanio y su uso en un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados.

La presente invención también se refiere a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprenden dicho complejo de nitrógeno titanio.

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

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

L. Annunziata et al. (Macromolecules (2011) 44, 1934-1941) desvelan complejos de metales del grupo 4 que portan ligandos de anilidometilpiridina sintetizados y caracterizados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), análisis elemental y análisis de difracción de rayos X de un solo cristal. Todos los complejos, tras su activación usando $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ y metilaluminóxano (MAO), se ensayaron en la polimerización de 1,3-butadieno y α -olefinas. Las polimerizaciones de 1,3-butadieno produjeron cis-1,4 polibutadieno, y en el caso de complejos de zirconio, se proporcionaron polímeros con un contenido de unidades cis-1,4 mayor al 99,9 %. La polimerización estereoespecífica de dienos conjugados con sistemas catalíticos basados en metales de transición comenzó en 1954, justo después, se obtuvieron los primeros resultados en la polimerización de propileno según se indica, por ejemplo, en Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108. Los primeros sistemas catalíticos utilizados se obtuvieron combinando tetracloruro de titanio (TiCl_4) o cloruro de titanio (III) (TiCl_3) con aluminio-alquilos, o sistemas catalíticos usados previamente para la polimerización de etileno o propileno. El primer polímero de dieno estereorregular fue poliisopreno, que tiene una estructura muy similar a la del caucho natural (es decir, estructura 1,4-cis), descrito por Horne S. E. et al. en "Industrial & Engineering Chemistry" (1956), Vol. 48(4), pág. 784-791, seguido inmediatamente del poliisopreno con una estructura similar a la de Gutapercha (es decir, estructura 1,4-trans) descrito por Natta G. et al. en "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, pág. 3756 y en la solicitud de patente italiana IT 536631.

En particular, el cloruro de titanio (IV)/trialquilaluminio (sistema catalítico de $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{R})_3$ en el que R puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, *iso*-butilo, ciclohexilo), fue el primer catalizador utilizado para la polimerización de 1,3-butadieno, según se describe, por ejemplo, en: Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108, indicado anteriormente; Horne S. E. et al., "Industrial Engineering Chemistry" (1956), Vol. 48, pág. 784-791, indicado anteriormente. De acuerdo con la proporción molar de Al/Ti, pueden obtenerse polibutadienos prevalentemente con una estructura 1,4-cis (es decir, contenido de unidades 1,4-cis igual a 65 %-70 %), o polibutadienos con una estructura mixta 1,4-cis/1,4-trans.

Los polibutadienos que tienen un contenido mayor de unidades 1,4-cis, igual a aproximadamente 92 %-95 %, se han obtenido combinando diversos tipos de compuestos de alquil aluminio, tales como, por ejemplo, compuestos que tienen la fórmula $\text{Al}(\text{R})_3$ en la que R puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, *iso*-butilo, ciclohexilo, preferentemente tri-*iso*-butil-aluminio [$\text{Al}(\text{Bu})_3$], con catalizadores basados en titanio que contienen yodo [por ejemplo, yoduro de titanio (IV) (TiI_4), diclorodiyoduro de titanio (TiCl_2I_2), tricloroyoduro de titanio (TiCl_3I)] como se describe, por ejemplo, en: Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108, indicado anteriormente; Cooper W. et al., "The Stereo Rubbers" (1997), W. M. Saltman Ed., Wiley, Nueva York, pág. 21; Marconi W. et al., "La Chimica e l'Industria" (1963), Vol. 45, pág. 522-528; o usando sistemas catalíticos que comprenden catalizadores basados en tetracloruro de titanio (TiCl_4), triyoduro de aluminio (AlI_3) e hidruros de aluminio, según se describe, por ejemplo, en Marconi W. et al., "Journal of Polymer Science Part A: General Papers" (1965), Vol. 3(2), pág. 735-752.

Los sistemas catalíticos basados en titanio fueron los primeros en utilizarse para la síntesis de polibutadieno con un alto contenido de unidades 1,4-cis, y representaron las bases para el desarrollo de los procesos usados industrialmente para dicha síntesis tanto en Europa como en EUA. Sin embargo, hay disponibles sistemas catalíticos más activos y estereoespecíficos, basados en otros metales, tales como, por ejemplo, cobalto (Co), níquel (Ni) y neodimio (Nd). Sin embargo, cambiando adecuadamente la formulación catalítica, los sistemas catalíticos basados en titanio son capaces de proporcionar polibutadieno con una estructura 1,2 y estructura 1,4-trans. Por ejemplo, el sistema catalítico α -tricloruro de titanio (III)/trietilaluminio ($\alpha\text{-TiCl}_3/\text{AlEt}_3$) fue el primer catalizador utilizado para la preparación de 1,4-trans polibutadieno según se describe, por ejemplo, en Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108, indicado anteriormente; Natta G. et al., "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, pág. 3756 y en la solicitud de patente italiana IT 536631; indicada anteriormente.

Se indican otros sistemas catalíticos basados en titanio, por ejemplo, en: Cucinella S. et al., "Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry" (1970), Vol. 4, Cuestión 7, pág. 1549-1561; Natta G. et al., "Chemical Abstract" (1958), Vol. 52, pág. 5032 y en la solicitud de patente italiana IT 538453; Mazzei S. et al., "La Chimica e l'Industria" (1963), Vol. 45, pág. 528 y en "Chemical Abstract" (1963), Vol. 59, pág. 4043; Oliva L. et al., "Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications" (1990), Vol. 11(11), pág. 519-524; Ricci G. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (1993), Vol. 451, Cuestiones 1-2, pág. 67-72; Ricci G. et al., "Macromolecular Rapid Communications" (1996), Vol. 17, Cuestión 11, pág. 781-785; Porri L. et al., "Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization" (1999), Kaminsky W. Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pág. 519-530; Porri L. et al., "Metallocene-Based Polyolefins" (2000), Scheirs J. et al. Eds., John Wiley & Sons Ltd., pág. 115-141.

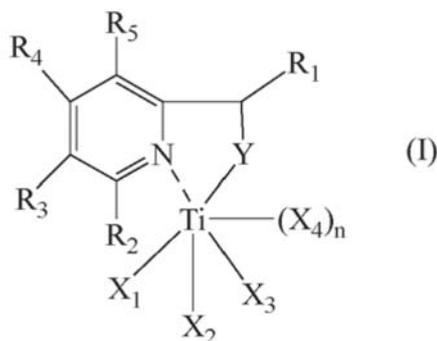
En los últimos años, a raíz de lo sucedido en el caso de las monoolefinas, se ha introducido una nueva generación de catalizadores, basados en complejos de metales de transición, en particular, cromo (Cr), hierro (Fe) y cobalto (Co) con ligandos que contienen átomos donantes, tales como fósforo (P), nitrógeno (N), oxígeno (O) (por ejemplo, mono- y bi-dentato fosfinas, bis-imina, imino piridina, cetoimina), que se han usado junto con metilaluminoxano (MAO) para proporcionar sistemas catalíticos que se ha demostrado que son particularmente activos y capaces de proporcionar polímeros de dieno con una microestructura controlada (es decir 1,4-cis-1,4; 1,2; estructura mixta 1,4-cis/1,2 con un contenido variable de unidades 1,2). Pueden encontrarse detalles adicionales sobre dichos sistemas catalíticos, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Macromolecules" (2001), Vol. 34, pág. 5766-5769; Ricci G. et al., "Polymer Bulletin" (2002), Vol. 48, pág. 25-31; Bazzini C. et al., "Macromolecular Rapid Communications" (2002), Vol. 23, Cuestión 15, pág. 922-927; Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2003), Vol. 204-205, pág. 287-293; Bazzini C. et al., "Polymer" (2004), Vol. 45, pág. 2871-2875; Pirozzi B. et al., "Macromolecular Chemistry and Physics" (2004), Vol. 205, Cuestión 10, pág. 1343-1350; Ricci G. et al., "Organometallics" (2004), Vol. 23(15), pág. 3727-3732; Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2005), Vol. 226, pág. 235-241; Ricci G. et al., "Macromolecules" (2005), Vol. 38, pág. 1064-11070; Ricci G. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2005), Vol. 690, pág. 1845-1854; Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2007), Vol. 267, Cuestiones 1-2, pág. 102-107; Ricci G. et al., "Macromolecular Symposia" (2008), Vol. 260, Cuestión 1, pág. 172-178. Los mismos sistemas catalíticos también han permitido sintetizar nuevos polímeros de dieno estereorregulares partiendo de diferentes monómeros, tales como isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno y 5-metil-1,3-hexadieno según se indica, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Macromolecules" (2005), Vol. 38, pág. 8345-8352; Ricci G. et al., "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2007), Vol. 45, Cuestión 22, pág. 5339-5353; Ricci G. et al., "Macromolecules" (2007), Vol. 40, pág. 7238-7243; Pirozzi B. et al., "Macromolecules" (2007), Vol. 40, pág. 8962-8968; Ricci G. et al., "Macromolecules" (2009), Vol. 42, pág. 3048-3056. Esto permitió establecer nuevos vínculos entre la estructura del catalizador, la estructura del monómero y la microestructura del polímero, permitiendo al mismo tiempo que se aumentara el nivel de conocimiento sobre el mecanismo de polimerización de dienos conjugados ya conocido en la técnica anterior e indicado, por ejemplo, en: Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108, indicado anteriormente; Porri L., "Structural Order in Polymers" (1981), Ciardelli F. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, pág. 51; Porri L. et al., "Progress in Polymer Science" (1991), Vol. 16, pág. 405-441; Porri L. et al., "Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia" (1991), Vol. 48-49, Cuestión 1, pág. 239-252; Porri L. et al., "Polymer Science, Ser. A" (1994), Vol. 36, pág. 1421-1432; Porri L. et al., "Macromolecular Symposia" (2002), Vol. 178, Cuestión 1, pág. 55-68.

Puesto que los (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno con un contenido prevalente de unidad 1,4-cis, (es decir contenido de unidad 1,4-cis $\geq 80\%$) que pueden utilizarse ventajosamente para producir neumáticos, en particular para bandas de rodadura, y poliisopreno con un contenido prevalente de unidad 1,4-cis/3,4 (es decir contenido de unidad 1,4-cis que varía del 30 % al 60 % y un contenido de unidad 3,4 que varía del 40 % al 70 %) que puede usarse ventajosamente en la industria del calzado (por ejemplo, para producir suelas de zapatos), todavía es de gran interés el estudio de nuevos sistemas catalíticos capaces de proporcionar dichos (co)polímeros.

El solicitante se propuso resolver el problema de encontrar un nuevo complejo de nitrógeno titanio para su uso en un sistema catalítico capaz de dar (co)polímeros de dienos conjugados, tales como, por ejemplo, polibutadieno con un contenido prevalente de unidad 1,4-cis (es decir, contenido de unidad 1,4-cis $\geq 80\%$), o poliisopreno con un contenido variable de unidad 1,4-cis/3,4 (es decir, contenido de unidad 1,4-cis que varía del 30 % al 60 % y un contenido de unidad 3,4 que varía del 40 % al 70 %).

El solicitante ha descubierto un nuevo complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) o (II) definida más adelante, capaz de dar (co)polímeros de dienos conjugados, tales como, por ejemplo, polibutadieno con un contenido prevalente de unidad 1,4-cis (es decir, contenido de unidad 1,4-cis $> 80\%$), o poliisopreno con un contenido variable de unidad 1,4-cis/3,4 (es decir, contenido de unidad 1,4-cis que varía del 30 % al 60 % y un contenido de unidad 3,4 que varía del 40 % al 70 %).

Por lo tanto, la materia objeto de la presente invención es un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I):



en la que:

- 5 - R₁ representa un átomo de hidrógeno; o se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- 10 - R₂, R₃, R₄ y R₅, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos nitro, grupos hidroxilo, grupos amino;
- 15 - Y representa un grupo NH-R₆ en el que R₆ representa un átomo de hidrógeno o se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos; o un grupo N-R₇ en el que R₇ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- 20 - X₁, X₂, X₃ y X₄, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferentemente, cloro; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, grupos -OCOR₈ u -OR₈ en los que R₈ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅; o uno de X₁, X₂ y X₃, se selecciona entre éteres, tales como, por ejemplo, éter dietílico, tetrahydrofurano (THF), dimetoxietano, preferentemente es tetrahydrofurano (THF);
- 25 - n es 1 en el caso en el que Y representa un grupo NH-R₆ en el que R₆ tiene los mismos significados indicados anteriormente; o es 0 en el caso en el que Y representa un grupo N-R₇ en el que R₇ tiene los mismos significados indicados anteriormente, o en el caso en el que uno de X₁, X₂ y X₃, se selecciona entre éteres.

25 Para el propósito de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, las definiciones de intervalos numéricos siempre incluyen los extremos a menos que se especifique lo contrario.

30 Para el propósito de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, la expresión "que comprende" también incluye las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en". La expresión "grupos alquilo C₁-C₂₀" significa grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados. Son ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀: metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *s*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, *n*-nonilo, *n*-decilo, 2-butiloctilo, 5-metilhexilo, 4-etilhexilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo.

35 La expresión "grupos alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente halogenados" significa grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados, en los que al menos uno de los átomos de hidrógeno está reemplazado por un átomo de halógeno, tal como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferentemente flúor, cloro. Son ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente halogenados: fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, perfluoropentilo, perfluorociclo, perfluorodecilo.

40 La expresión "grupos cicloalquilo" significa grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes, seleccionados entre: átomos de halógeno, tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferentemente flúor, cloro; grupos hidroxilo, grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos hidroxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Son ejemplos específicos de grupos cicloalquilo: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, hexametilciclohexilo, pentametilciclohexilo, 2-ciclooctiletilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo.

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

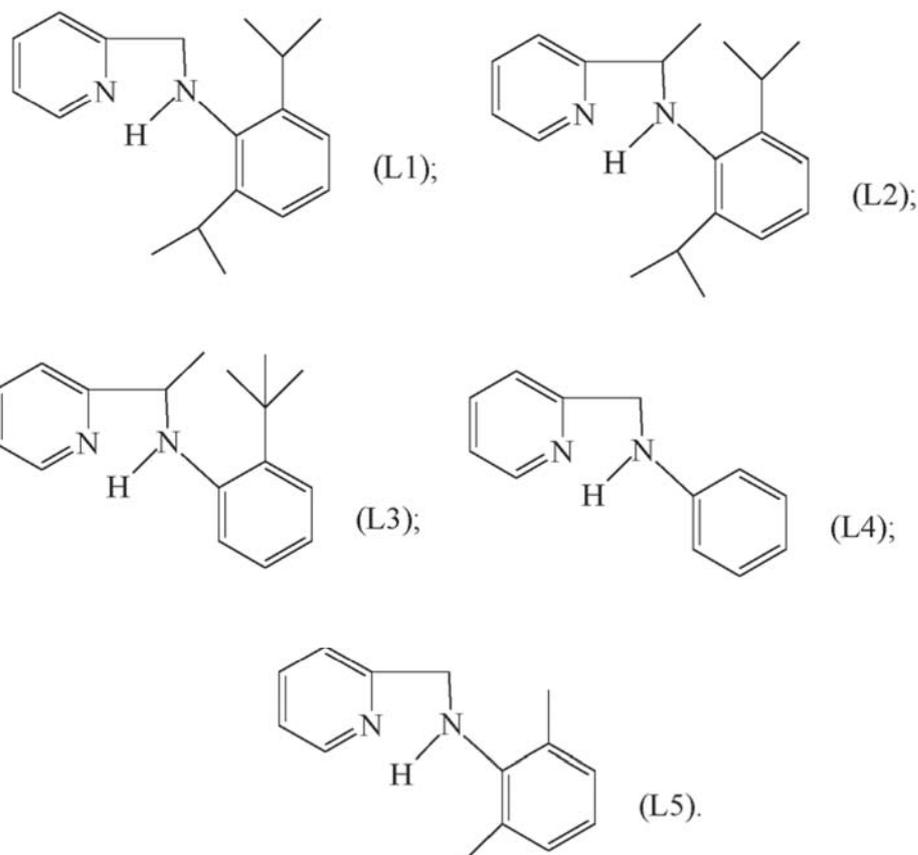
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicho complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I)

- 5 - R₁ representa un átomo de hidrógeno; o se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀, preferentemente es metilo;
 - R₂, R₃, R₄ y R₅, mutuamente idénticos, representan un átomo de hidrógeno;
 - Y representa un grupo NH-R₆ o un grupo N-R₇ en el que R₆ y R₇ se seleccionan entre grupos arilo opcionalmente sustituidos; preferentemente son fenilo o fenilo sustituido con uno o más grupos metilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo;
 10 - X₁, X₂, X₃ y X₄, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno, tales como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferentemente, cloro; o uno de X₁, X₂, X₃ es tetrahidrofurano (THF);
 - n es 1 en el caso en el que Y representa un grupo NH-R₆ en el que R₆ tiene los mismos significados indicados anteriormente; o es 0 en el caso en el que Y representa un grupo N-R₇ en el que R₇ tiene los mismos significados indicados anteriormente, o en el caso en el que Y representa un grupo N-R₇ en el que R₇ tiene los mismos significados indicados anteriormente y uno de X₁, X₂ y X₃, es tetrahidrofurano.

15 El complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) puede considerarse, según la presente invención, en cualquier forma física, tal como, por ejemplo, la forma sólida aislada y purificada, la forma solvatada con un disolvente apropiado o la soportada sobre sólidos orgánicos o inorgánicos adecuados, que tienen preferentemente una forma física granular o en polvo.

20 El complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) se prepara partiendo de ligandos conocidos en la técnica anterior.

25 Los ejemplos específicos de ligandos útiles para el propósito de la presente invención son aquellos que tienen las siguientes fórmulas (L1)-(L5):



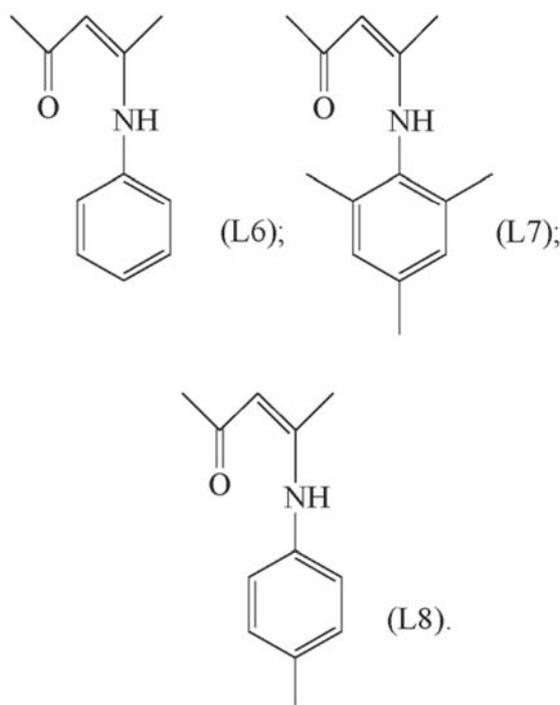
Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L5), pueden prepararse a través de procesos conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L5), pueden prepararse a través de un proceso que comprende: (1) reacciones de condensación entre una anilina adecuada y 2-piridincarboxialdehído o 2-acetilpiridina, con la formación de la imina correspondiente como se describe, por ejemplo, en: Wu J. et al., "Journal of American Chemistry Society" (2009), Vol. 131(36), pág. 12915-12917; Laine V. T. et al., "European Journal of Inorganic Chemistry" (1999), Vol. 6, pág. 959-964; Bianchini C. et al., "New Journal of Chemistry" (2002), Vol. 26(4), pág. 387-397; Lai Yi-C. et al., "Tetrahedron" (2005), Vol. 61(40), pág. 9484-9489; (2) transformación de la imina

sintetizada en la amina correspondiente como se describe, por ejemplo, en: Nienkemper K. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2008), Vol. 693(8-9), pág. 1572-1589; Lin Y. et al., "Dalton Transactions" (2012), Vol. 41(22), pág. 6661-6670.

5 El complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) puede prepararse de acuerdo con procesos conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, dicho compuesto de nitrógeno titanio pueden prepararse por reacción entre compuestos de titanio que tienen la fórmula general $Ti(X)_4$ en la que X es un átomo de halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferentemente cloro, como tal o complejos con éteres [por ejemplo, éter dietílico, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano], con los ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L5) indicados anteriormente, usándose dichos
10 ligandos en cantidades estequiométricas, operando, preferentemente, en presencia de al menos un disolvente que puede seleccionarse, por ejemplo, entre: disolventes clorados (por ejemplo, diclorometano, disolventes de éter, [por ejemplo, tetrahidrofurano (THF)], disolventes de hidrocarburo (por ejemplo, heptano, tolueno), o mezclas de los mismos, a una temperatura que varía de 25 °C a 110 °C, preferentemente a la temperatura de reflujo del disolvente. O, en el caso en el que Y representa un grupo N-R₇ en el que R₇ tiene los mismos significados que se han indicado
15 anteriormente, dichos ligandos, antes de antes de hacer que reaccionen con los compuestos de titanio mencionados anteriormente, puede hacerse que reaccionen con un alquil-litio, tal como, por ejemplo, n-butil litio (n-BuLi), obteniendo una sal de dichos ligandos que posteriormente se hace reaccionar con los compuestos de titanio mencionados anteriormente funcionando como se ha descrito anteriormente. El complejo de nitrógeno titanio obtenido de este modo puede recuperarse a continuación a través de métodos de la técnica anterior, tales como, por ejemplo, precipitación a
20 través de un no disolvente (por ejemplo, hexano, heptano), seguido de separación a través de filtración o decantación y cualquier solubilización posterior en un disolvente apropiado, seguido de cristalización a baja temperatura.

Los ejemplos específicos de ligandos útiles para el propósito de la presente invención son aquellos que tienen las siguientes fórmulas (L6)-(L8):

25



30 Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L6)-(L8), pueden prepararse a través de procesos conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, dichos ligandos que tienen las fórmulas (L6)-(L8) pueden prepararse a través de reacciones de condensación entre β -dicetonas con anilina, en presencia de ácido fórmico en una cantidad catalítica, según se describe, por ejemplo, por Patil S. A. en "Synthetic Communications" (2013), Vol. 43, Cuestión 7, pág. 2349-2364; o por reacción de compuestos de β -dicarbonilo con aminas, en presencia de tribromuro de indio en una cantidad catalítica, según se describe, por ejemplo, por Zhang Z.-H. en "Advanced Synthesis & Catalysis" (2006), Cuestiones
35 1-2, pág. 184-190.

Para el propósito de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, la expresión "temperatura ambiente" significa una temperatura que varía de 20 °C a 25 °C.

40 Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico para la

(co)polimerización de dienos conjugados que comprende dicho complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende:

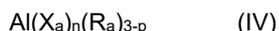
- (a) al menos un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I);
 (b) al menos un co-catalizador seleccionado entre compuestos orgánicos de un elemento M' diferente de carbono, seleccionándose dicho elemento M' entre elementos que pertenecen a los grupos 2, 12, 13 o 14, de la Tabla Periódica de Elementos, preferentemente entre: boro, aluminio, cinc, magnesio, galio, estaño, más preferentemente entre aluminio, boro.

En general, la formación del sistema catalítico que comprende el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) y el co-catalizador (b), se realiza preferentemente en un medio líquido inerte, más preferentemente en un disolvente de hidrocarburo. La elección del complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) y del co-catalizador (b), así como la metodología particular utilizada, puede variar de acuerdo con las estructuras moleculares y con el resultado deseado, de acuerdo con lo que se indica de un modo similar en la literatura pertinente accesible para un experto en la técnica:

- para otros complejos de metal de transición con ligandos de imina, en el caso del complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I), tal como, por ejemplo, lo indicado en: Johnson L. K. et al., "Journal of the American Chemical Society" (1995), Vol. 117, pág. 6414-641; van Koten G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry" (1982), Vol. 21, pág. 151-239;
- para otros complejos de metal de transición con ligandos de diversas clases, en el caso del complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (II), tal como, por ejemplo, lo indicado en:

Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EUA, pág. 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, pág. 661-676; Ricci G. et al., "Ferrocenes: Compounds, Properties and Applications" (2011), Elisabeth S. Phillips Ed., Nova Science Publisher, Inc., EUA, pág. 273-313; Ricci G. et al., "Chromium: Environmental, Medical and Material Studies" (2011), Margaret P. Salden Ed., Nova Science Publisher, Inc., EUA, pág. 121-1406; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., EUA, pág. 39-81; Ricci G. et al., "Phosphorus: Properties, Health effects and Environment" (2012), Ming Yue Chen y Da-Xia Yang Eds., Nova Science Publisher, Inc., EUA, pág. 53-94.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, dicho co-catalizador (b) puede seleccionarse entre (b₁) alquil aluminios que tienen la fórmula general (IV):



en la que X_a representa un átomo de halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; R_a se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y p es un número entero que varía de 0 a 2.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, dicho co-catalizador (b) puede seleccionarse entre (b₂) compuestos orgánicos oxigenados de un elemento M' diferente de carbono que pertenece a los grupos 13 o 14 de la Tabla Periódica de Elementos, preferentemente compuestos orgánicos oxigenados de aluminio, galio, estaño. Dichos compuestos orgánicos oxigenados (b₂) pueden definirse como compuestos orgánicos de M', en los que el último está enlazado a al menos un átomo de oxígeno y a al menos un grupo orgánico que comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente, metilo.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, dicho co-catalizador (b) puede seleccionarse entre compuestos (b₃) o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' diferente de carbono capaz de reaccionar con el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) extrayéndolo de un sustituyente X₁, X₂, X₃ o X₄ α-enlazados, para formar, por un lado, al menos un compuesto neutro y, por otro lado, un compuesto iónico que consiste en un catión que contiene el metal (Ti) coordinado por el ligando, y un anión orgánico no coordinado que contiene el metal M', cuya carga negativa está deslocalizada en una estructura multicéntrica.

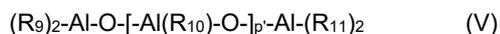
Debe indicarse que para el propósito de la presente invención y de las reivindicaciones siguientes, la expresión "Tabla Periódica de Elementos" se refiere a la "Tabla Periódica de Elementos de la IUPAC", versión con fecha 01 de mayo de 2013, disponible en el siguiente sitio web: www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_PeriodicTable-1Jun12.pdf. Son ejemplos específicos de alquil aluminios que tienen la fórmula general (IV) particularmente útiles para el propósito de la presente invención: tri-metilaluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-hexil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-heptil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-pentil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-hexil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-heptil)-aluminio, tri-(2-metil-3-propil-hexil)-aluminio, trietil-

aluminio, tri-(2-etil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3-di-etil-pentil-aluminio), tri-*n*-propil-aluminio, tri-*iso*-propil-aluminio, tri-(2-propil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-*iso*-propil-3-metil-butil)-aluminio, tri-*n*-butil-aluminio, tri-*iso*-butil-aluminio (TIBA), tri-*terc*-butil-aluminio, tri-(2-*iso*-butil-3-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-hexil)-aluminio, tri-(2-etil-3,3-dimetil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3,3-di-metil-pentil)-aluminio, tri-(2-*iso*-propil-3,3-dimetil-butil)-aluminio, tri-(2-tri-metilsilil-propil)-aluminio, tri-(2-metil-3-fenilbutil)-aluminio, tri-(2-etil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-fenil-propil)-aluminio, tri-[2-(4-fluoro-fenil)-propil]-aluminio, tri-[2-(4-cloro-fenil)-propil]-aluminio, tri-[2-(3-*iso*-propil-fenil-tri-(2-fenil-butil)-aluminio, tri-(3-metil-2-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-fenil-pentil)-aluminio, tri-[2-(penta-fluoro-fenil)-propil]-aluminio, tri-(2,2-difeniletíl)-aluminio, tri-(2-fenilmetil-propil)-aluminio, tri-pentil-aluminio, tri-hexil-aluminio, tri-ciclohexil-aluminio, tri-octil-aluminio, hidruro de di-etil-aluminio, hidruro de di-*n*-propil-aluminio, hidruro de di-*n*-butil-aluminio, hidruro de di-*iso*-butil-aluminio (DIBAH), hidruro de di-hexil-aluminio, hidruro de di-*iso*-hexil-aluminio, hidruro de di-octil-aluminio, hidruro de di-*iso*-octil-aluminio, di-hidruro de etil-aluminio, di-hidruro de *n*-propil-aluminio, dihidruro de *iso*-butil-aluminio, cloruro de di-etil-aluminio (DEAC), dicloruro de mono-etil-aluminio (EADC), cloruro de dimetil-aluminio, cloruro de di-*iso*-butil-aluminio, dicloruro de *iso*-butil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio (EASC), así como los compuestos correspondientes en los que uno de los sustituyentes hidrocarburo está sustituido con un átomo de hidrógeno y aquellos en los que uno o dos de los sustituyentes hidrocarburo están sustituidos con un grupo *iso*-butilo. Se prefieren particularmente tri-etil-aluminio, tri-*iso*-butil-aluminio (TIBA), hidruro de di-*iso*-butil-aluminio (DIBAH).

Preferentemente, cuando se usan para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítica de acuerdo con la presente invención, los alquil aluminios que tienen la fórmula general (IV) pueden ponerse en contacto con un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I), en proporciones para que la proporción molar entre el titanio contenido en el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) y el aluminio contenido en los alquil aluminios que tienen la fórmula general (IV) pueda variar de 5 a 5000, variando preferentemente de 10 a 1000. La secuencia con la que se ponen en contacto entre sí el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) y el alquil aluminio que tiene la fórmula general (IV) no es particularmente crítica.

Pueden encontrarse detalles adicionales sobre alquil aluminios que tienen la fórmula general (IV) en la solicitud de patente internacional WO 2011/061151.

De acuerdo con una realización particularmente preferida, dichos compuestos orgánicos oxigenados (b₂) pueden seleccionarse entre los aluminioxanos que tienen la fórmula general (V):



en la que R₉, R₁₀ y R₁₁, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y p' es un número entero que varía de 0 a 1000.

Como es sabido, los aluminioxanos son compuestos que contienen enlaces Al-O-Al, con una proporción variable de O/Al, obtenible de acuerdo con procesos conocidos en la técnica anterior, tales como, por ejemplo, mediante reacción, en condiciones controladas, de un alquil aluminio, o de un haluro de alquil aluminio, con agua o con otros compuestos que contienen cantidades predeterminadas de agua disponibles, tales como, por ejemplo, en el caso de la reacción de trimetil aluminio con hexahidrato de sulfato de aluminio, pentahidrato de sulfato de cobre o pentahidrato de sulfato de hierro. Dichos aluminioxanos y, en particular, metilaluminioxano (MAO), son compuestos que pueden obtenerse a través de procedimientos químicos organometálicos, tales como, por ejemplo, añadiendo trimetil aluminio a una suspensión en hexano de hidrato de sulfato de aluminio.

Preferentemente, cuando se usan para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítica de acuerdo con la presente invención, los aluminioxanos que tienen la fórmula general (V) pueden ponerse en contacto con un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I), en proporciones para que la proporción molar entre el aluminio (Al) contenido en el aluminioxano que tiene la fórmula general (V) y el titanio contenido en el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) varíen de 10 a 10000, variando preferentemente de 100 a 5000. La secuencia con la que se ponen en contacto entre sí el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) y el aluminioxano que tiene la fórmula general (V) no es particularmente crítica.

Así como los aluminioxanos preferidos mencionados anteriormente que tienen la fórmula general (V), la definición del compuesto (b₂) de acuerdo con la presente invención también incluye galoxanos en los que, en la fórmula general (V), el galio está contenido en lugar de aluminio, y estanoxanos en los que, en la fórmula general (V), el estaño está contenido en lugar del aluminio, cuyo uso como catalizador para la polimerización de olefinas en presencia de complejos de metaloceno es conocido. Pueden encontrarse detalles adicionales en relación con dichos galoxanos y estanoxanos, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos US 5.128.295 y US 5.258.475.

Son ejemplos específicos de aluminioxanos que tienen la fórmula general (V) particularmente útiles para el propósito de la presente invención: metilaluminioxano (MAO), etil-aluminioxano, *n*-butil-aluminioxano, tetra-*iso*-butil-aluminioxano (TI-BAO), *terc*-butil-aluminioxano, tetra-(2,4,4-tri-metil-pentil)-aluminioxano (TIOAO), tetra-(2,3-di-metil-butil)-

aluminoxano (TDMBAO), tetra-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminoxano (TTMBAO). Se prefiere particularmente metilaluminoxano (MAO), como tal o en forma "seca" (MAO-seco).

Pueden encontrarse detalles adicionales sobre aluminoxanos que tienen la fórmula (V) en la solicitud de patente internacional WO 2011/061151.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos compuestos o mezclas de compuestos (b_3) pueden seleccionarse entre compuestos orgánicos de aluminio y especialmente de boro, tales como, por ejemplo, aquellos representados por las siguientes fórmulas:

$$[(R_C)_w H_{4-w}] \cdot [B(R_D)_4]^-; B(R_D)_3; Al(R_D)_3; B(R_D)_3 \text{Pir} [Ph_3C]^+ \cdot [B(R_D)_4]^-; [(R_C)_3 \text{PirH}]^+ \cdot [B(R_D)_4]^-; [Li]^+ \cdot [B(R_D)_4]^-; [Li]^+ \cdot [Al(R_D)_4]^-$$

en las que w es un número entero que varía de 0 a 3, cada grupo R_C representa independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo R_D representa independientemente un grupo arilo parcial o totalmente, preferentemente totalmente fluorado, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Pir representa un radical pirrol opcionalmente sustituido. Preferentemente, cuando se usan para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítica de acuerdo con la presente invención, los compuestos o mezclas de compuestos (b_3) pueden ponerse en contacto con un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I), en proporciones para que la proporción molar entre el metal (M') contenido en los compuestos o mezclas de compuestos (b_3) y el titanio (Ti) contenido en el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) varíen de 0,1 a 15, variando preferentemente de 0,5 a 10, variando más preferentemente de 1 a 6. La secuencia con que la que se ponen en contacto entre sí el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) y el compuesto o mezcla de compuestos (b_3) no es particularmente crítica.

Dichos compuestos o mezclas de compuestos (b_3), especialmente en el caso en el que X_1 , X_2 , X_3 y X_4 en el compuesto de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I), son diferentes de alquilo, deben usarse junto con un aluminoxano que tiene la fórmula general (V), tal como, por ejemplo, metilaluminoxano (MAO) o, preferentemente, con un alquil aluminio que tiene la fórmula general (IV), más preferentemente un trialquilaluminio que tiene de 1 a 8 átomos de carbono en cada resto alquilo, tales como, por ejemplo, tri-metil-aluminio, tri-etil-aluminio, tri-*iso*-butilaluminio (TIBA).

En la lista indicada más adelante, se esquematizan cualitativamente ejemplos de las metodologías usadas generalmente para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítico de acuerdo con la presente invención, en caso de utilizar compuestos o mezclas de compuestos (b_3), que, sin embargo, no limitan el alcance general de la presente invención:

(m_1) el contacto de un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) en la que al menos uno de X_1 , X_2 , X_3 y X_4 en el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I), es un grupo alquilo, con al menos un compuesto o mezcla de compuestos (b_3) cuyo catión es capaz de reaccionar con dicho grupo alquilo para formar un compuesto neutro, y cuyo anión es voluminoso, no coordinante y capaz de deslocalizar la carga negativa;

(m_2) la reacción de un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) con al menos un alquil aluminio que tiene la fórmula general (IV), preferentemente un trialquilaluminio, usó una proporción molar en exceso de 10/1 a 300/1, seguido de la reacción con un ácido de Lewis fuerte, tal como, por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro [compuesto (b_3)], en cantidades casi estequioméricas o en ligero exceso con respecto al titanio (Ti);

(m_3) el contacto y la reacción de un compuesto de nitrógeno titanio que tiene la fórmula (I) con una proporción molar en exceso de 10/1 a 1000/1, preferentemente de 100/1 a 500/1 de al menos un trialquilaluminio o un haluro de alquil aluminio que puede representarse con la fórmula $AlR''^m Z_{3-m}$ en la que R'' es un grupo alquilo C_1 - C_8 , lineal o ramificado, o una mezcla de los mismos, Z es un halógeno, preferentemente cloro o bromo, y m es un número decimal que varía de 1 a 3, seguido de la adición a la composición obtenida de este modo de al menos un compuesto o mezcla de compuestos (b_3) en cantidades para que la proporción entre dicho compuesto o mezcla de compuestos (b_3) o el aluminio de dicho compuesto o mezcla de compuestos (b_3) y el titanio (Ti) del complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) se varíe de 0,1 a 15, variando preferentemente de 1 a 6.

Los ejemplos de compuestos o mezclas de compuestos (b_3) capaces de producir un sistema catalítico iónico por reacción con un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) de acuerdo con la presente invención se describen, aunque con referencia a la formación de complejos iónicos de metaloceno, en las siguientes publicaciones, cuyos contenidos se incorporan en el presente documento con propósitos de referencia:

- W. Beck et al., "Chemical Reviews" (1988), Vol. 88, pág. 1405-1421;
- S. H. Stares, "Chemical Reviews" (1993), Vol. 93, pág. 927-942;
- Solicitudes de patente europea EP 277 003, EP 495 375, EP 520 732, EP 427 697, EP 421 659, EP 418044;
- solicitudes de patente internacional WO 92/00333, WO 92/05208.

Son ejemplos específicos de compuestos o mezclas de compuestos (b_3) particularmente útiles para el propósito de la presente invención: tributilamonio-tetraquis-pentafluorofenil-borato, tributilamonio-tetraquis-pentafluorofenil-aluminato, tributilamonio-tetraquis-[(3,5-di-(trifluorofenil))-borato, tributilamonio-tetraquis-(4-fluorofenil)]-borato, N,N-

5 dimetilbencilamonio-tetraquis-pentafluoro-fenil-borato, N,N-dimetil-hexilamonio-tetraquis-pentafluorofenil-borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis-(pentafluorofenil)-borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis-(pentafluorofenil)-aluminato, di-(propil)-amonio-tetraquis-(pentafluorofenil)-borato, di-(ciclohexil)-amonio-tetraquis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenil-carbenio-tetraquis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenilcarbenio-tetraquis-(penta-fluorofenil)-aluminato, tris(pentafluorofenil)borano, tris(pentafluorofenil)-aluminio o mezclas de los mismos. Se prefieren tetraquis-pentafluorofenil-boratos.

10 Para el propósito de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, las expresiones "mol" y "proporción molar" se usan ambas con referencia a compuestos que consisten en moléculas y con referencia a átomos e iones, omitiendo para estos últimos los términos átomo gramo o proporción atómica, incluso sin son científicamente más preciso.

15 Para el fin de la presente invención, pueden añadirse opcionalmente otros aditivos o componentes al sistema catalítico mencionado anteriormente para adaptarlo para satisfacer los requerimientos prácticos específicos. Por lo tanto, los sistemas catalíticos obtenidos de este modo pueden considerarse incluidos dentro del alcance de la presente invención. Son aditivos y/o componentes que pueden añadirse en la preparación y/o formulación del sistema catalítico de acuerdo con la presente invención, por ejemplo: disolventes inertes, tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos; éteres alifáticos y/o aromáticos; aditivos de coordinación débil (por ejemplo, bases de Lewis) seleccionados, por ejemplo, entre olefinas no polimerizables; éteres estéricamente impedidos o pobres en electrones; agentes halogenantes, tales como, por ejemplo, haluros de silicio, hidrocarburos halogenados, preferentemente clorados; o mezclas de los mismos.

Dicho sistema catalítico puede prepararse, como ya se ha indicado anteriormente, de acuerdo con métodos conocidos en la técnica anterior.

25 Por ejemplo, dicho sistema catalítico puede prepararse por separado (preformarse) y posteriormente introducirse el entorno de (co)polimerización. En ese punto, dicho sistema catalítico puede prepararse haciendo que al menos un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) (a) reaccione con al menos un co-catalizador (b), opcionalmente en presencia de otros aditivos o componentes seleccionados entre aquellos indicados anteriormente, en presencia de un disolvente tal como, por ejemplo, tolueno, heptano, a una temperatura que varía de 20 °C a 60 °C, durante un tiempo que varía de 10 segundos a 10 horas, variando preferentemente de 30 segundos a 5 horas. En los ejemplos indicados más adelante, pueden encontrarse detalles adicionales sobre la preparación de dicho sistema catalítico.

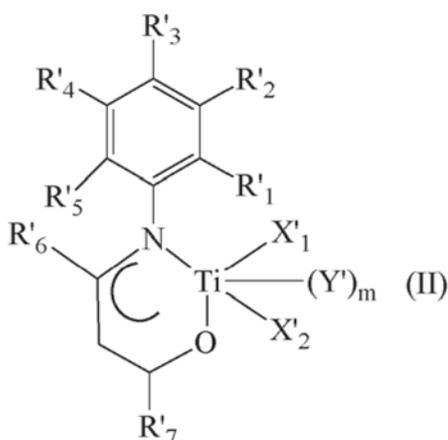
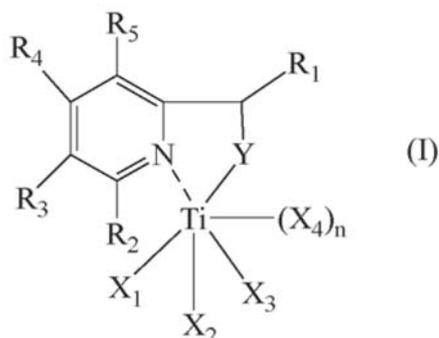
35 Como alternativa, dicho sistema catalítico puede prepararse *in situ*, es decir, directamente en el entorno de (co)polimerización. En ese punto, dicho sistema catalítico puede introducirse por separado introduciendo el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) (a), el co-catalizador (b) y el dieno o dienos conjugados preseleccionados que van a polimerizarse, operando en las condiciones en las que se realiza la (co)polimerización.

40 Para el fin de la presente invención, los sistemas catalíticos mencionados anteriormente también pueden estar soportados sobre sólidos inertes, comprendiendo preferentemente óxidos de silicio y/o aluminio, tales como, por ejemplo, sílice, alúmina o silicoaluminatos. Para soportar dichos sistemas catalíticos, pueden usarse las técnicas de soporte conocidas, que comprenden generalmente el contacto, en un medio líquido inerte adecuado, entre el soporte, opcionalmente activado calentando a temperaturas por encima de 200 °C, y uno o ambos componentes (a) y (b) del sistema catalítico de acuerdo con la presente invención. No es necesario, para los propósitos de la presente invención, para ambos componentes que van a soportarse, puesto que solo el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) (a), o el co-catalizador (b) puede estar presente sobre la superficie del soporte. En este último caso, el componente ausente sobre la superficie se pone posteriormente en contacto con el componente soportado cuando el catalizador activo va a formarse mediante polimerización.

50 El ámbito de la presente invención también incluye el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I), y sistemas catalíticos basados en los mismos, que están soportados sobre un sólido a través de la funcionalización de este último y la formación de un enlace covalente entre el sólido y el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I).

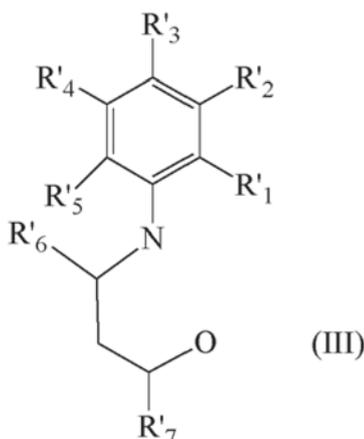
55 Además, la presente invención se refiere a un proceso de (co)polimerización de dienos conjugados, caracterizado por que utiliza un sistema catalítico que comprende

(a) al menos un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) o (II)



5 en la que:

- R₁ representa un átomo de hidrógeno; o se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- 10 - R₂, R₃, R₄ y R₅, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos nitro, grupos hidroxilo, grupos amino;
- Y representa un grupo NH-R₆ en el que R₆ representa un átomo de hidrógeno o se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo
- 15 opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos; o un grupo N-R₇ en el que R₇ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- X₁, X₂, X₃ y X₄, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferentemente, cloro; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados,
- 20 preferentemente C₁-C₁₅, grupos -OCOR₈ u -OR₈ en los que R₈ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅; o uno de X₁, X₂ y X₃, se selecciona entre éteres, tales como, por ejemplo, éter dietílico, tetrahydrofurano (THF), dimetoxietano, preferentemente es tetrahydrofurano (THF);
- n es 1 en el caso en el que Y representa un grupo NH-R₆ en el que R₆ tiene los mismos significados indicados anteriormente; o es 0 en el caso en el que Y representa un grupo N-R₇ en el que R₇ tiene los mismos significados
- 25 indicados anteriormente, o en el caso en el que uno de X₁, X₂ y X₃, se selecciona entre éteres;
- R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅, R'₆ y R'₇, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- X'₁ y X'₂, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo,
- 30 preferentemente, cloro; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, grupos -OCOR'₈ o grupos -OR'₈ en los que R'₈ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅;
- Y' se selecciona entre éteres, tales como, por ejemplo, éter dietílico, tetrahydrofurano (THF), dimetoxietano,
- 35 preferentemente tetrahydrofurano (THF); o Y' representa un grupo que tiene la fórmula general (III):



en la que R'¹, R'², R'³, R'⁴, R'⁵, R'⁶ y R'⁷, tienen los mismos significados que se han indicado anteriormente;

- m es 0 o 1;

5

(b) al menos un co-catalizador como se ha definido anteriormente.

El complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (II) se prepara partiendo de ligandos conocidos en la técnica anterior.

10

El complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (II) puede prepararse de acuerdo con procesos conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, dicho compuesto de nitrógeno titanio puede prepararse por reacción entre compuestos de titanio que tienen la fórmula general Ti(X)₃ en la que Ti es titanio y X es un átomo de halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferentemente cloro, como tal o complejos con éteres [por ejemplo, éter dietílico, tetrahydrofurano (THF), dimetoxietano], preferiblemente complejado con tetrahydrofurano (THF), con los ligandos que tienen las fórmulas (L6)-(L8) indicados anteriormente, en una proporción molar de ligando (L)/titanio (Ti) que varía de 1 a 1,5 operando, preferentemente, en presencia de al menos un disolvente que puede seleccionarse, por ejemplo, entre: disolventes clorados (por ejemplo, diclorometano, disolventes de éter, [por ejemplo, tetrahydrofurano (THF)], disolventes alcohólicos (por ejemplo, butanol), disolventes de hidrocarburo (por ejemplo, tolueno), o mezclas de los mismos, a temperatura ambiente o superior. Preferentemente, dichos ligandos, antes de hacer que reaccionen con los compuestos de titanio mencionados anteriormente, puede hacerse que reaccionen con un alquil-litio, tal como, por ejemplo, n-butillitio (n-BuLi), obteniendo una sal de dichos ligandos que posteriormente se hace reaccionar con los compuestos de titanio mencionados anteriormente funcionando como se ha descrito anteriormente. El complejo de nitrógeno titanio obtenido de este modo puede recuperarse a continuación a través de métodos de la técnica anterior, por ejemplo, precipitación a través de un no disolvente (por ejemplo, hexano, heptano), seguido de separación a través de filtración o decantación y cualquier solubilización posterior en un disolvente apropiado, seguido de cristalización a baja temperatura.

15

20

25

La cantidad de complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) o (II) (a) y de co-catalizador (b) que pueden usarse en la (co)polimerización de dienos conjugados varía de acuerdo con el proceso de (co)polimerización que va a realizarse. Sin embargo, dicha cantidad para obtener una proporción molar entre el titanio (Ti) contenido en el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) o (II) y el metal contenido en el co-catalizador (b), por ejemplo, aluminio en el caso en el que el co-catalizador (b) se selecciona entre los alquil aluminios (b₁) o entre los aluminóxanos (b₂), boro en el caso en el que el co-catalizador (b) se selecciona entre los compuestos o mezclas de compuestos (b₃) que tienen la fórmula general (III), variando entre los valores indicados anteriormente.

30

35

Son ejemplos específicos de dienos conjugados que pueden (co)polimerizarse usando el sistema catalítico de acuerdo con la presente invención: 1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, ciclo-1,3-hexadieno. Se prefieren 1,3-butadieno, isopreno (2-metil-1,3-butadieno). Los dienos conjugados (co)polimerizables mencionados anteriormente pueden usarse solos o mezclados con dos o más dienos. En este último caso, es decir usando una mezcla de dos o más dienos, se obtendrá un copolímero.

40

De acuerdo con una realización particularmente preferida, la presente invención se refiere a un proceso de (co)polimerización de 1,3-butadieno o isopreno (2-metil-1,3-butadieno), caracterizado por que utiliza dicho sistema catalítico.

45

En general, dicha (co)polimerización puede realizarse en presencia de un disolvente de polimerización, seleccionado generalmente entre disolventes orgánicos inertes, tales como, por ejemplo: hidrocarburos alifáticos saturados, tales como, por ejemplo, butano, pentano, hexano, heptano o mezclas de los mismos; hidrocarburos ciclo-alifáticos saturados, tales como, por ejemplo, ciclopentano, ciclohexano o mezclas de los mismos; mono-olefinas, tales como,

50

5 por ejemplo, 1-buteno, 2-buteno o mezclas de los mismos; hidrocarburos aromáticos, tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o mezclas de los mismos; hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno o mezclas de los mismos. Preferentemente, el disolvente de (co)polimerización se selecciona entre hidrocarburos alifáticos saturados.

10 Como alternativa, dicha (co)polimerización puede realizarse usando como disolvente de (co)polimerización el mismo dieno o dienos conjugados que deben (co)polimerizarse, de acuerdo con el proceso conocido como "proceso en masa".

15 En general, la concentración del dieno conjugado que va a (co)polimerizarse en dicho disolvente de (co)polimerización se varía del 5 % en peso al 50 % en peso, variando preferiblemente del 10 % en peso al 20 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de dieno conjugado y disolvente orgánico inerte.

20 En general, dicha (co)polimerización puede realizarse a una temperatura que varía de -70 °C a +100 °C, variando preferentemente de -20 °C a +80 °C.

25 Con respecto a la presión, es preferible funcionar a la presión de los componentes de la mezcla que va a (co)polimerizarse.

30 Dicha (co)polimerización puede realizarse tanto de manera continua como por lotes.

35 Como se ha mencionado anteriormente, dicho procedimiento permite que se obtengan (co)polímeros de dienos conjugados, tales como, por ejemplo, polibutadieno con un contenido prevalente de unidad 1,4-cis (es decir, contenido de unidad 1,4-cis ≥ 80 %), o polisopreno con un contenido variable de unidad 1,4-cis/3,4 (es decir, contenido de unidad 1,4-cis que varía del 30 % al 60 % y un contenido de unidad 3,4 que varía del 40 % al 70 %).

40 Para el propósito de comprender mejor la presente invención y para ponerla en práctica, a continuación hay algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes de la misma.

45 Ejemplos

50 Reactivos y materiales

55 La siguiente lista indica los reactivos y materiales usados en los siguientes ejemplos de la invención, sus pre-tratamientos potenciales y sus fabricantes:

- 2,6-di-*iso*-propilaniлина (Aldrich): usada como tal;
- 2-piridincarboxaldehído (Aldrich): usado como tal;
- 40 - 2-acetilpiridina (Aldrich): usada como tal;
- 2-*terc*-butilaniлина (Aldrich): usada como tal;
- tetracloruro de titanio anhidro (Aldrich): grado de pureza 99,9 %, destilado antes de su uso;
- complejo de tioruro de titanio:tetrahidrofurano (1:3) [TiCl₃(THF)₃] (Aldrich); usado como tal;
- n-butillitio (Aldrich): usado como tal;
- 45 - 2,4-pentanodiona (Aldrich): usada como tal;
- anilina (Aldrich): destilada a presión reducida y almacenada en una atmósfera inerte
- 2,4,6-tri-metilaniлина (Aldrich): usada como tal;
- p-toluidina (Aldrich): usada como tal;
- diclorometano (Carlo Erba, RPE): usado como tal;
- 50 - ácido fórmico (Aldrich): usado como tal;
- éter etílico (Aldrich): usado como tal;
- sulfato sódico (Aldrich): usado como tal;
- tetrahidrofurano (THF) (Aldrich): usado como tal;
- tolueno (Fluka): grado de pureza > 99,5 %, sometido a reflujo sobre sodio (Na) durante aproximadamente 8 horas,
- 55 después destilado y almacenado sobre tamices moleculares en una atmósfera de nitrógeno;
- hexano (Aldrich): usado como tal;
- heptano (Aldrich): puro, ≥ 99 %, destilado sobre sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- benceno (Aldrich): usado como tal;
- borohidruro sódico (Aldrich): usado como tal;
- 60 - acetato de etilo (Aldrich): usado como tal;
- 1,3-butadieno (Air Liquide): puro, $\geq 99,5$ %, se evaporó del contenedor antes de cada producción, se secó pasándolo a través de una columna empaquetada con tamiz molecular y condensada en el interior del reactor que se preenfrió a -20 °C;
- isopreno (Aldrich): puro, ≥ 99 %, sometido a reflujo sobre hidruro cálcico durante 2 horas, después destilado "trampa
- 65 a trampa" y mantenido en una atmósfera de nitrógeno a 4 °C;
- metilaluminoxano (MAO) (solución en tolueno al 10 % en peso) (Aldrich): usado como tal;

- metanol (Carlo Erba, RPE): usado como tal, y opcionalmente anhidrado por destilación sobre magnesio (Mg);
- ácido clorhídrico en una solución acuosa al 37 % (Aldrich): usado como tal;
- 1,2-diclorobenceno (Aldrich): grado de pureza 99 %, sometido a reflujo sobre hidruro cálcico (CaH₂) durante aproximadamente 8 horas, después destilado y almacenado sobre tamices moleculares en una atmósfera de nitrógeno;
- diclorometano-d₂ (CD₂Cl₂) (Aldrich): usado según está;
- tetracloroetileno deuterado (C₂D₂Cl₄) (Acros): usado como tal;
- cloroformo deuterado (CDCl₃) (Acros): usado como tal;
- hexametildisiloxano (HDMS) (Aldrich - "calidad de RMN"): grado de pureza ≥ 99,5 %, usado como tal;
- tetrametilsilano (TMS) (Aldrich - "reactivo de ACS, calidad de RMN"): grado de pureza ≥ 99,9 %, usado según está.

Se usaron los análisis y metodologías de clasificación indicados más adelante.

Análisis elemental

a) Determinación de titanio (Ti)

Para la determinación de la cantidad en peso de titanio (Ti) en los complejos de nitrógeno titanio objeto de la presente invención, una alícuota pesada exactamente, operando en una caja seca en un flujo de nitrógeno, de aproximadamente 30 mg - 50 mg de muestra, se puso en un crisol de platino de aproximadamente 30 ml, junto con una mezcla de 1 ml de ácido fluorhídrico al 40 % (HF) (Aldrich), 0,25 ml de ácido sulfúrico al 96 % (H₂SO₄) (Aldrich) y 1 ml de ácido nítrico al 70 % (HNO₃) (Aldrich). Después, el crisol se calentó en una placa caliente aumentando la temperatura hasta que aparecieron vapores de azufre de color blanco (aproximadamente 200 °C). La mezcla así obtenida se enfrió a temperatura ambiente (20 °C - 25 °C) y se añadió 1 ml de ácido nítrico al 70 % (HNO₃) (Aldrich), después se llevó de nuevo a la aparición de vapores. Después de repetir la secuencia dos veces más, se obtuvo una solución transparente, casi incoloro. Después, se añadió 1 ml de ácido nítrico al 70 % (HNO₃) (Aldrich) y aproximadamente 15 ml de agua, en frío, después se calentó a 80 °C durante aproximadamente 30 minutos. La muestra preparada de este modo se diluyó con agua pura MilliQ hasta que pesó aproximadamente 50 g, pesados precisamente, para obtener una solución sobre la que se realizó la determinación analítica instrumental usando un espectrómetro Thermo Optek IRIS Advantage Duo ICP-OES (emisión óptica de plasma), para comparación con soluciones de concentración conocida. Para este fin, para cada analito, se preparó una curva de calibración en el intervalo 0 ppm -10 ppm, midiendo las soluciones de calibración mediante dilución en peso de soluciones certificadas.

Después, la solución de muestra preparada de la manera anterior se diluyó de nuevo peso para obtener concentraciones próximas a las de referencia, antes de realizar la medición espectrofotométrica. Todas las muestras se prepararon en cantidades dobles. Los resultados se consideraron aceptables si los datos del ensayo repetidos individualmente no tuvieron una desviación relativa de más del 2 % con respecto a sus valores medios.

Análisis elemental

b) Determinación de cloro

Para dicho fin, se pesaron de un modo preciso muestras de complejos de nitrógeno titanio objeto de la presente invención, aproximadamente 30 mg - 50 mg, en un vaso de precipitados de 100 ml en una caja seca en un flujo de nitrógeno. Se añadieron 2 g de carbonato sódico (Na₂CO₃) (Aldrich) y, fuera de la caja seca, 50 ml de agua MilliQ. Se llevó a ebullición sobre la placa caliente, con agitación magnética, durante aproximadamente 30 minutos. Se dejó enfriar, después se añadió ácido sulfúrico diluido a 1/5 (H₂SO₄) (Aldrich), hasta que la reacción fue ácida y después se valoró con nitrato de plata 0,1 N (AgNO₃) (Aldrich) con un valorador potenciométrico.

c) Determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno

La determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno, en los complejos de nitrógeno titanio objeto de la presente invención, así como en los ligandos usados para el propósito de la presente invención, se realizó a través de un analizador automático Carlo Erba Mod. 1106.

Espectros de RMN ¹³C y RMN ¹H

Los espectros de RMN ¹³C y RMN ¹H se registraron usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear mod. Bruker Avance 400, usando tetracloroetileno deuterado (C₂D₂Cl₄) a 103 °C y hexametildisiloxano (HDMS) como patrón interno, o usando cloroformo deuterado (CDCl₃) o diclorometano-d₂ (CD₂Cl₂), a 25 °C y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Para este fin, se usaron soluciones poliméricas con concentraciones iguales al 10 % en peso con respecto al peso total de la solución polimérica.

La microestructura de los polímeros [es decir, contenido de unidad 1,4-cis (%) en polibutadieno; contenido de unidad 1,4-cis (%) y contenido de unidad 3,4 en poliisopreno] se determinó a través del análisis del espectro mencionado anteriormente sobre la base de lo indicado en la literatura por Mochel, V. D., en "Journal of Polymer Science Part A-1:

Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10, Cuestión 4, pág. 1009-1018.

Espectros de FT-IR (estado sólido - ATR)

- 5 Los espectros de FTIR-ATR se registraron usando un espectrofotómetro Bruker IFS 48 equipado con una conexión ATR horizontal Thermo Spectra-Tech. La sección en la que se sitúan las muestras que van a analizarse es un accesorio Fresnel ATR (Shelton, CT, EUA) que utiliza cristales de selenuro de zirconio (ZrSe) con un ángulo de incidencia de 45° en la dirección horizontal.
- 10 Los espectros de FT-IR (estado sólido - ATR) de los complejos de nitrógeno titanio usados en la presente invención, se obtuvieron insertando muestras del complejo de nitrógeno titanio que va a analizarse en dicha sección.

Espectros de FT-IR

- 15 Los espectros de FT-IR se registraron a través de espectrofotómetros Thermo Nicolet Nexus 670 y Bruker IFS 48.
- Los espectros de FT-IR de los polímeros se obtuvieron a partir de películas poliméricas en comprimidos de bromuro potásico (KBr), obteniéndose dichas películas a través de la deposición de una solución en 1,2-diclorobenceno valiente para analizarse. La concentración de las soluciones poliméricas analizadas fue igual al 10 % en peso con respecto al peso total de la solución polimérica.
- 20

Determinación del peso molecular

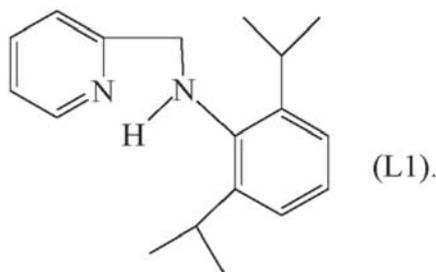
- 25 La determinación del peso molecular (PM) de los polímeros obtenidos se realizó a través de GPC (cromatografía de permeación en gel) funcionando en las siguientes condiciones:
- bomba Agilent 1100;
 - detector de I.R. Agilent 1100;
 - columnas PL Mixed-A;
 - 30 - disolvente/eluyente: tetrahidrofurano (THF);
 - caudal: 1 ml/min;
 - temperatura: 25 °C;
 - cálculo de la masa molecular: Método de calibración universal.
- 35 El peso molecular promedio en peso (PM_p) y el índice de polidispersión (PDI), correspondientes a la proporción PM_p/PM_n (PM_n = peso molecular promedio en número).

Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM)

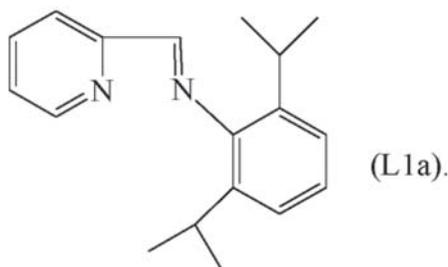
- 40 Se realizó cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) se realizó usando un espectrómetro de masas de un solo cuadrupolo Thermo ISQ. Para ese propósito, las muestras de los ligandos usados para el propósito de la presente invención que van a analizarse se disolvieron en cloruro de metileno (CH₂Cl₂) a una concentración de 0,1 mg/ml y se analizaron usando dicho espectrómetro funcionando en las siguientes condiciones:
- 45 - método de ionización: ionización electrónica (IE);
 - rampa de CG: 50 °C durante 2 minutos, calentando a una velocidad de 10 °C/min a 300 °C;
 - temperatura del inyector: 300 °C;
 - volumen de inyección: 1,30 ml;
 - temperatura de línea de transferencia: 280 °C;
 - 50 - temperatura de fuente iónica: 250 °C;
 - parámetros de exploración cuadrupolar: 35 uma - 500 uma con tiempo de exploración de 0,2 seg.

Ejemplo 1

- 55 Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L1)



1.1 Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L1a)



5

En un matraz de 500 ml equipado con un purgador Dean-Stark para la retirada azeotrópica de agua, se añadió 2-piridincarboxaldehído (16,86 g, 157,5 mmoles) a una solución de 2,6-di-*iso*-propilanilina (27,93 g, 157,5 mmoles) en diclorometano (300 ml). La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 20 horas y después se secó al vacío obteniendo 41,7 g de un sólido de color amarillo (rendimiento = 99 %) correspondientes al compuesto que tiene la fórmula (L1a). Análisis elemental [encontrado (calculado para C₁₈H₂₂N₂): C: 81,14 % (81,16 %); H: 8,33 % (8,32 %); N: 10,6 % (10,52 %).

10

RMN ¹H (CD₂Cl₂, δ ppm): 8,72 (d, 1H, PyH), 8,32 (s, 1H CH=N), 8,27 (d, 1H PyH), 7,86 (t, 1H PyH), 7,39 (m, 1H PyH), 7,11-7,20 (m, 3H ArH), 3,00 (sept, 2H CHMe₂), 1,18 (d, 12H C(CH₃)₂).

15

1.2 Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L1)

Se cargaron 28 g (105,1 mmoles) del compuesto que tiene la fórmula (L1a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 1800 ml de metanol anhidro en un reactor de 2 litros, equipado con un agitador: el conjunto se enfrió a 0 °C y, posteriormente, se añadió borohidruro sódico (70 g, 1850 mmoles), en pequeñas porciones. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, toda la noche y después se intercambió con salmuera y se extrajo con acetato de etilo. Después, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida y el residuo obtenido se purificó a través de elusión en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de hexano/acetato de etilo una proporción de 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, obteniendo 16,9 g de un sólido cristalino de color blanco (rendimiento = 60 %) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L1).

25

Análisis elemental [encontrado (calculado para C₁₈H₂₄N₂): C: 80,49 % (80,55 %); H: 8,99 % (9,01 %); N: 10,37 % (10,44 %).

FT-IR (estado sólido-ATR): 3309, 1588, 1570, 1493, 1463, 1435.

30

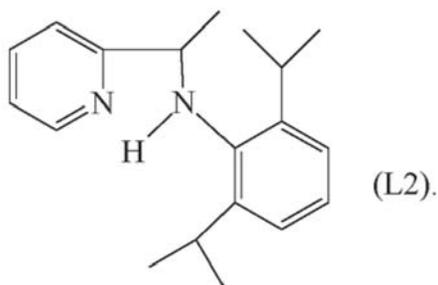
RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 8,61 (d, 1H, o-PyH), 7,66 (td, 1H, PyH), 7,30 (d, 1H, PyH), 7,21 (m, 1H, PyH), 7,04-7,12 (m, 3H, ArH), 4,20 (s, 2H, CH₂), 4,10 (s, 1H, NH), 3,47 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,42 (d, 12H, -CH(CH₃)₂).

CG-EM: M⁺ = m/z 268; [M-C₃H₇]⁺ = m/z 225; [M-C₆H₆N]⁺ = m/z 176; m/z 93 C₆H₇N.

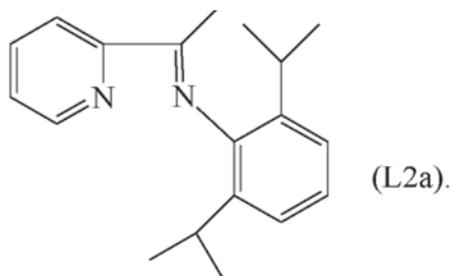
Ejemplo 2

35

Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L2)



2.1 Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L2a)



5

En un matraz de 500 ml, se añadió 2-acetilpiridina (9,1 g, 75 mmoles) a una solución de 2,6-di-*iso*-propilanilina (13,3 g, 75 mmoles) en metanol (300 ml): la mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 48 horas. El precipitado obtenido se filtró y posteriormente se secó al vacío, obteniendo 14 g de un polvo cristalino de color amarillo (rendimiento = 67 %) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L2a).

10

Análisis elemental [encontrado (calculado para $C_{19}H_{24}N_2$): C: 81,37 % (81,38 %); H: 8,64 % (8,63 %); N: 10,01 % (9,99 %).

RMN 1H ($CDCl_3$, δ ppm) 8,69 (d, 1H, PyH), 8,38 (d, 1H, PyH), 7,82 (t, 1H, PyH), 7,39 (m, 1H, PyH), 7,11-7,20 (m, 3H, ArH), 2,75 (m, 2H, $CHMe_2$), 2,21 (s, 3H, $N=CH-Me$), 1,15 (d, 12H, $CH(CH_3)_2$).

15

2.2 Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L2)

Se cargaron 24 g (85 mmoles) del compuesto que tiene la fórmula (L2a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 900 ml de metanol anhidro en un reactor de 2 litros, equipado con un agitador: el conjunto se enfrió a 0 °C y, posteriormente, se añadió borohidruro sódico (48,6 g, 1285 mmoles), en pequeñas porciones. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, toda la noche y después se intercambió con salmuera y se extrajo con acetato de etilo. Después, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida y el residuo obtenido se purificó a través de elusión en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de hexano/acetato de etilo una proporción de 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, obteniendo 11 g de un sólido cristalino de color blanco (rendimiento = 46 %) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L2).

20

25

Análisis elemental [encontrado (calculado para $C_{19}H_{26}N_2$): C: 81,03 % (80,80 %); H: 9,42 % (9,28 %); N: 10,01 % (9,92 %).

CG-EM: $M^+ = m/z$ 282; $[M-C_3H_7]^+ = m/z$ 239; $[M-C_7H_8N]^+ = m/z$ 176; $[M-C_{12}H_{18}N]^+ = m/z$ 106.

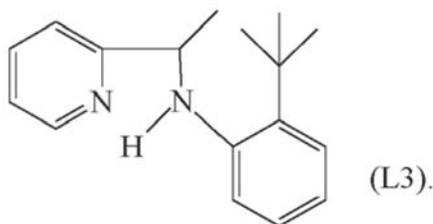
RMN 1H ($CDCl_3$, δ ppm): 8,64 (d, 1H, HPy), 7,53 (dt, 1H, HPy), 7,2 (d, 1H, HPy), 7,00-7,12 (m, 1H, HPy; m, 3H, ArH), 4,0-4,2 (m, 1H, $NCH(CH_3)$), m, 1H, NH), 3,30 (sept., 2H, $-CH(CH_3)_2$), 1,55 (d, 3H, $-NCH(CH_3)$), 1,10 (s, 12H, $-CH(CH_3)_2$).

30

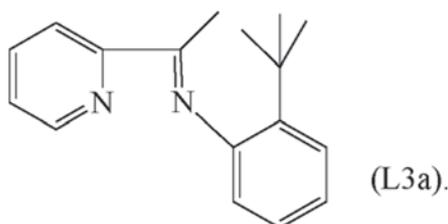
Ejemplo 3

35

Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L3)



3.1 Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L3a)



5

En un matraz de 500 ml, se añadió 2-acetilpiridina (12,9 g, 106,5 mmoles) a una solución de 2-*tert*-butilanilina (15,89 g, 106,5 mmoles) en metanol (300 ml): la mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 48 horas. Después, el disolvente se retiró por evaporación y el residuo obtenido se cristalizó en metanol, obteniendo 20 g de un polvo cristalino de color amarillo (rendimiento = 75 %) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L3a).

10

15

Análisis elemental [encontrado (calculado para $C_{17}H_{20}N_2$): C: 81,17 % (80,91 %); H: 8,14 % (7,99 %); N: 10,91 % (11,10 %).

3.2 Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L3)

Se cargaron 28 g (111 mmoles) del compuesto que tiene la fórmula (L3a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 800 ml de metanol anhidro en un reactor de 2 litros, equipado con un agitador: el conjunto se enfrió a 0 °C y, posteriormente, se añadió borohidruro sódico (38 g, 1004 mmoles), en pequeñas porciones. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, toda la noche y después se intercambió con salmuera y se extrajo con acetato de etilo. Después, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida y el residuo obtenido se purificó a través de elusión en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de hexano/acetato de etilo una proporción de 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, obteniendo 11 g de un sólido cristalino de color blanco (rendimiento = 39 %) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L3).

25

Análisis elemental [encontrado (calculado para $C_{17}H_{22}N_2$): C: 80,00 % (80,27 %); H: 9,12 % (8,72 %); N: 11,31 % (11,01 %).

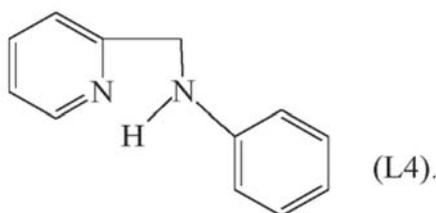
30

CG-EM: $M^+ = m/z$ 254; $[M-CH_3]^+ = m/z$ 239; $[M-C_4H_9]^+ = m/z$ 197; $m/z = 183$; m/z 132 $C_7H_{10}N_2$; $[M-C_{10}H_{14}N]^+ = m/z$ 106; $[M-C_{12}H_{18}N]^+ = m/z$ 78.

RMN 1H ($CDCl_3$, δ ppm): 8,64 (d, 1H, HPy), 7,7 (td, 1H, PyH), 7,36 (d, 1H, HPy), 7,25 (d, 1H, ArH), 7,18 (td, 1H, PyH), 6,98 (td, 1H, PyH), 6,98 (td, 1H, PyH), 6,48 (d, 1H, PyH), 5,0 (s ancho, 1H, NH), 4,7 (c, 1H, NCH(CH_3)), 1,57 (d, 3H, -NCH(CH_3)), 1,5 (s, 9H, -C(CH_3) $_3$).

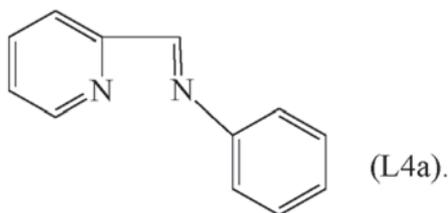
35 Ejemplo 4

Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L4)



40

4.1 Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L4a)



En un matraz de 500 ml, se añadieron 2-piridincarboxaldehído (30 g, 280 mmoles) y algunas gotas de ácido fórmico a una solución de anilina (26,1 g, 280 mmoles) en metanol (250 ml): la mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 48 horas. Posteriormente, la mezcla obtenida se secó al vacío y el residuo obtenido se purificó a través de elusión en cromatografía en columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de heptano/acetato de etilo en una proporción de 99/1 (v/v)], obteniendo 38 g de un sólido de color amarillo claro (rendimiento = 74,5 %) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L4a).

Análisis elemental [encontrado (calculado para $C_{12}H_{10}N_2$): C: 80,00 % (79,10 %); H: 5,83 % (5,53 %); N: 15,71 % (15,37 %).

RMN 1H ($CDCl_3$, δ ppm) 8,70 (d, 1H, HPy), 8,59 (s, 1H CH=N), 8,19 (d, 1H, HPy), 7,77 (dt, 1H, HPy), 7,23-7,42 (m, 1H, HPy; m, 5H, Ar).

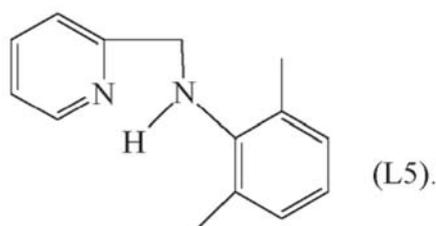
4.2 Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L4)

Se cargaron 13 g (71,3 mmoles) del compuesto que tiene la fórmula (L4a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 700 ml de metanol anhidro en un reactor de 2 litros, equipado con un agitador: el conjunto se enfrió a 0 °C y, posteriormente, se añadió borohidruro sódico (40 g, 1057 mmoles), en pequeñas porciones. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, toda la noche y después se intercambió con salmuera y se extrajo con acetato de etilo. Después, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida y el residuo obtenido se purificó a través de elusión en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de hexano/acetato de etilo una proporción de 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, obteniendo 9,12 g de un sólido cristalino de color blanco (rendimiento = 69,5 %) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L4). CG-EM: $M^+ = m/z$ 184; $[M-C_6H_6N]^+ = m/z$ 106; $[M-C_7H_7N_2]^+ = m/z$ 77.

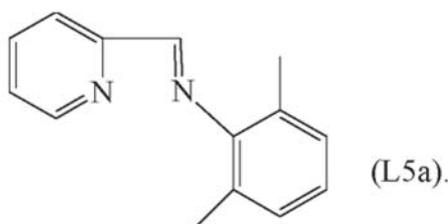
RMN 1H ($CDCl_3$, δ ppm): 8,60 (dd, 1H, PyH), 7,64 (m, 1H, PyH), 7,35 (d, 1H, PyH), 7,22-7,17 (m, 1H, Py, 2H, ArH), 6,75 (dt, 1H, ArH), 6,69 (d, 2H, ArH), 4,8 (s, 1H, NH), 4,48 (s, 2H, Py- CH_2N).

Ejemplo 5

Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L5)



5.1 Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L5a)



En un matraz de 500 ml, se añadieron 2-piridincarboxaldehído (26,8 g, 250 mmoles) y algunas gotas de ácido fórmico a una solución de 2,6-dimetilanilina (31 g, 250 mmoles) en metanol (250 ml): la mezcla obtenida se dejó, con agitación,

a temperatura ambiente, durante 24 horas. Posteriormente, la mezcla obtenida se secó sobre sulfato sódico, se filtró y el disolvente se retiró por evaporación al vacío: el residuo obtenido se lavó con metanol frío, obteniendo 47 g de un sólido de color naranja (rendimiento = 89 %) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L5a).

5 Análisis elemental [encontrado (calculado para $C_{14}H_{14}N_2$): C: 80,00 % (79,97 %); H: 6,81 % (6,71 %); N: 13,71 % (13,32 %).

RMN 1H ($CDCl_3$, δ ppm) 8,70 (d, 1H, H_{Py}), 8,33 (s, 1H, CH=N), 8,23 (d, 1H, H_{Py}), 7,82 (dt, 1H, H_{Py}), 7,38 (ddd, 1H, H_{Py}), 6,91-7,15 (m, 5H, Ar), 2,16 (s, 6H, Ar-CH₃).

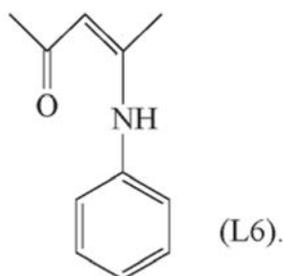
10 5.2 Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L5)

Se cargaron 18 g (85,6 mmoles) del compuesto que tiene la fórmula (L5a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 800 ml de metanol anhidro en un reactor de 2 litros, equipado con un agitador: el conjunto se enfrió a 0 °C y, posteriormente, se añadió borohidruro sódico (24 g, 634 mmoles), en pequeñas porciones. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, toda la noche y después se intercambió con salmuera y se extrajo con acetato de etilo. Después, el disolvente se retiró por destilación a presión reducida y el residuo obtenido se purificó a través de elusión en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de hexano/acetato de etilo una proporción de 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, obteniendo 9,15 g de un sólido cristalino de color blanco (rendimiento = 50,4 %) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L5). CG-EM: $M^+ = m/z$ 212; $[M-C_6H_6N]^+ = m/z$ 120.

RMN 1H ($CDCl_3$, δ ppm): 8,63 (d, 1H, PyH), 7,65 (dt, 1H, PyH), 7,27 (d, 1H, PyH), 7,20 (dd, 1H, PyH), 7,02 (d, 2H, ArH), 6,85 (m, 1H, ArH), 4,4 (s ancho, 1H, NH), 4,31 (s, 2H, Py-CH₂N), 2,35 (s, 6H, ArCH₃).

25 Ejemplo 6

Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L6)



30 En un matraz de 500 ml equipado con un purgador Dean-Stark para la retirada azeotrópica de agua, se pusieron 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentanodiona, junto con 100 ml de metanol, algunas gotas de ácido fórmico y 4,66 g (50 mmoles) de anilina: la mezcla obtenida se calentó a 85 °C, durante 4 horas. Posteriormente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se filtró en un septo poroso y el filtrado obtenido se evaporó al vacío, obteniendo un producto sólido. Dicho producto sólido se disolvió en éter etílico (40 ml) y se puso en el congelador durante 24 horas, obteniendo un precipitado. El precipitado obtenido se recuperó a través de filtración y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 7 g de un producto sólido de color blanquecino (rendimiento = 80 %) que tiene la fórmula (L6).

Análisis elemental [encontrado (calculado para $C_{11}H_{13}NO$): C: 75,20 % (75,40 %); H: 7,50 % (7,48 %); N: 8,00 % (7,99 %).

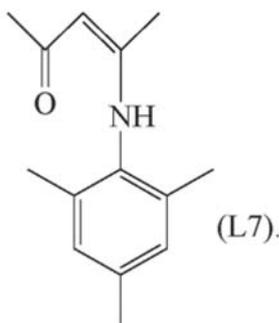
40 FT-IR (estado sólido, ATR, cm^{-1}): 1590; 1571.

RMN 1H (CD_2Cl_2 , δ ppm): 12,49 (s, 1H NH), 8,27 (d, 1H PyH), 7,34-7,28 (m, 2H ArH), 7,19-7,15 (m, 1H ArH), 7,10-7,08 (m, 2H ArH), 5,18 (s, 1H CH), 2,09 (s, 3H CH₃), 1,97 (s, 3H CH₃).

CG-EM: $M^+ = m/z$ 175.

45 Ejemplo 7

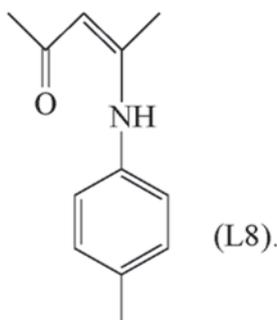
Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L7)



En un matraz de 500 ml equipado con un purgador Dean-Stark para la retirada azeotrópica de agua, se pusieron 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentanodiona, junto con 75 ml de benceno, algunas gotas de ácido clorhídrico y 6,76 g (50 mmoles) de 2,4,6-trimetilanilina: la mezcla obtenida se calentó a reflujo, durante 24 horas. Posteriormente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se filtró en un septo poroso y el filtrado obtenido se evaporó al vacío, obteniendo un producto sólido. Dicho producto sólido se disolvió en éter etílico (10 ml) y se puso en el congelador durante 24 horas, obteniendo un precipitado. El precipitado obtenido se recuperó a través de filtración y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 4,8 g de un producto sólido de color amarillo claro (rendimiento = 44 %) que tiene la fórmula (L7). Análisis elemental [encontrado (calculado para $C_{14}H_{19}NO$)]: C: 77,40 % (77,38 %); H: 9,00 % (8,81 %); N: 6,32 % (6,45 %).
 FT-IR (estado sólido, ATR, cm^{-1}): 1606; 1567.
 RMN 1H (CD_2Cl_2 , δ ppm): 1,61 (s, 3H CH_3CN), 2,05 (s, 3H CH_3CO), 2,18 (s, 6H 2- $C_6H_2CH_3$), 2,28 (s, 3H 4- $C_6H_2CH_3$), 5,21 (s, 1H CH), 6,92 (s, 2H C_6H_2), 11,82 (s, 1H NH). CG-EM: $M^+ = m/z$ 217.

Ejemplo 8

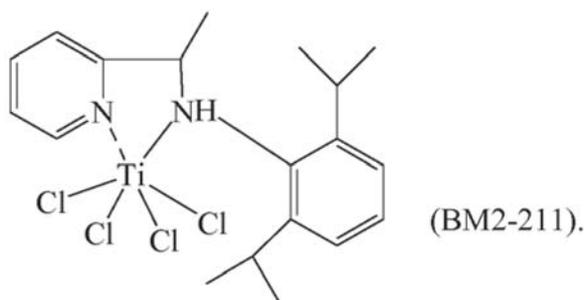
Síntesis de ligando que tiene la fórmula (L8)



En un matraz de 500 ml equipado con un purgador Dean-Stark para la retirada azeotrópica de agua, se pusieron 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentanodiona, junto con 75 ml de benceno, algunas gotas de ácido clorhídrico y 5,35 g (50 mmoles) de p-toluidina: la mezcla obtenida se calentó a reflujo, durante 24 horas. Posteriormente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se filtró en un septo poroso y el filtrado obtenido se evaporó al vacío, obteniendo un producto sólido. Dicho producto sólido se disolvió en éter etílico (10 ml) y se puso en el congelador durante 24 horas, obteniendo un precipitado. El precipitado obtenido se recuperó a través de filtración y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 5,7 g de un producto sólido de color blanco (rendimiento = 60 %) que tiene la fórmula (L8).
 Análisis elemental [encontrado (calculado para $C_{12}H_{15}NO$)]: C: 76,13 % (76,16 %); H: 7,87 % (7,99 %); N: 7,36 % (7,40 %).
 RMN 1H (CD_2Cl_2 , δ ppm): 1,93 (s, 3H, CH_3), 2,05 (s, 3H, CH_3), 2,31 (s, 3H, CH_3), 5,15 (s, 1H, CH), 6,98 (d, 2H, Ph), 7,13 (d, 2H, Ph), 12,38 (s, 1H, NH).
 CG-EM: $M^+ = m/z$ 189.

Ejemplo 9

Síntesis de $TiCl_4(L_2)$ [muestra BM2-211]



Se añadieron 3,6 ml de una solución 0,5 M de tetracloruro de titanio (TiCl_4) en heptano (1,8 mmoles), gota a gota, a una solución de 0,5 g del ligando que tiene la fórmula (L2) (1,8 mmoles) obtenida como se describe en el Ejemplo 2, en heptano (15 ml), en un matraz volumétrico de 100 ml: se observó inmediatamente la formación de un sólido de color naranja. El conjunto se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 4 horas. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con hexano (2 x 2 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, obteniendo 0,76 g (rendimiento = 89 %) de un producto sólido microcristalino de color naranja correspondiente al complejo $\text{TiCl}_4(\text{L2})$.

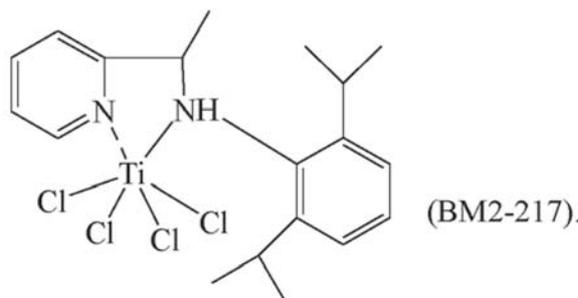
Análisis elemental [encontrado (calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Ti}$): C: 48,00 % (48,34 %); H: 5,48 % (5,55 %); N: 5,75 % (5,93 %); Ti: 9,64 % (10,14 %); Cl: 29,01 % (30,04 %).

La Figura 1 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido - ATR) del complejo $\text{TiCl}_4(\text{L2})$ obtenido.

La Figura 2 muestra el espectro de RMN ^1H del complejo $\text{TiCl}_4(\text{L1})$ obtenido.

Ejemplo 10

Síntesis de $\text{TiCl}_4(\text{L1})$ [muestra BM2-217]



Se añadieron 3,8 ml de una solución 0,5 M de tetracloruro de titanio (TiCl_4) en heptano (1,9 mmoles), gota a gota, a una solución de 0,5 g del ligando que tiene la fórmula (L1) (1,9 mmoles) obtenida como se describe en el Ejemplo 1, en heptano (20 ml), en un matraz volumétrico de 100 ml: se observó inmediatamente la formación de un sólido de color naranja. El conjunto se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 4 horas. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con hexano (2 x 2 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, obteniendo 0,76 g (rendimiento = 87 %) de un producto sólido microcristalino de color naranja correspondiente al complejo $\text{TiCl}_4(\text{L1})$.

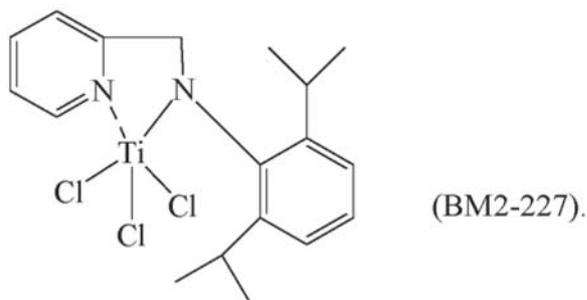
Análisis elemental [encontrado (calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Ti}$): C: 47,12 % (47,20 %); H: 5,15 % (5,28 %); N: 5,97 % (6,12 %); Ti: 9,84 % (10,45 %); Cl: 29,76 % (30,96 %).

La Figura 3 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido - ATR) del complejo $\text{TiCl}_4(\text{L1})$ obtenido.

La Figura 4 muestra el espectro de RMN ^1H del complejo $\text{TiCl}_4(\text{L1})$ obtenido.

Ejemplo 11

Síntesis de $\text{TiCl}_3(\text{L1})$ [muestra BM2-227]



5 Se añadieron 1,5 ml de una solución 0,5 M de tetracloruro de titanio (TiCl_4) en heptano (0,75 mmoles) a una solución de 0,2 g del ligando que tiene la fórmula (L1) (0,74 mmoles) obtenida como se describe en el Ejemplo 1, en heptano (30 ml), en un matraz volumétrico de 50 ml: la mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos y, posteriormente, se calentó a reflujo, durante 4 horas. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con heptano (2 x 2 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, obteniendo 0,29 g (rendimiento del = 83 %) de un producto sólido microcristalino de color amarillo correspondiente al complejo $\text{TiCl}_3(\text{L1})$.

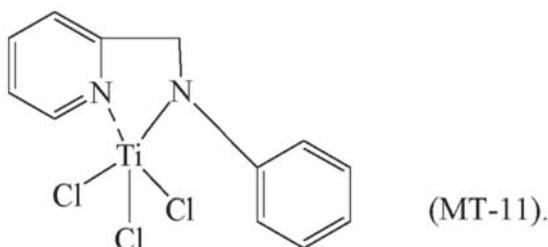
10 Análisis elemental [encontrado (calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ti}$): C: 51,12 % (51,28 %); H: 5,35 % (5,50 %); N: 6,40 % (6,64 %); Ti: 10,84 % (11,35 %); Cl: 24,12 % (25,23 %).

La Figura 5 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido - ATR) del complejo $\text{TiCl}_4(\text{L1})$ obtenido.

La Figura 6 muestra el espectro de RMN ^1H del complejo $\text{TiCl}_4(\text{L1})$ obtenido.

15 Ejemplo 12

Síntesis de $\text{TiCl}_3(\text{L4})$ [muestra MT-11]



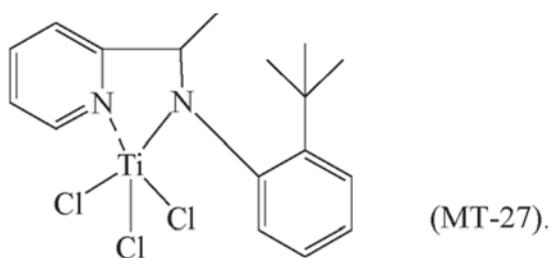
20 Se añadieron 1,37 ml de una solución 0,8 M de tetracloruro de titanio (TiCl_4) en heptano (1,10 mmoles), gota a gota, a una solución de 0,2 g del ligando que tiene la fórmula (L4) (1,16 mmoles) obtenida como se describe en el Ejemplo 4, en heptano (20 ml), en un matraz volumétrico de 100 ml: se observó inmediatamente la formación de un sólido de color púrpura. El conjunto se dejó, con agitación, a temperatura de reflujo, durante 3 horas y después se llevó a temperatura ambiente obteniendo una suspensión de color beige. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con hexano (2 x 3 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, obteniendo 0,18 g (rendimiento = 48 %) de un producto sólido microcristalino de color beige correspondiente al complejo $\text{TiCl}_3(\text{L4})$.

30 Análisis elemental [encontrado (calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ti}$): C: 42,73 % (42,71 %); H: 3,32 % (3,29 %); N: 8,27 % (8,30 %); Ti: 13,52 % (14,18 %); Cl: 30,97 % (31,52 %).

La Figura 7 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido - ATR) del complejo $\text{TiCl}_3(\text{L4})$ obtenido.

35 Ejemplo 13

Síntesis de $\text{TiCl}_3(\text{L3})$ [muestra MT-27]

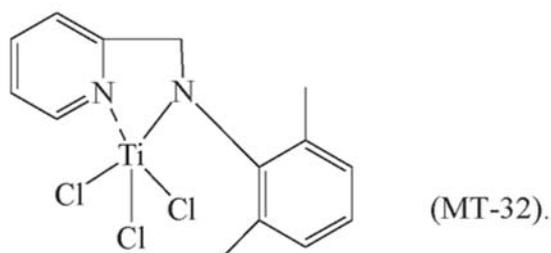


Se añadieron 1,09 ml de una solución 0,8 M de tetracloruro de titanio (TiCl_4) en heptano (0,872 mmoles), gota a gota, a una solución de 0,2 g del ligando que tiene la fórmula (L3) (0,786 mmoles) obtenida como se describe en el Ejemplo 3, en heptano (20 ml), en un matraz volumétrico de 100 ml: se observó inmediatamente la formación de un sólido de color naranja. El conjunto se dejó, con agitación, a temperatura de reflujo, durante 3 horas y después se llevó a temperatura ambiente, obteniendo una suspensión de color naranja. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con hexano (2 x 3 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, obteniendo 0,18 g (rendimiento = 56 %) de un producto sólido de color naranja correspondiente al complejo $\text{TiCl}_3(\text{L3})$.

Análisis elemental [encontrado (calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ti}$): C: 49,91 % (50,09 %); H: 5,00 % (5,19 %); N: 6,66 % (6,87 %); Ti: 10,95 % (11,74 %); Cl: 25,21 % (26,09 %).

Ejemplo 14

Síntesis de $\text{TiCl}_3(\text{L5})$ [muestra MT-32]

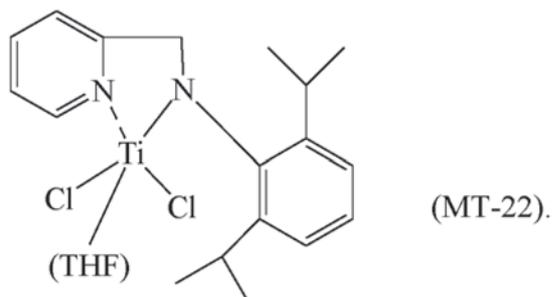


Se añadieron 1,0 ml de una solución 0,8 M de tetracloruro de titanio (TiCl_4) en heptano (0,80 mmoles), gota a gota, a una solución de 0,167 g del ligando que tiene la fórmula (L5) (0,787 mmoles) obtenida como se describe en el Ejemplo 5, en heptano (20 ml), en un matraz volumétrico de 100 ml: se observó inmediatamente la formación de un sólido de color naranja. El conjunto se dejó, con agitación, a temperatura de reflujo, durante 3 horas y después se llevó a temperatura ambiente obteniendo una suspensión de color pardo. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con hexano (2 x 3 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, obteniendo 0,27 g (rendimiento = 94 %) de un producto sólido de color pardo correspondiente al complejo $\text{TiCl}_3(\text{L5})$.

Análisis elemental [encontrado (calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ti}$): C: 45,33 % (46,00 %); H: 3,90 % (4,14 %); N: 7,45 % (7,66 %); Ti: 12,45 % (13,10 %); Cl: 28,32 % (29,10 %).

Ejemplo 15

Síntesis de $\text{TiCl}_2(\text{THF})(\text{L1})$ [muestra MT-22]



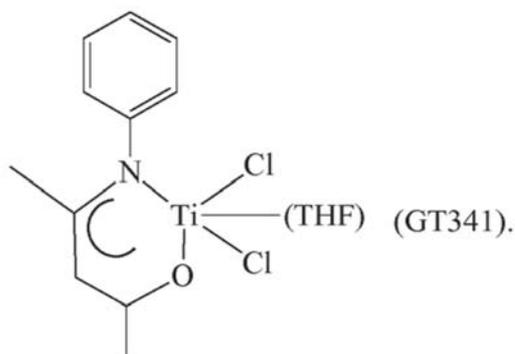
Se añadieron 0,307 g del complejo de tricloruro de titanio:tetrahidrofurano (1:3) $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$ (0,829 mmoles), gota a gota, a una solución de 0,222 g del ligando que tiene la fórmula (L1) (0,827 mmoles) obtenida como se describe en el

Ejemplo 1, en tolueno (20 ml), en un matraz volumétrico de 100 ml: se observó inmediatamente la formación de una suspensión de color verde oscuro. El conjunto se dejó, con agitación, a temperatura de reflujo, durante 3 horas y después se llevó a temperatura ambiente obteniendo una suspensión de color pardo. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con hexano (2 x 3 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, obteniendo 0,19 g (rendimiento = 59 %) de un producto sólido de color pardo correspondiente al complejo $\text{TiCl}_2(\text{THF})(\text{L5})$.

Análisis elemental [encontrado (calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ti}$): C: 55,37 % (55,98 %); H: 5,75 % (6,00 %); N: 7,00 % (7,25 %); Ti: 12,02 % (12,40 %); Cl: 18,97 % (18,36 %).

10 Ejemplo 16

Síntesis de $\text{TiCl}_2(\text{THF})(\text{L6})$ [muestra GT-341]



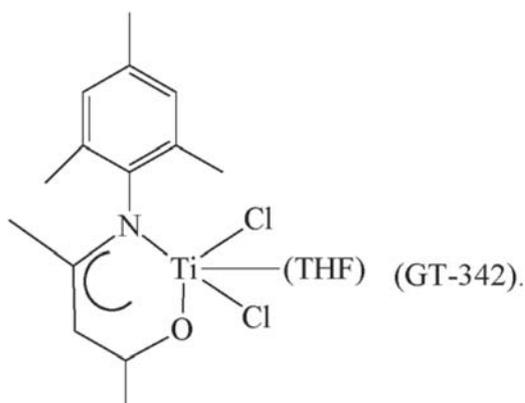
15 Se añadieron 1,7 ml de una solución 1,6 M de *n*-butillitio en hexano (2,72 mmoles), gota a gota, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, a una suspensión de 0,471 g del ligando que tiene la fórmula (L6) (2,69 mmoles) obtenido como se describe en el Ejemplo 6, en tolueno (20 ml), en un matraz volumétrico de 50 ml, obteniendo una mezcla de color amarillo. El conjunto se llevó a temperatura ambiente y se dejó, a dicha temperatura, con agitación, durante 5 horas. Posteriormente, se añadieron 0,991 g del complejo de tricloruro de titanio:tetrahidrofurano (1:3) $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$ (2,67 mmoles): la suspensión obtenida se dejó reaccionar, con agitación, durante 15 horas, a temperatura ambiente. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con hexano (2x5 ml) y se secó al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 0,738 g (rendimiento = 82 %) de un producto sólido de color pardo oscuro correspondiente al complejo $\text{TiCl}_2(\text{THF})(\text{L6})$.

25 Análisis elemental [encontrado (calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NOTi}$): C: 50,00 % (49,35 %); H: 5,25 % (5,52 %); N: 3,70 % (3,84 %); Ti: 13,78 % (13,11 %); Cl: 19,91 % (19,42 %).

La Figura 8 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido - ATR) del complejo $\text{TiCl}_2(\text{THF})(\text{L6})$ obtenido.

30 Ejemplo 17

Síntesis de $\text{TiCl}_2(\text{THF})(\text{L7})$ [muestra GT-342]



35 Se añadieron 1,6 ml de una solución 1,6 M de *n*-butillitio en hexano (2,56 mmoles), gota a gota, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, a una suspensión de 0,561 g del ligando que tiene la fórmula (L7) (2,58 mmoles) obtenido como se describe en el Ejemplo 7, en tolueno (20 ml), en un matraz volumétrico de 50 ml, obteniendo una mezcla de color amarillo. El conjunto se llevó a temperatura ambiente y se dejó, a dicha temperatura, con agitación, durante 5 horas. Posteriormente, se añadieron 0,955 g del complejo de tricloruro de titanio:tetrahidrofurano (1:3) $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$ (2,58 mmoles): la suspensión obtenida

se dejó reaccionar, con agitación, durante 15 horas, a temperatura ambiente. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con hexano (2x5 ml) y se secó al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 0,873 g (rendimiento = 89 %) de un producto sólido de color pardo oscuro correspondiente al complejo $\text{TiCl}_2(\text{THF})(\text{L7})$.

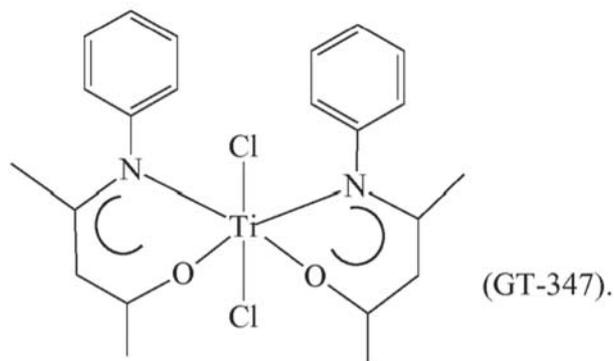
- 5 Análisis elemental [encontrado (calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NOTi}$): C: 52,04 % (53,09 %); H: 6,01 % (6,44 %); N: 3,05 % (3,44 %); Ti: 10,84 % (11,76 %); Cl: 17,87 % (17,41 %).

La Figura 9 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido - ATR) del complejo $\text{TiCl}_2(\text{THF})(\text{L7})$ obtenido.

Ejemplo 18

10

Síntesis de $\text{TiCl}_2(\text{L6})_2$ [muestra GT-347]



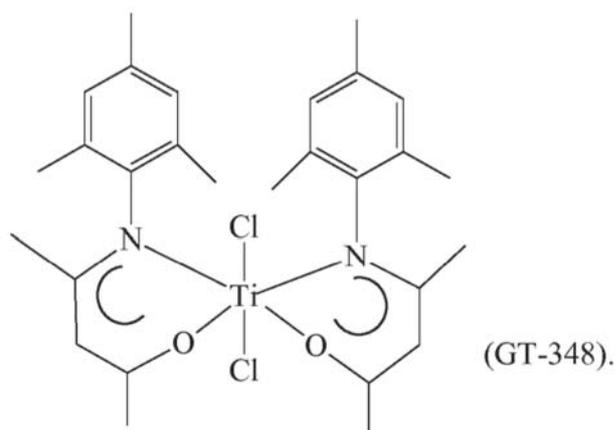
- 15 Se añadieron 2,0 ml de una solución 1,6 M de *n*-butillitio en hexano (3,20 mmoles), gota a gota, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, a una suspensión de 0,563 g del ligando que tiene la fórmula (L6) (3,21 mmoles) obtenido como se describe en el Ejemplo 1, en heptano (20 ml), en un matraz volumétrico de 50 ml, obteniendo una mezcla de color amarillo. El conjunto se llevó a temperatura ambiente y se dejó, a dicha temperatura, con agitación, durante 5 horas. Posteriormente, se añadieron 3,1 ml de una solución 0,51 M de tetracloruro de titanio (TiCl_4) en heptano (1,58 mmoles), gota a gota, a $0\text{ }^\circ\text{C}$: la suspensión obtenida se dejó reaccionar, con agitación, durante 15 horas, a temperatura ambiente. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con hexano (2x5 ml) y se secó al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 0,732 g (rendimiento = 90 %) de un producto sólido de color pardo oscuro correspondiente al complejo $\text{TiCl}_2(\text{L6})_2$.

- 25 Análisis elemental [encontrado (calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{NOTi}$): C: 56,95 % (56,56 %); H: 5,25 % (5,18 %); N: 5,90 % (6,00 %); Ti: 10,45 % (10,25 %); Cl: 15,87 % (15,18 %).

La Figura 10 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido - ATR) del complejo $\text{TiCl}_2(\text{L6})$ obtenido.

Ejemplo 19

30 Síntesis de $\text{TiCl}_2(\text{L7})_2$ [muestra GT-348]



- 35 Se añadieron 2,0 ml de una solución 1,6 M de *n*-butillitio en hexano (3,20 mmoles), gota a gota, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, a una suspensión de 0,696 g del ligando que tiene la fórmula (L7) (3,20 mmoles) obtenido como se describe en el Ejemplo 7, en heptano (20 ml), en un matraz volumétrico de 50 ml, obteniendo una mezcla de color amarillo. El conjunto se llevó a temperatura ambiente y se dejó, a dicha temperatura, con agitación, durante 5 horas. Posteriormente, se añadieron 3,1 ml de una solución 0,51 M de tetracloruro de titanio (TiCl_4) en heptano (1,58 mmoles), gota a gota, a

0 °C: la suspensión obtenida se dejó reaccionar, con agitación, durante 15 horas, a temperatura ambiente. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con hexano (2x5 ml) y se secó al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 0,743 g (rendimiento = 74 %) de un producto sólido de color pardo oscuro correspondiente al complejo $TiCl_2(L7)_2$.

- 5 Análisis elemental [encontrado (calculado para $C_{28}H_{38}Cl_4NOTi$): C: 59,00 % (60,99 %); H: 6,0 % (6,58 %); N: 4,99 % (5,08 %); Ti: 7,99 % (8,68 %); Cl: 12,74 % (12,86 %).

La Figura 11 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido - ATR) del complejo $TiCl_2(L7)$ obtenido.

Ejemplo 20 (gI960)

- 10 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno iguales a aproximadamente 1,4 g, frío (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,5 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_4(L2)$ [muestra BM2-211] (2,18 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,36 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 9. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 60 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía 4 % de otioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,270 g de polibutadieno con una estructura prevalentemente 1,4-cis que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 82,2 %: en la Tabla 1 se indican características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido.

La Figura 12 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 21 (gI981)

- 25 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno iguales a aproximadamente 1,4 g, frío (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,4 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_3(L1)$ [muestra BM2-227] (2,32 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,64 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 11. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 7 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía 4 % de otioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,601 g de polibutadieno con una estructura prevalentemente 1,4-cis que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 82,5 %: en la Tabla 1 se indican características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido.

La Figura 13 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

- 40 La Figura 14 muestra el diagrama GPC del polibutadieno obtenido.

La Figura 15 muestra los espectros de RMN 1H (inferior) y RMN ^{13}C (superior) del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 22 (g1109)

- 45 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno iguales a aproximadamente 1,4 g, frío (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 8,02 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_3(L4)$ [muestra MT-11] (1,68 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 3,36 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 12. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 65 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía 4 % de otioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,719 g de polibutadieno con una estructura prevalentemente 1,4-cis que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 87,1 %: en la Tabla 1 se indican características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido. La Figura 16 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 23 (g1108)

- 60 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno iguales a aproximadamente 1,4 g, frío (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,66 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_3(L3)$ [muestra MT-27] (2,04 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,08 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 12. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 135 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía 4 % de otioxidante Irganox®

1076 (Ciba), obteniendo 0,562 g de polibutadieno con una estructura prevalentemente 1,4-cis que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 81,2 %: en la Tabla 1 se indican características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido. La Figura 17 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

5 Ejemplo 24 (g1084)

Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno iguales a aproximadamente 1,4 g, frío (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,88 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_3(L5)$ [muestra MT-32] (1,82 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 3,64 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 14. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 7 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía 4 % de otioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,424 g de polibutadieno con una estructura prevalentemente 1,4-cis que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 84,1 %: en la Tabla 1 se indican características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido.

La Figura 18 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

La Figura 19 muestra el diagrama GPC del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 25 (g1085)

Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno iguales a aproximadamente 1,4 g, frío (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,8 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_2(THF)(L1)$ [muestra MT-22] (1,89 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 3,78 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 15. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 5 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía 4 % de otioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno con una estructura prevalentemente 1,4-cis que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 84,4 %: en la Tabla 1 se indican características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido. La Figura 20 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 26 (ip2)

Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno iguales a aproximadamente 1,4 g, frío (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,8 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_2(THF)(L6)$ [muestra GT-341] (1,68 ml de una suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 3,36 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 16. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 1080 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía 4 % de otioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,294 g de polibutadieno con una estructura prevalentemente 1,4-cis que tiene un contenido de unidades 1,4-cis de 81,1 %: en la Tabla 1 se indican características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido.

La Figura 21 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

La Figura 22 muestra el diagrama GPC del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 27(ip3)

Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno iguales a aproximadamente 1,4 g, frío (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,8 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_2(THF)(L7)$ [muestra GT-342] (1,89 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 3,78 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 17. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 1080 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía 4 % de otioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,379 g de polibutadieno con una estructura prevalentemente 1,4-cis que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 82,2 %: en la Tabla 1 se indican características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido.

La Figura 23 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

La Figura 24 muestra el diagrama GPC del polibutadieno obtenido.

La Figura 25 muestra los espectros de RMN ¹H (inferior) y RMN ¹³C (superior) del polibutadieno obtenido.

5 Ejemplo 28(ip4)

Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno iguales a aproximadamente 1,4 g, frío (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,0 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1x10⁻² moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo TiCl₂(L6)₂ [muestra GT-347] (2,76 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ ml; 1 x 10⁻⁵ moles, igual a aproximadamente 5,52 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 18. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 1350 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía 4 % de otioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,239 g de polibutadieno con una estructura prevalentemente 1,4-cis que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 86,0 %: en la Tabla 1 se indican características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido. La Figura 26 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

20 Ejemplo 29 (ip7)

Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno iguales a aproximadamente 1,4 g, frío (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 6,5 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1x10⁻² moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo TiCl₂(L7)₂ [muestra GT-348] (3,19 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ ml; 1 x 10⁻⁵ moles, igual a aproximadamente 6,38 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 19. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 3900 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía 4 % de otioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,252 g de polibutadieno con una estructura prevalentemente 1,4-cis que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 85,3 %: en la Tabla 1 se indican características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido. La Figura 27 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 30 (gr001)

35 Se pusieron 2 ml de isopreno iguales a aproximadamente 1,36 g en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,5 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1x10⁻² moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo TiCl₄(L2) [muestra BM2-211] (2,18 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ ml; 1 x 10⁻⁵ moles, igual a aproximadamente 4,36 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 9. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 300 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,289 g de poliisopreno con una estructura mixta que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 57,1 % y un contenido de unidad 3,4 igual al 42,9 %: en la Tabla 2 se indican características adicionales del procedimiento y del poliisopreno obtenido.

Ejemplo 31 (gr002)

50 Se pusieron 2 ml de isopreno iguales a aproximadamente 1,36 g en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,4 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1x10⁻² moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo TiCl₃(L1) [muestra BM2-227] (2,32 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ ml; 1 x 10⁻⁵ moles, igual a aproximadamente 4,64 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 11. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 30 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,757 g de poliisopreno con una estructura mixta que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 56,5 % y un contenido de unidad 3,4 igual al 43,5 %: en la Tabla 2 se indican características adicionales del procedimiento y del poliisopreno obtenido.

60 Ejemplo 32 (g1113)

65 Se pusieron 2 ml de isopreno iguales a aproximadamente 1,36 g en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 8,02 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1x10⁻² moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo TiCl₃(L4) [muestra MT-11] (1,68 ml de una suspensión en tolueno a una concentración

igual a 2 mg/ ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 3,36 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 12. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 100 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,214 g de poliisopreno con una estructura mixta que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 55,2 % y un contenido de unidad 3,4 igual al 44,8 %: en la Tabla 2 se indican características adicionales del procedimiento y del poliisopreno obtenido.

La Figura 28 muestra el espectro de FT-IR del poliisopreno obtenido.

La Figura 29 muestra el diagrama GPC del poliisopreno obtenido.

Ejemplo 33 (g1114)

Se pusieron 2 ml de isopreno iguales a aproximadamente 1,36 g en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 8,02 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_3(L3)$ [muestra MT-27] (2,04 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,08 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 13. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 200 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,197 g de poliisopreno con una estructura mixta que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 55,9 % y un contenido de unidad 3,4 igual al 44,1 %: en la Tabla 2 se indican características adicionales del procedimiento y del poliisopreno obtenido.

La Figura 30 muestra el espectro de FT-IR del poliisopreno obtenido.

La Figura 31 muestra el diagrama GPC del poliisopreno obtenido.

Ejemplo 34 (ip26)

Se pusieron 2 ml de isopreno iguales a aproximadamente 1,36 g en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,9 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_3(L5)$ [muestra MT-32] (1,83 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 3,66 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 14. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 150 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,811 g de poliisopreno con una estructura mixta que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 31,5 % y un contenido de unidad 3,4 igual al 68,5 %: en la Tabla 2 se indican características adicionales del procedimiento y del poliisopreno obtenido.

La Figura 32 muestra el espectro de FT-IR del poliisopreno obtenido.

La Figura 33 muestra el diagrama GPC del poliisopreno obtenido.

La Figura 34 muestra los espectros de RMN 1H (inferior) y RMN ^{13}C (superior) del poliisopreno obtenido.

Ejemplo 35 (g1089)

Se pusieron 2 ml de isopreno iguales a aproximadamente 1,36 g en un tubo de ensayo de 25 ml. Posteriormente, se añadieron 7,77 ml de tolueno y la temperatura de la solución obtenida de este modo se llevó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $TiCl_2(THF)(L1)$ [muestra MT-22] (1,89 ml de una suspensión en tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 3,78 mg) se obtuvo como se describe en el Ejemplo 15. El conjunto se mantuvo en agitación magnética, a 20 °C, durante 165 minutos. Después, la polimerización se detuvo añadiendo 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero obtenido se coaguló añadiendo 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,050 g de poliisopreno con una estructura mixta que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 39,4 % y un contenido de unidad 3,4 igual al 61,6 %: en la Tabla 2 se indican características adicionales del procedimiento y del poliisopreno obtenido. La Figura 35 muestra el espectro de FT-IR del poliisopreno obtenido.

La Figura 36 muestra el diagrama GPC del poliisopreno obtenido.

La Figura 37 muestra el espectro de RMN 1H del poliisopreno obtenido.

TABLA 1

Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de titanio

ES 2 776 624 T3

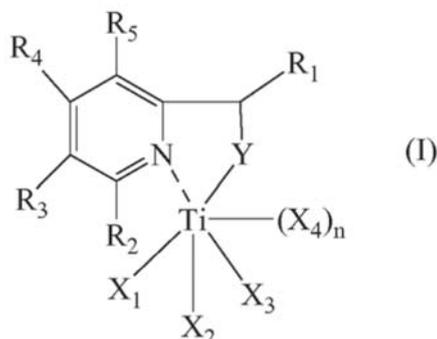
Ejemplo	Tiempo (min)	Rendimiento (g)	Conversión (%)	1,4-cis (%)	PM _p (g x mol ⁻¹)	PM _p /PM _n
20	60	0,270	19,3	82,2	285700	2,1
21	7	0,601	42,9	82,5	314600	2,0
22	65	0,719	51,4	87,1	305400	2,0
23	135	0,562	40,1	81,2	535800	1,9
24	7	0,424	30,3	84,1	654771	1,8
25	5	1,4	100	84,4	745300	2,1
26	1080	0,294	21	81,1	81200	1,8
27	1080	0,379	27	82,2	111600	2,0
28	1350	0,239	17	86,0	43800	1,9
29	3900	0,252	18	85,3	57900	1,7

TABLA 2

Polimerización de isopreno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de titanio						
Ejemplo	Tiempo (min)	Rendimiento (g)	Conversión (%)	1,4-cis/3,4 (%)	PM _p (g x mol ⁻¹)	PM _p /PM _n
30	300	0,289	21,3	57,1/42,9	248500	2,2
31	30	0,757	55,7	56,5/43,5	267600	2,1
32	100	0,214	15,7	55,2/44,8	453800	2,4
33	200	0,197	14,5	55,9/44,1	497100	2,0
34	150	0,811	59,6	31,5/68,5	351200	2,8
35	165	1,05	77,9	39,4/61,6	575643	2,0

REIVINDICACIONES

1. Complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I):



5

en la que:

- 10 - R₁ representa un átomo de hidrógeno; o se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- 15 - R₂, R₃, R₄ y R₅, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos nitro, grupos hidroxilo, grupos amino;
- 20 - Y representa un grupo NH-R₆ en el que R₆ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos; o un grupo N-R₇ en el que R₇ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- 25 - X₁, X₂, X₃ y X₄, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo, yodo, preferentemente, cloro; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, grupos -OCOR₈ o grupos -OR₈ en los que R₈ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅; o uno de X₁, X₂ y X₃ se selecciona entre éteres, tales como éter dietílico, tetrahydrofurano (THF), dimetoxietano, preferentemente es tetrahydrofurano (THF);
- 30 - n es 1 en el caso en el que Y representa un grupo NH-R₆ en el que R₆ tiene los mismos significados indicados anteriormente; o es 0 en el caso en el que Y representa un grupo N-R₇ en el que R₇ tiene los mismos significados indicados anteriormente, o en el caso en el que uno de X₁, X₂ y X₃ se selecciona entre éteres.

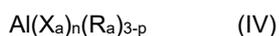
2. Complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que:

- 35 - R₁ representa un átomo de hidrógeno; o se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀, preferentemente es metilo;
- 40 - R₂, R₃, R₄ y R₅, mutuamente idénticos, representan un átomo de hidrógeno;
- 45 - Y representa un grupo NH-R₆ o un grupo N-R₇ en el que R₆ y R₇ se seleccionan entre grupos arilo opcionalmente sustituidos; preferentemente son fenilo o fenilo sustituido con uno o más grupos metilo, *iso*-propilo, *tert*-butilo; - X₁, X₂, X₃ y X₄, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo, yodo, preferentemente, cloro; o uno de X₁, X₂, X₃ es tetrahydrofurano (THF);
- 50 - n es 1 en el caso en el que Y representa un grupo NH-R₆ en el que R₆ tiene los mismos significados indicados anteriormente; o es 0 en el caso en el que Y representa un grupo N-R₇ en el que R₇ tiene los mismos significados indicados anteriormente, o en el caso en el que Y representa un grupo N-R₇ en el que R₇ tiene los mismos significados indicados anteriormente y uno de X₁, X₂, X₃, es tetrahydrofurano.

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

- 55 (a) al menos un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I);
- 60 (b) al menos un co-catalizador seleccionado entre compuestos orgánicos de un elemento M' diferente de carbono, seleccionándose dicho elemento M' entre elementos que pertenecen a los grupos 2, 12, 13 o 14, de la Tabla Periódica de Elementos, preferentemente entre: boro, aluminio, cinc, magnesio, galio, estaño, más preferentemente aluminio, boro.

4. Un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho co-catalizador (b) se selecciona entre (b₁) alquil aluminio que tienen la fórmula general (IV):



en la que X_a representa un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo, yodo, flúor; R_a se selecciona entre grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y n es un número entero que varía de 0 a 2.

5 5. Un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho co-catalizador (b) se selecciona entre (b_2) compuestos orgánicos oxigenados de un elemento M' diferente de carbono que pertenece a los grupos 13 o 14 de la Tabla Periódica de Elementos, preferentemente compuestos de aluminio, galio, estaño.

10 6. Un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho co-catalizador (b) se selecciona entre (b_3) compuestos o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' diferente de carbono capaz de reaccionar con el complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, extrayendo de él un sustituyente X_1 , X_2 o X_3 α -enlazado, para formar, por un lado, al menos un compuesto neutro y, por otro lado, un compuesto iónico que consiste en un catión que contiene el metal (Ti) coordinado por el ligando, y un anión orgánico no coordinado que contiene el metal M' , cuya carga negativa está deslocalizada en una estructura multicéntrica.

20 7. Un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dichos alquil aluminio (b_1) que tienen la fórmula general (IV) son tri-etilaluminio, tri-*iso*-butil-aluminio (TIBA), hidruro de di-*iso*-butil-aluminio (DIBAH).

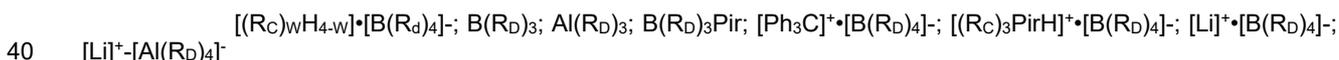
8. Un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dichos compuestos orgánicos oxigenados (b_2) se seleccionan entre aluminoxanos que tienen la fórmula general (V):



30 en la que R_9 , R_{10} y R_{11} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan entre grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y p es un número entero que varía de 0 a 1000.

9. Un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho compuesto orgánico oxigenado (b_2) es metilaluminoxano (MAO) como tal o en forma "seca" (MAO-seco).

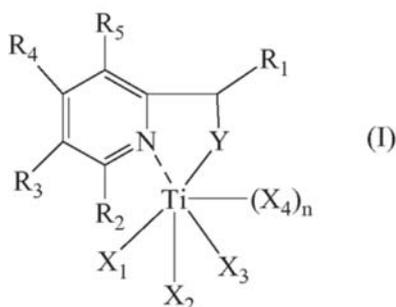
35 10. Un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dichos compuestos o mezclas de compuestos (b_3) se seleccionan entre compuestos orgánicos de aluminio y especialmente de boro, tales como los representados por las siguientes fórmulas generales:

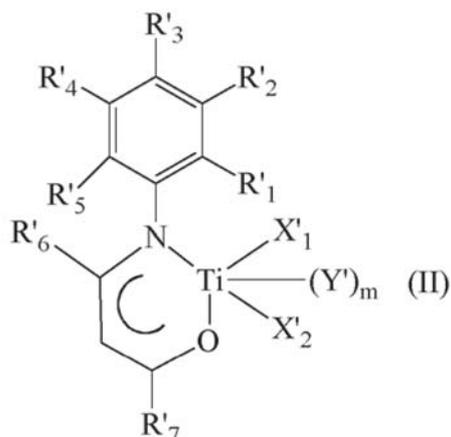


45 en las que w es un número entero que varía de 0 a 3, cada grupo R_C representa independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo R_D representa independientemente un grupo arilo parcial o totalmente, preferentemente totalmente, fluorado, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, Pir es un radical pirrol opcionalmente sustituido.

11. Proceso para la (co)polimerización de dienos conjugados, caracterizado por el hecho de usar un sistema catalítico que comprende:

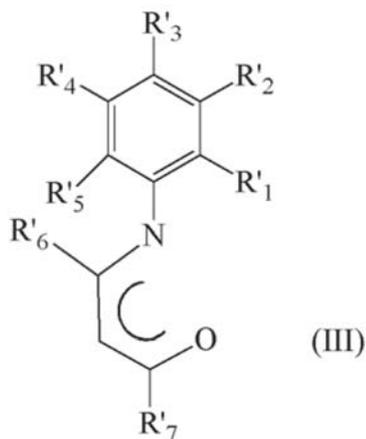
50 (a) al menos un complejo de nitrógeno titanio que tiene la fórmula general (I) o (II):





en la que:

- 5 - R₁ representa un átomo de hidrógeno; o se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- 10 - R₂, R₃, R₄ y R₅, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos nitro, grupos hidroxilo, grupos amino;
- 15 - Y representa un grupo NH-R₆ en el que R₆ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos; o un grupo N-R₇ en el que R₇ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- 20 - X₁, X₂, X₃ y X₄, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo, yodo, preferentemente, cloro; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, grupos -OCOR₈ o grupos -OR₈ en los que R₈ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅; o uno de X₁, X₂ y X₃ se selecciona entre éteres, tales como éter dietílico, tetrahydrofurano (THF), dimetoxietano, preferentemente es tetrahydrofurano (THF);
- 25 - n es 1 en el caso en el que Y representa un grupo NH-R₆ en el que R₆ tiene los mismos significados indicados anteriormente; o es 0 en el caso en el que Y representa un grupo N-R₇ en el que R₇ tiene los mismos significados indicados anteriormente, o en el caso en el que uno de X₁, X₂ y X₃ se selecciona entre éteres;
- 30 - R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- X₁ y X₂, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo, yodo, preferentemente, cloro; o se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅, grupos -OCOR₈ o grupos -OR₈ en los que R₈ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₁₅;
- Y' se selecciona entre éteres, tales como éter dietílico, tetrahydrofurano (THF), dimetoxietano, preferentemente es tetrahydrofurano (THF); o Y' representa un grupo que tiene la fórmula general (III):



en la que R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅, R'₆ y R'₇, tienen los mismos significados que se han indicado anteriormente;
- m es 0 o 1;

5 (b) al menos un co-catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10.

12. Proceso para la (co)polimerización de 1,3-butadieno o de isopreno (2-metil-1,3-butadieno), caracterizado por el hecho de utilizar el sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 11.

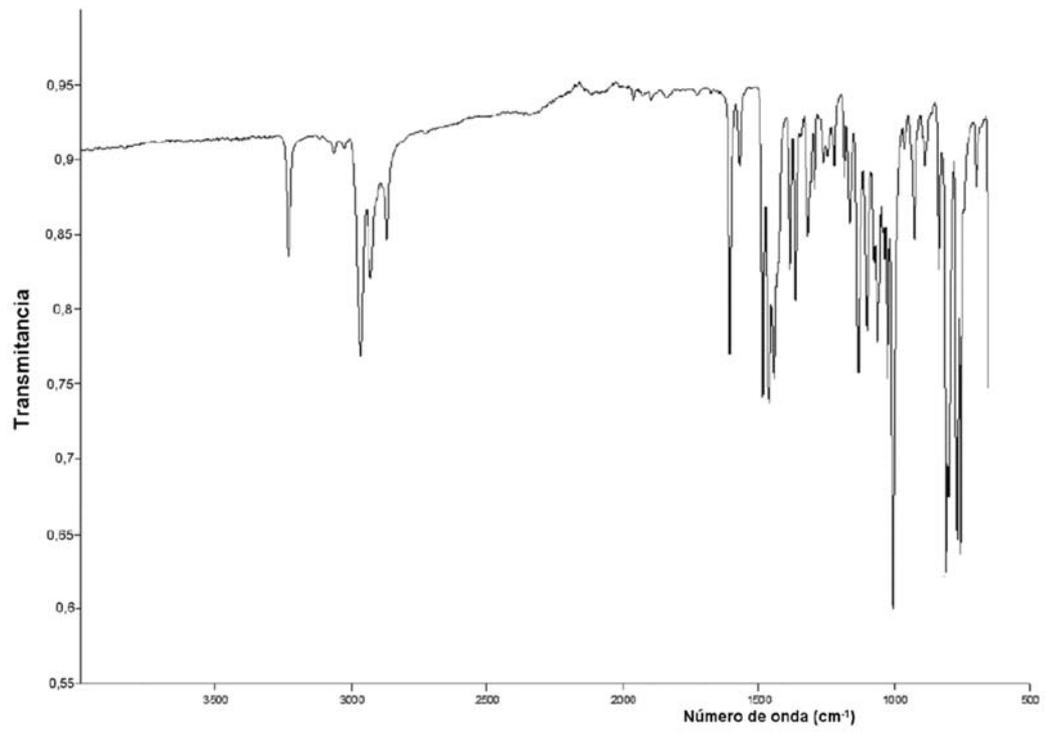


FIGURA 1

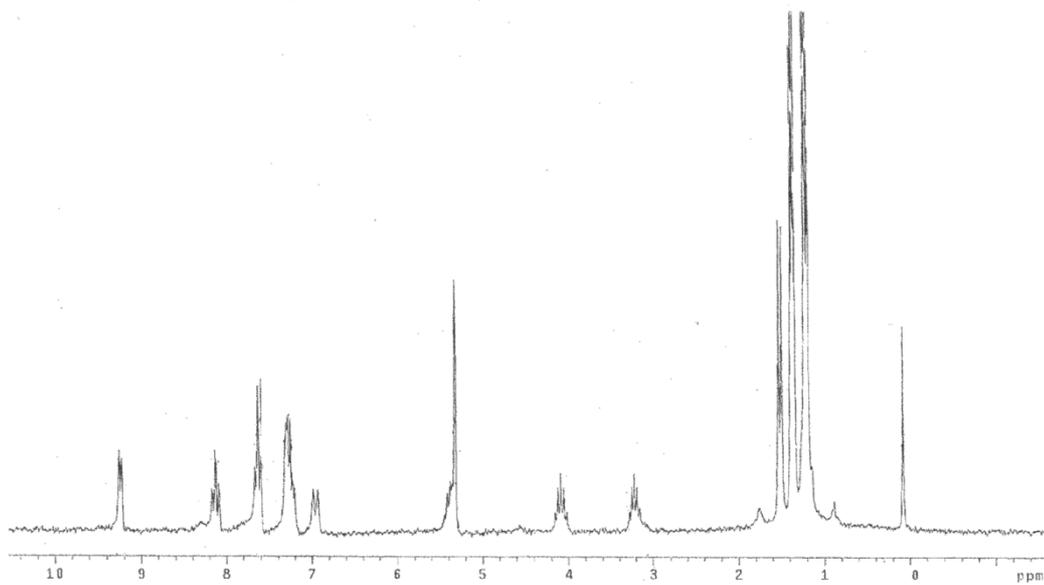


FIGURA 2

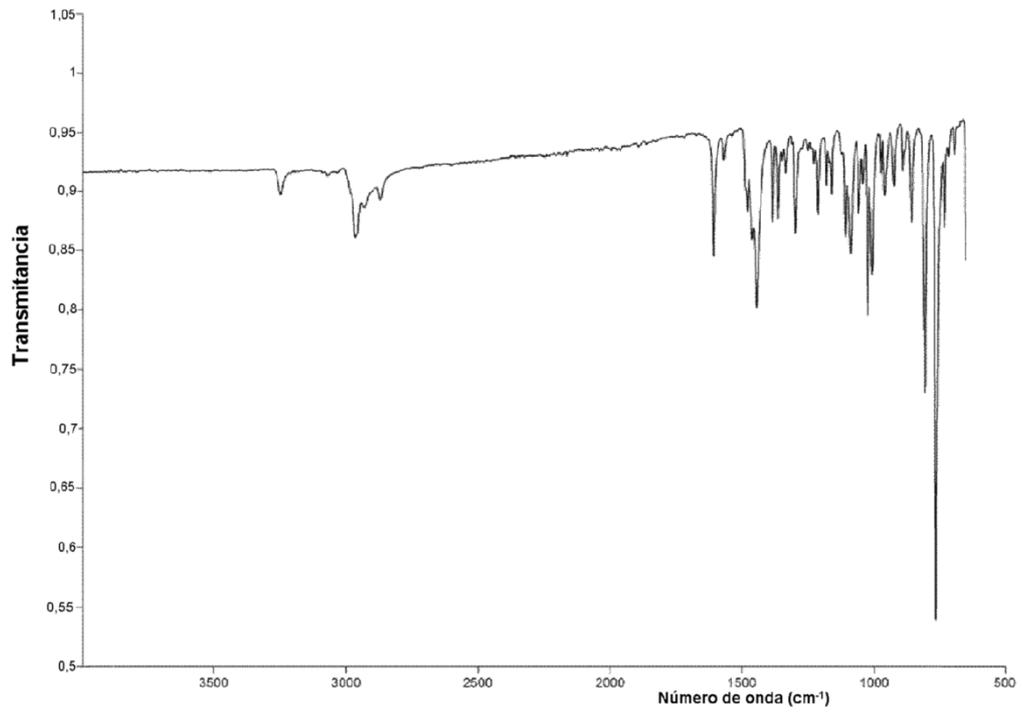


FIGURA 3

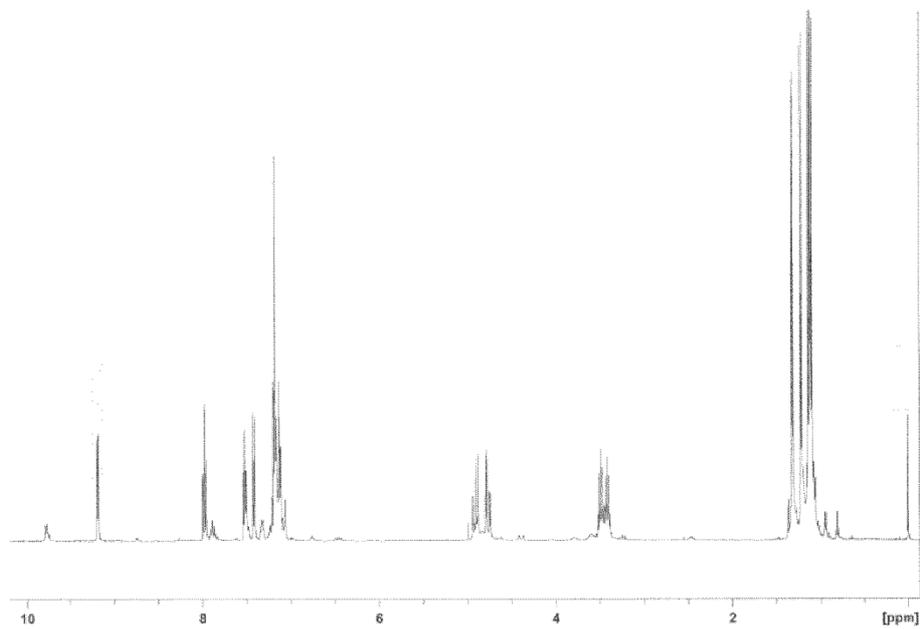


FIGURA 4

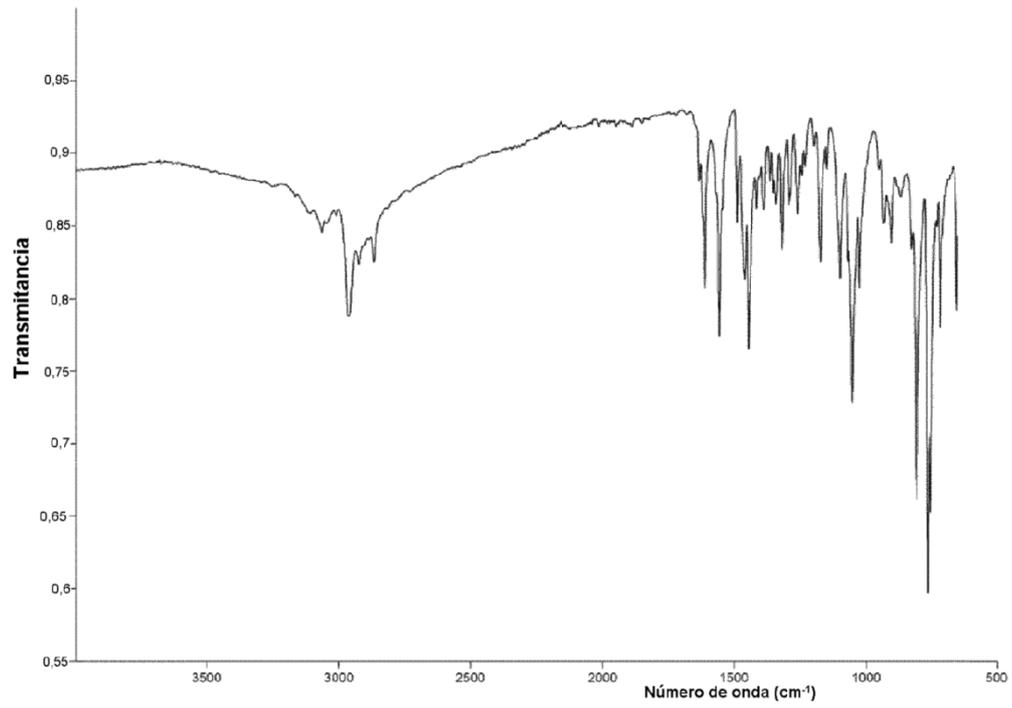


FIGURA 5

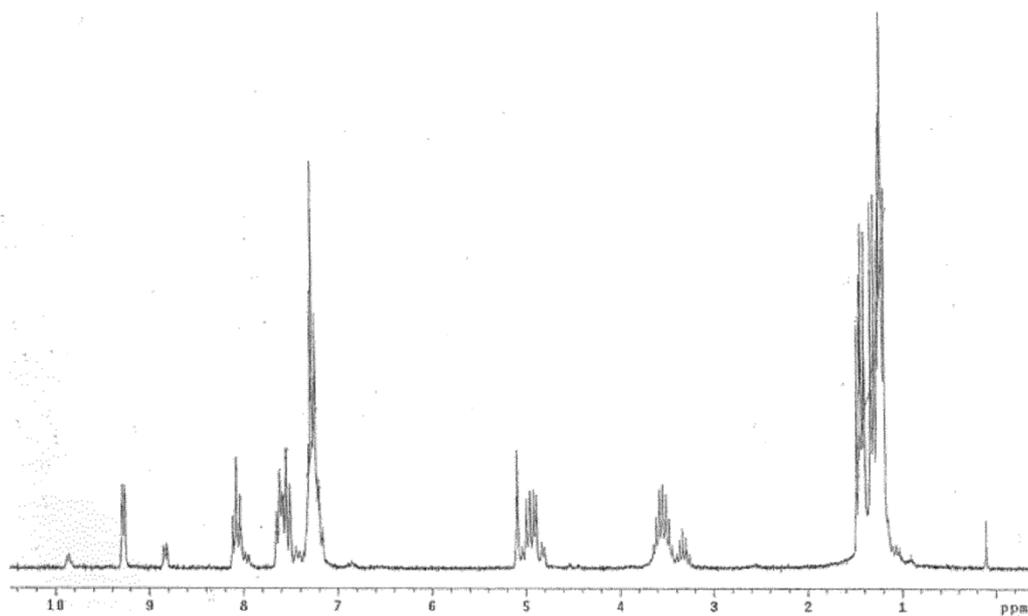


FIGURA 6

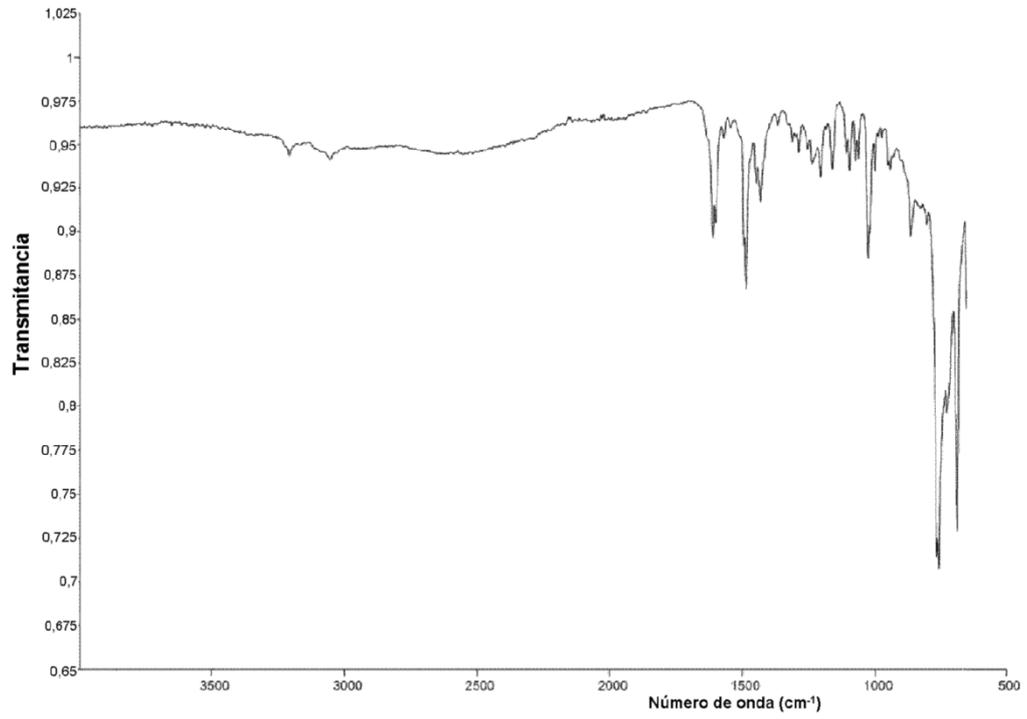


FIGURA 7

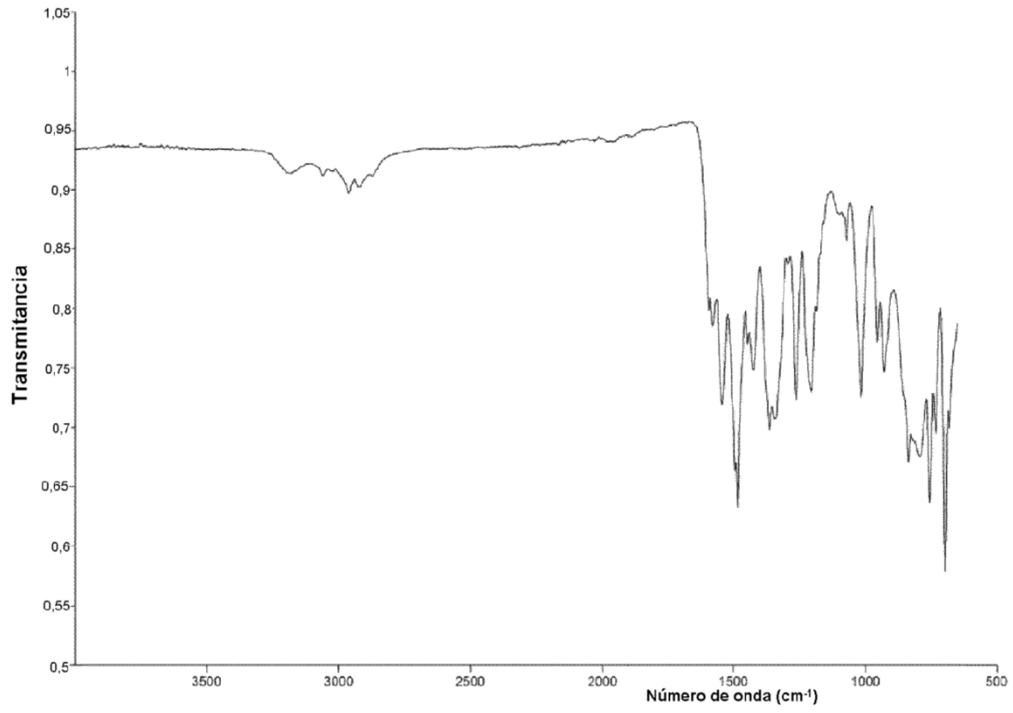


FIGURA 8

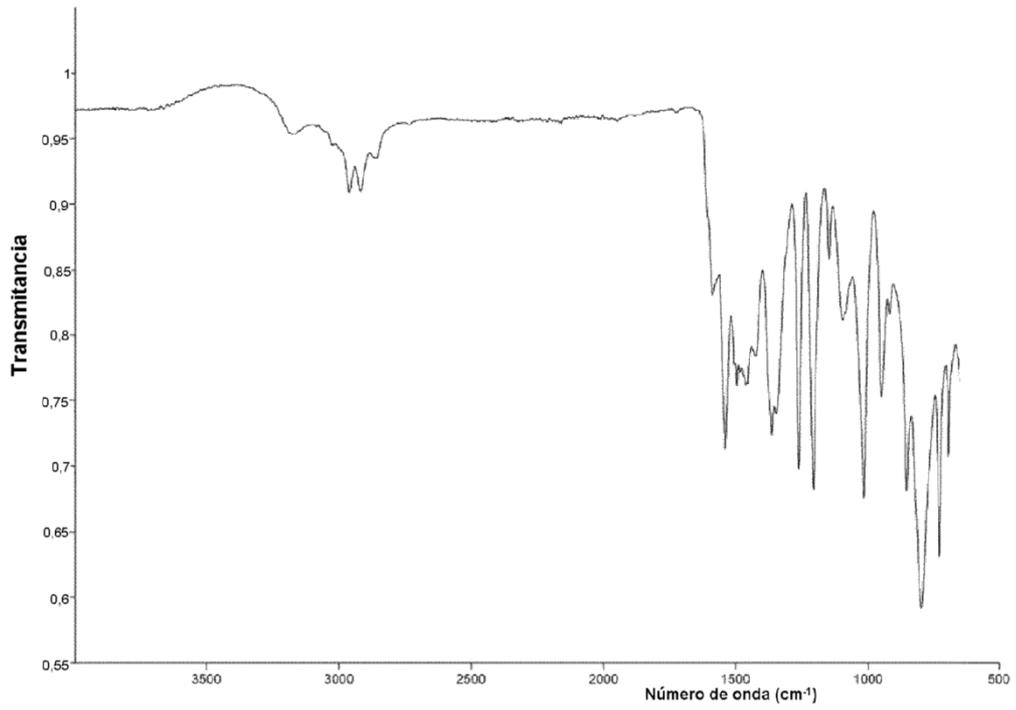


FIGURA 9

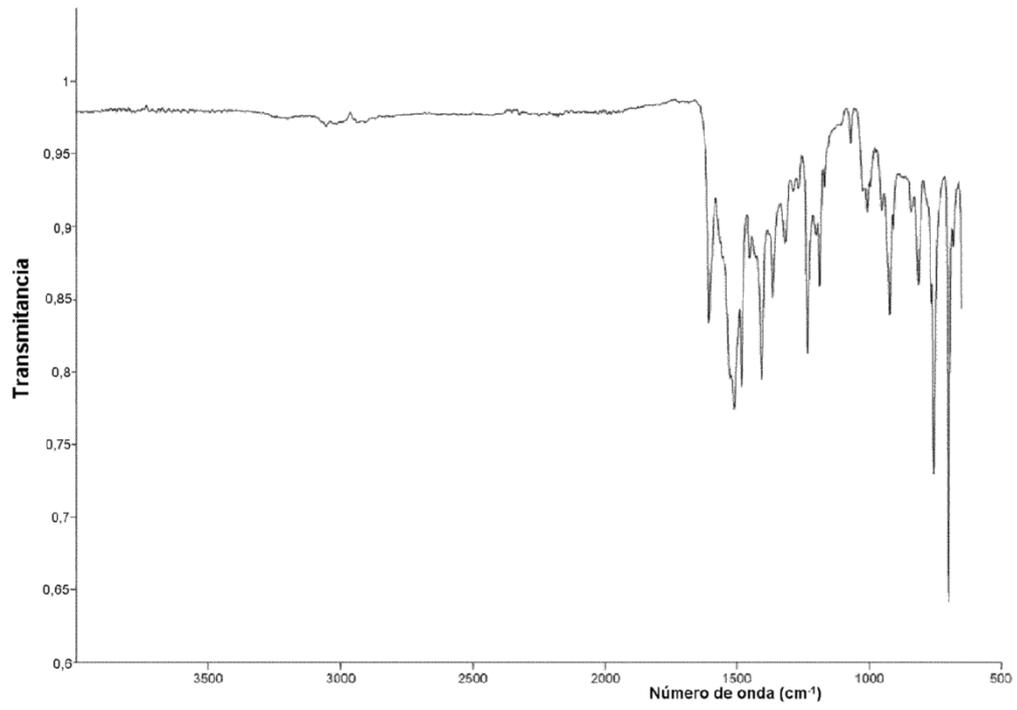


FIGURA 10

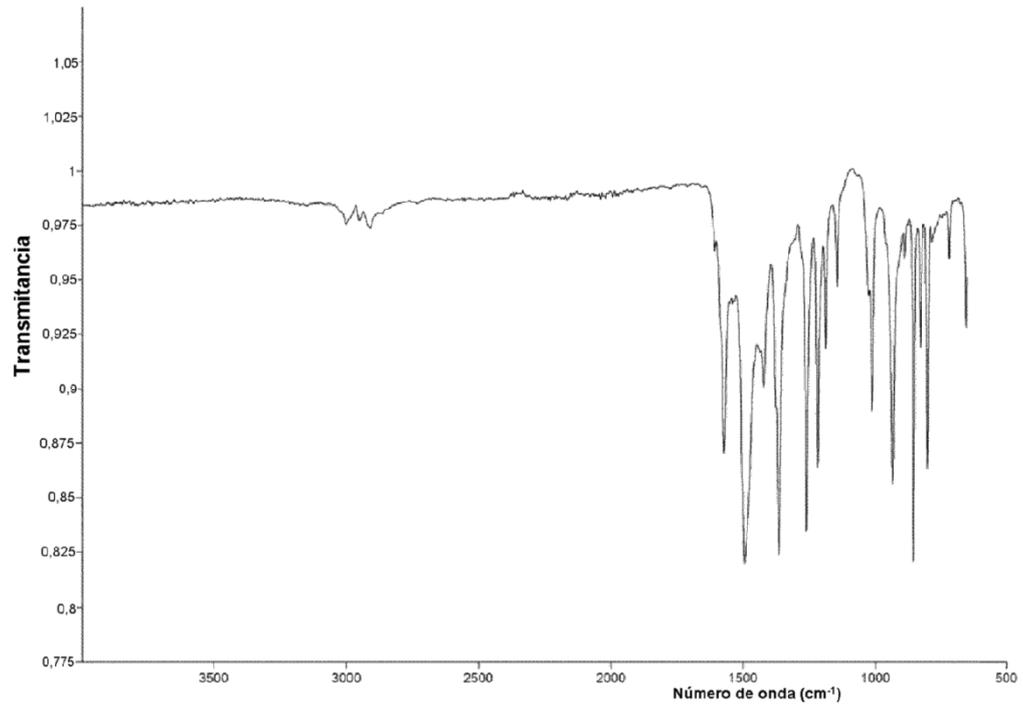


FIGURA 11

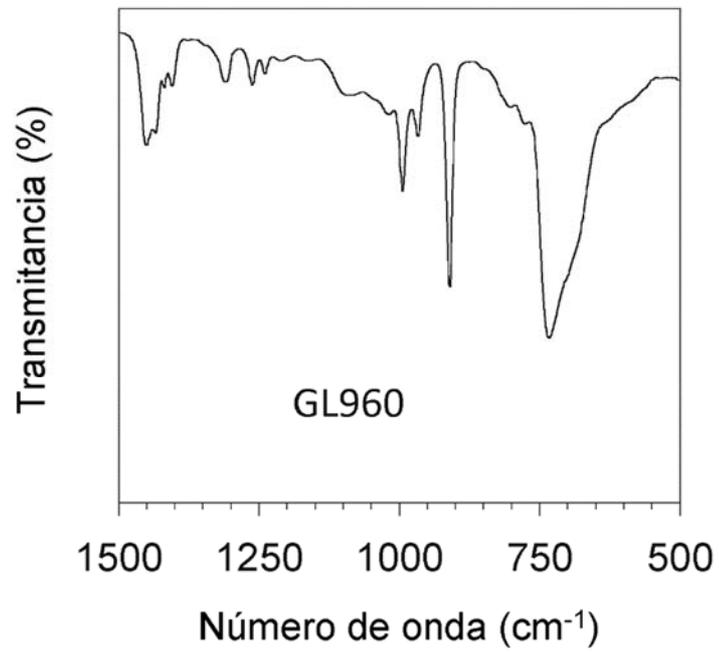


FIGURA 12

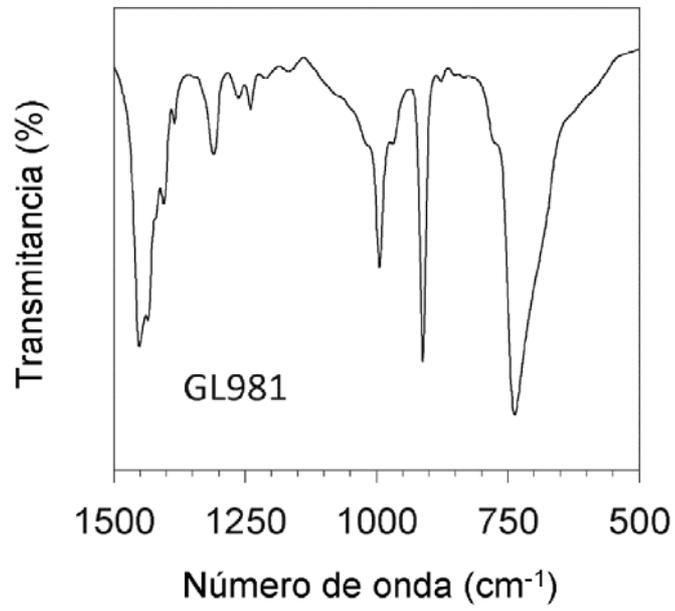


FIGURA 13

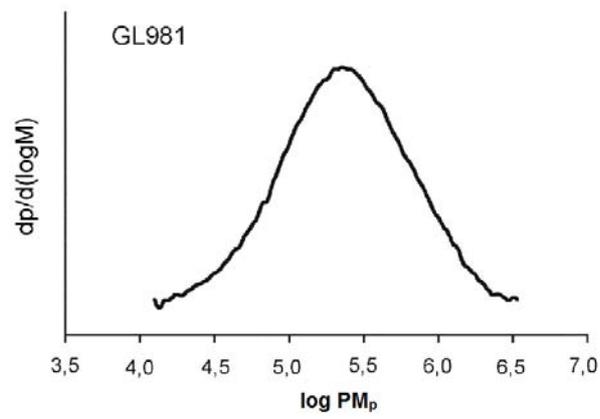


FIGURA 14

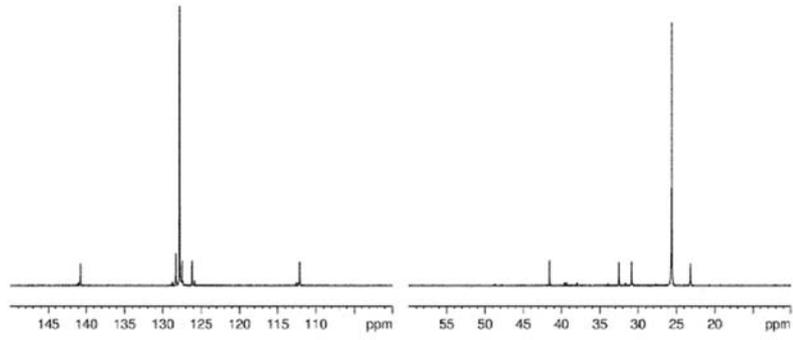


FIGURA 15

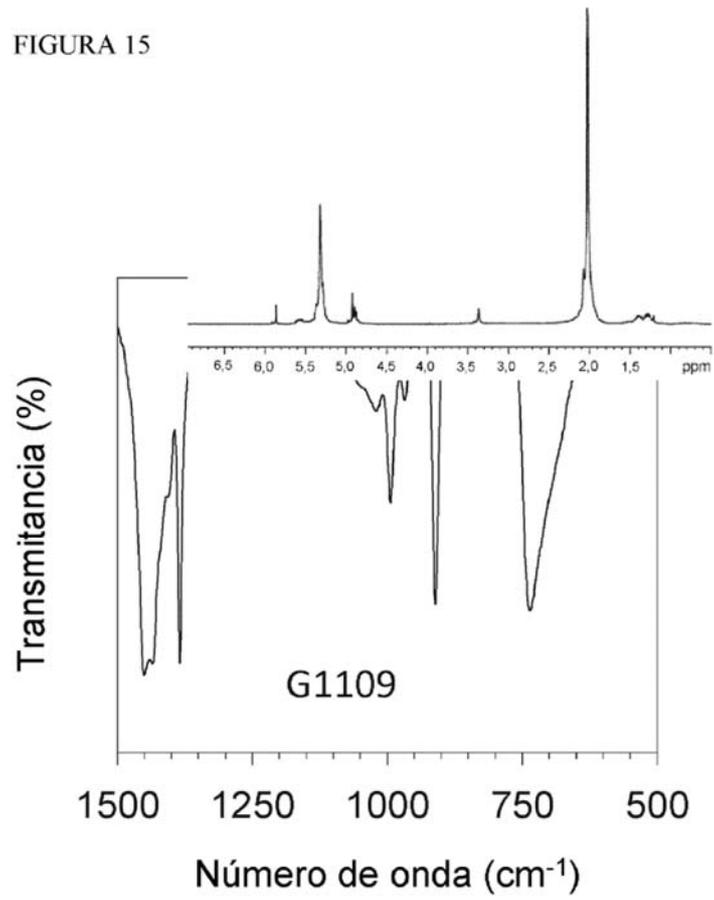


FIGURA 16

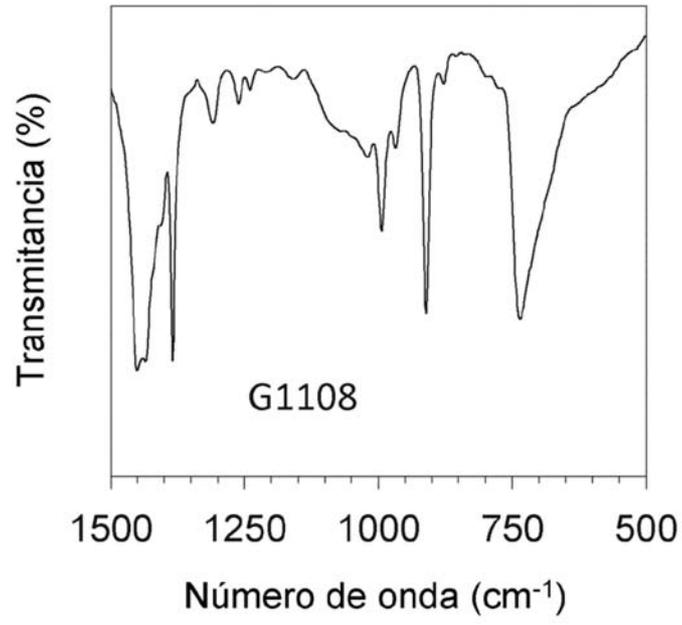


FIGURA 17

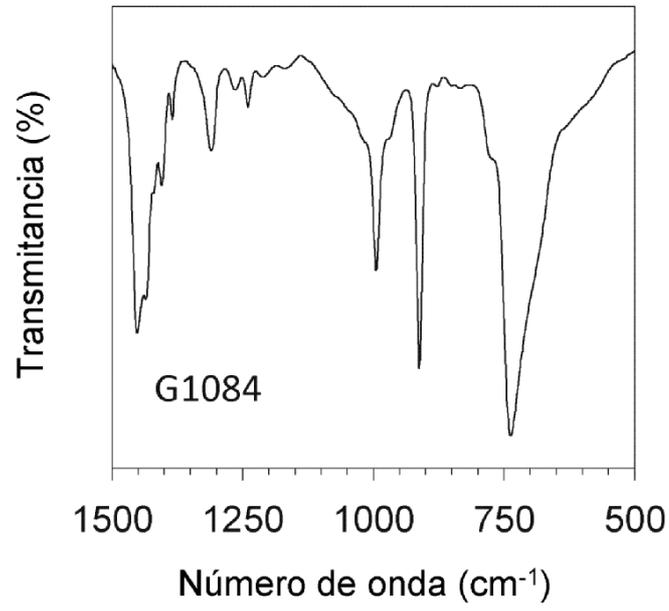


FIGURA 18

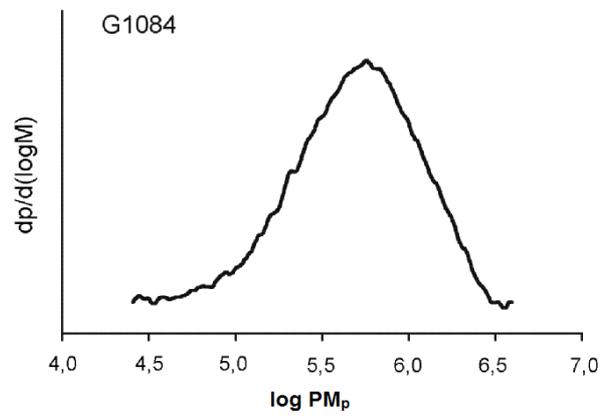


FIGURA 19

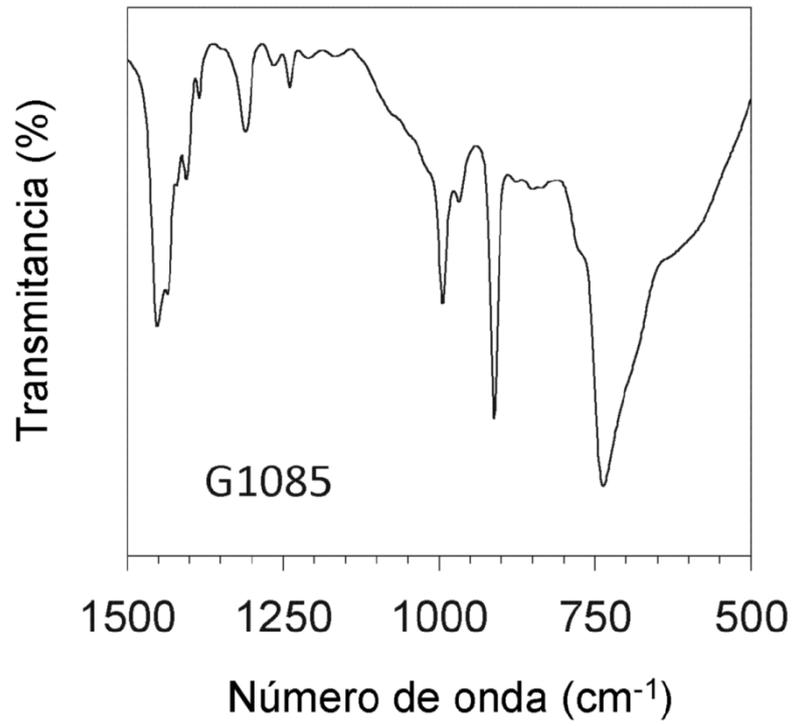


FIGURA 20

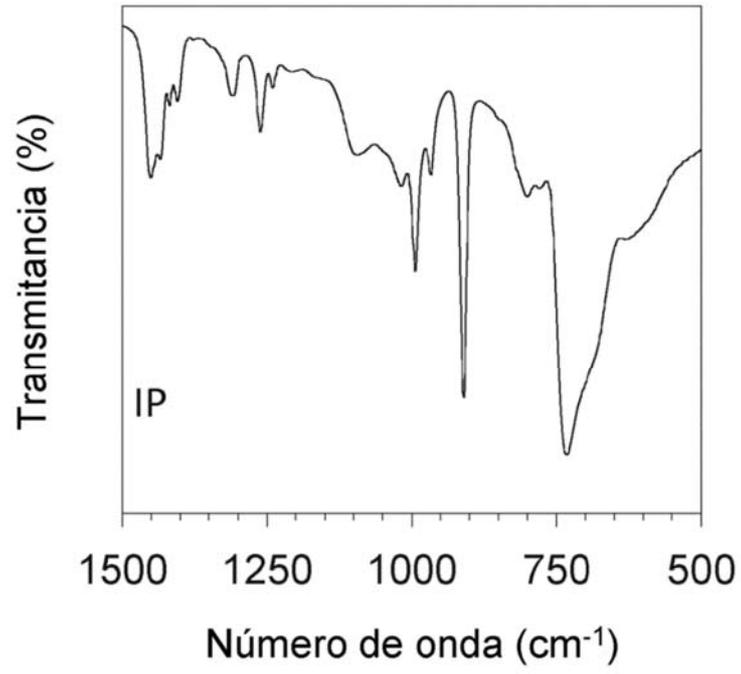


FIGURA 21

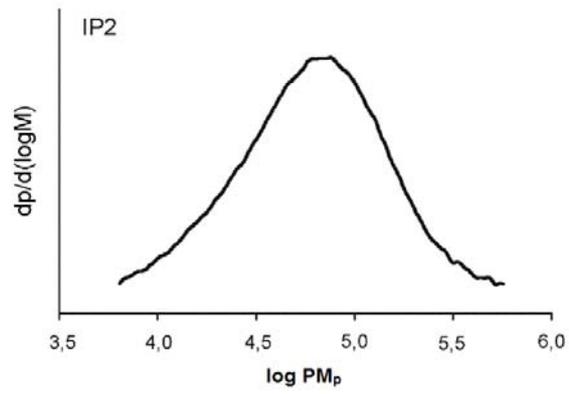


FIGURA 22

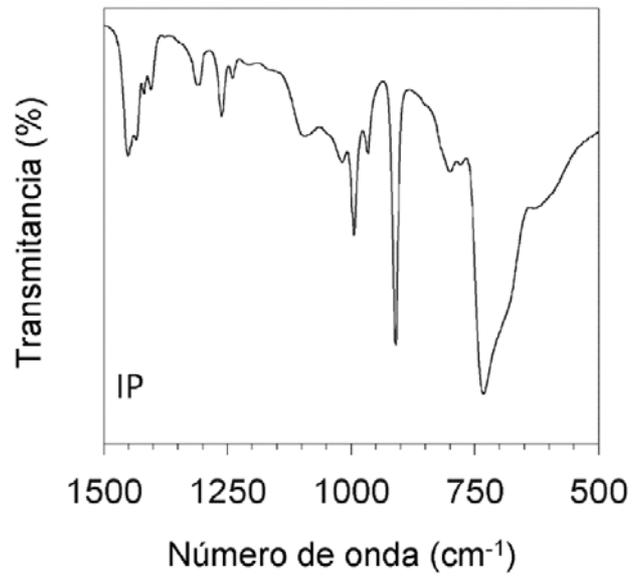


FIGURA 23

P 63

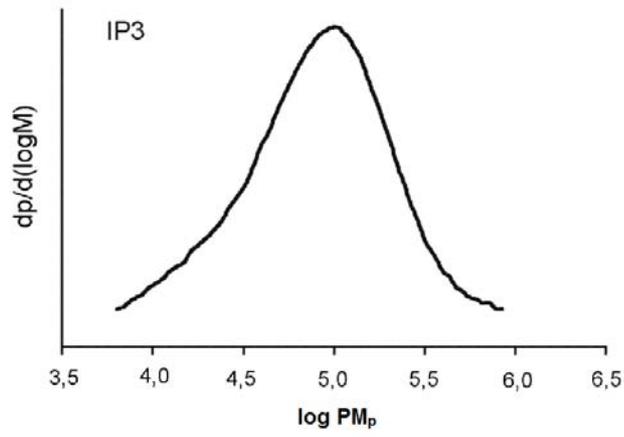
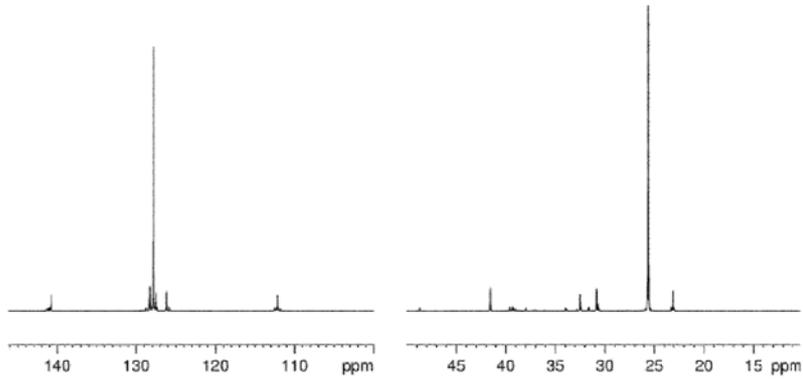


FIGURA 24



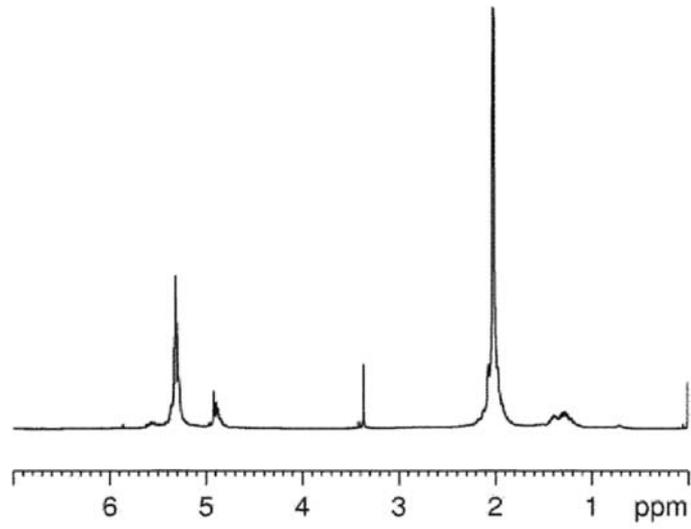


FIGURA 25

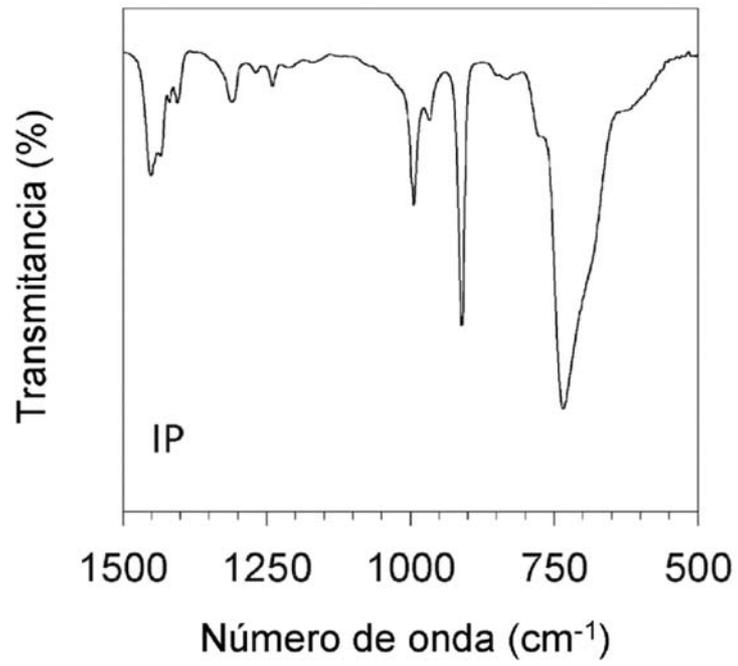


FIGURA 26

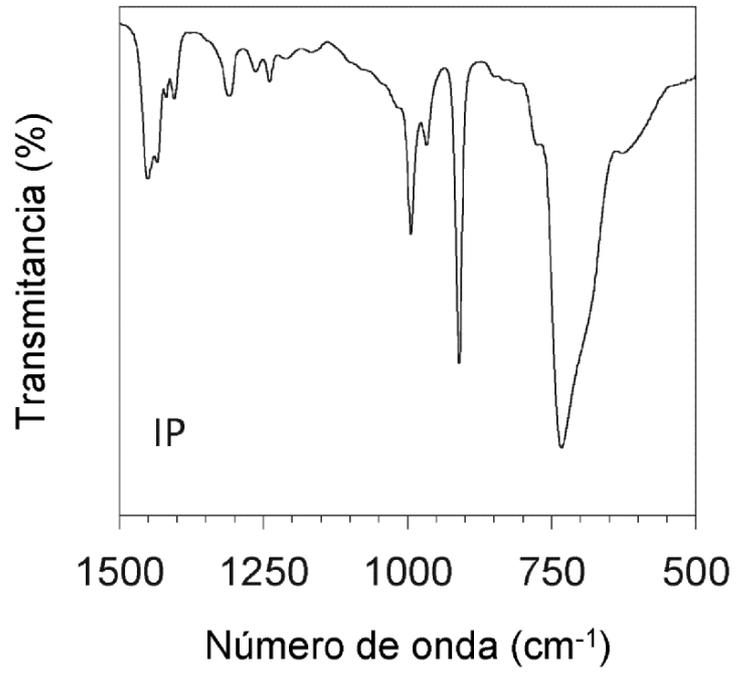


FIGURA 27

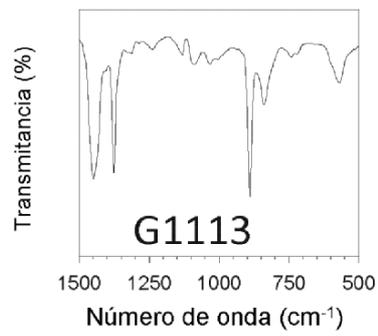


FIGURA 28

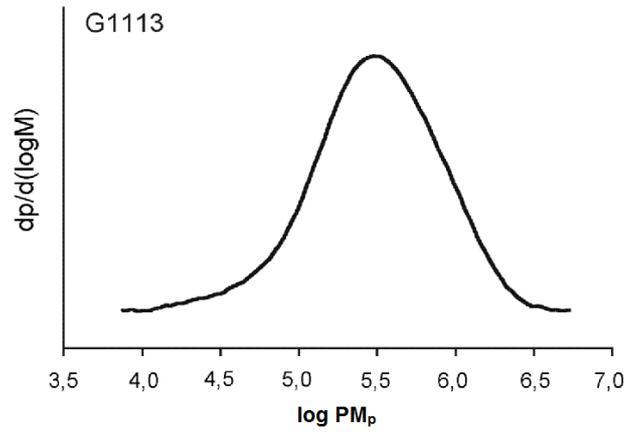


FIGURA 29

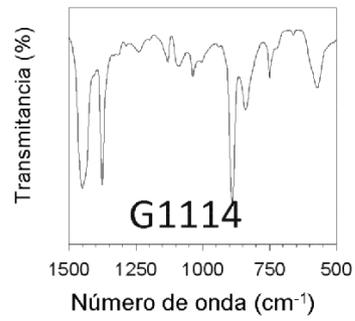


FIGURA 30

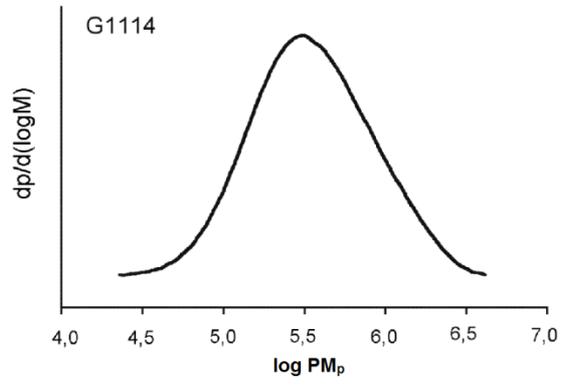


FIGURA 31

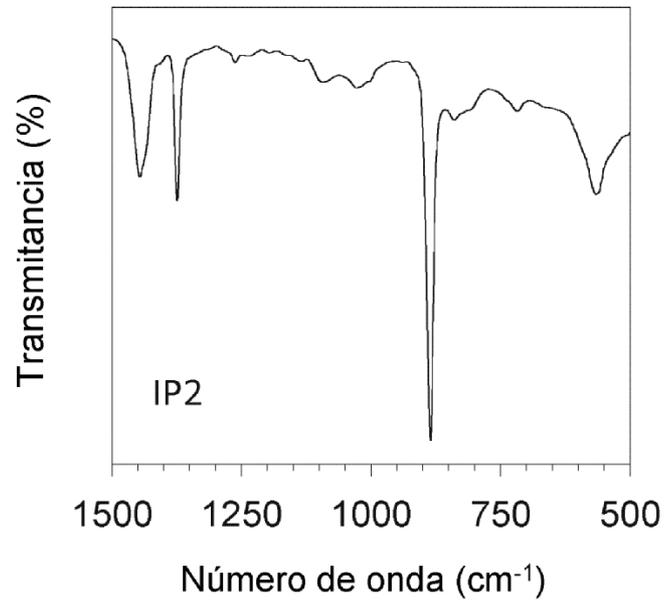


FIGURA 32

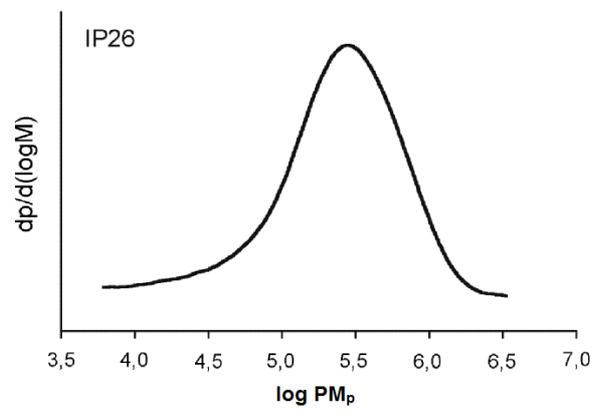


FIGURA 33

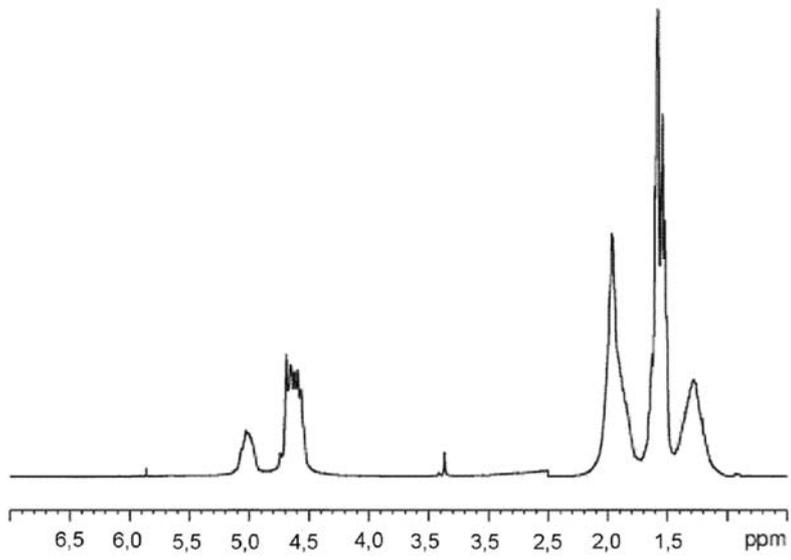
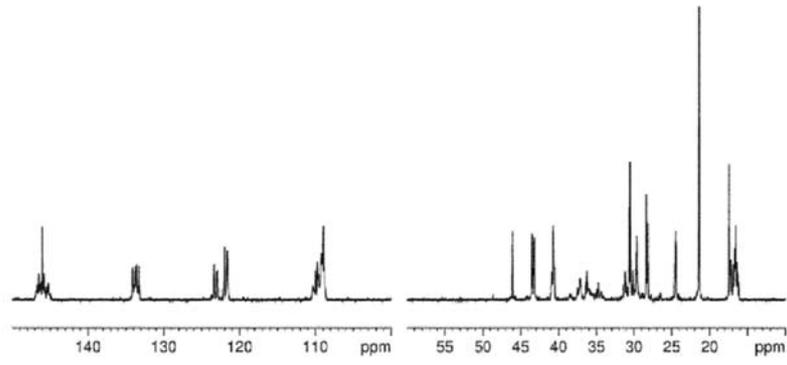


FIGURA 34

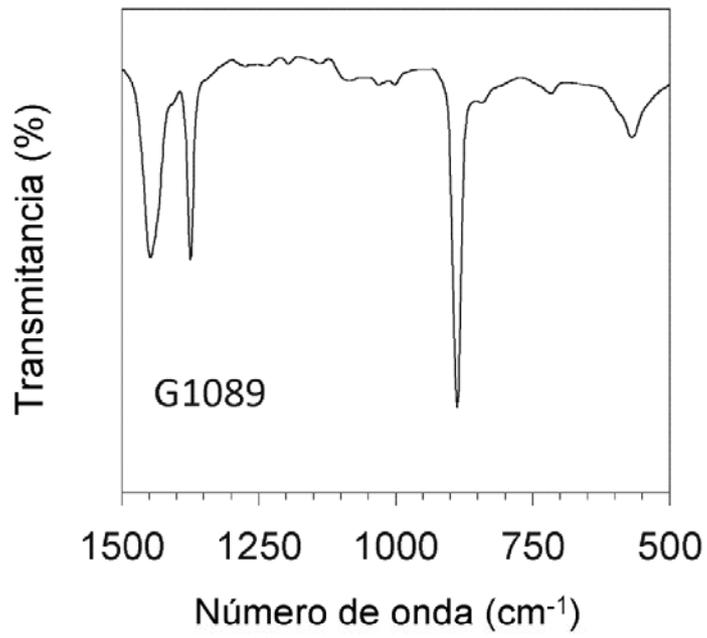


FIGURA 35

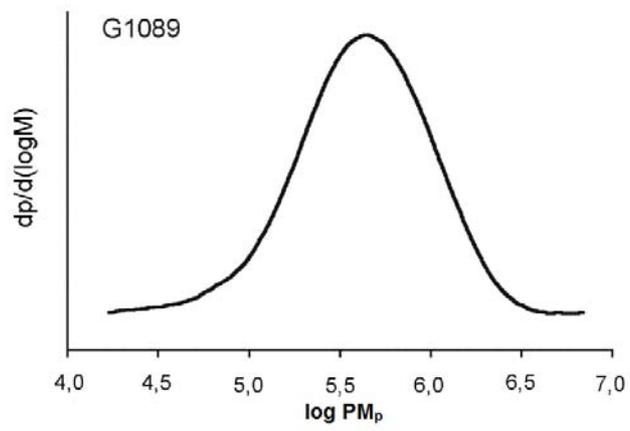


FIGURA 36

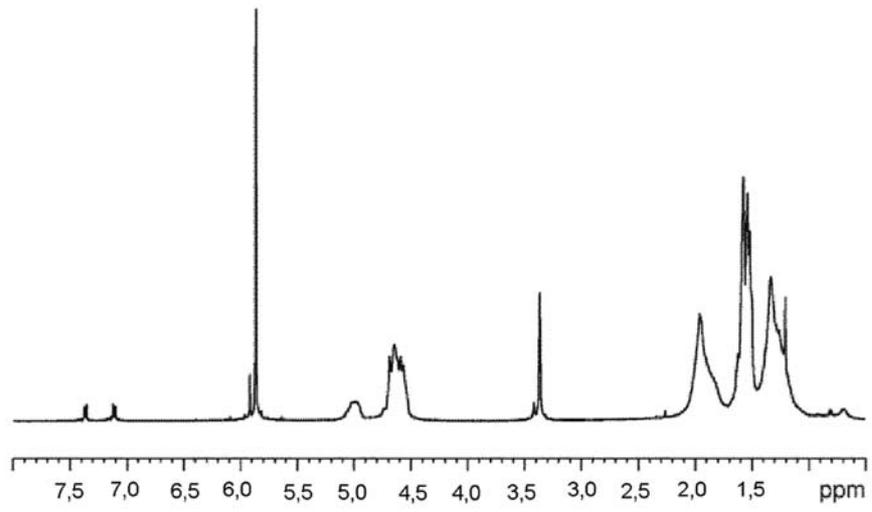


FIGURA 37