

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 890 681**

51 Int. Cl.:

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2018** **PCT/US2018/038275**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2018** **WO18236863**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2018** **E 18743881 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021** **EP 3642249**

54 Título: **Catalizadores de biaril-fenoxi-metal de transición del grupo IV para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

20.06.2017 US 201762522213 P

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

21.01.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CAMELIO, ANDREW M.;
SZUROMI, ENDRE;
DEVORE, DAVID D. y
FROESE, ROBERT D. J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 890 681 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de biaril-fenoxi-metal de transición del grupo IV para la polimerización de olefinas

Referencia cruzada con la solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de patente de EE.UU. No. de Serie 62/522.213, presentada el 20 de junio de 2017.

Campo técnico

Las realizaciones de la presente divulgación se refieren generalmente a sistemas y procesos catalíticos de polimerización de olefinas y, más específicamente, a la síntesis de catalizadores de biaril-fenoxi-metal de transición del grupo IV para la polimerización de olefinas y a procesos de polimerización de olefinas que incorporan los sistemas catalíticos.

Antecedentes

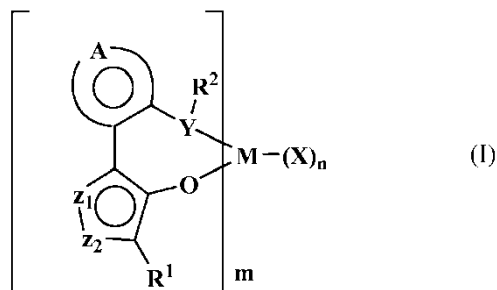
Los polímeros basados en olefinas, como el polietileno y/o el polipropileno, se producen a través de varios sistemas catalíticos. La selección de dichos sistemas catalíticos usados en el proceso de polimerización de los polímeros basados en olefinas es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de dichos polímeros basados en olefinas.

El polietileno y el polipropileno se fabrican para una amplia variedad de artículos. El proceso de polimerización de polietileno y polipropileno se puede variar en varios aspectos para producir una amplia variedad de resinas de polietileno resultantes que tienen diferentes propiedades físicas que hacen que las diversas resinas sean adecuadas para su uso en diferentes aplicaciones. Los monómeros de etileno y opcionalmente uno o más co-monómeros están presentes en diluyentes líquidos, tales como un alcano o isoalcano, por ejemplo isobutano. También se puede añadir hidrógeno al reactor. Los sistemas catalíticos para producir polietileno pueden comprender típicamente un sistema catalítico a base de cromo, un sistema catalítico de Ziegler-Natta o un sistema catalítico molecular (metalloceno o no metalloceno). Los reactivos en el diluyente y el sistema catalítico se hacen circular a una temperatura de polimerización elevada alrededor del reactor produciendo así un homopolímero o copolímero de polietileno. Periódicamente o continuamente, parte de la mezcla de reacción, incluido el producto de polietileno disuelto en el diluyente, junto con etileno sin reaccionar y uno o más co-monómeros opcionales, se elimina del reactor. La mezcla de reacción, cuando se retira del reactor, se puede procesar para eliminar el producto de polietileno del diluyente y los reactivos sin reaccionar, recirculándose típicamente el diluyente y los reactivos sin reaccionar de nuevo al reactor. Alternativamente, la mezcla de reacción puede enviarse a un segundo reactor, p. ej. el reactor, conectado en serie al primer reactor donde se puede producir una segunda fracción de polietileno.

A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de sistemas catalíticos adecuados para la polimerización de olefinas, como la polimerización de polietileno o polipropileno, todavía existe la necesidad de un pro-catalizador y un sistema catalítico que exhiba una mayor eficiencia e incorporación de co-monómeros que los sistemas catalíticos comparativos, que son capaces de producir polímero con altos pesos moleculares y una estrecha distribución de peso molecular.

Compendio

Según algunas realizaciones, un sistema catalítico incluye un complejo metal-ligando según la fórmula (I):



En la fórmula (I), M es un metal elegido de titanio, circonio o hafnio, teniendo el metal un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y cada X es un ligando monodentado o bidentado elegido independientemente de heterohidrocarburo (C_2-C_{50}) insaturado, hidrocarburo (C_2-C_{50}) insaturado, hidrocarbilo (C_1-C_{50}), arilo (C_6-C_{50}), heteroarilo (C_6-C_{50}), ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, dieno (C_4-C_{12}), halógeno, $-N(R^N)_2$ y $-NCOR^C$. Subíndice n de $(X)_n$ es un número entero 1, 2 o 3. El subíndice m es 1 o 2. El complejo metal-ligando de fórmula (I) tiene 6 o menos enlaces metal-ligando y puede tener una carga neutra o tener una carga positiva asociada con el centro metálico. Cada Y se selecciona independientemente de oxígeno o azufre.

En la fórmula (I), cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo (C_1-C_{50}),

heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀), arilo (C₆-C₅₀), heteroarilo (C₄-C₅₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^P)₂P(O)-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, halógeno e -H. Cada R² se elige independientemente de hidrocarbilo (C₁-C₅₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀), arilo (C₆-C₅₀), heteroarilo (C₄-C₅₀), -Si(R^C)₃ y -Ge(R^C)₃; y para cada anillo individual que contiene grupos z₁ y z₂, cada uno de z₁ y z₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en azufre, oxígeno, -N(R^R)- y -C(R^R)-, siempre que al menos uno de z₁ o z₂ sea -C(R^R)-.

En la fórmula (I), cada A se elige independientemente de -z₃-z₄-z₅- o -C(R³)C(R⁴)C(R⁵)C(R⁶)-, de modo que cuando A es -z₃-z₄-z₅-, cada uno de z₃, z₄, y z₅ se selecciona del grupo que consiste en azufre, oxígeno, -N(R^R)- y -C(R^R)-, siempre que exactamente uno de z₃, z₄, o z₅ sea -C(R^R)- o que exactamente dos de z₃, z₄, o z₅ sean -C(R^R)-. Cuando A es -C(R³)C(R⁴)C(R⁵)C(R⁶)-, cada R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se elige independientemente de hidrocarbilo (C₁-C₅₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀), arilo (C₆-C₅₀), heteroarilo (C₄-C₅₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^P)₂P(O)-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, halógeno o -H.

Cada R^C, R^N y R^P en la fórmula (I) es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₅₀); y cada R^R se elige independientemente de hidrocarbilo (C₁-C₅₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀), arilo (C₆-C₅₀), heteroarilo (C₄-C₅₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^P)₂P(O)-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, halógeno o -H, en donde dos grupos R^R cualquiera enlazados a átomos vecinos están opcionalmente enlazados.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 representa un esquema sintético de siete pasos para sintetizar ligandos 1-3 (L-1 a L-3), en el que L-3 se sintetiza con un reactivo diferente en el cuarto paso.

Descripción detallada

Ahora se describirán realizaciones específicas de sistemas catalíticos. Debe entenderse que los sistemas catalíticos de esta descripción pueden realizarse de diferentes formas y no deben interpretarse como limitados a las realizaciones específicas expuestas en esta descripción. Más bien, se proporcionan realizaciones para que esta descripción sea minuciosa y completa, y transmita completamente el alcance del tema a los expertos en la técnica.

Las abreviaturas comunes se enumeran a continuación:

R, Z, M, X y n: como se definen anteriormente; Me: metilo; Et: etilo; Ph: fenilo; Bn: bencilo; i-Pr: *iso*-propilo; *t*-Bu: *terc*-butilo; *t*-Oct: *terc*-octilo (2,4,4-trimetilpentan-2-ilo); Tf: sulfonato de trifluorometano; THF: tetrahidrofurano; Et₂O: éter dietílico; CH₂Cl₂: diclorometano; CV: volumen de columna (utilizado en cromatografía de columna); EtOAc: acetato de etilo; C₆D₆: benceno deuterado o benceno-*d*₆; CDCl₃: cloroformo deuterado; Na₂SO₄: sulfato de sodio; MgSO₄: sulfato de magnesio; HCl: cloruro de hidrogeno; n-BuLi: butil-litio; *t*-BuLi: *terc*-butil-litio; Cu₂O: óxido de cobre (I); *N,N'*-DMEDA: *N,N'*-dimetiletilendiamina; K₃PO₄: Fosfato de potasio tribásico; Pd(AmPhos)Cl₂: Bis(di-*terc*-butil(4-dimetilaminofenil)fosfina)dicloropaldio (II); Pd(dppf)Cl₂: Dicloruro de [1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno]paldio (II); K₂CO₃: Carbonato de potasio; Cs₂CO₃: carbonato de cesio; *i*-PrOBPin: 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano; BrCl₂CCl₂Br: 1,2-dibromotetracloroetano; HfCl₄: cloruro de hafnio (IV); HfBn₄: tetrabencil-hafnio (IV); ZrCl₄: cloruro de circonio (IV); ZrBn₄: tetrabencilo de circonio (IV); ZrBn₂Cl₂(OEt₂): mono-dietileterato de dicloruro de dibencil-circonio (IV); HfBn₂Cl₂(OEt₂): mono-dietileterato de dicloruro de dibencil-hafnio (IV); TiBn₄: tetrabencilo de titanio (IV); N₂: gas nitrógeno; PhMe: tolueno; PPR: reactor de polimerización en paralelo; MAO: metilaluminoxano; MMAO: metilaluminoxano modificado; GC: cromatografía de gases; LC: cromatografía líquida; RMN: resonancia magnética nuclear; MS: espectrometría de masas; mmol: milimoles; mL: mililitros; M: molar; min: minutos; h: horas; d: días; R_f: fracción de retención; TLC: cromatografía de capa fina; rpm: revolución por minuto.

El término "seleccionado independientemente" se usa en la presente memoria para indicar que los grupos R, tales como, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵, puede ser idénticos o diferentes (p. ej., R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ todos pueden ser alquilo sustituidos o R¹ y R² puede ser un alquilo sustituido y R³ puede ser un arilo, etc. Un nombre químico unido a un grupo R pretende transmitir la estructura química que se reconoce en la técnica como correspondiente a la del nombre químico. Por tanto, los nombres químicos pretenden complementar e ilustrar, no excluir, las definiciones estructurales conocidas por los expertos en la técnica.

El término "procatalizador" se refiere a un compuesto que tiene actividad catalítica cuando se combina con un activador. El término "activador" se refiere a un compuesto que reacciona químicamente con un procatalizador de una manera que convierte el procatalizador en un catalizador catalíticamente activo. Como se usa en la presente memoria, los términos "co-catalizador" y "activador" son términos intercambiables.

Cuando se usa para describir ciertos grupos químicos que contienen átomos de carbono, una expresión entre paréntesis que tiene la forma "(C_x-C_y)" significa que la forma no sustituida del grupo químico tiene desde x átomos de carbono hasta y átomos de carbono, incluidos x e y. Por ejemplo, a alquilo (C₁-C₅₀) es un grupo alquilo que tiene de 1 a 50 átomos de carbono en su forma no sustituida. En algunas realizaciones y estructuras generales, ciertos grupos químicos pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes como R^S. Una versión sustituida de R^S de un grupo

químico definido usando el "(C_x-C_y)" entre paréntesis puede contener más de y átomos de carbono dependiendo de la identidad de cualquier grupo R^S. Por ejemplo, un "alquilo (C₁-C₅₀)" sustituido con exactamente un grupo R^S, donde R^S es fenilo (-C₆H₅) puede contener de 7 a 56 átomos de carbono. Por consiguiente, en general, cuando un grupo químico definido usando "(C_x-C_y)" entre paréntesis está sustituido por uno o más sustituyentes que contienen átomos de carbono R^S, el número total mínimo y máximo de átomos de carbono del grupo químico se determina sumando tanto a x como a y la suma combinada del número de átomos de carbono de todos los sustituyentes R^S que contienen átomos de carbono.

El término "sustitución" significa que al menos un átomo de hidrógeno (-H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplaza por un sustituyente (p. ej., R^S). El término "persustitución" significa que todos los átomos de hidrógeno (H) unidos a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplazan por un sustituyente (p. ej., R^S). El término "polisustitución" significa que al menos dos, pero menos que todos, los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplazan por un sustituyente. El término "-H" significa un hidrógeno o un radical de hidrógeno que está unido covalentemente a otro átomo. "Hidrógeno" y "-H" son intercambiables y, a menos que se especifique claramente, tienen significados idénticos.

El término "hidrocarbilo (C₁-C₅₀)" significa un radical hidrocarbonado de 1 a 50 átomos de carbono y el término "hidrocarbilenilo (C₁-C₅₀)" significa un dirradical hidrocarbonado de 1 a 50 átomos de carbono, en el que cada radical hidrocarbonado y cada dirradical hidrocarbonado es aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (que tiene tres carbonos o más, y que incluye mono y policíclico, policíclico condensado y no condensado y bicíclico) o acíclico, y sustituido por uno o más R^S o sin sustituir.

En esta divulgación, un hidrocarbilo (C₁-C₅₀) puede ser un alquilo (C₁-C₅₀), cicloalquilo (C₃-C₅₀), cicloalquil (C₃-C₂₀)-alquilenilo (C₁-C₂₀), arilo (C₆-C₄₀), o aril (C₆-C₂₀)-alquilenilo (C₁-C₂₀) (como bencilo (-CH₂-C₆H₅)) no sustituidos o sustituidos.

Los términos "alquilo (C₁-C₅₀)" y "alquilo (C₁-C₁₈)" significa un radical hidrocarbonado saturado lineal o ramificado de 1 a 50 átomos de carbono y un radical hidrocarbonado saturado lineal o ramificado de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, que está sin sustituir o sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de alquilo (C₁-C₅₀) no sustituido son alquilo (C₁-C₂₀) no sustituido; alquilo (C₁-C₁₀) no sustituido; alquilo (C₁-C₅) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decil. Ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) sustituidos son alquilo (C₁-C₂₀) sustituido, alquilo (C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo y alquilo [C₄₅]. El término "alquilo [C₄₅]" significa que hay un máximo de 45 átomos de carbono en el radical, incluidos los sustituyentes, y es, por ejemplo, un alquilo (C₂₇-C₄₀) sustituido por un R^S, que es un alquilo (C₁-C₅), respectivamente. Cada alquilo (C₁-C₅) puede ser metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo o 1,1-dimetiletilo.

El término "arilo (C₆-C₅₀)" significa un radical hidrocarbonado aromático mono-, bi- o tricíclico, sustituido (por uno o más R^S) o no sustituido, de 6 a 40 átomos de carbono, de los cuales al menos 6 a 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del anillo aromático. Un radical hidrocarbonado aromático monocíclico incluye un anillo aromático; un radical hidrocarbonado aromático bicíclico tiene dos anillos; y un radical hidrocarbonado aromático tricíclico tiene tres anillos. Cuando está presente el radical hidrocarbonado aromático bicíclico o tricíclico, al menos uno de los anillos del radical es aromático. El otro anillo o anillos del radical aromático pueden estar independientemente condensados o no condensados y ser aromáticos o no aromáticos. Ejemplos de arilo (C₆-C₅₀) no sustituidos incluyen: arilo (C₆-C₂₀) no sustituido, arilo (C₆-C₁₈) no sustituido; 2-alquil (C₁-C₅)-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrafluorofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Ejemplos de arilo (C₆-C₄₀) sustituido incluyen: arilo (C₁-C₂₀) sustituido; arilo (C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis(alquil [C₂₀])-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.

El término "cicloalquilo (C₃-C₅₀)" significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado de 3 a 50 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S. Otros grupos cicloalquilo (p. ej., cicloalquilo (C_x-C_y)) se definen de manera análoga a tener de x a y átomos de carbono y estar no sustituidos o sustituidos con uno o más R^S. Ejemplos de cicloalquilo (C₃-C₄₀) no sustituido son cicloalquilo (C₃-C₂₀) no sustituido, cicloalquilo (C₃-C₁₀) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo. Ejemplos de cicloalquilo (C₃-C₄₀) sustituido son cicloalquilo (C₃-C₂₀) sustituido, cicloalquilo (C₃-C₁₀) sustituido, ciclopentanon-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

Ejemplos de hidrocarbilenilo (C₁-C₅₀) incluyen arilenilo (C₆-C₅₀), cicloalquilenilo (C₃-C₅₀) y alquilenilo (C₁-C₅₀) (p. ej., alquilenilo (C₁-C₂₀)) no sustituidos o sustituidos. Los dirradicales pueden estar en el mismo átomo de carbono (p. ej., -CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o estar separados por uno, dos o más de dos átomos de carbono interpuestos (p. ej., 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales, etc.). Algunos dirradicales incluyen 1,2-, 1,3-, 1,4- o un α,ω-dirradical, y otros un 1,2-dirradical. El α,ω-dirradical es un dirradical que tiene un espaciado máximo de la cadena principal de carbono entre los radicales de carbono. Algunos ejemplos de α,ω-dirradicales de alquilenilo (C₂-C₂₀) incluyen etan-1,2-diilo (es decir, -CH₂CH₂-), propan-1,3-diilo (es decir, -CH₂CH₂CH₂-), 2-metilpropan-1,3-diilo (es decir, -CH₂CH(CH₃)CH₂-). Algunos ejemplos de α,ω-dirradicales de arilenilo (C₆-C₅₀) incluyen fenil-1,4-diilo, naftalen-2,6-diilo o naftalen-3,7-diilo.

El término "alquilenilo (C₁-C₅₀)" significa un dirradical saturado de cadena lineal o de cadena ramificada (es decir, los

radicales no están en átomos del anillo) de 1 a 50 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de alquilenos (C₁-C₅₀) no sustituidos son alquilenos (C₁-C₂₀) no sustituidos, que incluye -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -CH₂C*HCH₃ y -(CH₂)₄C*(H)(CH₃) no sustituidos, en la que "C*" indica un átomo de carbono del que se elimina un átomo de hidrógeno para formar un radical alquilo secundario o terciario. Ejemplos de alquilenos (C₁-C₅₀) sustituidos son alquilenos (C₁-C₂₀) sustituidos, -CF₂-, -C(O)- y -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (es decir, un 1,20-eicosileno 6,6-dimetil sustituido normal). Como se mencionó anteriormente, dos R^S pueden tomarse juntos para formar un alquilenos (C₁-C₁₈), ejemplos de alquilenos (C₁-C₅₀) también incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano, 1,2-bis(metilen)ciclohexano, 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano y 2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano.

- 10 El término "cicloalquilenos (C₃-C₅₀)" significa un dirradical cíclico (es decir, los radicales están en átomos del anillo) de 3 a 50 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S.

El término "heteroátomo" se refiere a un átomo distinto de hidrógeno o carbono. Ejemplos de grupos que contienen uno o más de un heteroátomo incluyen O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), -N=C(R^C)₂, -Ge(R^C)₂-, o -Si(R^C)-, donde cada R^C y cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido o -H, y donde cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido. El término "heterohidrocarburo" se refiere a una molécula o estructura molecular en la que uno o más átomos de carbono de un hidrocarburo se reemplazan por un heteroátomo. El término "heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀)" significa un radical heterohidrocarbonilo de 1 a 50 átomos de carbono, y el término "heterohidrocarbilenos (C₁-C₅₀)" significa un dirradical heterohidrocarbonado de 1 a 50 átomos de carbono. El heterohidrocarburo del heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) o el heterohidrocarbilenos (C₁-C₅₀) tiene uno o más heteroátomos. El radical del heterohidrocarbilo puede estar en un átomo de carbono o en un heteroátomo. Los dos radicales del heterohidrocarbilenos pueden estar en un solo átomo de carbono o en un solo heteroátomo. Además, uno de los dos radicales del dirradical puede estar en un átomo de carbono y el otro radical puede estar en un átomo de carbono diferente; uno de los dos radicales puede estar en un átomo de carbono y el otro en un heteroátomo; o uno de los dos radicales puede estar en un heteroátomo y el otro radical en un heteroátomo diferente. Cada heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) y heterohidrocarbilenos (C₁-C₅₀) puede ser no sustituido o sustituido (por uno o más R^S), aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o cadena ramificada, cíclico (incluido mono y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico.

El heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) puede estar sustituido o no sustituido. Ejemplos no limitantes del heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀) incluyen heteroalquilo (C₁-C₅₀), hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-O-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-S-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-S(O)-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-S(O)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-N(R^N)-, hidrocarbilo (C₁-C₅₀)-P(R^P)-, heterocicloalquilo (C₂-C₅₀), heterocicloalquil (C₂-C₁₉)- alquilenos (C₁-C₂₀), cicloalquil (C₃-C₂₀)-heteroalquilenos (C₁-C₁₉), heterocicloalquil (C₂-C₁₉)-heteroalquilenos (C₁-C₂₀), heteroarilo (C₁-C₅₀), heteroaril (C₁-C₁₉)-alquilenos (C₁-C₂₀), aril (C₆-C₂₀)-heteroalquilenos (C₁-C₁₉) o heteroaril (C₁-C₁₉)-heteroalquilenos (C₁-C₂₀).

El término "heteroarilo (C₄-C₅₀)" significa un radical hidrocarbonado heteroaromático, sustituido (por uno o más R^S) o no sustituido, mono, bi o tricíclico, de 4 a 50 átomos de carbono totales y de 1 a 10 heteroátomos. Un radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico incluye un anillo heteroaromático; un radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico tiene dos anillos; y un radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico tiene tres anillos. Cuando está presente el radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico o tricíclico, al menos uno de los anillos del radical es heteroaromático. El otro anillo o anillos del radical heteroaromático pueden estar independientemente condensados o no condensados y ser aromáticos o no aromáticos. Otros grupos heteroarilo (p. ej., heteroarilo (C_x-C_y)) generalmente, como heteroarilo (C₄-C₁₂) se definen de manera análoga a tener de x a y átomos de carbono (tal como 4 a 12 átomos de carbono) y a estar no sustituidos o sustituidos con uno o más de un R^S. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 miembros o un anillo de 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene 5 menos h átomos de carbono, en donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1, 2 o 3; y cada heteroátomo puede ser O, S, N o P. Ejemplos de radicales hidrocarbonados heteroaromáticos de anillo de 5 miembros incluyen pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene 6 menos h átomos de carbono, en donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1 o 2 y los heteroátomos pueden ser N o P. Ejemplos de radicales hidrocarbonados heteroaromáticos de anillo de 6 miembros incluyen piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico puede ser un sistema de anillo 5,6 o 6,6 condensado. Ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico del sistema de anillo 5,6 condensado son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico del sistema de anillo 6,6 condensado son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico puede ser un sistema de anillos 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6-; o 6,6,6 condensado. Un ejemplo del sistema de anillo 5,6,5 condensado es 1,7-dihidropirrol[3,2-f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo 5,6,6 condensado es 1H-benzof[fi]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo 6,5,6 condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo 6,6,6 condensado es acridin-9-ilo.

El término "heteroalquilo (C₁-C₅₀)" significa un radical saturado de cadena lineal o ramificada que contiene de uno a cincuenta átomos de carbono, o menos átomos de carbono y uno o más de los heteroátomos. El término "heteroalquilenos (C₁-C₅₀)" significa un dirradical saturado de cadena lineal o ramificada que contiene de 1 a 50 átomos de carbono y uno o más de un heteroátomo. Los heteroátomos de los heteroalquilos o heteroalquilenos pueden incluir Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P)₂, P(R^P), N(R^N)₂, N(R^N), N, O, OR^C, S, SR^C, S(O) y S(O)₂, en donde cada uno

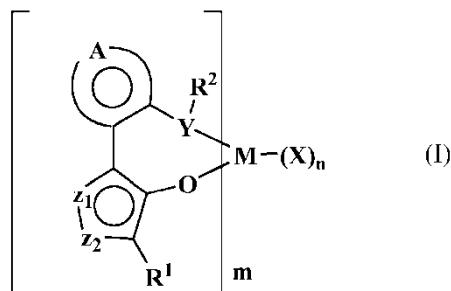
de los grupos heteroalquilo y heteroalquilenos está no sustituido o está sustituido con uno o más R^S .

Ejemplos de heterocicloalquilo (C_2-C_{40}) no sustituido incluyen heterocicloalquilo (C_2-C_{20}) no sustituido, heterocicloalquilo (C_2-C_{10}) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tio-ciclononilo y 2-azaciclododecilo.

El término "átomo de halógeno" o "halógeno" significa el radical de un átomo de flúor (F), un átomo de cloro (Cl), un átomo de bromo (Br) o un átomo de yodo (I). El término "haluro" significa la forma aniónica del átomo de halógeno: fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻), o yoduro (I⁻).

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

Las realizaciones de esta divulgación incluyen sistemas catalíticos que incluyen un complejo metal-ligando según la fórmula (I):



En la fórmula (I), M es un metal elegido entre titanio, circonio o hafnio, teniendo el metal un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4. Cada X es un ligando monodentado o bidentado elegido independientemente entre hidrocarburo (C_2-C_{50}) insaturado, heterohidrocarburo (C_2-C_{50}) insaturado, hidrocarbilo (C_1-C_{50}), arilo (C_6-C_{50}), heteroarilo (C_6-C_{50}), ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, dieno (C_4-C_{12}), halógeno, $-N(R^N)_2$ y $-NCOR^C$. El subíndice n de $(X)_n$, que se refiere a un número de ligandos X unidos a o asociados con el metal M, es un número entero 1, 2 o 3. El subíndice m es 1 o 2. El complejo metal-ligando tiene 6 o menos enlaces metal-ligando y puede ser de carga neutra total o puede tener una carga positiva asociada con el centro metálico. Cada Y se selecciona independientemente de oxígeno o azufre.

En realizaciones, el sistema catalítico puede incluir un complejo metal-ligando según la fórmula (I), en el que cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo (C_1-C_{50}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{50}), arilo (C_6-C_{50}), heteroarilo (C_4-C_{50}), $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CO(O)-$, $R^CO(O)-$, $R^CO(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, halógeno e $-H$. Cada R^2 se elige independientemente de hidrocarbilo (C_1-C_{50}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{50}), arilo (C_6-C_{50}), heteroarilo (C_4-C_{50}), $-Si(R^C)_3$ y $-Ge(R^C)_3$.

En algunos sistemas catalíticos de esta divulgación, el sistema catalítico puede incluir un complejo de metal-ligando según la fórmula (I), en el que para cada anillo individual que contiene grupos z_1 y z_2 , cada uno de z_1 y z_2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en azufre, oxígeno, $-N(R^R)-$, o $-C(R^R)-$, y al menos uno de z_1 o z_2 es $-C(R^R)-$. Dos grupos R^R cualesquiera unidos a átomos vecinos están opcionalmente enlazados. En alguna realización, para cada anillo individual que contiene grupos z_1 y z_2 , uno de z_1 y z_2 es un átomo de azufre, y el otro de z_1 y z_2 es $-C(H)-$.

En la fórmula (I), cada A se elige independientemente de $-Z_3-Z_4-Z_5-$ o $-C(R^3)C(R^4)C(R^5)C(R^6)-$. Cuando A es $-Z_3-Z_4-Z_5-$, al menos un z_3 , z_4 , y z_5 se selecciona del grupo que consiste en azufre, oxígeno, $-N(R^R)-$ y $-C(R^R)-$, siempre que exactamente uno de z_3 , z_4 , o z_5 sea $-C(R^R)-$ o que exactamente dos de z_3 , z_4 , o z_5 sean $-C(R^R)-$. Cada R^R se elige independientemente de hidrocarbilo (C_1-C_{50}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{50}), arilo (C_6-C_{50}), heteroarilo (C_4-C_{50}), halógeno o $-H$. Cuando A es $-C(R^3)C(R^4)C(R^5)C(R^6)-$, cada R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se elige independientemente de hidrocarbilo (C_1-C_{50}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{50}), arilo (C_6-C_{50}), heteroarilo (C_4-C_{50}), $-Si(R^C)_3$, $-Ge(R^C)_3$, $-P(R^P)_2$, $-P(O)(R^P)_2$, $-N(R^N)_2$, $-OR^C$, $-SR^C$, $-NO_2$, $-CN$, $-CF_3$, $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CO(O)-$, $R^CO(O)-$, $R^CO(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, halógeno o $-H$, en donde dos grupos R^R cualquiera unidos a átomos vecinos están opcionalmente enlazados. En la fórmula (I), cada R^C , R^N y R^P en la fórmula (I) es independientemente un hidrocarbilo (C_1-C_{30}).

En la fórmula (I), cada anillo que contiene A y cada anillo que contiene z_1 y z_2 es aromático, como se indica por los enlaces π deslocalizados.

En algunas realizaciones, el sistema catalítico incluye un complejo de metal-ligando según la fórmula (I), en la que M

es circonio o hafnio; cada X se elige independientemente de arilo (C_6-C_{20}), heteroarilo (C_4-C_{20}), dieno (C_4-C_{12}) o un halógeno; cada Y es oxígeno; y cada R^1 se elige independientemente de arilo (C_1-C_{50}), heteroarilo (C_4-C_{50}).

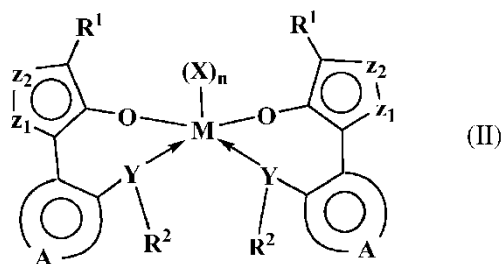
En algunos sistemas catalíticos de esta divulgación, el sistema catalítico puede incluir un complejo de metal-ligando según la fórmula (I), en el que cada anillo individual contiene grupos z_1 y z_2 , uno de z_1 y z_2 es azufre, y el otro es -C(H)-. En algunas realizaciones, cada A es $-C(R^3)C(R^4)C(R^5)C(R^6)-$, y cada R^3 , R^4 , R^5 y R^6 es -H.

En una o más realizaciones, cada R^2 se elige de metilo, etilo, propilo, 2-propilo, 2-metilpropilo, n-butilo, *terc*-butilo (también llamado 1,1-dimetiletilo), pentilo, hexilo, heptilo, *terc*-octilo (también llamado 1,1,3,3-tetrametilbutilo), n-octilo, nonilo, cloro, flúor o -H.

En algunas realizaciones de fórmula (I), cada R^1 es carbazolilo y cada R^2 es metilo. En otras realizaciones, cada R^1 es tri-metilfenilo o tris(2-propil)fenilo y R^2 es metilo.

En una o más realizaciones, el sistema catalítico incluye un complejo de metal-ligando según la fórmula (I), en la que cada Y es independientemente O, S, N hidrocarbilo (C_1-C_{50}) o P hidrocarbilo (C_1-C_{50}). En algunas realizaciones, cuando m es 2, cada Y es diferente y puede seleccionarse de oxígeno y N hidrocarbilo (C_1-C_{50}), (por ejemplo, NCH_3). En otras realizaciones, cuando m es 2, cada Y puede seleccionarse independientemente de O y S o seleccionarse independientemente de S y N hidrocarbilo (C_1-C_{50}). En realizaciones adicionales, cuando m es 2, cada Y puede ser el mismo y seleccionarse entre O y S.

Según otras realizaciones de esta divulgación, los sistemas catalíticos pueden incluir el complejo metal-ligando de fórmula (I), en donde m es 2 y el complejo metal-ligando tiene una estructura según la fórmula (II):

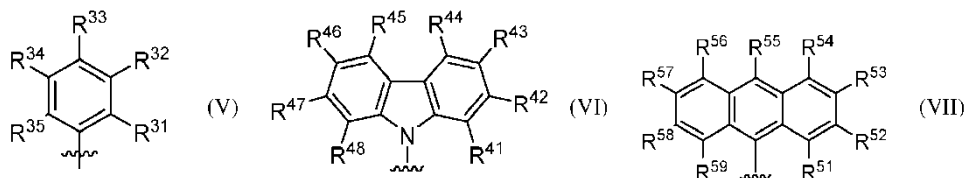


En la fórmula (II), cada R^1 , R^2 , z_1 , z_2 , A, Y y X son como se definen en la fórmula (I); y el subíndice n de $(X)_n$ es 1 o 2. Debe entenderse fácilmente que todos los complejos de metal-ligando según la fórmula (II) son también complejos según la fórmula (I). Por lo tanto, las realizaciones descritas con respecto a los complejos de metal-ligando según la fórmula (I) se aplican necesariamente a los complejos según la fórmula (II).

En una o más realizaciones, el sistema catalítico puede incluir un complejo metal-ligando según la fórmula (II), en la que M es titanio, circonio o hafnio; cada X se elige independientemente de arilo (C_6-C_{50}), heteroarilo (C_6-C_{50}), dieno (C_4-C_{12}) o halógeno; cada Y es oxígeno; cada R^1 y R^2 se elige independientemente de hidrocarbilo (C_1-C_{50}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{50}), arilo (C_6-C_{50}), heteroarilo (C_4-C_{50}), halógeno e hidrógeno.

En una o más realizaciones, el sistema catalítico puede incluir un complejo metal-ligando según la fórmula (II), en el que cada anillo individual contiene grupos z_1 y z_2 , uno de z_1 y z_2 es azufre, y el otro es -C(H)-.

En una o más realizaciones del sistema catalítico según el complejo metal-ligando de fórmula (II), R^1 puede elegirse de radicales que tienen la fórmula (V), radicales que tienen la fórmula (VI) o radicales que tienen la fórmula (VII):



Cuando está presente en el complejo metal-ligando de fórmula (I) o fórmula (II) como parte de un radical que tiene la fórmula (V), fórmula (VI) o fórmula (VI), los grupos R^{31-35} , R^{41-48} y R^{51-59} del complejo metal-ligando de fórmulas (I) o (II) se eligen cada uno independientemente de hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), $Si(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^CS(O)-$, $R^CS(O)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^CC(O)O-$, $R^COC(O)-$, $R^C(O)N(R^N)-$, $(R^N)_2NC(O)-$, halógeno, hidrógeno (-H) o combinaciones de los mismos. Independientemente cada R^C , R^P y R^N son hidrocarbilo (C_1-C_{18}) no sustituido, heterohidrocarbilo (C_1-C_{30}) o -H.

En algunas realizaciones, cualquiera o todos los grupos químicos (p, ej., X, R^1 , R^2 , R^{31-59} , z, A e Y) del complejo metal-ligando de fórmula (I) puede estar no sustituidos. En otras realizaciones, ninguno, alguno o todos los grupos químicos X, R^1 , R^2 , R^{31-59} , z, A e Y del complejo metal-ligando de fórmula (I) pueden estar sustituidos con uno o más de un R^S .

Cuando dos o más de dos R^S están unidos a un mismo grupo químico del complejo metal-ligando de fórmula (I), el R^S individual del grupo químico puede estar unido al mismo átomo de carbono o heteroátomo o a diferentes átomos de carbono o heteroátomos. En algunas realizaciones, ninguno, alguno o todos los grupos químicos X, R^1 , R^2 , R^{31-59} , y Z puede estar persustituidos con R^S . En los grupos químicos que están persustituidos con R^S , el R^S individual puede ser el mismo o puede elegirse independientemente.

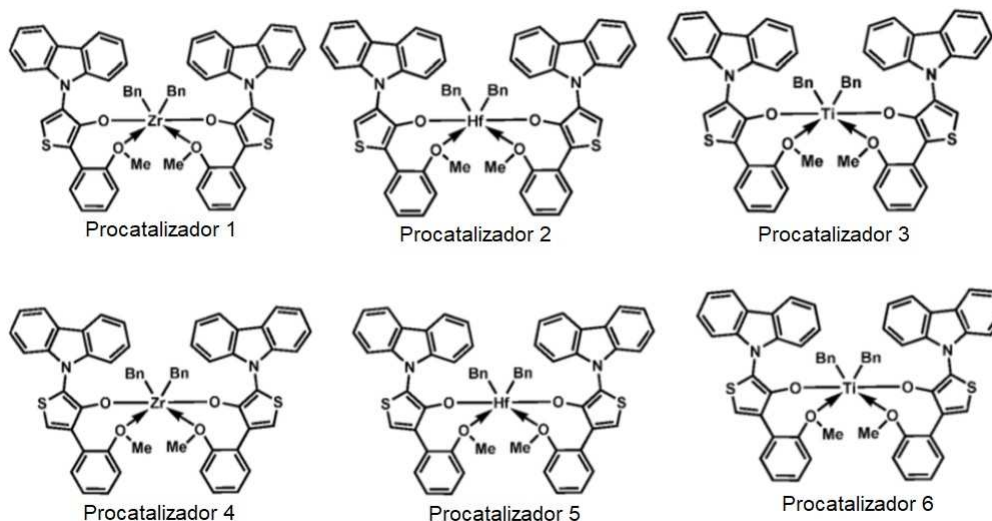
Cada R^1 en el complejo metal-ligando de fórmula (I) o fórmula (II) se eligen independientemente entre sí. Por ejemplo, un grupo R^1 puede elegirse de un radical que tiene la fórmula (V), (VI) o (VII) y el otro grupo R^1 puede ser un hidrocarbilo (C_1-C_{40}); o un grupo R^1 puede elegirse de un radical que tiene la fórmula (V), (VI) o (VII) y el otro grupo R^1 puede elegirse de un radical que tiene la fórmula (V), (VI) o (VII) igual o diferente a la de R^1 . Ambos grupos R^1 pueden ser radicales de fórmula (V), para los cuales los grupos R^{31-35} son iguales o diferentes en cada R^1 . En otros ejemplos, ambos grupos R^1 pueden ser radicales de fórmula (VI), para los cuales los grupos R^{41-48} son iguales o diferentes en cada R^1 ; o ambos grupos R^1 pueden ser radicales de fórmula (VII), para los cuales los grupos R^{51-59} son iguales o diferentes en cada R^1 .

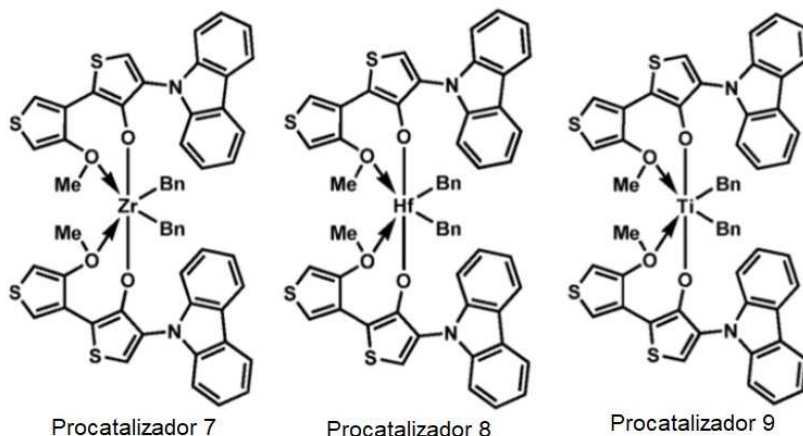
En algunas realizaciones del complejo metal-ligando de fórmula (I) o fórmula (II), al menos uno de R^1 es un radical que tiene la fórmula (V), donde R^{32} y R^{34} son *tert*-butilo.

En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) o fórmula (II), cuando al menos uno de R^1 es un radical que tiene la fórmula (VI), uno de o ambos de R^{43} y R^{46} es *tert*-butilo y cada uno de R^{41-42} , R^{44-45} y R^{47-48} son -H. En otras realizaciones, uno o ambos de R^{42} y R^{47} es *tert*-butilo y R^{41} , R^{43-46} y R^{48} son -H. En algunas realizaciones, tanto R^{42} como R^{47} son -H.

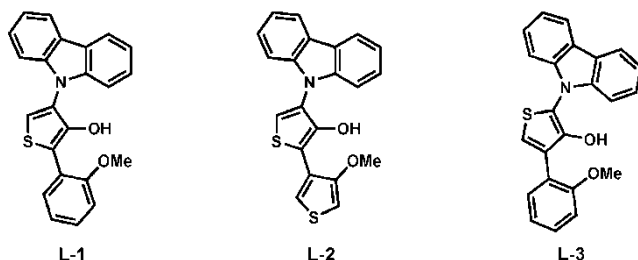
En una o más realizaciones del sistema catalítico según el complejo metal-ligando (II), cada R^1 se elige de 2,4,6-trimetilfenilo; carbazolilo; 3,6-di-*tert*-butilcarbazol-9-ilo; 2,7-di-*tert*-butilcarbazol-9-ilo; o 3,5-di-*tert*-butilfenilo. En algunas realizaciones, cada R^2 es metilo o -H.

En realizaciones ilustrativas, los sistemas catalíticos pueden incluir un complejo metal-ligando según cualquiera de las fórmulas (I) o (II) que tiene la estructura de cualquiera de los procatalizadores 1-9:





En realizaciones ilustrativas, el complejo metal-ligando según cualquiera de las fórmulas (I) o (II) que tiene la estructura de cualquiera de los procatalizadores 1-9 puede formarse a partir de los ligandos 1-3.



5 Componente cocatalítico

El sistema catalítico que comprende un complejo metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo mediante cualquier técnica conocida en la técnica para activar catalizadores basados en metales de reacciones de polimerización de olefinas. Por ejemplo, el procatalizador según un complejo metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo poniendo en contacto el complejo con, o combinando el complejo con un cocatalizador activador. Además, el complejo metal-ligando según la fórmula (I) incluye tanto una forma procatalítica, que es neutra, como una forma catalítica, que puede estar cargada positivamente debido a la pérdida de un ligando monoaniónico, tal como bencilo o fenilo. Los cocatalizadores de activación adecuados para su uso en la presente invención incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos formadores de iones, no poliméricos, no coordinantes (incluyendo el uso de dichos compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis en masa. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. El término "alquilaluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Los ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos incluyen metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

Los cocatalizadores activadores de ácido de Lewis incluyen compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen sustituyentes hidrocarbilo (C_1-C_{20}) como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones los compuestos metálicos del grupo 13 son compuestos de aluminio sustituidos con tri(hidrocarbilo (C_1-C_{20})) o tri(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))boro. En otras realizaciones, los compuestos metálicos del grupo 13 son compuestos de aluminio sustituidos con tri(hidrocarbilo), tri(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))-boro, compuestos de tri(alquil (C_1-C_{10}))aluminio, tri(aril (C_6-C_{18}))boro y derivados halogenados (incluidos los perhalogenados) de los mismos. En realizaciones adicionales, los compuestos de metales del Grupo 13 son tris(fenil sustituido con fluoro)boranos, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador activador es un borato de tris(hidrocarbilo (C_1-C_{20})) (p. ej., tetrafluoroborato de tritilo) o un tetra(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))borano de tri(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))amonio (p. ej., tetrakis(pentafluorofenil)borano de bis(octadecil)metilamonio). Como se usa en la presente memoria, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C_1-C_{20})) $_4N^+$ un (hidrocarbilo (C_1-C_{20})) $_3N(H)^+$, a (hidrocarbilo (C_1-C_{20})) $_2N(H)_2^+$, hidrocarbilo (C_1-C_{20}) $N(H)_3^+$, o $N(H)_4^+$, en donde cada hidrocarbilo (C_1-C_{20}), cuando hay dos o más presentes, puede ser igual o diferente.

Las combinaciones de cocatalizadores activadores de ácido de Lewis neutros incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri(alquil (C_1-C_4))aluminio y un compuesto de tri (aril (C_6-C_{18}))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones son combinaciones de dichas mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Relaciones de números de moles de (complejo

metal-ligando): (tris (pentafluoro-fenilborano): (alumoxano) [p. ej., (complejo ligando-metal del Grupo 4): (tris(pentafluoro-fenilborano) : (alumoxano))] son de 1:1:1 a 1:10:30, en otras realizaciones, de 1:1:1,5 a 1:5:10.

El sistema catalítico que incluye el complejo metal-ligando de fórmula (1) puede activarse para formar una composición catalítica activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores, por ejemplo, un cocatalizador formador de catión, un ácido de Lewis fuerte o combinaciones de los mismos. Los cocatalizadores de activación adecuados incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilaluminoxano, así como compuestos formadores de iones, inertes, compatibles y no coordinantes. Los cocatalizadores adecuados ejemplares incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado) metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato (1-) amina y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, se puede usar más de uno de los cocatalizadores activadores anteriores en combinación entre sí. Un ejemplo específico de una combinación de cocatalizador es una mezcla de tri(hidrocarbilo (C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbilo (C₁-C₄))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico. La relación entre el número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles de uno o más de los cocatalizadores activadores es de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como cocatalizador activador, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplean es al menos 100 veces el número de moles del complejo metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador activador, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplean al número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) de 0,5:1 a 10:1, de 1:1 a 6:1, o de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores activadores restantes se emplean generalmente en cantidades aproximadamente molares iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I).

Poliolefinas

Los sistemas catalíticos descritos en los párrafos anteriores se utilizan en la polimerización de olefinas, principalmente etileno y propileno. En algunas realizaciones, hay un solo tipo de olefina o α -olefina en el esquema de polimerización, creando un homopolímero. Sin embargo, se pueden incorporar α -olefinas adicionales en el procedimiento de polimerización. Los comonómeros de α -olefina adicionales normalmente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono o de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ejemplares incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Por ejemplo, el uno o más comonómeros de α -olefina se pueden seleccionar del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

Los polímeros a base de etileno, por ejemplo homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas, pueden comprender al menos el 50 por ciento en peso de unidades monoméricas derivadas de etileno. Todos los valores y sub-intervalos individuales abarcados por "de al menos el 50 por ciento en peso" se describen en la presente memoria como realizaciones separadas; por ejemplo, los polímeros a base de etileno, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como α -olefinas pueden comprender al menos el 60 por ciento en peso de unidades monoméricas derivadas de etileno; al menos el 70 por ciento en peso de unidades monoméricas derivadas de etileno; al menos el 80 por ciento en peso de unidades monoméricas derivadas de etileno; o de 50 a 100 por cien en peso de unidades de monómero derivadas de etileno; o de 80 a 100 por cien en peso de unidades derivadas de etileno.

En algunas realizaciones, los polímeros basados en etileno pueden comprender al menos 90 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno. Todos los valores y sub-intervalos individuales de al menos el 90 por ciento en moles se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria como realizaciones separadas. Por ejemplo, los polímeros basados en etileno pueden comprender al menos el 93 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; al menos el 96 por ciento en moles de unidades; al menos el 97 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, de 90 a 100 por cien en moles de unidades derivadas de etileno; de 90 a 99,5 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o de 97 a 99,5 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno.

En algunas realizaciones del polímero a base de etileno, la cantidad de α -olefina adicional es inferior al 50%; otras realizaciones incluyen al menos 1 por ciento en moles (% en moles) a 25% en moles; y en realizaciones adicionales, la cantidad de α -olefina adicional incluye al menos 5% en moles a 103% en moles. En algunas realizaciones, la α -olefina adicional es 1-octeno.

Puede emplearse cualquier proceso de polimerización convencional para producir los polímeros a base de etileno. Dichos procesos de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a, procesos de polimerización en solución, procesos de polimerización en fase gaseosa, procesos de polimerización en fase de suspensión y combinaciones de los mismos utilizando uno o más reactores convencionales tales como reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de tanque con agitación, reactores discontinuos en paralelo, en serie o cualquier combinación de los mismos, por ejemplo.

En una realización, el polímero a base de etileno se puede producir mediante polimerización en solución en un sistema reactor dual, por ejemplo, un sistema reactor en bucle dual, en donde el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico, como se describe en la presente memoria, y opcionalmente uno o más cocatalizadores. En otra realización, el polímero a base de etileno se puede producir mediante polimerización en solución en un sistema reactor dual, por ejemplo, un sistema reactor en bucle dual, en donde el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico en esta divulgación y como se describe en la presente memoria, y opcionalmente uno o más de otros catalizadores. El sistema catalítico, como se describe en la presente memoria, se puede usar en el primer reactor, o en el segundo reactor, opcionalmente en combinación con uno o más catalizadores distintos. En una realización, el polímero a base de etileno se puede producir mediante polimerización en solución en un sistema reactor dual, por ejemplo, un sistema reactor en bucle dual, en donde el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico, como se describe en la presente memoria, en ambos reactores.

En otra realización, el polímero a base de etileno se puede producir mediante polimerización en solución en un sistema reactor único, por ejemplo, un sistema reactor en bucle único, en el que se polimerizan etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia del sistema catalítico, como se describe en esta divulgación, y opcionalmente uno o más cocatalizadores, como se describe en los párrafos anteriores.

Los polímeros a base de etileno pueden comprender además uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de procesamiento, estabilizadores UV y combinaciones de los mismos. Los polímeros a base de etileno pueden contener cualquier cantidad de aditivos. Los polímeros a base de etileno pueden comprometer de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento por el peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de los polímeros a base de etileno y el uno o más aditivos. Los polímeros a base de etileno pueden comprender además cargas, que pueden incluir, pero no se limitan a, cargas orgánicas o inorgánicas. Los polímeros a base de etileno pueden contener de aproximadamente 0 a aproximadamente 20 por ciento en peso de cargas tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, talco o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, basado en el peso combinado de los polímeros a base de etileno y todos los aditivos o cargas. Los polímeros a base de etileno se pueden mezclar además con uno o más polímeros para formar una combinación.

En algunas realizaciones, un proceso de polimerización para producir un polímero a base de etileno puede incluir polimerizar etileno y al menos una α -olefina adicional en presencia de un sistema catalítico, en donde el sistema catalítico incorpora al menos un complejo metal-ligando de fórmulas (I), (II) y (III). El polímero resultante de dicho sistema catalítico que incorpora el complejo metal-ligando de fórmula (I), (II) o (III) puede tener una densidad según la norma ASTM D792 de 0,850 g/cm³ hasta 0,950 g/cm³, desde 0,880 g/cm³ hasta 0,920 g/cm³, desde 0,880 g/cm³ hasta 0,910 g/cm³, o desde 0,880 g/cm³ hasta 0,900 g/cm³, por ejemplo.

En otra realización, el polímero resultante del sistema catalítico que incluye el complejo metal-ligando de fórmulas (I), (II) y (III) tiene una relación de fluidez (I_{10}/I_2) de 5 a 15, en el que el índice de fusión I_2 se mide según la norma ASTM D1238 a 190°C y 2,16 kg de carga, e índice de fusión I_{10} se mide según la norma ASTM D1238 a 190°C y 10 kg de carga. En otras realizaciones, la relación de fluidez (I_{10}/I_2) es de 5 a 10, y en otras, la relación de fluidez es de 5 a 9.

En algunas realizaciones, el polímero resultante del sistema catalítico que incluye el complejo metal-ligando de fórmulas (I), (II) y (III) tiene una distribución de peso molecular (MWD) de 1 a 2,5, donde se define MWD como M_w/M_n con M_w siendo un peso molecular promedio en peso y M_n siendo un peso molecular promedio en número. En otras realizaciones, los polímeros resultantes del sistema catalítico tienen una MWD de 1 a 6. Otra realización incluye una MWD de 1 a 3; y otras realizaciones incluyen MWD de 1,5 a 2,5.

Las realizaciones de los sistemas catalíticos descritos en esta divulgación producen propiedades poliméricas únicas como resultado de los altos pesos moleculares de los polímeros formados y la cantidad de comonómeros incorporados en los polímeros.

Todos los disolventes y reactivos se obtienen de fuentes comerciales y se utilizan tal como se reciben a menos que se indique lo contrario. Se purifican tolueno anhidro, hexanos, tetrahidrofurano y éter dietílico por medio de un paso a través de alúmina activada y, en algunos casos, reactivo Q-5. Los disolventes utilizados para los experimentos realizados en una caja de guantes llena de nitrógeno se secan adicionalmente mediante el almacenaje sobre tamices moleculares de 4 Å activados. El material de vidrio para reacciones sensibles a la humedad se seca en un horno durante la noche antes de su uso. Los espectros de RMN se registran en espectrómetros Varian 400-MR y VNMR-500. Los análisis de LC-MS se realizan utilizando un módulo de separaciones Waters e2695 junto con un detector Waters 2424 ELS, un detector Waters 2998 PDA y un detector de masas Waters 3100 ESI. Las separaciones por LC-MS se realizan en una columna XBridge C18 de 3,5 μm de 2,1 x 50 mm usando un gradiente de acetonitrilo a agua de 5:95 a 100:0 con ácido fórmico al 0,1% como agente ionizante. Los análisis HRMS se realizan utilizando un LC Agilent 1290 Infinity con una columna Zorbax Eclipse Plus C18 de 1,8 μm de 2,1 x 50 mm acoplada con un espectrómetro de masas Agilent 6230 TOF con ionización por electropulverización. Los datos de ¹H RMN se informan como sigue: desplazamiento químico (multiplicidad (br = ancho, s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuarteto, p = quinteto, sex = sexteto, sept = septeto y m = multiplete), integración y asignación). Se informa de desplazamientos químicos para Los datos de ¹H RMN en ppm campo abajo del tetrametilsilano interno (TMS, escala δ) usando protones

residuales en el disolvente deuterado como referencias. Los datos de ^{13}C RMN se determinan con el desacoplamiento de ^1H y los desplazamientos químicos se informan campo abajo del tetrametilsilano (TMS, escala δ) en ppm frente al uso de carbonos residuales en el disolvente deuterado como referencias.

Procedimiento general para experimentos de cribado de PPR

- 5 El cribado por catálisis de poliolefinas se realiza en un sistema reactor de polimerización en paralelo (PPR) de alto rendimiento. El sistema PPR está compuesto por una serie de 48 reactores de celda única (matriz de 6 x 8) en una caja de guantes de atmósfera inerte. Cada celda está equipada con un inserto de vidrio con un volumen de líquido de trabajo interno de aproximadamente 5 ml. Cada celda tiene controles independientes de presión y el líquido de la celda se agita continuamente a 800 rpm. Las soluciones catalíticas, a menos que se indique lo contrario, se preparan
- 10 disolviendo una cantidad apropiada de un procatalizador en tolueno. Todos los líquidos (por ejemplo, disolvente, 1-octeno, soluciones de agentes de transporte de cadena según sea apropiado para el experimento y soluciones catalíticas) se añaden a los reactores de celdas únicas mediante jeringas robóticas. Los reactivos gaseosos (es decir, etileno, H_2) se añaden a los reactores de celda única a través de un puerto de inyección de gas. Antes de cada marcha, los reactores se calientan a 80°C , se purgan con etileno y se ventilan.
- 15 Se añade una porción de Isopar-E a los reactores. Los reactores se calientan a la temperatura de funcionamiento y se presurizan a los kPa (psig) apropiados con etileno. Las soluciones de tolueno de los reactivos se añaden en el siguiente orden: (1) 1-octeno con 500 nmoles de barredor de MMAO-3A; (2) activador (cocatalizador-1, cocatalizador-2, etc.); y (3) catalizador.

- 20 Cada adición de líquido se sigue con una pequeña cantidad de Isopar-E de modo que después de la adición final, se alcanza un volumen de reacción total de 5 ml. Tras la adición del catalizador, el software PPR comienza a monitorizar la presión de cada celda. La presión (dentro de aproximadamente 13,79-41,37 kPa (2-6 psig)) se mantiene mediante la adición suplementaria de gas etileno abriendo la válvula en el punto de ajuste menos 1 psi (1 psi = 6,895 kPa) y cerrándola cuando la presión alcanzó 13,79 kPa (2 psi) más. Todas las caídas de presión se registran acumulativamente como "absorción" o "conversión" del etileno durante la duración de la marcha o hasta que se alcanza
- 25 el valor solicitado de absorción o conversión, lo que ocurra primero. Cada reacción se apaga con la adición de monóxido de carbono al 10% en argón durante 4 minutos a 275,79-344,74 kPa (40-50 psi) más alta que la presión del reactor. Un "tiempo de apagado" más corto significa que el catalizador es más activo. Para evitar la formación de demasiado polímero en cualquier celda dada, la reacción se apaga al alcanzar un nivel de absorción predeterminado (344,74 kPa (50 psig) para marchas a 120°C , 517,11 kPa (75 psig) para marchas a 150°C). Una vez apagadas todas
- 30 las reacciones, se deja enfriar los reactores a 70°C . Los reactores se ventilan, se purgan durante 5 minutos con nitrógeno para eliminar el monóxido de carbono y se retiran los tubos. Las muestras de polímero se secan en un evaporador centrífugo a 70°C durante 12 horas, se pesan para determinar el rendimiento del polímero y se someten a análisis IR (incorporación de 1-octeno) y GPC (peso molecular).

Análisis SymRAD HT-GPC

- 35 Los datos de peso molecular se determinan mediante análisis en un cromatógrafo de permeación en gel de alta temperatura de dilución asistida por robot híbrido construido por Symyx/Dow (Sym-RAD-GPC). Las muestras de polímero se disuelven calentando durante 120 minutos a 160°C en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) a una concentración de 10 mg/ml estabilizada por 300 partes por millón (ppm) de hidroxil-tolueno butilado (BHT). Cada muestra se diluyó a 1 mg/mL inmediatamente antes de la inyección de una alícuota de 250 μL de la muestra. El GPC está equipado con
- 40 dos columnas de Polymer Labs PLgel de 10 μm MIXED-B (300 x 10 mm) a un caudal de 2,0 ml/minuto a 160°C . La detección de muestras se realiza utilizando un detector PolyChar IR4 en modo de concentración. Se utiliza una calibración convencional de patrones estrechos de poliestireno (PS) con unidades aparentes ajustadas a homopolietileno (PE) utilizando coeficientes conocidos de Mark-Houwink para PS y PE en TCB a esta temperatura.

Análisis IR con incorporación de 1-octeno

- 45 El procesamiento de muestras para el análisis HT-GPC precede al análisis IR. Para el análisis IR, se utiliza una oblea de silicio HT de 48 pocillos para la deposición y el análisis de la incorporación de 1-octeno de las muestras. Para el análisis, las muestras se calientan a 160°C durante menos de o igual a 210 minutos; las muestras se recalientan para eliminar las barras de agitación magnéticas de GPC y se agitan con barras de agitación de varillas de vidrio en un agitador robótico calentado J-KEM Scientific. Las muestras se depositan mientras se calientan usando una estación
- 50 de deposición Tecan MiniPrep 75, y el 1,2,4-triclorobenceno se evapora de los pocillos depositados de la oblea a 160°C bajo purga de nitrógeno. El análisis de 1-octeno se realiza en la oblea de silicio HT utilizando un NEXUS 670 E.S.P. FT-IR.

Procedimiento de polimerización del reactor por lotes

- 55 Las reacciones de polimerización del reactor por lotes se llevan a cabo en un reactor por lotes ParrTM de 2 L. El reactor se calienta mediante una manta calefactora eléctrica y se enfría mediante un serpentín de refrigeración interno que contiene agua de refrigeración. Tanto el reactor como el sistema de calentamiento/enfriamiento son controlados y monitorizados por una computadora de proceso CamilleTM TG. La parte inferior del reactor está equipada con una válvula de descarga que vacía el contenido del reactor en un recipiente de descarga de acero inoxidable. El recipiente

de descarga está precargado con una solución de destrucción de catalizador (normalmente 5 ml de una mezcla de Irgafos/Irganox/tolueno). El recipiente de descarga se ventila a un tanque de purga de 30 galones (1 galón = 3,785 l), con el recipiente y el tanque purgados con nitrógeno. Todos los disolventes utilizados para la polimerización o la composición del catalizador se pasan por columnas de purificación de disolventes para eliminar cualquier impureza que pueda afectar la polimerización. El 1-octeno y el IsoparE se pasan a través de dos columnas, la primera que contiene alúmina A2 y la segunda que contiene Q5. El etileno se pasa a través de dos columnas, la primera que contiene alúmina A204 y tamices moleculares de 4Å, la segunda que contiene el reactivo Q5. El N₂, utilizado para transferencias, se pasa a través de una sola columna que contiene alúmina A204, tamices moleculares de 4Å y Q5.

El reactor se carga primero desde el tanque de inyección que puede contener disolvente IsoparE y/o 1-octeno, dependiendo de la carga del reactor. El tanque de inyección se llena hasta los puntos de ajuste de carga mediante el uso de una báscula de laboratorio en la que se monta el tanque de inyección. Después de la adición de la alimentación líquida, el reactor se calienta hasta el punto de ajuste de la temperatura de polimerización. Si se usa etileno, se añade al reactor cuando el etileno está a la temperatura de reacción para mantener el punto de ajuste de la presión de reacción. La cantidad de etileno añadido se monitoriza mediante un medidor de flujo de micro-movimiento. Para algunos experimentos, las condiciones estándar a 120°C son 46 g de etileno y 303 g de 1-octeno en 611 g de IsoparE, y las condiciones estándar a 150°C son 43 g de etileno y 303 g de 1-octeno en 547 g de IsoparE.

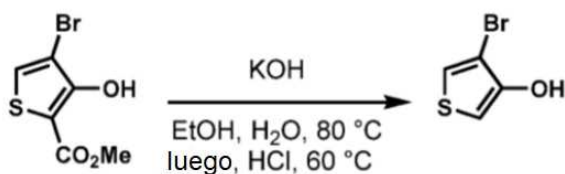
El procatalizador y los activadores se mezclan con la cantidad apropiada de tolueno purificado para lograr una solución de molaridad. El procatalizador y los activadores se manipulan en una caja de guantes inerte, se extraen con una jeringa y se transfieren a presión al tanque de inyección del catalizador. La jeringa se enjuaga tres veces con 5 mL de tolueno. Inmediatamente después de añadir el catalizador, comienza el temporizador de ejecución. Si se usa etileno, se añade mediante el Camile para mantener el punto de ajuste de la presión de reacción en el reactor. Las reacciones de polimerización se llevan a cabo durante 10 minutos, luego se detiene el agitador y se abre la válvula de descarga inferior para vaciar el contenido del reactor en el recipiente de descarga. El contenido del recipiente de descarga se vierte en bandejas y se coloca en una campana de laboratorio donde se evaporó el disolvente durante la noche. Las bandejas que contienen el polímero restante se transfieren a un horno de vacío, donde se calientan hasta 140°C al vacío para eliminar cualquier disolvente restante. Después de que las bandejas se enfríen a temperatura ambiente, se pesó el rendimiento de los polímeros para medir la eficiencia y se sometieron a pruebas de polímeros.

Ejemplos

Los Ejemplos 1 a 19 son procedimientos sintéticos para intermedios de ligandos, ligandos y procatalizadores aislados, y se refieren a la FIG. 1. Una o más características de la presente divulgación se ilustran a la vista de los ejemplos de la siguiente manera:

Los procatalizadores 1 a 9 se sintetizaron a partir de los ligandos 1 a 3 que se presentan en la FIG. 1. Los ligandos 1 a 3 se sintetizaron mediante un esquema que se muestra en la FIG. 1.

Ejemplo 1: Síntesis del intermedio de hidroxitiofeno - Pasos 1 y 2 en la FIG. 1

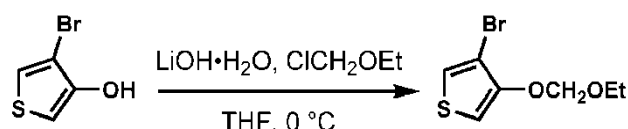


A una suspensión del hidroxil-tiofeno (9,000 gramos, 37,964 mmoles, 1,00 eq) en EtOH/H₂O (150 ml, 1:1) en nitrógeno se añadió NaOH (42,200 g, 1,055 moles, 27,79 eq) de una vez. La mezcla ahora de color amarillo anaranjado se equipó con un condensador de reflujo y se colocó en una manta calentada a 80°C. Después de agitar (500 rpm) durante 2,5 horas, la TLC de la solución ahora naranja dorada indicó la conversión completa del tiofeno de partida a un punto R_f más bajo. La mezcla se retiró de la manta calefactora, se dejó enfriar gradualmente a 23°C, se colocó en un baño de agua helada durante 60 minutos, se añadió HCl acuoso (250 ml, 1 N) seguido de HCl concentrado (30 ml, 37%), y luego se añadió EtOH (25 ml) a la mezcla heterogénea ahora blanca para ayudar a la solubilidad del intermedio de ácido carboxílico. La mezcla ahora blanca se retiró del baño de agua helada, se colocó en una manta calentada a 60°C, después de agitar vigorosamente (1000 rpm) durante 5 horas, la solución naranja dorada se retiró de la manta, se dejó enfriar gradualmente a 23°C, se vertió en un embudo de decantación, se diluyó con CH₂Cl₂ (100 mL), se repartió, los extractos orgánicos se lavaron con HCl acuoso (2 x 100 mL, 1 N), los extractos orgánicos residuales se extrajeron de la fase acuosa usando CH₂Cl₂ (2 x 50 mL), se secaron sobre Na₂SO₄ sólido, se decantaron, se concentraron cuidadosamente (Precaución: El producto es volátil), se diluyeron con CH₂Cl₂ (20 mL), se filtraron con succión sobre gel de sílice, se eluyeron con CH₂Cl₂ (4 x 25 ml), la solución del filtrado dorado claro se concentró sobre celite y se purificó mediante cromatografía en gel de sílice usando un sistema de purificación por cromatografía ISCO; 10% de CH₂Cl₂ - 50% de CH₂Cl₂ en hexanos para proporcionar el bromohidroxitiofeno como un aceite marrón dorado claro (6,072 g, 33,912 mmoles, 90%). La RMN indicó un producto puro que existe como una mezcla de tautómeros ceto-enólicos. (Nota: El producto se puede utilizar directamente en la reacción posterior después de 1ª filtración por

succión de gel de sílice. No es necesaria una cromatografía en columna). El hidroxitiófenos se usó en la reacción posterior sin purificación adicional. El rendimiento del producto fue una combinación de una mezcla de tautómeros ceto-enólicos. El tautómero de cetona está representado por un asterisco (*).

^1H RMN (400 MHz, cloroformo- d) δ (8,34 (s, 1H)*), 7,12 (d, J = 3,7 Hz, 1H), 6,43 (d, J = 3,7 Hz, 1H), 5,49 (s, 1H), (3,72 (s, 2H)*). ^{13}C RMN (101 MHz, cloroformo- d) δ (210,23*), 195,46, 160,19, (149,69*), 121,43, (111,65*), (103,07*), 100,24, (37,05*).

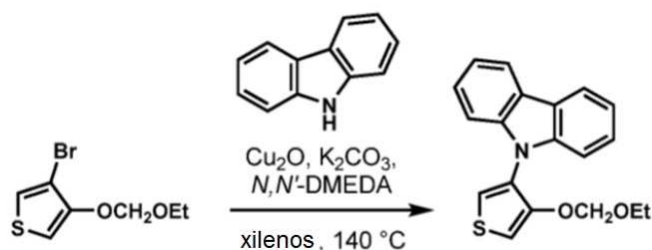
Ejemplo 2: Paso 3 en la FIG. 1 - Síntesis de precursor de ligandos 1-14



Una solución transparente de color amarillo dorado del hidroxil-tiofeno (10,119 g, 56,521 mmoles, 1,00 eq) en THF no anhidro (600 ml) en nitrógeno se colocó en un baño de agua helada y la solución transparente se roció con nitrógeno durante 1 hora, y luego se colocó bajo un flujo positivo de nitrógeno sobre el cual se añadió monohidrato de hidróxido de litio sólido (4,741 g, 113,04 mmoles, 2,00 eq) seguido de agua desionizada (1,0 ml). La mezcla cambió a una solución marrón rojiza dorada después de agitar vigorosamente (1000 rpm) durante 1 hora tras lo cual se añadió éter clorometilético puro (15,7 ml, 169,56 mmoles, 3,00 eq) mediante una jeringa de una manera rápida gota a gota. Después de agitar durante 2 horas a $0\text{ }^\circ\text{C}$, la solución de color rojo anaranjado se diluyó con NaOH acuoso (200 ml, 1 N), se agitó durante 2 minutos, se eliminó el THF *al vacío*, la mezcla bifásica se diluyó con CH_2Cl_2 (100 mL), se vertió en un embudo de decantación, se repartió, los extractos orgánicos se lavaron con NaOH acuoso (2 x 100 mL, 1 N), los extractos orgánicos residuales se extrajeron de la fase acuosa usando CH_2Cl_2 (2 x 50 mL), se combinaron, se secaron sobre Na_2SO_4 sólido, se decantaron y se concentraron cuidadosamente para proporcionar un aceite amorfo de color marrón que se diluyó con CH_2Cl_2 (25 mL), se filtró con succión sobre una almohadilla de gel de sílice, se enjuagó con CH_2Cl_2 (4 x 50 ml) y el filtrado se concentró para proporcionar el tiofeno-éter en forma de un aceite marrón dorado claro (11,275 g, 47,551 mmoles, 84%).

^1H RMN (400 MHz, cloroformo- d) δ 7,15 (d, J = 3,6 Hz, 1H), 6,61 (d, J = 3,5 Hz, 1H), 5,19 (s, 2H), 3,73 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 1,22 (t, J = 7,1 Hz, 3H). ^{13}C RMN (101 MHz, cloroformo- d) δ 151,51, 121,50, 103,84, 101,55, 95,07, 64,53, 15,05.

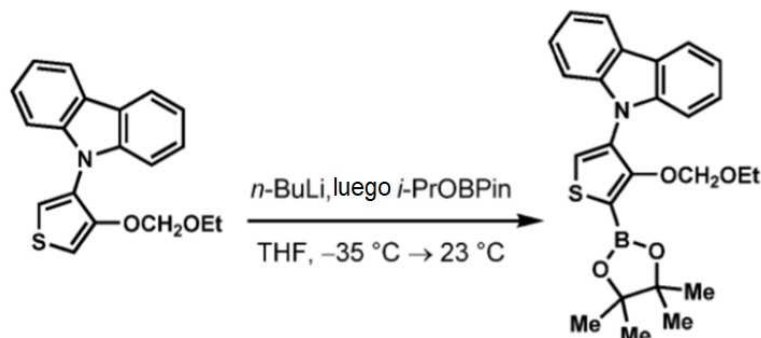
Ejemplo 3: Síntesis de un carbazoil-tiofeno - Paso 4a en la FIG. 1



Se evacuó una mezcla de bromotiofeno (1,034 g, 4,361 mmoles, 1,00 eq), carbazol (1,604 g, 9,594 mmoles, 2,20 eq), Cu_2O (1,248 g, 8,722 mmoles, 2,00 eq) y K_2CO_3 (6,027 g, 43,610 mmoles, 10,00 eq), se rellenó de nuevo con N_2 , este proceso se repitió 4 veces más, se añadieron xilenos anhidros desoxigenados (22 mL) con una jeringa seguido de N,N' -DMEDA (1,90 mL, 17,440 mmoles, 4,00 eq) por medio de una jeringa, la mezcla se colocó en una manta calentada a $140\text{ }^\circ\text{C}$, se agitó (500 rpm) durante 72 h, se eliminó de la manta, la mezcla ahora de color rojo-negro intenso se dejó enfriar gradualmente a $23\text{ }^\circ\text{C}$, se añadió gel de sílice, la mezcla se filtró con succión sobre una almohadilla de gel de sílice, se lavó con CH_2Cl_2 (4 x 30 ml), y el filtrado marrón dorado se concentró sobre celite y se purificó varias veces mediante cromatografía en gel de sílice usando un sistema de purificación por cromatografía ISCO; 15% de CH_2Cl_2 en hexanos para proporcionar el producto tiofeno-carbazol como un sólido cristalino blanco (1,006 g, 3,110 mmoles, 71%). Las fracciones mixtas se recogieron y se volvieron a purificar utilizando el mismo método.

^1H RMN (500 MHz, cloroformo- d) δ 8,12 (dt, J = 7,7, 1,0 Hz, 2H), 7,43 - 7,38 (m, 3H), 7,31 - 7,26 (m, 4H), 6,90 (d, J = 3,6 Hz, 1H), 5,04 (s, 2H), 3,53 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 1,14 (t, J = 7,0 Hz, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, cloroformo- d) δ 150,82, 141,23, 127,05, 125,77, 123,17, 120,78, 120,14, 119,80, 110,17, 102,44, 94,75, 64,42, 14,99.

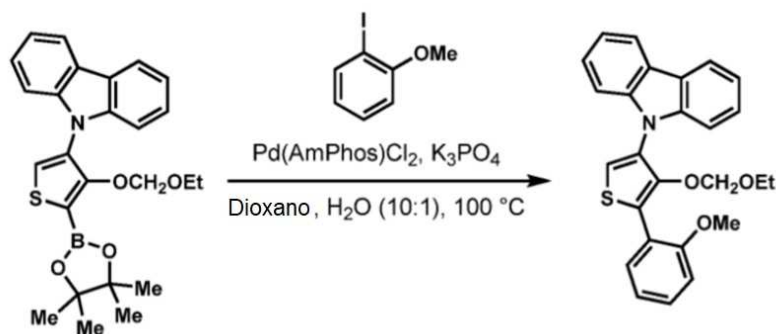
Ejemplo 4: Síntesis del éster de boropinacolato de tiofeno - Paso 5a en la FIG. 1



Una solución transparente de color amarillo claro del tiofeno (0,410 g, 1,268 mmoles, 1,00 eq) en THF anhidro desoxigenado (30 ml) en una caja de guantes llena de nitrógeno se colocó en el congelador enfriado a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas, después de lo cual se añadió $n\text{-BuLi}$ previamente enfriado (0,73 ml, 1,902 mmoles, 1,50 eq, titulado 2,61 M en hexanos) de forma rápida gota a gota. Después de 3 horas en el congelador se añadió isopropoxi-boropinacolato (0,52 ml, 2,536 mmoles, 2,00 eq) puro mediante una jeringa de manera rápida gota a gota. La solución de color amarillo claro cambió a una mezcla de color amarillo ligeramente clara que se retiró del congelador, y después de agitar durante 2 horas a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mezcla heterogénea de color blanco se retiró de la caja de guantes, se neutralizó con un tampón de fosfato acuoso (50 mL, pH = 8, 0,05 M), se concentró para eliminar el THF, se diluyó con CH_2Cl_2 (20 mL), se vertió en un embudo de decantación, se repartió, los extractos orgánicos se lavaron con un fosfato acuoso (2 x 50 mL, pH = 8, 0,05 M), los extractos orgánicos residuales se extrajeron de la fase acuosa usando CH_2Cl_2 (2 x 20 mL), se combinaron, se secaron sobre Na_2SO_4 sólido, se decantaron y se concentraron. La mezcla amarilla en bruto se disolvió en CH_2Cl_2 (10 mL), se filtró con succión a través de una almohadilla de gel de sílice, se enjuagó con CH_2Cl_2 (4 x 20 mL) y se concentró para proporcionar el boropinacolato de tiofeno como una espuma blanca amorfa (0,560 g, 1,246 mmoles, 98%). El producto indicado por RMN que contiene trazas de impurezas, incluido el isómero no deseado y el $i\text{-PrO-BPin}$ de partida. El producto ligeramente impuro se usó en la reacción posterior sin purificación adicional.

^1H RMN (400 MHz, cloroformo- d) δ 8,08 (dt, $J = 7,8, 1,0$ Hz, 2H), 7,65 (s, 1H), 7,38 (ddd, $J = 8,2, 7,0, 1,2$ Hz, 2H), 7,31 (dt, $J = 8,2, 1,0$ Hz, 2H), 7,28 - 7,22 (m, 2H), 4,88 (s, 2H), 2,80 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 1,36 (s, 9H), 0,48 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, cloroformo- d) δ 159,02, 141,07, 130,52, 127,88, 125,96, 123,07, 119,99, 119,91, 110,45, 98,40, 84,27, 64,43, 24,81, 14,07.

Ejemplo 5: Síntesis del anisol-tiofeno - Paso 6a en la FIG. 1

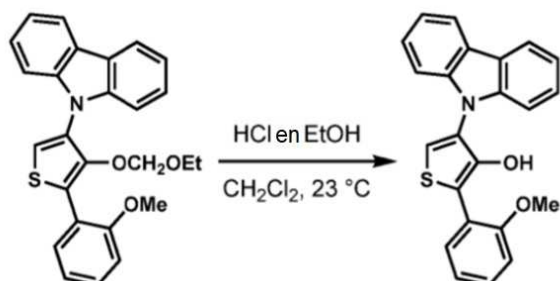


Una mezcla de Pd(AmPhos)Cl_2 (12,0 mg, 0,0167 mmoles, 0,10 eq), éster de boropinacolato de tiofeno (75,0 mg, 0,1669 mmoles, 1,00 eq) y K_3PO_4 (106,0 mg, 0,5007 mmoles, 3,00 eq) en un vial equipado con una barra de agitación se evacuó, luego se volvió a llenar con nitrógeno, este proceso de evacuación/relleno se llevó a cabo 4 veces más, luego una solución de 2-yodoanisol (39,0 mg, 22,0 μL , 0,1669 mmoles, 1,00 eq) en 1,4-dioxano recién desoxigenado (3,0 ml) y luego se añadieron secuencialmente agua recién desoxigenada (0,30 ml), el vial se tapó con un flujo positivo de N_2 , colocada en una manta calentada a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, la solución magenta se agitó (500 rpm) durante 7 horas, se retiró de la manta, la solución ahora púrpura oscura se dejó enfriar a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, se diluyó con CH_2Cl_2 (10 mL), se filtró con succión sobre una almohadilla de gel de sílice, se enjuagó con CH_2Cl_2 (4 x 20 mL) y el filtrado resultante se concentró sobre celite y se purificó mediante cromatografía en gel de sílice; 20% - 25% de CH_2Cl_2 en hexanos para proporcionar el anisol-tiofeno como una espuma amorfa de color crudo (48,0 mg, 0,1118 mmoles, 67%). Producto indicado por RMN con trazas de impurezas.

^1H RMN (500 MHz, cloroformo- d) δ 8,12 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,87 (dd, $J = 7,7, 1,6$ Hz, 1H), 7,49 - 7,41 (m, 4H), 7,34

(t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,32 - 7,26 (m, 2H), 7,05 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,02 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 4,43 (s, 2H), 3,95 (s, 3H), 2,72 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 0,47 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, cloroformo- d) δ 156,44, 147,31, 141,00, 131,13, 129,23, 128,99, 125,98, 124,48, 123,12, 121,24, 120,69, 120,03, 119,91, 119,48, 111,30, 110,51, 97,02, 64,52, 55,74, 14,07. HRMS (ESI): calculado $[\text{M} + \text{Na}]^+$ como 452,1291; encontrado 452,1279.

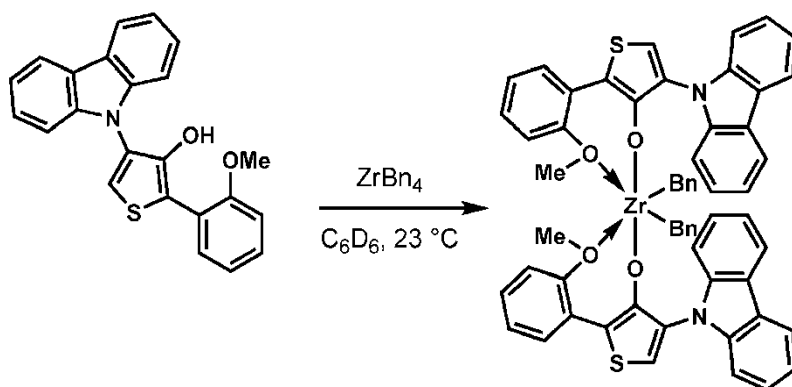
5 Ejemplo 6: Síntesis del Ligando 1 - Paso 7a en la FIG. 1



A una solución del tiofeno-éter (136,0 mg, 0,3166 mmoles, 1,00 eq) en CH_2Cl_2 (3 mL) se añadió HCl en EtOH (3 mL, no titulado 1,25 M). La solución ahora de color amarillo dorado se agitó (300 rpm) durante 12 horas bajo nitrógeno, se diluyó con HCl acuoso (10 ml, 1 N) y CH_2Cl_2 (10 mL), se vertió en un embudo de decantación, se repartió, los extractos orgánicos se lavaron con HCl acuoso (2 x 20 mL, 1 N), los extractos orgánicos residuales se extrajeron de la fase acuosa usando CH_2Cl_2 (2 x 10 mL), se combinaron, se secaron sobre Na_2SO_4 sólido, se decantaron, se concentraron sobre celite y se purificaron por medio de cromatografía en gel de sílice usando un sistema de purificación por cromatografía ISCO; 20% de CH_2Cl_2 en hexanos para proporcionar el Ligando 1 (108,0 mg, 0,2907 mmoles, 92%) como una espuma de color amarillo claro. La RMN indicó producto puro.

^1H RMN (500 MHz, cloroformo- d) δ 8,13 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,63 (dd, $J = 7,8, 1,7$ Hz, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,46 - 7,40 (m, 5H), 7,36 (td, $J = 7,9, 1,8$ Hz, 1H), 7,32 - 7,24 (m, 3H), 7,16 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,07 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 3,98 (s, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, cloroformo- d) δ 154,28, 146,50, 141,08, 130,51, 128,82, 127,37, 125,81, 123,23, 122,84, 122,69, 120,32, 120,18, 119,87, 115,56, 112,57, 110,40, 56,73. ^1H RMN (500 MHz, benceno- d_6) δ 8,01 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,59 (dd, $J = 7,6, 1,7$ Hz, 1H), 7,39 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,34 - 7,26 (m, 3H), 7,20 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 6,89 (td, $J = 7,8, 1,7$ Hz, 1H), 6,80 (m, 2H), 6,30 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 2,84 (s, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, benceno- d_6) δ 154,24, 147,17, 141,51, 130,24, 128,28, 125,80, 123,57, 122,83, 122,45, 120,51, 120,16, 119,91, 115,26, 112,29, 110,64, 55,34.

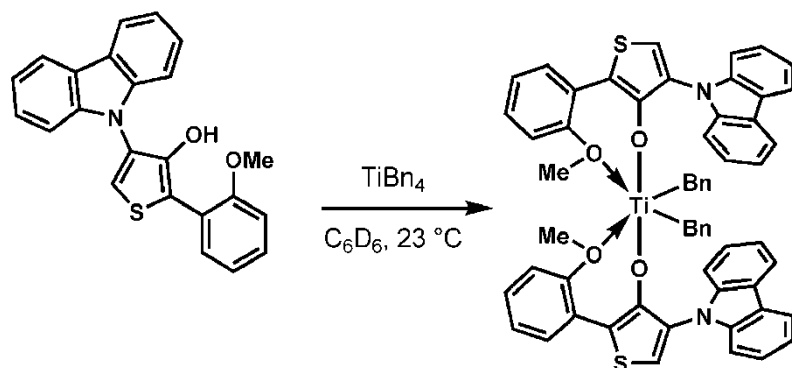
Ejemplo 7: Síntesis del procatalizador 1



A una solución de tetrabencilo de circonio (9,2 mg, 0,0202 mmoles, 1,00 eq) en C_6D_6 (0,18 mL) se añadió una solución del hidroxilitiéfeno, L-1, (15,0 mg, 0,0404 mmoles, 2,00 eq) en C_6D_6 (0,30 mL) en una caja de guantes llena de nitrógeno a 23°C. Después de agitar (300 rpm) durante 1 hora, se retiró una alícuota y la RMN indicó la conversión completa del hidroxil-tiéfeno de partida. La mezcla de color amarillo claro se concentró, la espuma de color amarillo dorado resultante se suspendió en hexanos/benceno (5 ml, 10:1), la mezcla se agitó vigorosamente (1000 rpm) durante 1 min, se filtró a través de un filtro de PTFE de 0,45 μm , se enjuagó con hexanos/benceno (3 x 3 ml, 10:1) y el filtrado se concentró para producir el complejo de circonio Procatalizador 1 como una espuma amorfa de color amarillo dorado (18,0 mg, 0,0177 mmoles, 88%). Producto indicado por RMN que contiene impurezas menores, isómeros y fluccionalidad.

^1H RMN (500 MHz, benceno- d_6) δ 7,99 - 7,94 (m, 4H), 7,32 - 7,23 (m, 8H), 7,15 (td, $J = 7,3, 6,5, 1,4$ Hz, 4H), 6,90 - 6,85 (m, 4H), 6,73 (d, $J = 1,3$ Hz, 2H), 6,69 (tq, $J = 7,4, 1,4$ Hz, 4H), 6,66 - 6,61 (m, 2H), 6,14 - 6,09 (m, 4H), 5,42 - 5,38 (m, 2H), 2,92 (s, 6H), 0,94 (s, 4H). ^{13}C RMN (126 MHz, benceno- d_6) δ 155,71, 151,95, 145,42, 140,70, 131,36, 129,07, 128,16, 127,93, 127,70, 127,55, 126,63, 126,15, 125,33, 123,37, 121,22, 120,15, 120,11, 119,76, 117,93, 117,10, 73,40, 62,75.

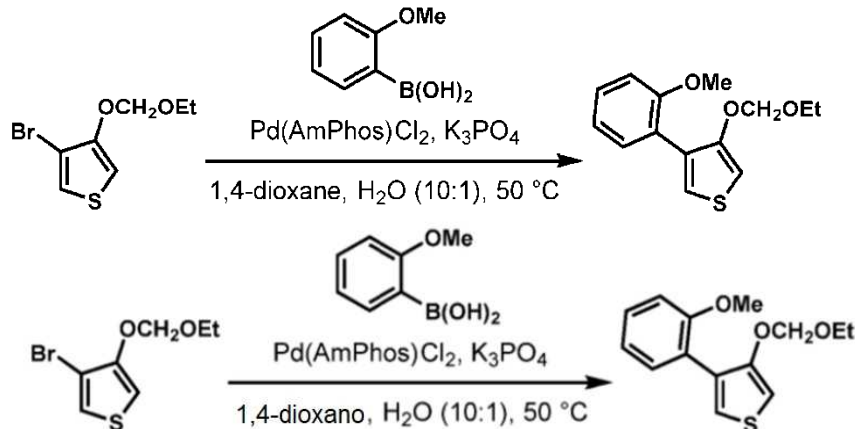
Ejemplo 8: Síntesis del procatalizador 3



A una solución de titanio-tetrabencilo (8,3 mg, 0,0202 mmoles, 1,00 eq) en C_6D_6 (0,32 mL) en una caja de guantes llena de nitrógeno a 23°C se añadió una solución del hidroxitiopeno L-1 (15,0 mg, 0,0404 mmoles, 2,00 eq) en C_6D_6 (0,32 mL) gota a gota. La solución de color rojo claro se agitó durante 1 hora, tras lo cual se eliminó una alícuota y la RMN indicó el complejo bis-[2,1] deseado junto con otros isómeros e impurezas menores. La mezcla opaca se concentró, se diluyó con hexanos (3 ml), se agitó durante 2 minutos, la mezcla roja resultante se filtró a través de un filtro de PTFE de 0,45 μm , se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml) y el filtrado rojo se concentró para producir el complejo de titanio Procatalizador 3 como un sólido rojo carmesí (14,8 mg, 0,0152 mmoles, 75%). La RMN indicó el complejo bis-[2,1].

1H RMN (400 MHz, benceno- d_6) δ 7,89 (ddd, $J = 7,8, 1,2, 0,7$ Hz, 4H), 7,40 (dt, $J = 8,1, 0,9$ Hz, 4H), 7,25 (ddd, $J = 8,3, 7,1, 1,2$ Hz, 4H), 7,13 - 7,08 (m, 6H), 6,75 (d, $J = 1,1$ Hz, 2H), 6,79 - 6,71 (m, 6H), 6,67 - 6,60 (m, 2H), 6,49 (td, $J = 7,6, 1,1$ Hz, 2H), 6,15 - 6,09 (m, 4H), 5,82 (dd, $J = 8,3, 1,0$ Hz, 2H), 2,97 (s, 6H), 1,29 (s, 4H). ^{13}C RMN (101 MHz, benceno- d_6) δ 156,29, 155,45, 144,73, 141,24, 130,81, 129,09, 128,15, 127,75, 127,20, 126,86, 126,09, 123,43, 123,08, 122,72, 122,23, 120,44, 120,24, 119,96, 118,11, 113,80, 110,89, 98,60, 57,07

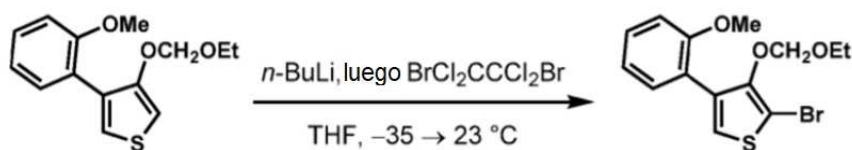
Ejemplo 9: Síntesis del precursor del ligando 3 - FIG. 1



Una mezcla sólida de tiofeno (200,0 mg, 0,8436 mmoles, 1,00 eq, el producto del Ejemplo 2), ácido 2-metoxifenilborónico (192,0 mg, 1,265 mmoles, 1,50 eq), K_3PO_4 (804,0 mg, 3,796 mmoles, 4,50 eq) y $Pd(AmPhos)Cl_2$ (60,0 mg, 0,0844 mmoles, 0,10 eq) en un vial equipado con una barra de agitación se evacuó, luego se volvió a llenar con nitrógeno, este proceso se repitió 4 veces más, tras lo cual se añadieron secuencialmente 1,4-dioxano desoxigenado (10,0 mL) y luego agua desoxigenada (1,0 mL) mediante una jeringa. El vial se selló con un tapón de PTFE bajo un flujo de purga de nitrógeno y se colocó en una manta calentada a 50°C. Después de agitar vigorosamente (1000 rpm) durante 24 horas, la mezcla de color rojo oscuro-negro se retiró de la manta, se dejó enfriar gradualmente a 23°C, se diluyó con CH_2Cl_2 (20 mL), se filtró con succión sobre gel de sílice usando CH_2Cl_2 como eluyente, el filtrado naranja dorado se concentró sobre celite y se purificó mediante cromatografía en gel de sílice; 10% - 50% de CH_2Cl_2 en hexanos para proporcionar el 2-metoxifeniltiofeno como una espuma de color crudo (187,0 mg, 0,7074 mmoles, 84%). La RMN indicó producto puro.

1H RMN (500 MHz, cloroformo- d) δ 7,40 (dd, $J = 7,5, 1,7$ Hz, 1H), 7,34 - 7,29 (m, 1H), 7,28 - 7,25 (m, 1H), 7,02 - 6,95 (m, 2H), 6,70 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H), 5,14 (s, 2H), 3,81 (s, 3H), 3,70 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 1,23 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, cloroformo- d) δ 156,99, 153,33, 131,14, 130,19, 128,69, 123,75, 122,93, 120,29, 111,01, 101,03, 94,83, 64,04, 55,52, 15,10.

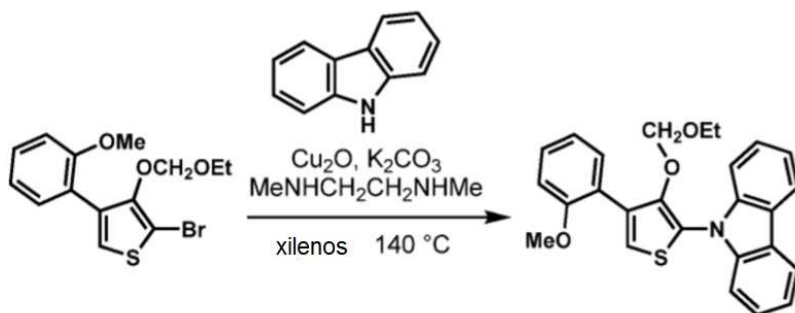
Ejemplo 10: Síntesis del precursor del ligando 3 - Paso 5b en la FIG. 1



El tiofeno se secó azeotrópicamente usando PhMe (4 x 10 ml) antes de su uso. Una solución transparente e incolora del tiofeno (187,0 mg, 0,7074 mmoles, 1,00 eq) en THF anhidro desoxigenado (10 ml) en una caja de guantes llena de nitrógeno se colocó en un congelador enfriado a -35°C durante 12 horas, tras lo cual se añadió una solución pre-enfriada de *n*-BuLi (0,42 ml, 1,061 mmoles, 1,50 eq, titulado 2,50 M en hexanos) mediante una jeringa gota a gota. La solución ahora de color naranja-amarillo dorado se dejó reposar en el congelador durante 3 horas, después de lo cual se retiró y, mientras se agitaba (500 rpm), se añadió 1,2-dibromotetracloroetano sólido (392,0 mg, 1,203 mmoles, 1,70 eq) de manera rápida gota a gota. Después de agitar durante 2 horas a 23°C, la mezcla heterogénea ahora de color amarillo claro se retiró de la caja de guantes, se neutralizó con tampón fosfato acuoso (20 ml, pH = 8, 0,05 M), se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL) y salmuera (20 mL), se vertieron en un embudo de decantación, se dividieron, los extractos orgánicos se lavaron con una mezcla acuosa saturada de tampón fosfato (pH = 8, 0,05 M) y salmuera (2 x 30 mL, 1:1), los extractos orgánicos residuales se extrajeron de la capa acuosa usando CH₂Cl₂ (2 x 10 mL), se combinaron, se secaron sobre Na₂SO₄ sólido, se decantaron, se concentraron sobre celite y se purificaron mediante cromatografía en gel de sílice; 10% - 50% de CH₂Cl₂ en hexanos para proporcionar el bromotiofeno como un aceite de color amarillo claro (209,9 mg, 0,6115 mmoles, 86%). La RMN indicó producto puro.

¹H RMN (500 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,36 (dd, *J* = 7,5, 1,8 Hz, 1H), 7,32 (td, *J* = 7,7, 1,8 Hz, 1H), 7,24 (s, 1H), 7,01 - 6,97 (m, 1H), 6,95 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 4,86 (s, 2H), 3,81 (s, 3H), 3,49 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,01 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H). ¹³C RMN (126 MHz, cloroformo-*d*) δ 156,95, 151,22, 132,54, 131,00, 129,22, 123,47, 122,90, 120,46, 111,04, 98,98, 97,09, 65,12, 55,65, 14,81.

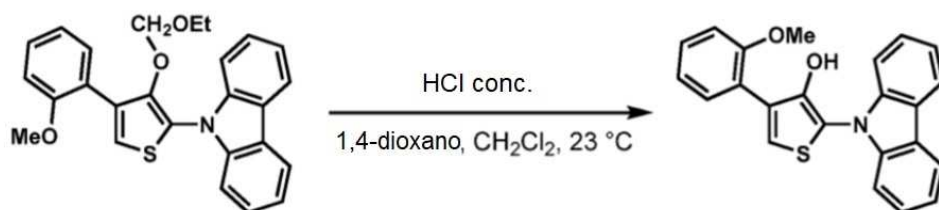
Ejemplo 11: Síntesis del precursor del ligando 3 - Paso 6b en la FIG. 1



El tiofeno se secó azeotrópicamente usando PhMe (4 x 10 ml) antes de su uso. Una mezcla sólida del tiofeno (179,0 mg, 0,5217 mmoles, 1,00 eq), carbazol (192,0 mg, 1,148 mmoles, 2,20 eq), Cu₂O (149,0 mg, 1,043 mmoles, 2,00 eq) y K₂CO₃ (721,0 mg, 5,217 mmoles, 10,0 eq) en un vial secado al horno equipado con una barra de agitación se evacuó, luego se volvió a llenar con nitrógeno, este proceso se repitió 4 veces más, tras lo cual se añadieron xilenos anhidros desoxigenados (5,0 mL) seguido de *N,N*-dimetiletilendiamina pura (0,23 ml, 2,087 mmoles, 4,00 eq) añadida mediante una jeringa. El vial se selló con un tapón de PTFE bajo un flujo de purga de nitrógeno y se colocó en una manta calentada a 140°C. Después de agitar vigorosamente (1000 rpm) durante 72 horas, la mezcla de color rojo oscuro se retiró de la manta, se dejó enfriar gradualmente a 23°C, se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL), se filtró con succión sobre gel de sílice usando CH₂Cl₂ como eluyente, el filtrado naranja dorado se concentró sobre celite y se purificó mediante cromatografía en gel de sílice; 10% - 50% de CH₂Cl₂ en hexanos y luego se purificó nuevamente usando 25% - 40% de CH₂Cl₂ en hexanos para proporcionar el carbazoil-tiofeno como un sólido de color crudo (50,0 mg, 0,1164 mmoles, 22%). La RMN indicó producto puro.

¹H RMN (500 MHz, cloroformo-*d*) δ 8,11 (dt, *J* = 7,7, 0,9 Hz, 2H), 7,57 (dd, *J* = 7,6, 1,8 Hz, 1H), 7,49 (dtd, *J* = 15,1, 8,2, 1,1 Hz, 4H), 7,39 (s, 1H), 7,38 - 7,34 (m, 1H), 7,32 (ddd, *J* = 7,8, 6,9, 1,2 Hz, 2H), 7,05 (td, *J* = 7,5, 1,0 Hz, 1H), 7,02 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 4,50 (s, 2H), 3,91 (s, 3H), 2,80 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H), 0,51 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H). ¹³C RMN (126 MHz, cloroformo-*d*) δ 157,08, 148,97, 141,84, 131,85, 130,97, 129,09, 126,24, 123,80, 123,51, 121,84, 120,70, 120,51, 120,48, 120,08, 111,17, 110,71, 96,76, 64,43, 55,77, 14,10.

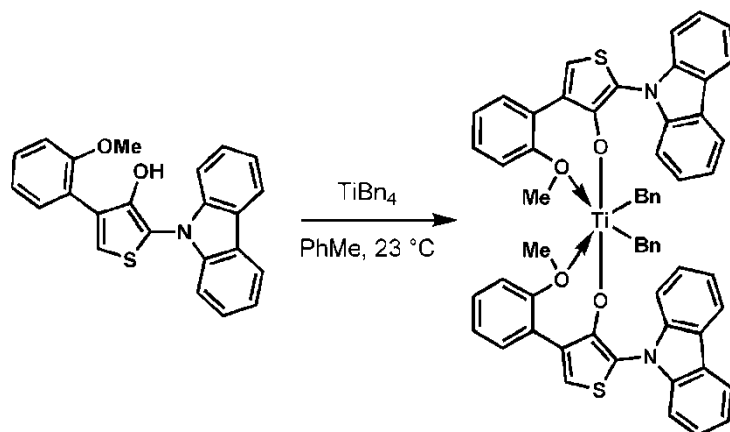
Ejemplo 12: Síntesis del Ligando 3 - Paso 7b en la FIG. 1



A una solución del tiofeno ((50,0 mg, 0,1164 mmoles, 1,00 eq) en CH_2Cl_2 (3 mL) y 1,4-dioxano (3 mL) bajo nitrógeno se añadió HCl conc. (3 ml). La solución transparente de color amarillo dorado oscuro se agitó (500 rpm) durante 24 horas, se diluyó con HCl 1 N (25 ml) y CH_2Cl_2 (25 mL), se vertió en un embudo de decantación, se repartió, los extractos orgánicos se lavaron con HCl 1 N (2 x 10 mL), los extractos orgánicos residuales se extrajeron de la fase acuosa usando CH_2Cl_2 (1 x 10 mL), se combinaron, se secaron sobre Na_2SO_4 sólido, se decantaron, se concentraron sobre celite y se purificaron mediante cromatografía en gel de sílice; 15% - 75% de CH_2Cl_2 en hexanos para proporcionar el hidroxio-tiofeno, L-3, como una espuma blanca (42,5 mg, 0,1144 mmoles, 98%). La RMN indicó producto puro.

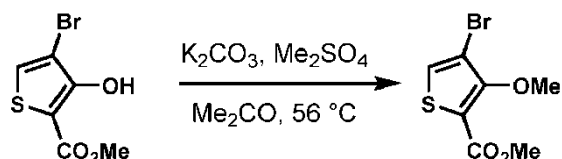
^1H RMN (500 MHz, cloroformo- d) δ 8,13 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,58 (dt, $J = 7,6$, 1,9 Hz, 1H), 7,46 (d, $J = 3,9$ Hz, 4H), 7,42 (td, $J = 7,8$, 1,8 Hz, 1H), 7,35 - 7,28 (m, 3H), 7,17 (td, $J = 7,5$, 1,1 Hz, 1H), 7,09 - 7,04 (m, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,95 (s, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, cloroformo- d) δ 154,86, 147,89, 141,87, 131,43, 130,78, 129,56, 126,06, 124,11, 123,62, 122,57, 120,34, 120,20, 119,32, 115,38, 112,07, 110,57, 56,46.

Ejemplo 13: Síntesis del procatalizador 6



El ligando de tiofeno, L-3, se secó azeotrópicamente usando PhMe (4 x 10 ml) antes de su uso. A una solución del tiofeno (15,6 mg, 0,0420 mmoles, 2,00 eq) en PhMe (4 ml) en una caja de guantes llena de nitrógeno a 23°C se añadió una solución de TiBn_4 (9,1 mg, 0,0221 mmoles, 1,00 eq) en PhMe (0,36 mL) gota a gota. Después de agitar (500 rpm) durante 1 hora, la mezcla de color rojo carmesí oscuro se filtró usando un filtro submicrónico de PTFE de 0,45 μm , se enjuagó con PhMe desoxigenado anhidro (3 x 3 ml) y se concentró para proporcionar el complejo de titanio como un sólido rojo (20,6 mg, 0,0212 mmoles, 96%). Producto indicado por RMN que contiene cantidades traza de isómeros minoritarios.

^1H RMN (500 MHz, benceno- d_6) δ 7,89 (dt, $J = 7,7$, 1,0 Hz, 4H), 7,55 (dt, $J = 8,2$, 0,9 Hz, 4H), 7,27 (ddd, $J = 8,3$, 7,2, 1,2 Hz, 4H), 7,15 - 7,09 (m, 4H), 6,96 (s, 2H), 6,87 (ddd, $J = 8,3$, 7,4, 1,8 Hz, 2H), 6,74 - 6,67 (m, 4H), 6,65 - 6,59 (m, 2H), 6,53 (td, $J = 7,5$, 1,1 Hz, 2H), 6,22 (dd, $J = 7,6$, 1,7 Hz, 4H), 6,10 - 6,06 (m, 4H), 3,05 (s, 6H), 1,36 (s, 4H). ^{13}C RMN (126 MHz, benceno- d_6) δ 156,90, 156,54, 142,97, 142,08, 130,85, 130,44, 128,90, 128,07, 126,26, 123,83, 123,71, 123,47, 121,33, 120,50, 120,30, 119,77, 116,33, 111,98, 111,03, 95,84, 55,46.

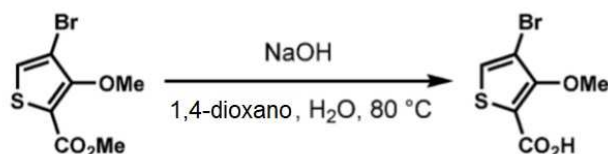
Ejemplo 14: Síntesis del precursor 3-bromo-2-OCH₂OEt-tiofeno – El 3-bromo-2-OCH₂OEt-tiofeno es un reactivo en el Paso 6a en la FIG. 1

Una mezcla heterogénea de color púrpura claro del hidroxil-tiofeno (1,000 g, 4,218 mmoles, 1,00 eq), K_2CO_3 (1,749 g,

12,654 mmoles, 3,00 eq) y Me_2SO_4 (0,42 mL, 4,429 mmoles, 1,05 eq) en acetona (40 mL) equipado con un condensador de reflujo bajo nitrógeno se colocó en una manta calentada a 60°C. Después de agitar (500 rpm) durante 4 horas, la TLC de la mezcla indicó el consumo total de SM, la mezcla heterogénea se retiró de la manta calefactora, se dejó enfriar gradualmente a 23°C, se diluyó con CH_2Cl_2 (50 mL), se agitó vigorosamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró con succión a través de un tapón de celite y el filtrado de color púrpura claro se concentró para proporcionar el éter como un sólido blanco (1,029 g, 4,098 mmoles, 97%). La RMN indicó producto puro.

^1H RMN (500 MHz, cloroformo- d) δ 7,38 (d, $J = 1,4$ Hz, 1H), 4,01 (d, $J = 1,5$ Hz, 3H), 3,88 (d, $J = 1,4$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, cloroformo- d) δ 160,68, 158,65, 127,02, 116,76, 108,42, 62,49, 52,17.

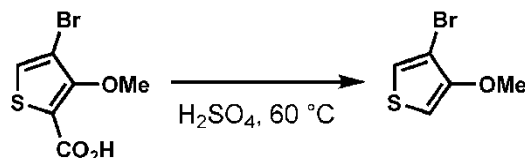
Ejemplo 15: Síntesis del precursor 3-Br-2-OCH₂OEt-tiofeno - El 3-bromo-2-OCH₂OEt-tiofeno es un reactivo en el Paso 6a en la FIG. 1



A una mezcla del éster (1,005 g, 4,002 mmoles, 1,00 eq, producto del Ejemplo 14) en 1,4-dioxano/ H_2O (50 ml, 1:1) se añadió NaOH sólido (3,200 g, 80,040 mmoles, 20,00 eq). La mezcla heterogénea se equipó con un condensador de reflujo bajo nitrógeno, se colocó en una manta calentada a 80°C, se agitó (500 rpm) durante 4 horas, tras lo cual la TLC indicó el consumo completo del material de partida, la solución de color amarillo claro resultante se retiró de la manta de calentamiento, se dejó enfriar gradualmente a 23°C, se colocó en un baño de agua helada durante 20 minutos, se acidificó a pH = 2 usando HCl acuoso (1 N), la mezcla heterogénea blanca resultante se diluyó con CH_2Cl_2 (25 mL), la mezcla ahora bifásica se vertió en un embudo de decantación, se repartió, los extractos orgánicos se lavaron con HCl acuoso (2 x 25 mL, 1 N), los extractos orgánicos residuales se extrajeron de la fase acuosa usando CH_2Cl_2 (2 x 20 mL), se combinaron, se secaron sobre Na_2SO_4 sólido, se decantaron y se concentraron para proporcionar el ácido en forma de un sólido blanco (0,865 g, 3,649 mmoles, 91%). La RMN indicó producto puro.

^1H RMN (500 MHz, acetona- d_6) δ 12,0 - 10,75 (br s, 1H), 7,82 (d, $J = 1,4$ Hz, 1H), 4,00 (d, $J = 1,4$ Hz, 4H). ^{13}C RMN (126 MHz, acetona- d_6) δ 160,35, 127,71, 117,26, 107,71, 97,58, 61,79.

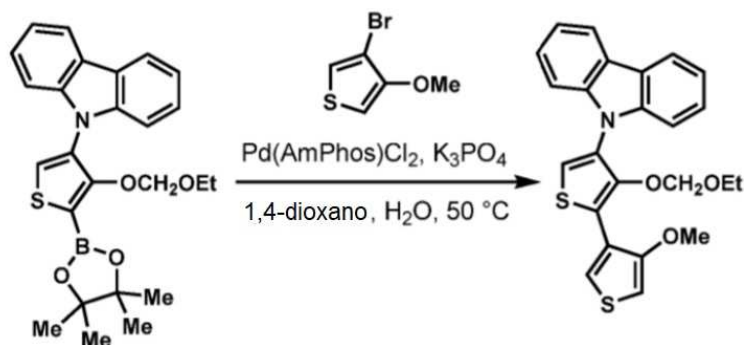
Ejemplo 16: Síntesis de 3-Br-2-OCH₂OEt-tiofeno- un reactivo en 6a en la FIG. 1



Una solución negra del tiofeno (0,815 g, 3,438 mmoles, 1,00 eq, de producto del Ejemplo 15) en H_2SO_4 concentrado (10 mL) bajo nitrógeno se colocó en una manta calentada a 60°C. Después de agitar (500 rpm) durante 4 horas, la TLC indicó el consumo completo del ácido carboxílico de partida. La mezcla negra se retiró de la manta calefactora, se dejó enfriar a 23°C, se colocó en un baño de agua helada durante 30 minutos, se diluyó lentamente con agua helada en forma de gotas y luego con Et_2O (20 mL), la mezcla negra bifásica se filtró con succión sobre celite, se lavó con Et_2O (4 x 20 mL), el filtrado bifásico se vertió en un embudo de decantación, se repartió, los extractos orgánicos se lavaron con agua (2 x 20 mL), los extractos orgánicos residuales se extrajeron de la fase acuosa usando Et_2O (2 x 20 mL), se combinaron, se secaron sobre Na_2SO_4 sólido, se decantaron, se concentraron cuidadosamente (Nota: El producto es volátil), el aceite negro resultante se suspendió en CH_2Cl_2 , se purificó mediante filtración por succión a través de una almohadilla de gel de sílice usando CH_2Cl_2 y se concentró para proporcionar un aceite de color naranja pálido claro (0,483 g, 2,502 mmoles, 73%). La RMN indicó un producto con trazas de impurezas que se utilizó en la reacción posterior sin purificación.

^1H RMN (500 MHz, cloroformo- d) δ 7,19 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H), 6,24 (d, $J = 3,4$ Hz, 1H), 3,87 (s, 3H). ^{13}C RMN (126 MHz, cloroformo- d) δ 154,50, 122,27, 102,81, 96,72, 57,96.

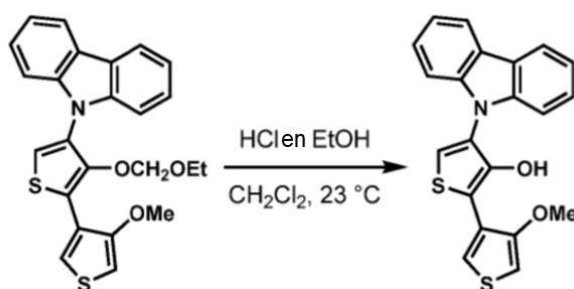
Ejemplo 17: Síntesis de un precursor del ligando 2 - Paso 6a en la FIG. 1



Se evacuó una mezcla de Pd(AmPhos)Cl₂ (14,3 mg, 0,0202 mmoles, 0,10 eq), éster de boropinacolato de tiofeno (100,0 mg, 0,2225 mmoles, 1,10 eq, producto del Ejemplo 4) y K₃PO₄ (156,0 mg, 0,7344 mmoles, 3,30 eq) en un vial equipado con una barra de agitación, luego se volvió a llenar con nitrógeno, este proceso de evacuación/relleno se llevó a cabo 4 veces más, luego se añadió una solución recién desoxigenada del éter de bromotiofeno (39,0 mg, 0,2023 mmoles, 1,00 eq) en 1,4-dioxano (4,8 ml) seguido de la adición de agua recién desoxigenada (0,48 ml), el vial se selló con un tapón de PTFE bajo un flujo positivo de N₂, se colocó en una manta calentada a 50°C, la solución magenta se agitó (500 rpm) durante 24 horas, se retiró de la manta, la solución ahora púrpura oscura se dejó enfriar a 23°C, se diluyó con CH₂Cl₂ (10 mL), se filtró con succión sobre una almohadilla de gel de sílice, se enjuagó con CH₂Cl₂ (4 x 20 ml), y el filtrado resultante se concentró, el 1,4-dioxano residual se eliminó azeotrópicamente usando PhMe (4 x 5 ml), la espuma de color púrpura oscuro resultante se disolvió en CH₂Cl₂ (10 mL), se concentró sobre celite y se purificó mediante cromatografía en gel de sílice; 10% - 100% de CH₂Cl₂ en hexanos y luego se purificó por segunda vez usando CH₂Cl₂ al 10% en hexanos - CH₂Cl₂ al 50% en hexanos para proporcionar el tiofeno bis-acoplado como una espuma amorfa de color marrón dorado claro (45,0 mg, 0,1033 mmoles, 51%) así como el ligando protegido de los procatalizadores 34 y 35 como una espuma de color crudo (20,1 mg, 0,0381 mmoles, 38%) que se desprotege utilizando HCl concentrado en una solución de CH₂Cl₂ y 1,4-dioxano a 23°C. Producto indicado por RMN junto con impurezas menores, así como hexanos residuales y CH₂Cl₂. El material se usó en la desprotección posterior sin purificación adicional.

¹H RMN (400 MHz, cloroformo-*d*) δ 8,11 (dt, *J* = 7,8, 1,0 Hz, 2H), 7,92 (d, *J* = 3,4 Hz, 1H), 7,46 - 7,39 (m, 4H), 7,32 (s, 1H), 7,28 (ddd, *J* = 8,0, 6,2, 2,0 Hz, 2H), 6,34 (d, *J* = 3,4 Hz, 1H), 4,47 (s, 2H), 3,97 (s, 3H), 2,86 (q, *J* = 7,0 Hz, 2H), 0,58 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H). ¹³C RMN (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 155,53, 147,03, 140,87, 128,88, 126,04, 123,42, 123,15, 122,52, 121,54, 120,07, 120,01, 118,70, 110,41, 96,87, 96,56, 65,11, 57,74, 14,25.

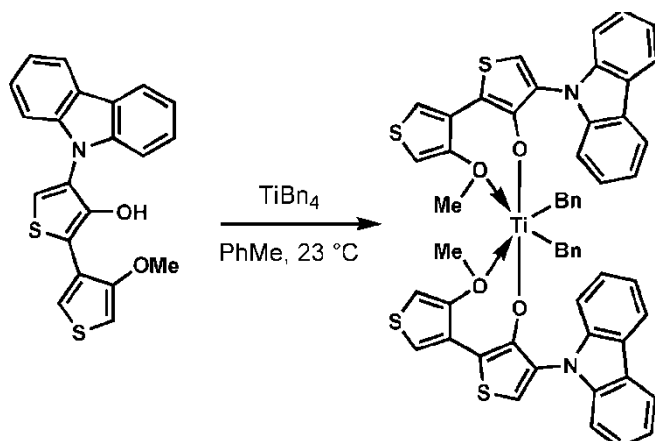
Ejemplo 18: Síntesis del ligando 2 - FIG. 1



A una solución del tiofeno-éter (45,0 mg, 0,1033 mmoles, 1,00 eq; producto del Ejemplo 17) en CH₂Cl₂ (2 mL) se añadió HCl en EtOH (2 mL, no titulado 1,25 M). La solución ahora de color amarillo dorado se agitó (300 rpm) durante 24 horas bajo nitrógeno, se diluyó con HCl acuoso (10 ml, 1 N) y CH₂Cl₂ (10 mL), se vertió en un embudo de decantación, se repartió, los extractos orgánicos se lavaron con HCl acuoso (2 x 20 mL, 1 N), los extractos orgánicos residuales se extrajeron de la fase acuosa usando CH₂Cl₂ (2 x 10 mL), se combinaron, se secaron sobre Na₂SO₄ sólido, se decantaron, se concentraron sobre celite y se purificaron por cromatografía en gel de sílice usando un sistema de purificación por cromatografía ISCO; 10% de CH₂Cl₂ - 50% de CH₂Cl₂ en hexanos para proporcionar el ligando 2 de hidroxiltiofeno (30,7 mg, 0,0813 mmoles, 79%) como una espuma amorfa blanca. La RMN indicó producto puro.

¹H RMN (400 MHz, cloroformo-*d*) δ 8,12 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,69 (s, 1H), 7,46 - 7,34 (m, 4H), 7,34 - 7,21 (m, 4H), 6,44 (d, *J* = 3,4 Hz, 1H), 3,94 (s, 3H). ¹H RMN (500 MHz, benceno-*d*₆) δ 8,00 (dq, *J* = 7,6; 1,0 Hz, 2H), 7,33 - 7,26 (m, 4H), 7,22 - 7,17 (m, 2H), 7,11 (h, *J* = 1,5 Hz, 2H), 7,09 (dd, *J* = 3,5, 1,1 Hz, 1H), 6,63 (t, *J* = 1,3 Hz, 1H), 5,55 (dt, *J* = 2,9, 1,5 Hz, 1H), 2,85 (d, *J* = 1,1 Hz, 4H). ¹³C RMN (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 153,52, 145,51, 141,03, 126,97, 125,91, 125,27, 123,25, 120,47, 120,21, 119,98, 119,37, 111,67, 110,27, 99,05, 53,41.

Ejemplo 19: Síntesis del procatalizador 9



El ligando de tiofeno, L-2, se secó azeotrópicamente usando PhMe (4 x 10 ml) antes de su uso. A una solución del tiofeno (25,5 mg, 0,0676 mmoles, 2,00 eq) en PhMe (3 ml) en una caja de guantes llena de nitrógeno a 23°C se añadió una solución de TiBn₄ (13,9 mg, 0,0338 mmoles, 1,00 eq) en PhMe (0,28 ml) gota a gota. Después de agitar (500 rpm) durante 1 hora, la mezcla de color rojo carmesí oscuro se filtró usando un filtro submicrónico de PTFE de 0,45 µm, se enjuagó con PhMe desoxigenado anhidro (3 x 3 ml) y se concentró para proporcionar el complejo de titanio como un sólido rojo (32,3 mg, 0,0329 mmoles, 99%). La RMN indicó el producto, que existe como una mezcla compleja de isómeros.

Ejemplo 20: Polímeros producidos a partir de procatalizadores

La actividad catalítica (en términos de tiempo de inactivación y rendimiento del polímero) y las características del polímero resultante se evaluaron para los procatalizadores 1 - 9. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de polimerización en paralelo (PPR).

Las reacciones de polimerización de olefinas se llevaron a cabo inicialmente en un reactor de polimerización en paralelo (PPR) utilizando complejos metálicos aislados (ver ejemplos experimentales) o complejos generados *in situ* (Ligando (L-1 a L-14) y ZrBn₄ o HfBn₄ en una mezcla 1:1 o 2:1 preparada 30 minutos antes de los experimentos de polimerización), y luego en un reactor semi-discontinuo de 2 l. (Los procatalizadores 2, 4-5, 7-8 se generaron *in situ*) El activador fue [HNMe(C₁₈H₃₇)₂][B(C₆F₅)₄] en cantidades de 1,5 equivalentes molares. Los datos de la Tabla 1 se obtuvieron a 120°C usando presiones de etileno de 1034,21 o 1468,58 kPa (150 o 213 psi) y 1-octeno. La relación molar de 1-octeno y etileno fue de 2,24:1. Los tiempos de inactivación se midieron en base al tiempo en el que la reacción alcanzó una absorción de etileno de 344,74 o 517,11 kPa (50 o 75 psi) o después de 1800 segundos, lo que ocurra primero, y luego las polimerizaciones se inactivaron con CO para destruir el catalizador y finalizar el experimento.

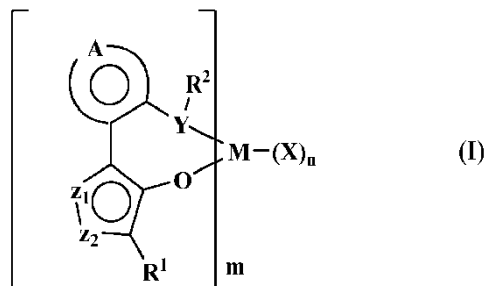
Tabla 1: Datos de polimerización de experimentos de PPR

Procatalizador No.	procatalizador nmoles	Temperatura. (°C)	Tiempo de inactivación (s)	Rendimiento de polímero (mg)	Mw (g/mol)	PDI	% en moles de octeno
MC-1	100	120	791	89	114.057	24,2	5,8
MC-2	100	120	1.800	49	137.173	90,7	6,4
MC-3	100	120	1.801	54	45.210	6,8	16,6
MC-4	100	120	387	122	57.856	10,2	6,1
MC-5	100	120	1.801	28	42.780	33,8	7,7
MC-6	100	120	1.801	57	26.233	4,6	16,1
MC-7	100	120	1.635	70	220.106	40,0	5,0
MC-8	100	120	1.801	45	79.852	18,3	10,5
MC-9	100	120	1.801	9	N.D.	N.D.	N.D.
Zr(Bn) ₄	100	120	1.802	74	372.812	105,1	3,4
Zr(Bn) ₄	100	120	1.801	75	269.001	70,7	8,2

* % en moles de octeno o C8/olefina se define como: (moles de 1-octeno/(moles totales de 1-octeno y etileno)) × 100.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalítico que comprende un complejo metal-ligando según la fórmula (I):



donde

5 M es un metal elegido entre titanio, circonio o hafnio, teniendo el metal un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4;

cada X es un ligando monodentado o bidentado elegido independientemente de hidrocarburo (C₂-C₅₀) insaturado, heterohidrocarburo (C₂-C₅₀) insaturado, hidrocarbilo (C₁-C₅₀), arilo (C₆-C₅₀), heteroarilo (C₆-C₅₀), ciclopentadienilo, ciclopentadienilo sustituido, dieno (C₄-C₁₂), halógeno, -N(R^N)₂ y -NCOR^C;

n es 1, 2 o 3;

10 m es 1 o 2;

el complejo metal-ligando tiene 6 o menos enlaces metal-ligando;

cada Y se selecciona independientemente de oxígeno o azufre;

15 cada R¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo (C₁-C₅₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀), arilo (C₆-C₅₀), heteroarilo (C₄-C₅₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, -P(O)(R^P)₂, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, halógeno y -H;

cada R² se elige independientemente de hidrocarbilo (C₁-C₅₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀), arilo (C₆-C₅₀), heteroarilo (C₄-C₅₀), -Si(R^C)₃ y -Ge(R^C)₃;

para cada anillo individual que contiene grupos z₁ y z₂, cada uno de z₁ y z₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en azufre, oxígeno, -N(R^R)-, =N- y -C(R^R)-, siempre que al menos uno de z₁ o z₂ sea -C(R^R)-;

20 cada A se elige independientemente de -z₃-z₄-z₅- o -C(R³)C(R⁴)C(R⁵)C(R⁶)-, donde:

cada uno de z₃, z₄, y z₅ se selecciona del grupo que consiste en azufre, oxígeno, -N(R^R)- y -C(R^R)-, siempre que exactamente uno de z₃, z₄, o z₅ sea -C(R^R)- o que exactamente dos de z₃, z₄, o z₅ sean -C(R^R)-; y

25 cada R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se elige independientemente de hidrocarbilo (C₁-C₅₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀), arilo (C₆-C₅₀), heteroarilo (C₄-C₅₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, halógeno o -H;

30 cada R^C, R^N y R^P en la fórmula (I) es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₅₀); y cada R^R se elige independientemente de hidrocarbilo (C₁-C₅₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₅₀), arilo (C₆-C₅₀), heteroarilo (C₄-C₅₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, halógeno o -H, en el que dos grupos R^R cualquiera unidos a átomos vecinos están opcionalmente enlazados.

2. El sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que:

M es circonio o hafnio;

cada X se elige independientemente de arilo (C₆-C₂₀), heteroarilo (C₄-C₂₀), dieno (C₄-C₁₂) o un halógeno;

cada Y es oxígeno; y

35 cada R¹ se elige independientemente de arilo (C₁-C₅₀) o heteroarilo (C₄-C₅₀).

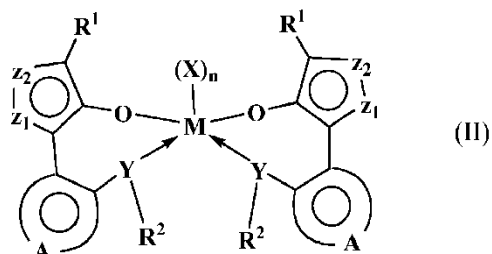
3. El sistema catalítico según la reivindicación 1 o 2, en el que para cada anillo individual que contiene los grupos z₁ y z₂, uno de z₁ y z₂ es azufre, y el otro es -C(H)-.

4. El sistema catalítico según cualquier reivindicación anterior, en el que cada A es -C(R³)C(R⁴)C(R⁵)C(R⁶)- cada R³,

R^4 , R^5 y R^6 es -H.

5. El sistema catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que cada R^1 es fenilo o un fenilo sustituido.

6. El sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que m es 2 y el complejo metal-ligando tiene una estructura según la fórmula (II):



donde R^1 , R^2 , z_1 , z_2 , A, Y y X son como se definen en la fórmula (I); y n es 1 o 2.

7. El sistema catalítico según la reivindicación 6, en el que:

M es circonio o hafnio;

10 cada X se elige independientemente de arilo (C_6-C_{50}), heteroarilo (C_6-C_{50}), dieno (C_4-C_{12}) o halógeno;

cada Y es oxígeno;

cada R^1 y R^2 se elige independientemente de hidrocarbilo (C_1-C_{50}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{50}), arilo (C_6-C_{50}), heteroarilo (C_4-C_{50}), halógeno e hidrógeno.

8. El sistema catalítico según la reivindicación 6 o 7, en el que para cada anillo individual que contiene los grupos z_1 y z_2 , uno de z_1 y z_2 es azufre, y el otro es -C(H)-.

9. El sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 y 6-8, en el que cada R^1 es carbazolilo y cada R^2 es metilo.

10. El sistema catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en el que cada R^1 es independientemente 3,6-di-*tert*-butilcarbazol-9-ilo o 2,7-di-*tert*-butilcarbazol-9-ilo.

11. El sistema catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 6-10, en el que cada R^1 es 3,5-di-*tert*-butilfenilo.

12. El sistema catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 6-11, en el que cada R^1 es 2,4,6-trimetilfenilo.

13. Un proceso de polimerización para producir un polímero a base de etileno, comprendiendo el proceso de polimerización:

25 polimerizar etileno y al menos una α -olefina adicional en presencia de un sistema catalítico según cualquier reivindicación anterior y al menos un activador para formar un polímero.

14. Un proceso de polimerización para producir un polímero a base de propileno, comprendiendo el proceso de polimerización:

polimerizar propileno con o sin una α -olefina adicional en presencia de un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 1-12 y al menos un activador para formar un polímero.

15. El proceso de polimerización según la reivindicación 14, en el que el activador comprende MMAO, bis(alquil de sebo hidrogenado)metilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato o tris(pentafluorofenil)borano.

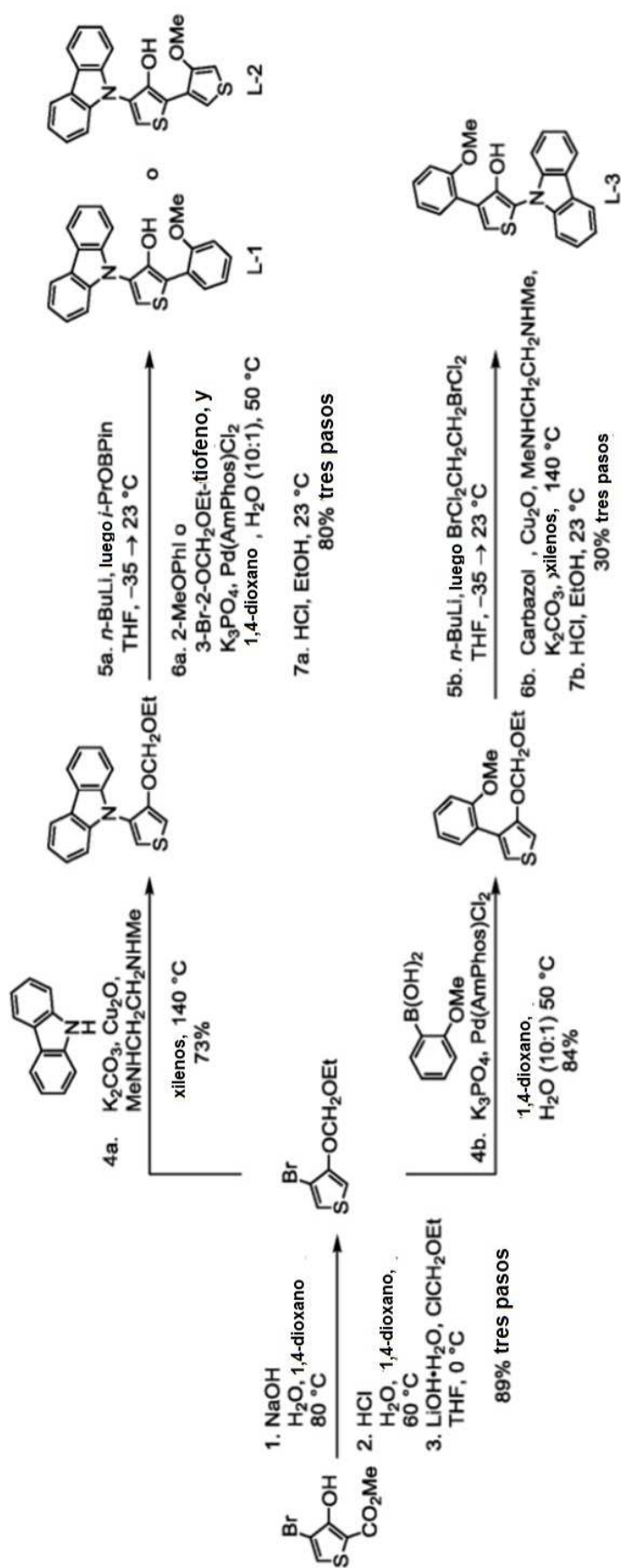


FIG. 1