

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 576**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C07F 17/00 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12199255 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2746301**

54 Título: **Catalizador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2018

73 Titular/es:
**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:
**RESONI, LUIGI;
CASTRO, PASCAL;
VIRKKUNEN, VILLE;
IZMER, VYATCHESLAV V;
KONONOVICH, DIMITRY S.;**
**KULYABIN, PAVEL SERGEEVICH y
VOSKOBOYNIKOV, ALEXANDER Z.**

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 674 576 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

Catalizador

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevos catalizadores de polimerización basados en complejos novedosos de bisindenil-metaloceno unidos por puente, en particular, catalizadores en partículas sólidos que contienen complejos novedosos de bisindenil-metaloceno asimétricos. La invención también se refiere al uso de tales nuevos catalizadores de bisindenil-metaloceno para la producción de polipropileno con excelentes actividades de catalizador para dar homopolímeros o copolímeros de polipropileno con alto peso molecular, y alto punto de fusión incluso a temperaturas de polimerización industrialmente relevantes.

15 Antecedentes de la invención

Se han usado catalizadores de metaloceno durante muchos años para fabricar poliolefinas. Incontables publicaciones académicas y de patente describen el uso de estos catalizadores en la polimerización de olefinas. Los metalocenos se usan ahora industrialmente y los polietilenos y polipropilenos en particular se producen frecuentemente usando sistemas de catalizador basados en ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

20 Las propiedades físicas más importantes del polipropileno isotáctico (iPP) son su peso molecular promedio y su punto de fusión (T_m), siendo el último principalmente determinado por el grado de estereoregularidad (isotacticidad) y regioregularidad/defectos de la cadena lateral de las cadenas de polipropileno.

25 Los sistemas de catalizador de Ziegler-Natta conocidos en la bibliografía pueden producir iPP con altos pesos moleculares junto con isotacticidades y puntos de fusión (T_m) de moderados a altos. Las T_m (medidas por métodos de DSC estándar) de iPP no nucleados están en el intervalo de 160 a 165 °C.

30 Desde su descubrimiento y durante los siguientes diez años de desarrollo, los catalizadores de metaloceno para polipropileno han estado limitados en su aplicación debido a la baja actividad, su capacidad limitada de peso molecular y el punto de fusión relativo y la baja rigidez del homopolímero de PP que podrían producir. Desde 1992, debido al diseño mejorado de ligandos, se han descrito varias familias de catalizadores de bisindenil-metaloceno unidos por puente que fueron capaces de producir homopolímeros de polipropileno con peso molecular cada vez mayor e isotacticidad más alta.

35 Sin embargo, en el caso de los metalocenos, hay muy pocos ejemplos que puedan producir iPP que tenga tanto pesos moleculares muy altos como puntos de fusión altos. Por ejemplo, $\text{rac-Et}(2,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ puede producir polipropileno isotáctico con un peso molecular de 1.900.000 g/mol y un punto de fusión de 168 °C.

40 Los tipos de ligando más satisfactorios se basan en el patrón de sustitución de 2-metil-4-aryl-indenilo básico: por ejemplo, se mostró que $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-metil-4-fenilindenil})_2\text{ZrCl}_2$ producía homo-PP con un punto de fusión relativamente alto de 150-151 °C y peso molecular bastante alto incluso a temperaturas de polimerización industriales. Sin embargo, estos complejos perdieron rápidamente su capacidad de peso molecular tan pronto como se añadió etileno al sistema, por lo que fueron incapaces de producir copolímeros aleatorios ricos en C_2 o copolímeros heterofásicos de los pesos moleculares apropiados.

50 Una solución encontrada para aumentar el peso molecular de los copolímeros ha sido sustituir uno de los dos grupos 2-metilo con un grupo alquilo ramificado, tal como 2-isopropilo. Este patrón de sustitución, que genera un complejo simétricos en C_1 , condujo a un ligero aumento en la isotacticidad del homopolímero y un aumento sustancial en el peso molecular de los copolímeros de etileno-propileno en comparación con el sistema de ligandos de $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2$ simétrico en C_2 .

55 Sin embargo, en todos los casos, el aumento en el peso molecular de los copolímeros se obtuvo a costa de la actividad, o coste del catalizador, o ambos.

Los presentes inventores han encontrado que, usando una combinación adecuada de ligandos de indenilo donde ambos indenos están sustituidos con 2-metilo, y preferentemente usando tecnología de catalizadores de un solo sitio particular, pueden lograrse propiedades de polímero ideales.

60 La invención también cubre una síntesis nueva y mejorada de productos intermedios clave necesarios en la síntesis de los catalizadores de la invención.

65 Los catalizadores de la invención son nuevos, aunque catalizadores similares son, por supuesto, conocidos en la técnica. El metaloceno $\text{rac-Et}(2,4,7\text{-Me}_3\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ es conocido. En el documento US7.405.261, se informa que $\text{rac-Et}[2,7\text{-Me}_2\text{-4-(4-tBuPh)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ produce iPP con un punto de fusión de 156 °C, polimerizando propileno líquido a 65 °C.

El documento WO2009/054831 describe circonocenos con un patrón de sustitución de 2-metil-4,7-arilo, tales como $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4,7-(4-tBuPh)}_2\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$. Los puntos de fusión de los homopolímeros son todavía bastante bajos, siendo en todos los casos inferiores a 150 °C a pesar de la temperatura de polimerización relativamente baja de 65 °C.

5 El documento WO02/02576 describe metalocenos convencionalmente soportados tales como $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-(3,5-tBu}_2\text{Ph)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$. Estos catalizadores de metaloceno, activados con MAO o un borato, sobre un soporte de sílice, a una temperatura de polimerización de 60 o 70 °C, dan iPP con Tm entre 156 y 159 °C.

10 El metaloceno $\text{rac-9-silafluorenil-9,9-[2-Me-4-(3,5-tBu}_2\text{Ph)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ también da iPP de alto punto de fusión y se describe en el documento WO02/02575.

15 Todos los ejemplos anteriores se basan en metalocenos simétricos en C₂, que es aquellos en los que ambos ligandos de indenilo están idénticamente sustituidos. La presente invención, sin embargo, se refiere a estructuras de ligando asimétricas.

También hay varios ejemplos de bisindenil-metalocenos isoselectivos que tienen simetría en C₁, que es complejos de metaloceno en los que los dos ligandos de indenilo unidos por puente tienen diferente patrón de sustitución.

20 Spaleck et al. en Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 128, 1998, 279-287, describen algunos catalizadores de bisindenilo que son asimétricos, pero que carecen de cualquier sustituyente en la posición 6 o 7 del anillo de 6 miembros. Estos complejos, aunque de estructura simple relativa, tienen un rendimiento bastante malo en la polimerización de propileno.

25 En los documentos WO2005/105863 y WO2004/106531, se desvelan diversos catalizadores asimétricos que tienen un grupo alquilo ramificado en la posición 2 del anillo. Tales catalizadores tienen poca actividad. El documento WO2001/048034 también requiere estructuras ramificadas en la posición 2 de los metalocenos en su interior.

30 El documento EP-A-1692144 describe catalizadores asimétricos basados en anillos tricíclicos.

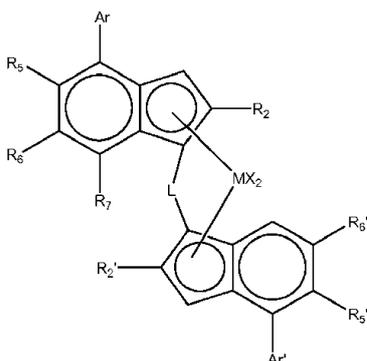
Los presentes inventores buscan catalizadores asimétricos alternativos que puedan permitir la formación de interesantes iPP y copolímeros de polipropileno con altas actividades de catalizador. Por tanto, en todos los casos anteriores, la preparación de los indenos requiere síntesis multietapa que hace que los ligandos sean bastante caros.

35 Los catalizadores de la invención comprenden un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido en la posición 4 de los ligandos de indenilo y un sustituyente de hidrocarbilo lineal en la posición 2 de los ligandos de indenilo. En un ligando del catalizador hay un grupo en la posición 6 o 7, sin embargo, el otro ligando no lleva un grupo en la posición 7. Los metalocenos de la invención son asimétricos, de manera que es esencial que los dos ligandos se diferencien. Los beneficios logrados usando los catalizadores anteriores incluyen copolímeros aleatorios con peso molecular más alto y, en particular, polimerizaciones en las que los catalizadores presentan actividad más alta. Por tanto, se cree que los catalizadores de la invención permiten un grado más alto de ajuste de su rendimiento de polimerización, en comparación con los catalizadores simétricos convencionales.

45 Es una ventaja preferida adicional que los catalizadores de la invención sean fáciles de sintetizar.

Sumario de la invención

50 Así, visto desde un aspecto, la invención proporciona un catalizador que comprende (i) un complejo asimétrico de fórmula (I)



en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C1-C20, tri(alquilo C1-C20)sililo, arilo C6-C20, aril C7-C20-

alquilo o alquil C7-C20-arilo;

R_2 y R_2' son cada uno independientemente hidrocarbilo C1-10 lineal;

R_5 y R_5' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-20;

R_6 y R_6' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-20;

R_7 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-20 o es ZR_3 ;

Z es O o S, preferentemente O;

R_3 es un grupo hidrocarbilo C1-10;

Ar es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R_8 ;

Ar' es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R_8 ;

R_8 y R_8' son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo C1-20;

con la condición de que al menos uno de R_6 o R_7 no sea H;

y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo boro o Al.

20 El catalizador de la invención puede usarse en forma no soportada o en forma sólida, opcionalmente sobre un soporte. El catalizador de la invención puede usarse como un catalizador homogéneo o catalizador heterogéneo.

25 El catalizador de la invención en forma sólida, preferentemente en forma sólida en partículas, puede ser cualquiera soportado sobre un material de soporte externo, como sílice o alúmina, o, en una realización particularmente preferida, está libre de un soporte externo, estando sin embargo todavía en forma sólida. Idealmente, el catalizador sólido es obtenible por un proceso en el que

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de los componentes de catalizador (i) y (ii) dispersa en un disolvente para formar gotitas dispersas;

y

(b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotitas dispersas.

35 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la fabricación de un catalizador como se define en la reivindicación 1, que comprende obtener un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13;

formando un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende una solución de los componentes de catalizador (i) y (ii) dispersa en un disolvente, y solidificando dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas.

40 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso en la polimerización de olefinas de un catalizador como se define en la reivindicación 1, especialmente para la formación de una poliolefina, especialmente un polietileno o polipropileno, tal como polipropileno isotáctico, copolímero de propileno al azar o copolímero de propileno heterofásico al azar.

45 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la polimerización de al menos una olefina que comprende hacer reaccionar dicha al menos una olefina con un catalizador como se define en la reivindicación 1, especialmente para la formación de polipropileno, ya sea homopolímeros o copolímeros tales como copolímeros aleatorios y copolímeros de propileno heterofásicos.

50 Los complejos de la invención también son nuevos y forman un aspecto adicional de la invención. Así, la invención proporciona un complejo de fórmula (I) como se define en la reivindicación 15.

Definiciones

55 En toda la descripción se emplean las siguientes definiciones.

Por libre de un soporte externo se indica que el catalizador no contiene un soporte externo, tal como un soporte inorgánico, por ejemplo, sílice o alúmina, o un material de soporte polimérico orgánico.

60 El término asimétrico significa que los ligandos superiores e inferiores en el catalizador no pueden ser los mismos.

El término grupo hidrocarbilo C_{1-20} incluye grupos alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , cicloalquilo C_{3-20} , cicloalqueno C_{3-20} , arilo C_{6-20} , grupos alquil C_{7-20} -arilo o grupos aril C_{7-20} -arilalquilo o, por supuesto, mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido con alquilo.

65 A menos que se establezca de otro modo, grupos hidrocarbilo C_{1-20} preferidos son alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{4-20} , grupos cicloalquil C_{5-20} -alquilo, grupos alquil C_{7-20} -arilo, grupos aril C_{7-20} -alquilo o grupos arilo C_{6-20} , especialmente

grupos alquilo C₁₋₁₀, grupos arilo C₆₋₁₀ o grupos aril C₇₋₁₂-alquilo, por ejemplo grupos alquilo C₁₋₈. Los grupos hidrocarbilo más especialmente preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, isobutilo, cicloalquilo C₅₋₆, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

5 Grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀ lineal incluye alquilo C₁₋₁₀ lineal, alqueno C₂₋₁₀ lineal, alquino C₂₋₁₀ lineal, preferentemente alquilo C₁₋₆ lineal, alqueno C₂₋₆ lineal, alquino C₂₋₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁₋₆ lineal, y todavía más preferentemente un grupo metilo, etilo o n-propilo, idealmente un grupo metilo.

10 El término halógeno incluye grupos flúor, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos cloro, cuando se refiere a la definición de complejo.

El término grupo heterocíclico significa una estructura de anillo no aromático preferentemente monocíclico que comprende al menos un heteroátomo, por ejemplo, piperidinilo o piperazinilo.

15 El término heteroarilo significa una estructura de anillo aromático preferentemente monocíclico que comprende al menos un heteroátomo. Grupos heteroarilo preferidos tienen 1 a 4 heteroátomos seleccionados de O, S y N. Grupos heteroarilo preferidos incluyen furanilo, tiofenilo, oxazol, tiazol, isotiazol, isooxazol, triazol y piridilo.

20 El estado de oxidación del ión metálico está gobernado principalmente por la naturaleza del ión metálico en cuestión y la estabilidad de los estados de oxidación individuales de cada ión metálico.

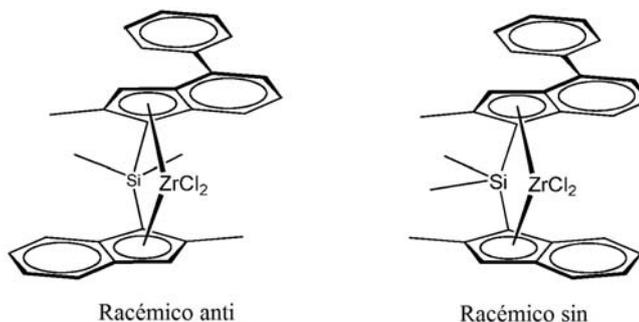
Se apreciará que en los complejos de la invención, el ión metálico M está coordinado por ligandos X de manera que cumplan la valencia del ión metálico y cumplan sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos ligandos σ puede variar enormemente.

25 La actividad del catalizador se define en la presente solicitud por ser la cantidad de polímero producida/g de catalizador/h. La actividad del metal de catalizador se define aquí por ser la cantidad de polímero producida/g de metal/h. El término productividad también se usa algunas veces para indicar la actividad del catalizador, aunque en el presente documento designa la cantidad de polímero producida por unidad de peso de catalizador.

30 Descripción detallada de la invención

El catalizador de la invención puede usarse en forma soportada o no soportada. Preferentemente, se proporciona en forma sólida en partículas, pero sin el uso de un soporte externo. Tamaño de partícula medio adecuado para catalizadores sólidos en partículas están en el intervalo de 2 a 150 μm.

40 Los complejos de la invención son asimétricos. Esto significa simplemente que los dos ligandos de indenilo que forman el metaloceno son diferentes, es decir, cada ligando de indenilo posee un conjunto de sustituyentes que son ya sea químicamente diferentes, o localizados en diferentes posiciones con respecto al otro ligando de indenilo. Más precisamente, son metalocenos de bisindenilo unidos por puente racémicos quirales. Mientras que los complejos de la invención pueden estar en su configuración sin, idealmente, están en su configuración anti. Con el fin de la presente invención, racémico-anti significa que los dos ligandos de indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras que racémico-sin significa que los dos ligandos de indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, como se muestra en la figura a continuación.

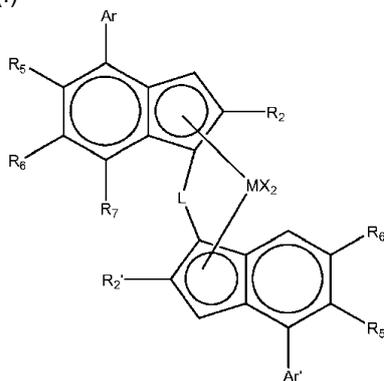


50 La fórmula (I) pretende cubrir tanto la configuración sin como anti, preferentemente anti.

Se prefiere si los metalocenos de la invención se emplean como en isómero rac anti. Idealmente, por tanto, al menos el 95 % en moles, tal como al menos el 98 % en moles, especialmente al menos el 99 % en moles, del metaloceno está en la forma isomérica racémica anti.

55

En los complejos preferidos de fórmula (I)

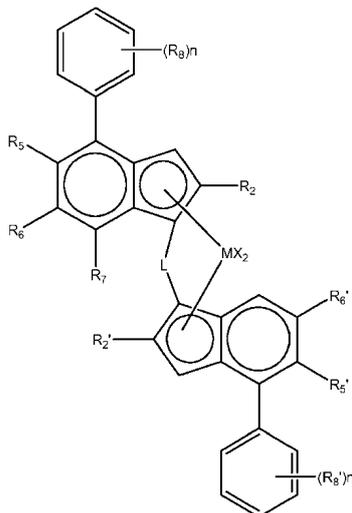


- 5 cada X, que puede ser igual o diferente, es preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ o PR₂ en los que R es un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, radical alquenoilo C₂-C₂₀, alquinoilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquil C₇-C₂₀-arilo o aril C₇-C₂₀-alquilo; que opcionalmente contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16. R es preferentemente un grupo alquilo C₁-6, fenilo o bencilo.
- 10 Lo más preferentemente, cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁₋₆ o un grupo R, por ejemplo preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo. Lo más preferentemente, X es cloro o un radical metilo. Preferentemente, ambos grupos X son los mismos.
- 15 L es preferentemente un puente que comprende un heteroátomo, tal como silicio o, germanio, por ejemplo -SiR⁹₂-, en el que cada R⁹ es independientemente alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₅-10, arilo C₆-C₂₀ o resto de tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, tal como trimetilsililo. Más preferentemente R⁹ es alquilo C₁₋₆, especialmente metilo. Lo más preferentemente, L es un puente de dimetilsililo o dietilsililo. También puede ser un puente de etileno.
- 20 Los grupos Ar y Ar' son preferentemente un grupo arilo C₆-20 tal como un grupo fenilo o grupo naftilo. El grupo Ar también puede ser un grupo heteroarilo, tal como carbazolilo. El grupo Ar puede estar sin sustituir, pero está preferentemente sustituido con uno o más grupos R₈ o R₈'. Si está sustituido con dos grupos R₈ o R₈', están especialmente en las posiciones 3 y 5 del anillo de arilo unido al ligando de indenilo.
- 25 Preferentemente, al menos un grupo R₈ o R₈' está presente sobre los anillos de Ph en la posición 4 del ligando de indenilo. Se prefiere si todos los grupos R₈ y R₈' son iguales. Se prefiere, sin embargo, si 1 o 2 de tales grupos están presentes, es decir, n y n' son 1 o 2 (en las fórmulas que siguen). En particular, 2 grupos deben estar posicionados en las posiciones 3 y 5 del anillo de Ph unidos al ligando de indenilo.
- 30 R₈ y R₈' son preferentemente un grupo hidrocarbilo C₁-20, tal como un grupo alquilo C₁-C₂₀ o grupo arilo C₆-10. Los grupos R₈ y R₈' pueden ser iguales o diferentes, preferentemente iguales. Más preferentemente, R₈ y R₈' son un grupo alquilo C₂-10 tal como grupos alquilo C₃-8. Grupos altamente preferidos son grupos terc-butilo. Se prefiere si el grupo R₈ y R₈' es voluminoso, es decir, está ramificado. La ramificación podría ser alfa o beta con respecto al anillo de Ph. Por tanto, también están favorecidos los grupos alquilo C₃-8 ramificados.
- 35 En una realización, se prefiere si el patrón de sustitución en el grupo Ar' es diferente del grupo Ar. En particular, hay dos grupos R₈ y un grupo R₈' presente.
- Si está presente un sustituyente R₈ o R₈', entonces está preferentemente en la posición para en el anillo.
- 40 R₂ y R₂' son preferentemente cada uno independientemente alquilo C₁-6 lineal, más preferentemente alquilo C₁-4 lineal, especialmente metilo, etilo o n-propilo, idealmente metilo. R₂ y R₂' son preferentemente iguales.
- R₅ y R₅' son preferentemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁-10, tal como metilo. Idealmente, R₅ y R₅' son hidrógeno.
- 45 R₆ es preferentemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁-10, tal como metilo o alquilo C₃-8. Idealmente, R₆ es hidrógeno o alquilo C₁-6.
- R₆' es preferentemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁-10. Idealmente, R₆' es hidrógeno.
- 50 El grupo R₇ puede ser H (cuando R₆ no sea H). Preferentemente, sin embargo, R₇ no es H. Puede ser un grupo alquilo C₁-10 o un grupo -ZR₃.
- Z es O o S, preferentemente O. Es altamente preferido, por tanto, si el sustituyente en la posición 7 es OR₃.

R₃ es preferentemente un grupo hidrocarbilo C1-10 alifático, especialmente un grupo alquilo C1-10, más especialmente un grupo alquilo C1-6. Lo más especialmente, R₃ es un grupo alquilo C1-4, tal como un grupo alquilo C1-4 lineal. Idealmente es metilo o etilo.

5 Uno de R₆ y R₇ no es hidrógeno. Se prefiere si uno de R₆ y R₇ es hidrógeno.

Catalizadores preferidos de la invención comprenden, por tanto, un complejo asimétrico de fórmula (II)



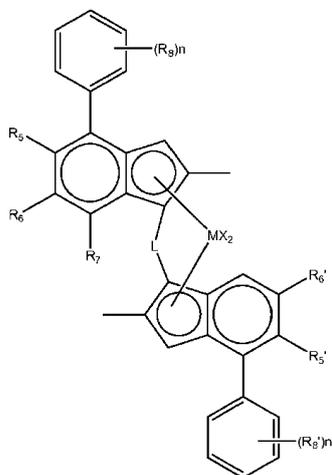
10 M es circonio o hafnio;

15 cada X es un ligando sigma;
L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C1-C20, tri(alquil C1-C20)sililo, arilo C6-C20, aril C7-C20-alquilo o alquil C7-C20-arilo;

20 R₂ y R₂' son cada uno independientemente alquilo C1-4 lineal;
R₅ y R₅' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-10 alifático;
R₆ y R₆' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-10 alifático;
R₇ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-10 alifático o es ZR₃;
Z es O o S, preferentemente O;
R₃ es un grupo alquilo C1-10;
R₈ y R₈' son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo C1-20 alifático.

25 n es 0, 1, 2 o 3;
n' es 0, 1, 2 o 3;
con la condición de que uno de R₆ y R₇ no sea H. Se prefiere si uno de R₆ y R₇ es hidrógeno.

Complejos asimétricos más preferidos de la invención son de fórmula (III)



30 en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁₋₆, grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

5 L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C1-C20, tri(alquil C1-C20)sililo, arilo C6-C20, aril C7-C20-

alquilo o alquil C7-C20-arilo; preferentemente dimetilsililo, metileno o etileno;

R₅ y R₅' son hidrógeno o un grupo alquilo C1-10;

R₆ y R₆' son hidrógeno o un grupo alquilo C1-10;

R₇ es hidrógeno o grupo alquilo C1-10 o es OR₃;

10 R₃ es un grupo alquilo C1-10;

n es 1 a 3, por ejemplo 2;

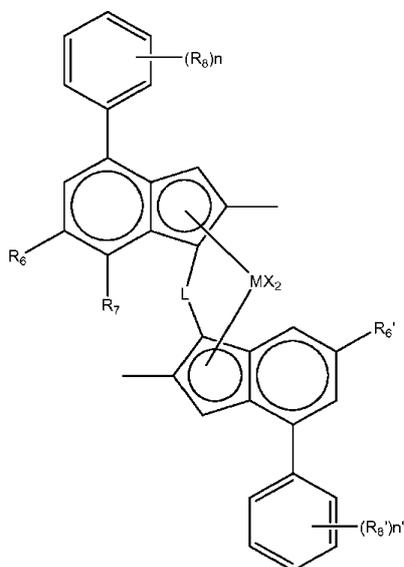
n' es 1 a 3, por ejemplo 1;

y R₈ y R₈' son un grupo hidrocarbilo C1-10 alifático;

con la condición de que uno de R₆ y R₇ no sea H. Se prefiere si uno de R₆ y R₇ es hidrógeno.

15

Complejos asimétricos todavía más preferidos de la invención son de fórmula (IV):



20 en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C₁₋₆, grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

25 L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, C1-C20-hidrocarbilo, tri(alquil C1-C20)sililo, arilo C6-C20, aril C7-C20-

alquilo o alquil C7-C20-arilo; preferentemente dimetilsililo

R₆ es hidrógeno o un grupo alquilo C1-10;

R₆' es hidrógeno o un grupo alquilo C1-10;

30 R₇ es hidrógeno o grupo alquilo C1-10 o es OR₃;

R₃ es un grupo alquilo C1-10;

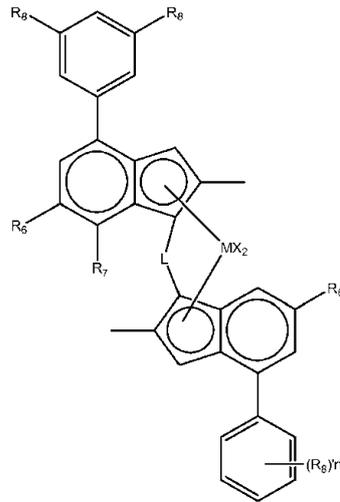
n es 1 a 3, por ejemplo 2;

n' es 1 a 3, por ejemplo 1;

y R₈ y R₈' son un grupo alquilo C1-10;

35 con la condición de que uno de R₆ y R₇ no sea H. Se prefiere si uno de R₆ y R₇ es hidrógeno.

Complejos asimétricos todavía más preferidos de la invención son de fórmula (V)



en la que L, M y X son como se define anteriormente en este documento (por ejemplo, en la fórmula (II-IV));

- 5 R_6 es hidrógeno o un grupo alquilo C1-6;
 R_6' es hidrógeno o un grupo alquilo C1-6;
 R_7 es hidrógeno o grupo alquilo C1-6 o es OR_3 ;
 R_3 es preferentemente un grupo alquilo C1-6;
 n' es 1 a 3, por ejemplo 1;
- 10 y R_8 y R_8' son un grupo alquilo C1-10, por ejemplo grupo alquilo C3-8;
 con la condición de que uno de R_6 y R_7 no sea H. Se prefiere si uno de R_6 y R_7 es H. También se prefiere en la fórmula (V) que n' sea 1 y el sustituyente sea para con respecto al indeno.

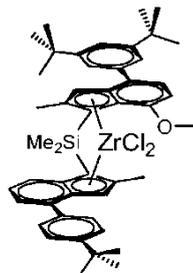
- 15 Estructuras de ligando de interés se resumen a continuación. Aquellos en la fila superior son equivalentes al ligando superior en las fórmulas anteriores. Aquellos en la columna izquierda son el ligando inferior en las fórmulas anteriores.

Tabla A

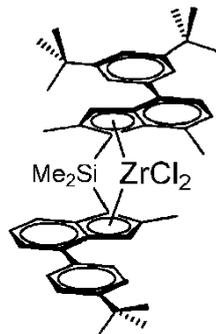
	A	B	C	D	E	F
	G	-	H	I	J	K

Complejos altamente preferidos de la invención son *rac-anti*-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-*t*Bu₂Ph)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-(*p-t*BuPh)-Ind)ZrCl₂ (MC1):

5

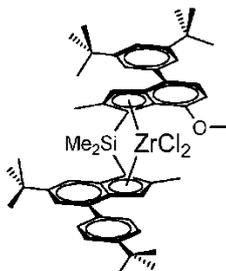


rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-*t*Bu₂Ph)-7-Me-Ind)(2-Me-4-(*p-t*BuPh)-Ind)ZrCl₂ (MC2)



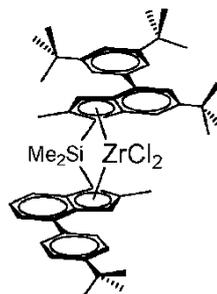
10

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-*t*Bu₂Ph)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-(4-*t*BuPh)-6-*t*Bu-Ind)ZrCl₂ (MC3)



15

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)Ind)(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind)ZrCl₂ (MC4)



- 5 Para evitar dudas, cualquier definición más estrecha de un sustituyente ofrecido anteriormente puede combinarse con cualquier otra definición ancha o más estrecha de cualquier otro sustituyente.

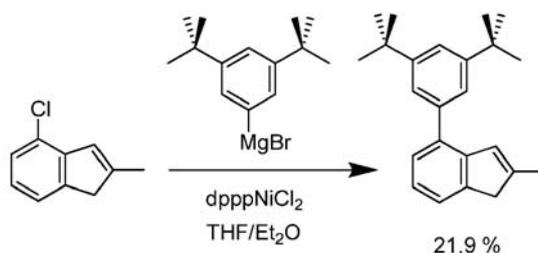
10 En toda la divulgación anterior, donde se presenta una definición más estrecha de un sustituyente, esa definición más estrecha se considera desvelada conjuntamente con todas las definiciones más anchas y más estrechas de otros sustituyentes en la solicitud.

Síntesis

15 Los ligandos requeridos para formar los complejos y, por tanto, catalizadores de la invención pueden sintetizarse por cualquier proceso y el químico orgánico experto sería capaz de idear diversos protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligando necesarios. En particular, el documento WO02/02576 describe protocolos sintéticos adecuados.

20 Se prevé que la presencia de grupos voluminosos en los grupos de Ph en la posición 4 del anillo indenilo garantice la regioselectividad deseada durante la etapa de sililación en la posición 1. El grupo Ph en la posición 4 puede llevar uno o dos sustituyentes, en particular sustituyentes tales como metilo, iso-propilo, neopentilo, terc-butilo o fenilo. Idealmente, tales sustituyentes voluminosos están en las posiciones 3,5 del sustituyente en 4 o justo en la posición 4 en el anillo de fenilo. Idealmente, son grupos terc-butilo.

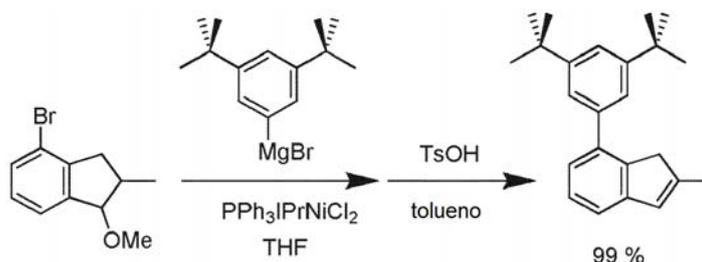
25 Una síntesis convencional para ligandos de fórmula (I) se da en el documento WO02/02576. El precursor de ligando de indeno clave se muestra en el Esquema 1 a continuación para los usos de ligando más preferidos en el presente documento:



Esquema 1: síntesis de 4-(3',5'-di-terc-butilfenil)-2-metil-indeno

30 Los presentes inventores han ideado un nuevo procedimiento para la formación de este producto intermedio clave que forma un aspecto adicional de la invención.

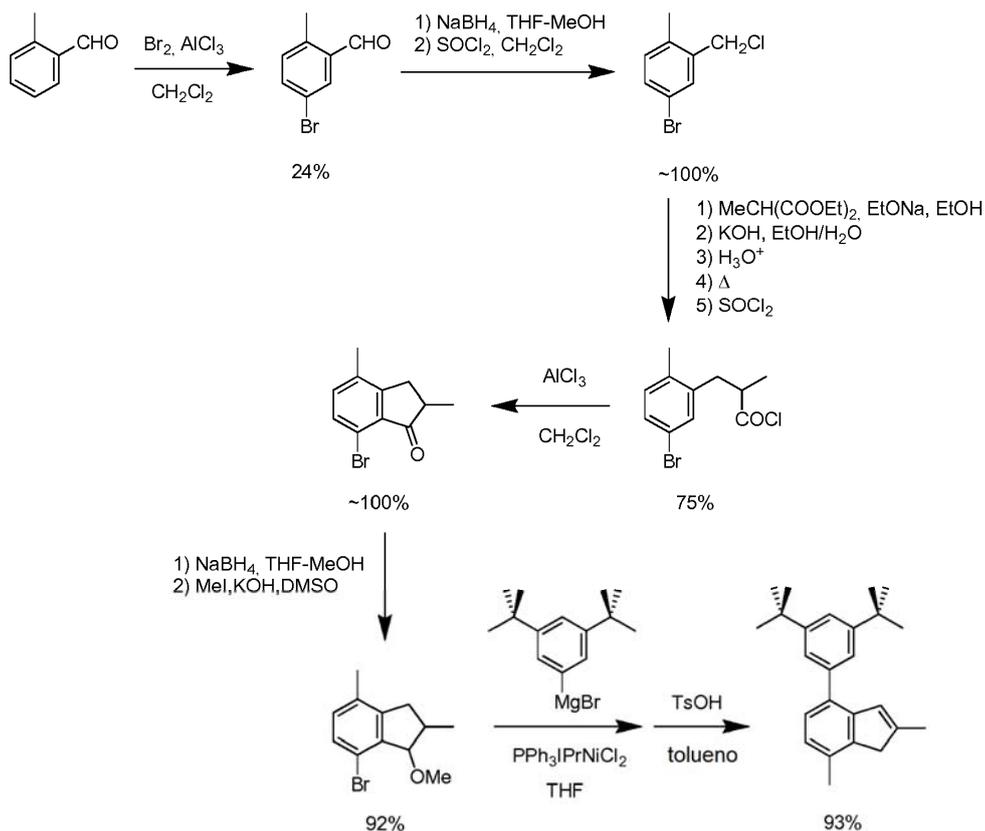
35 El nuevo procedimiento se muestra en el Esquema 2:



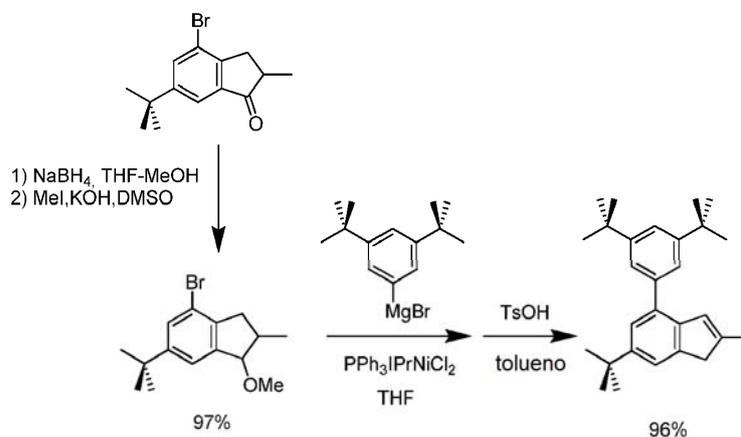
Esquema 2: síntesis de 7-(3',5'-di-terc-butilfenil)-2-metil-indeno

Este proceso parece conducir a un rendimiento mucho más alto de producto intermedio clave. La primera etapa de esta secuencia "de una etapa" es un acoplamiento de Kumada catalizado por Ni, donde el átomo de bromo en el anillo de 6 miembros de indeno llega a sustituirse con un resto di(terc-butil)fenilo. Con el fin de obtener un indeno, es decir, eliminar formalmente el MeOH y formar un doble enlace carbono-carbono, se usa una eliminación catalizada por ácido usando un aparato de Dean-Stark. Puede usarse TsOH como catalizador ácido y puede emplearse tolueno para eliminar agua/metanol azeotrópicamente. Esta reacción es, por tanto, de interés en la formación de los ligandos requeridos para formar los complejos de la invención.

- 5
- 10 Los materiales de partida requeridos para fabricar los catalizadores de la invención pueden prepararse según el siguiente esquema (adecuadamente adaptado para otros compuestos obviamente).

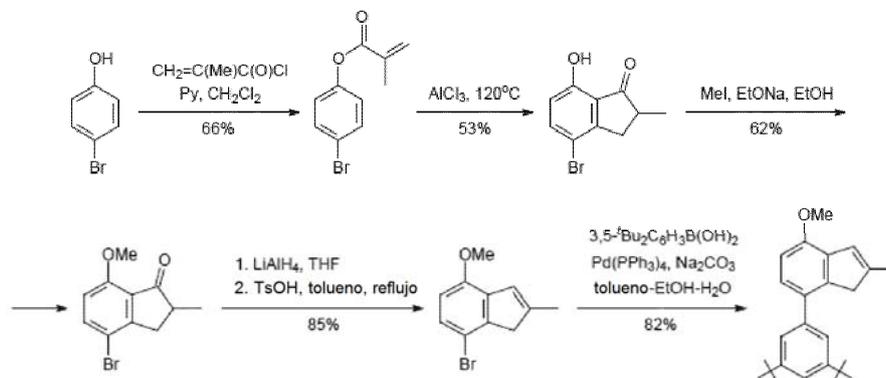


- 15 Otros indenos de interés en la fabricación de los catalizadores de la invención pueden prepararse según el Esquema 4.



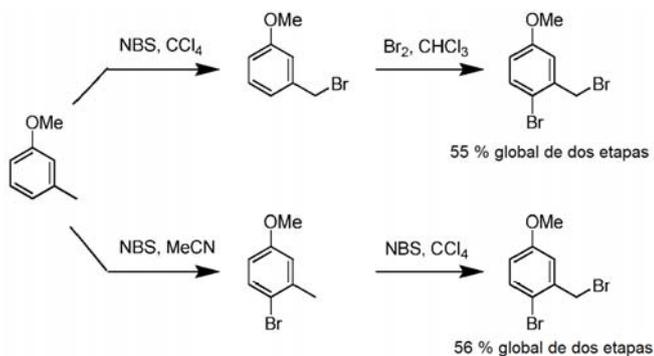
Algunos complejos de la invención tienen en común el compuesto de 2-metil-4-metoxi-7-(3,5-di-terc-butilfenil)indeno. La síntesis de estos indenos se ha descrito por A. Schobel y B. Rieger et al. en Chemistry-A European Journal, vol. 18, páginas 4174-4178 (2012).

- 5 Esto se muestra en el Esquema de reacción 5:
Protocolo desarrollado por Alex Schöbel y Bernhard Rieger

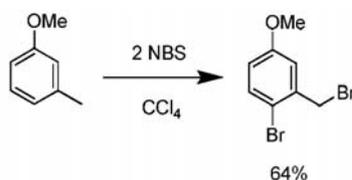


Esquema 5: síntesis de 2-Me-4-OMe-7-(3,5-*t*Bu₂Ph)indeno

- 10 La síntesis de 2-metil-4-metoxi-7-(3,5-di-terc-butilfenil)indeno ha sido ahora mejorada con respecto a la conocida, como se muestra en los esquemas a continuación:

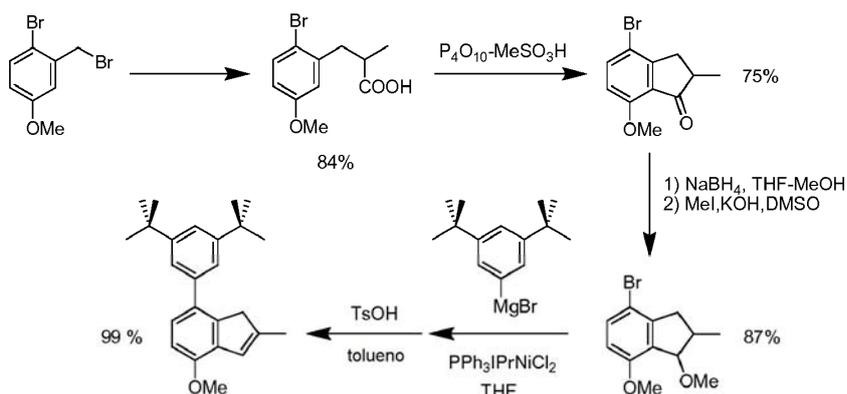


Esquema 6a: dos secuencias de reacción alternativas para la síntesis de 2 etapas de 1-bromo-2-bromometil-4-metoxibenceno



- 15 **Esquema 6b:** síntesis de 1 etapa de 1-bromo-2-bromometil-4-metoxibenceno

El Esquema 7 muestra entonces el uso de este producto intermedio en la formación de interesantes compuestos usando la química anterior.



Esquema 7: síntesis de 2-Me-4-OMe-7-(3,5-t-Bu₂Ph)indeno

El rendimiento global de las secuencias combinadas mostradas en los Esquemas 6b y 7 es aproximadamente el 35 %, superior a dos veces el obtenido siguiendo la secuencia del Esquema 5.

5 Esta secuencia de reacción es versátil con respecto al sustituyente de arilo en la posición 7 (posición 4 en el ligando final), y muestra que los ligandos de indenilo elegidos para esta clase de metalocenos pueden estar fácilmente disponibles.

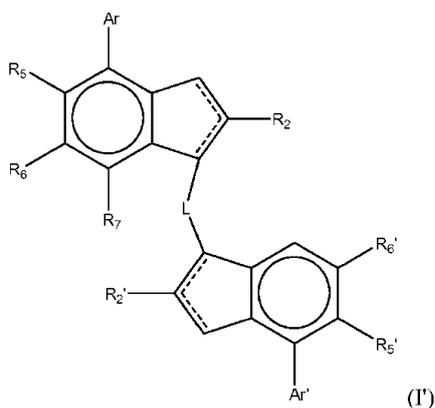
10 Además de la última etapa en el proceso que caracteriza el uso del catalizador de Ni, la síntesis completa forma un aspecto adicional de la invención.

Productos intermedios

15 Mientras la invención se refiere principalmente a catalizadores, se apreciará que los complejos de la invención y los ligandos usados para formar aquellos complejos también son nuevos. Ligandos adecuados son complejos de fórmula (I) a (V) de los que se ha eliminado la coordinación de MX₂ y devuelto el protón al indenilo.

Ligandos de interés son, por tanto, de fórmula (I')

20



25 en la que los sustituyentes son como se define anteriormente en este documento y las líneas de puntos representan un doble enlace presente entre los carbonos 1 y 2 o 2 y 3 del anillo de indenilo. Se apreciará, por tanto, que esta molécula contiene isómeros de doble enlace. Por isómeros de doble enlace se indica los compuestos donde el doble enlace está situado entre los átomos 2 y 3 en vez de los átomos 1 y 2 del anillo bicíclico. Puede ser que más de un isómero de doble enlace esté presente en una muestra. Ligandos preferidos son análogos de los complejos descritos anteriormente de los que se ha eliminado la coordinación de MX₂ y devuelto el protón al indenilo.

30 Cocatalizador

Para formar una especie catalítica activa normalmente es necesario emplear un cocatalizador como es muy conocido en la técnica. Cocatalizadores que comprenden un compuesto organometálico de metal del grupo 13, como compuestos de organoaluminio usados para activar catalizadores de metaloceno, son adecuados para su uso en la presente invención.

35

El sistema de catalizador de polimerización de olefinas de la invención, por tanto, comprende (i) un complejo de la invención; y normalmente (ii) un compuesto de aluminio-alquilo (u otro cocatalizador apropiado), o el producto de reacción del mismo. Así, el cocatalizador es preferentemente un alumoxano, como MAO, o un alumoxano distinto de MAO.

Alternativamente, sin embargo, los catalizadores de la invención pueden usarse con otros cocatalizadores, por ejemplo, compuestos de boro. Se apreciará por el experto que donde se emplean cocatalizadores basados en boro, es normal preactivar el complejo mediante la reacción del mismo con un compuesto de aluminio-alquilo, tal como TIBA. Este procedimiento es muy conocido y puede usarse cualquier aluminio-alquilo adecuado, por ejemplo $\text{Al}(\text{alquilo } \text{C}_{1-6})_3$.

Cocatalizadores basados en boro de interés incluyen aquellos de fórmula BY_3

en la que Y es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo cada uno que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Ejemplos preferidos de Y son metilo, propilo, isopropilo, isobutilo o trifluorometilo, grupos insaturados tales como arilo o haloarilo como grupos fenilo, toliilo, bencilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentaclorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometil)fenilo. Opciones preferidas son trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(penta-fluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

Se da preferencia particular a tris(pentafluorofenil)borano.

Se prefiere, sin embargo, si se usan boratos, es decir, compuestos que contienen un ión borato $3+$. Tales cocatalizadores iónicos preferentemente contienen un anión no coordinante tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato y tetrafenilborato. Contraiones adecuados son amina protonada o derivados de anilina tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanelinio, difenilamonio, N,N-dimetilanelinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilanelinio o p-nitro-N,N-dimetilanelinio.

Compuestos iónicos preferidos que pueden usarse según la presente invención incluyen: trietilamoniotetra(fenil)borato, tributilamoniotetra(fenil)borato, trimetilamoniotetra(tolil)borato, tributilamoniotetra(tolil)borato, tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato, tripropilamoniotetra(dimetilfenil)borato, tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato, tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanelinotetra(fenil)borato, N,N-dietilanelinotetra(fenil)borato, N,N-dimetilanelinotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, di(ciclohexil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilfosfoniotetraquis(fenil)borato, trietilfosfoniotetraquis(fenil)borato, difenilfosfoniotetraquis(fenil)borato, tri(metilfenil)fosfoniotetraquis(fenil)borato, tri(dimetilfenil)fosfoniotetraquis(fenil)borato, trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, o ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)borato. Se da preferencia a trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato o N5N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

El uso de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}:\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}:\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ o $\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_4^{2-}$ es especialmente preferido.

Cantidades adecuadas de cocatalizador de borato serán muy conocidas para el experto.

El uso de aluminóxanos, especialmente MAO, es altamente preferido.

Cantidades adecuadas de cocatalizador de aluminóxano serán muy conocidas para el experto. Normalmente, las relaciones molares de Al con respecto a M son de 1:1 a 1000:1 mol/mol. Preferentemente, cuando se usa un aluminio-alquilo como cocatalizador, la relación molar del aluminio en el activador con respecto al metal de transición en el complejo es de 1 a 500 mol/mol, preferentemente de 10 a 400 mol/mol y en particular de 50 a 400 mol/mol.

Fabricación de catalizadores

El complejo de metaloceno de la presente invención puede usarse en combinación con un cocatalizador adecuado como catalizador para la polimerización de olefinas, por ejemplo en un disolvente tal como tolueno o un hidrocarburo alifático (es decir, para la polimerización en solución), como es muy conocido en la técnica. Preferentemente, la polimerización de olefinas, especialmente propileno, tiene lugar en la fase condensada o en fase gaseosa.

El catalizador de la invención puede usarse en forma soportada o no soportada. Es posible, por tanto, usar un catalizador soportado, como es muy conocido en la técnica. El material de soporte en partículas usado es preferentemente un material orgánico o inorgánico, tal como sílice, alúmina o circonia o un óxido mixto tal como

silíce-alúmina, en particular sílice, alúmina o silíce-alúmina. Se prefiere el uso de un soporte de sílice. El experto conoce los procedimientos requeridos para soportar un catalizador de metaloceno.

5 Especialmente preferentemente, el soporte es un material poroso de manera que el complejo pueda cargarse en los poros del soporte, por ejemplo usando un proceso análogo a aquellos descritos en los documentos WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) y WO2006/097497. El tamaño de partícula no es crítico, pero está preferentemente en el intervalo de 5 a 200 μm , más preferentemente 20 a 80 μm . El uso de estos soportes es rutinario en la materia.

10 En una realización preferida, no se usa soporte en absoluto. Preferentemente, sin embargo, el catalizador es todavía proporcionado en forma sólida en partículas. Un catalizador tal puede prepararse en solución, por ejemplo en un disolvente aromático como tolueno, poniendo en contacto el metaloceno (como un sólido o como una solución) con el cocatalizador, por ejemplo metilaluminoxano o un borano o una sal de borato previamente disuelta en un disolvente aromático, o puede prepararse añadiendo secuencialmente los componentes disueltos de catalizador al medio de polimerización. En una realización preferida, el metaloceno (cuando X se diferencia de alquilo o hidrógeno) se hace reaccionar previamente con un aluminio-alquilo, en una relación metal/aluminio de 1:1 hasta 1:500, preferentemente de 1:1 hasta 1:250, y luego se combina con una solución del cocatalizador de borano o borato disuelto en un disolvente aromático, ya sea en un recipiente separado o directamente en el reactor de polimerización. Relaciones metal/boro preferidas están entre 1:1 y 1:100, más preferentemente 1:1 a 1:10.

20 En una realización particular, no se usa soporte externo, pero el catalizador se presenta todavía en forma sólida en partículas. Así, no se emplea material de soporte externo tal como vehículo inerte orgánico o inorgánico, tal como, por ejemplo, sílice como se ha descrito anteriormente.

25 Con el fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida pero sin usar un soporte externo, se prefiere si se usa un sistema de emulsión líquido/líquido. El proceso implica formar componentes de catalizador en dispersión (i) y (ii) en un disolvente, y solidificar dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas.

30 En particular, el método implica preparar una solución de uno o más componentes de catalizador; dispersar dicha solución en un disolvente para formar una emulsión en la que dicho uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersa; inmovilizar los componentes de catalizador en las gotitas dispersas, en ausencia de un soporte poroso en partículas externo, para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador, y opcionalmente recuperar dichas partículas.

35 Este proceso permite la fabricación de partículas de catalizador activas con morfología mejorada, por ejemplo con una forma esférica predeterminada, propiedades superficiales y tamaño de partícula y sin usar ningún material de soporte poroso externo añadido, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo sílice. Por el término "preparar una solución de uno o más componentes de catalizador" se indica que los compuestos que forman el catalizador pueden combinarse en una solución que se dispersa en el disolvente inmiscible, o, alternativamente, pueden prepararse al menos dos soluciones de catalizador separadas para cada parte de los compuestos que forman el catalizador, que entonces se dispersan sucesivamente en el disolvente.

40 En un método preferido para formar el catalizador, pueden prepararse al menos dos soluciones separadas para cada catalizador o parte de dicho, que entonces se dispersan sucesivamente en el disolvente inmiscible.

45 Más preferentemente, una solución del complejo que comprende el compuesto de metal de transición y el cocatalizador se combina con el disolvente para formar una emulsión en la que ese disolvente inerte forma la fase líquida continua y la solución que comprende los componentes de catalizador forma la fase dispersa (fase discontinua) en forma de gotitas dispersas. Las gotitas son entonces solidificadas para formar partículas de catalizador sólido, y las partículas sólidas se separan del líquido y opcionalmente se lavan y/o secan. El disolvente que forma la fase continua puede ser inmiscible con la solución de catalizador al menos a las condiciones (por ejemplo temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión.

50 El término "inmiscible con la solución de catalizador" significa que el disolvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no completamente miscible con la solución de fase dispersa.

55 Preferentemente, dicho disolvente es inerte en relación con los compuestos del sistema de catalizador que va a producirse. La divulgación completa del proceso necesario puede encontrarse en el documento WO03/051934, que se incorpora en el presente documento por referencia.

60 El disolvente inerte debe ser químicamente inerte al menos a las condiciones (por ejemplo, temperatura) usadas durante la etapa de dispersión. Preferentemente, el disolvente de dicha fase continua no contiene disuelto en él ninguna cantidad significativa de compuestos formadores de catalizador. Así, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotitas de los compuestos que se originan de la fase dispersa (es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersa en la fase continua).

65

Los términos "inmovilización" y "solidificación" se usan en el presente documento indistintamente para el mismo fin, es decir, para formar partículas de catalizador sólidas fluidas en ausencia de un soporte en partículas poroso externo, tal como sílice. La solidificación ocurre así dentro de las gotitas. Dicha etapa puede efectuarse de diversas formas como se desvela en dicho documento WO03/051934. Preferentemente, la solidificación se produce por un estímulo externo al sistema de emulsión tal como un cambio de temperatura para producir la solidificación. Así, en dicha etapa, el (los) componente(s) de catalizador siguen "fijados" dentro de las partículas sólidas formadas. También es posible que uno o más de los componentes de catalizador puedan participar en la reacción de solidificación/inmovilización.

Por consiguiente, pueden obtenerse partículas de composición uniforme sólidas que tienen un intervalo de tamaños de partícula predeterminado.

Además, el tamaño de partícula de las partículas de catalizador de la invención puede controlarse por el tamaño de las gotitas en la solución, y pueden obtenerse partículas esféricas con una distribución del tamaño de partícula uniforme.

La invención también es industrialmente ventajosa, ya que permite que la preparación de las partículas sólidas se lleve a cabo como un procedimiento de una etapa. También son posibles procesos continuos o semicontinuos para producir el catalizador.

Fase dispersa

Los principios para preparar el sistema de emulsión bifásico son conocidos en el campo químico. Así, con el fin de formar el sistema líquido bifásico, la solución del (de los) componente(s) de catalizador y el disolvente usado como fase líquida continua tiene que ser esencialmente inmiscible al menos durante la etapa de dispersión. Esto puede lograrse de una manera conocida, por ejemplo, eligiendo dichos dos líquidos y/o la temperatura de la etapa de dispersión/etapa de solidificación en consecuencia.

Puede emplearse un disolvente para formar la solución del (de los) componente(s) de catalizador. Dicho disolvente se elige de manera que disuelva dicho(s) componente(s) de catalizador. El disolvente puede ser preferentemente un disolvente orgánico tal como el usado en el campo, que comprende un hidrocarburo opcionalmente sustituido tal como hidrocarburo alifático, alicíclico o aromático lineal o ramificado, tal como un alcano lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene halógeno.

Ejemplos de hidrocarburos aromáticos son tolueno, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y xileno. El tolueno es un disolvente preferido. La solución puede comprender uno o más disolventes. Un disolvente tal puede así usarse para facilitar la formación de emulsión, y normalmente no forma parte de las partículas solidificadas, pero, por ejemplo, se elimina después de la etapa de solidificación junto con la fase continua.

Alternativamente, un disolvente puede participar en la solidificación, por ejemplo, un hidrocarburo inerte que tiene un alto punto de fusión (ceras), tal como por encima de 40 °C, adecuadamente por encima de 70 °C, por ejemplo por encima de 80 °C o 90 °C, puede usarse como disolvente de la fase dispersa para inmovilizar los compuestos de catalizador dentro de las gotitas formadas.

En otra realización, el disolvente consiste parcialmente o completamente en un monómero líquido, por ejemplo monómero de olefina líquido diseñado para polimerizarse en una etapa de inmovilización por "prepolimerización".

Fase continúa

El disolvente usado para formar la fase líquida continua es un único disolvente o una mezcla de diferentes disolventes y puede ser inmiscible con la solución de los componentes de catalizador al menos a las condiciones (por ejemplo, temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión. Preferentemente, dicho disolvente es inerte en relación con dichos compuestos.

El término "inerte en relación con dichos compuestos" significa en el presente documento que el disolvente de la fase continua es químicamente inerte, es decir, no experimenta reacción química con ningún componente formador de catalizador. Así, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotitas de los compuestos que se originan a partir de la fase dispersa, es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersa en la fase continua.

Se prefiere que los componentes de catalizador usados para formar el catalizador sólido no sean solubles en el disolvente de la fase líquida continua. Preferentemente, dichos componentes de catalizador son esencialmente insolubles en dicha fase continua que forma el disolvente.

La solidificación tiene lugar esencialmente después de formarse las gotitas, es decir, la solidificación se efectúa dentro de las gotitas, por ejemplo, produciendo una reacción de solidificación entre los compuestos presentes en las gotitas. Además, aunque se añade cierto agente de solidificación al sistema por separado, reacciona dentro de la fase de gotita y los componentes no formadores de catalizador van en la fase continua.

5

El término "emulsión" usado en el presente documento cubre tanto sistemas bi como multifásicos.

En una realización preferida, dicho disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte que incluye un disolvente orgánico halogenado o mezclas de los mismos, preferentemente disolventes orgánicos fluorados y particularmente disolventes orgánicos semi, altamente o perfluorados y derivados funcionalizados de los mismos. Ejemplos de los disolventes anteriormente mencionados son hidrocarburos semi, altamente o perfluorados, tales como alcanos, alquenos y cicloalcanos, éteres, por ejemplo éteres perfluorados y aminas, particularmente aminas terciarias, y derivados funcionalizados de los mismos. Se prefieren hidrocarburos semi, altamente o perfluorados, particularmente perfluorados, por ejemplo perfluorohidrocarburos de, por ejemplo, C3-C30, tal como C4-C10. Ejemplos específicos de perfluoroalcanos y perfluorocicloalcanos adecuados incluyen perfluoro-hexano, -heptano, -octano y -(metilciclohexano). Hidrocarburos semifluorados se refiere particularmente a n-alcanos semifluorados, tales como perfluoroalquil-alcano.

10

15

Hidrocarburos "semifluorados" también incluyen tales hidrocarburos en los que se alternan bloques de -C-F y -C-H. "Altamente fluorado" significa que la mayoría de las unidades de -C-H se sustituyen por unidades de -C-F. "Perfluorado" significa que todas las unidades de -C-H se sustituyen por unidades de -C-F. Véanse los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie in unserer Zeit", 34. Jahrg. 2000, Nr. 6, y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, Elsevier Science.

20

25 Etapa de dispersión

La emulsión puede formarse mediante cualquier medio conocido en la técnica: mezclando, tal como agitando dicha solución vigorosamente con dicho disolvente que forma la fase continua o por medio de molinos de mezcla, o por medio de onda ultrasónica, o usando un llamado método de cambio de fase de preparación de la emulsión formando primero un sistema homogéneo que luego se transfiere cambiando la temperatura del sistema a un sistema bifásico de manera que se formen gotitas.

30

El estado bifásico se mantiene durante la etapa de formación de la emulsión y la etapa de solidificación, como, por ejemplo, por agitación apropiada.

35

Adicionalmente, pueden usarse agentes emulsionantes/estabilizadores de la emulsión, preferentemente de un modo conocido en la técnica, para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para dichos fines, por ejemplo tensioactivos, por ejemplo una clase basada en hidrocarburos (incluyendo hidrocarburos poliméricos con un peso molecular, por ejemplo, hasta 10.000 y opcionalmente interrumpidos con un heteroátomo(s)), preferentemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semi o altamente fluorados que opcionalmente tienen un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, de -OH, -SH, NH₂, NR₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR=CH₂, donde R es hidrógeno, o grupo alquilo C1-C20, alqueno C2-20 o alquino C2-20, grupos oxo, éteres cíclicos y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como alcoxi, o grupos éster alquílico de ácido carboxílico, o, preferentemente pueden usarse hidrocarburos semi-, altamente- o perfluorados que tienen un extremo funcionalizado. Los tensioactivos pueden añadirse a la solución de catalizador, que forma la fase dispersa de la emulsión, para facilitar la formación de la emulsión y para estabilizar la emulsión.

40

45

Alternativamente, también puede formarse un emulsionante y/o adyuvante estabilizador de la emulsión haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo que lleva al menos un grupo funcional con un compuesto reactivo con dicho grupo funcional y presente en la solución de catalizador o en el disolvente que forma la fase continua. El producto de reacción obtenido actúa de adyuvante de emulsionante actual y o estabilizador en el sistema de emulsión formado.

50

Ejemplos de los precursores de tensioactivo utilizables para formar dicho producto de reacción incluyen, por ejemplo, tensioactivos conocidos que poseen al menos un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, de -OH, -SH, NH₂, NR₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR=CH₂, donde R es hidrógeno, o grupo alquilo C1-C20, alqueno C2-20 o alquino C2-20, grupos oxo, éteres cíclicos con 3 a 5 átomos de anillo, y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como grupos alcoxi o éster alquílico de ácido carboxílico; por ejemplo, hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados que llevan uno o más de dichos grupos funcionales. Preferentemente, el precursor de tensioactivo tiene una funcionalidad terminal como se ha definido anteriormente.

55

60

El compuesto que reacciona con tal precursor de tensioactivo está preferentemente contenido en la solución de catalizador y puede ser un aditivo adicional o uno o más de los compuestos formadores de catalizador. Tal compuesto es, por ejemplo, un compuesto del grupo 13 (por ejemplo MAO y/o un compuesto de aluminio-alquilo y/o un compuesto de metal de transición).

65

Si se usa un precursor de tensioactivo, se hace reaccionar primero preferentemente con un compuesto de la solución de catalizador antes de la adición del compuesto de metal de transición. En una realización, por ejemplo, se hace reaccionar un alcohol C1-n (adecuadamente C4-30 o C5-15) altamente fluorado (por ejemplo, heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo, propenóxido) o éster de acrilato con un cocatalizador para formar el tensioactivo "real". Entonces, se añade una cantidad adicional de cocatalizador y el compuesto de metal de transición a dicha solución y la solución obtenida se dispersa en el disolvente que forma la fase continua. La solución de tensioactivo "real" puede prepararse antes de la etapa de dispersión o en el sistema disperso. Si dicha solución se prepara antes de la etapa de dispersión, entonces la solución de tensioactivo "real" preparada y la solución de metal de transición pueden dispersarse sucesivamente (por ejemplo, la solución de tensioactivo primero) en el disolvente inmiscible, o combinarse juntos antes de la etapa de dispersión.

Solidificación

La solidificación del (de los) componente(s) de catalizador en las gotitas dispersas puede efectuarse de diversas formas, por ejemplo produciendo o acelerando la formación de dicho catalizador sólido que forma productos de reacción de los compuestos presentes en las gotitas. Esto puede efectuarse, dependiendo de los compuestos usados y/o la velocidad de solidificación deseada, con o sin un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura del sistema.

En una realización particularmente preferida, la solidificación se efectúa después de formarse el sistema de emulsión sometiendo el sistema a un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura. Pueden usarse diferencias de temperatura de, por ejemplo, 5 a 100 °C, tales como 10 a 100 °C, o 20 a 90 °C, tales como 50 a 90 °C.

El sistema de emulsión puede someterse a un cambio de temperatura rápido para producir una rápida solidificación en el sistema disperso. La fase dispersa puede, por ejemplo, someterse a un cambio de temperatura inmediato (en el plazo de milisegundos a algunos segundos) con el fin de lograr una solidificación instantánea del (de los) componente(s) dentro de las gotitas. El cambio de temperatura apropiado, es decir, un aumento o una disminución en la temperatura de un sistema de emulsión, requerido para la velocidad de solidificación deseada de los componentes, no puede limitarse a cualquier intervalo específico, sino que depende naturalmente del sistema de emulsión, es decir, de los compuestos usados y las concentraciones/relaciones de los mismos, además de los disolventes usados, y se elige en consecuencia. También es evidente que puede usarse cualquier técnica para proporcionar efecto de calentamiento o enfriamiento suficiente al sistema disperso para producir la solidificación deseada.

En una realización, el efecto de calentamiento o enfriamiento se obtiene llevando el sistema de emulsión con una cierta temperatura a un medio de recepción inerte con temperatura significativamente diferente, por ejemplo como se ha establecido anteriormente, por lo que dicho cambio de temperatura del sistema de emulsión es suficiente para producir la rápida solidificación de las gotitas. El medio de recepción puede ser gaseoso, por ejemplo aire, o un líquido, preferentemente un disolvente, o una mezcla de dos o más disolventes, en el que el (los) componente(s) de catalizador es (son) inmiscibles y que es inerte en relación con el (los) componente(s) de catalizador. Por ejemplo, el medio de recepción comprende el mismo disolvente inmiscible usado como fase continua en la primera etapa de formación de la emulsión.

Dichos disolventes pueden usarse solos o como una mezcla con otros disolventes, tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como alcanos. Preferentemente, se usa un disolvente fluorado como el medio receptor, que puede ser el mismo que la fase continua en la formación de emulsión, por ejemplo hidrocarburo perfluorado.

Alternativamente, la diferencia de temperatura puede efectuarse por calentamiento gradual del sistema de emulsión, por ejemplo hasta 10 °C por minuto, preferentemente 0,5 a 6 °C por minuto y más preferentemente en 1 a 5 °C por minuto.

En caso de que se use un fundido de, por ejemplo, un disolvente de hidrocarburo para formar la fase dispersa, la solidificación de las gotitas puede efectuarse enfriando el sistema usando la diferencia de temperatura establecida anteriormente.

Preferentemente, el cambio de "una fase" como utilizable para formar una emulsión también puede ser utilizado para solidificar los contenidos catalíticamente activos dentro de las gotitas de un sistema de emulsión efectuando, otra vez, un cambio de temperatura en el sistema disperso, por lo que el disolvente usado en las gotitas llega a ser miscible con la fase continua, preferentemente una fase continua fluorada como se ha definido anteriormente, de manera que las gotitas llegan a empobrecerse en el disolvente y los componentes que solidifican que quedan en las "gotitas" empiezan a solidificar. Así, la inmiscibilidad puede ajustarse con respecto a los disolventes y condiciones (temperatura) para controlar la etapa de solidificación.

La miscibilidad de, por ejemplo, los disolventes orgánicos con disolventes fluorados pueden encontrarse en la bibliografía y ser elegida, por consiguiente, por un experto. También las temperaturas críticas necesarias para el cambio de fase están disponibles de la bibliografía o pueden determinarse usando métodos conocidos en la técnica,

por ejemplo, la teoría de Hildebrand-Scatchard. También se hace referencia a los artículos de A. Enders y G. y de Pierandrea Lo Nostro citados anteriormente.

5 Así, según la invención, la gotita entera o solo parte de la gotita puede convertirse en una forma sólida. El tamaño de la gotita "solidificada" puede ser más pequeño o más grande que la de la gotita original, por ejemplo si la cantidad del monómero usado para la prepolimerización es relativamente grande.

10 Las partículas de catalizador sólido recuperadas pueden usarse, después de una etapa de lavado opcional, en un proceso de polimerización de una olefina. Alternativamente, las partículas sólidas separadas y opcionalmente lavadas pueden secarse para eliminar cualquier disolvente presente en las partículas antes de uso en la etapa de polimerización. Las etapas de separación y de lavado opcionales pueden efectuarse de una manera conocida, por ejemplo, por filtración y posterior lavado de los sólidos con un disolvente adecuado.

15 La forma de gotita de las partículas puede ser sustancialmente mantenida. Las partículas formadas pueden tener un intervalo de tamaño medio de 1 a 500 μm , por ejemplo 5 a 500 μm , ventajosamente 5 a 200 μm o 10 a 150 μm . Incluso es posible un intervalo de tamaño medio de 5 a 60 μm . El tamaño puede elegirse dependiendo de la polimerización para la que se usa el catalizador. Ventajosamente, el tamaño de partícula medio de los catalizadores ya en partículas de la invención está en el intervalo de 2 a 150 μm , preferentemente 5 a 120 μm , más preferentemente 5 a 90 μm y especialmente en el intervalo 10 a 70 μm . Las partículas son esencialmente de forma esférica, tienen una baja porosidad y un área superficial baja.

20 La formación de solución puede efectuarse a una temperatura de 0-100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo a 20-80 $^{\circ}\text{C}$. La etapa de dispersión puede efectuarse a -20 $^{\circ}\text{C}$ -100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo a aproximadamente -10-70 $^{\circ}\text{C}$, tal como a -5 a 30 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo aproximadamente 0 $^{\circ}\text{C}$.

25 A la dispersión obtenida puede añadirse un agente emulsionante como se ha definido anteriormente, para mejorar/estabilizar la formación de gotitas. La solidificación del componente de catalizador en las gotitas se efectúa preferentemente elevando la temperatura de la mezcla, por ejemplo de 0 $^{\circ}\text{C}$ de temperatura hasta 100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo hasta 60-90 $^{\circ}\text{C}$, gradualmente. Por ejemplo en 1 a 180 minutos, por ejemplo 1-90 o 5-30 minutos, o como un cambio de calor rápido. El tiempo de calentamiento depende del tamaño del reactor.

30 Durante la etapa de solidificación, que se lleva a cabo preferentemente a aproximadamente 60 a 100 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente a aproximadamente 75 a 95 $^{\circ}\text{C}$ (por debajo del punto de ebullición de los disolventes), los disolventes pueden eliminarse preferentemente y opcionalmente los sólidos se lavan con una solución de lavado, que puede ser cualquier disolvente o mezcla de disolventes tal como aquellas definidas anteriormente y/o usadas en la materia, preferentemente un hidrocarburo, tal como pentano, hexano o heptano, adecuadamente heptano. El catalizador lavado puede secarse o puede suspenderse en un aceite y usarse como suspensión de aceite en catalizador en el proceso de polimerización.

35 Todas o parte de las etapas de preparación pueden hacerse de una manera continua. Se hace referencia al documento WO2006/069733 que describe principios de métodos de preparación continuos o semicontinuos tales de los tipos de catalizador sólido, preparados mediante el método de emulsión/solidificación.

40 Polimerización

45 La olefina polimerizada usando el catalizador de la invención es preferentemente propileno o una alfa-olefina superior o una mezcla de etileno y una α -olefina o una mezcla de alfa-olefinas, por ejemplo olefinas C_{2-20} , por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, etc. Las olefinas polimerizadas en el método de la invención pueden incluir cualquier compuesto que incluye grupos polimerizables insaturados. Así, por ejemplo, compuestos insaturados, tales como olefinas C_{6-20} (incluyendo olefinas cíclicas y policíclicas (por ejemplo, norborneno)) y polienos, especialmente dienos C_{4-20} , pueden incluirse en una mezcla de comonómeros con olefinas inferiores, por ejemplo α -olefinas C_{2-5} . Se usan adecuadamente diolefinas (es decir, dienos) para introducir ramificación de cadena larga en el polímero resultante. Ejemplos de tales dienos incluyen α,ω -dienes lineales tales como 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, etc.

55 Los catalizadores de la presente invención son particularmente aptos para uso en la fabricación de polímeros de polipropileno, especialmente polipropileno isotáctico, copolímeros de propileno al azar y copolímeros de propileno heterofásicos.

60 La polimerización en el método de la invención puede efectuarse en uno o más, por ejemplo 1, 2 o 3, reactores de polimerización, usando técnicas de polimerización convencionales, por ejemplo polimerización en fase gaseosa, fase en solución, en suspensión o en bloque.

65 En general, se prefiere frecuentemente una combinación de suspensión (o en bloque) y al menos un reactor en fase gaseosa, particularmente siendo el orden de los reactores reactores en suspensión (o en bloque), luego uno o más en fase gaseosa.

En caso de polimerización de propileno para los reactores en suspensión, la temperatura de reacción generalmente estará en el intervalo 60 a 110 °C (por ejemplo 60-90 °C), la presión del reactor generalmente estará en el intervalo 5 a 80 bar (por ejemplo 20-60 bar), y el tiempo de residencia generalmente estará en el intervalo 0,1 a 5 horas (por ejemplo 0,3 a 2 horas). El monómero se usa normalmente como medio de reacción.

5 Para los reactores en fase gaseosa, la temperatura de reacción generalmente usada estará en el intervalo 60 a 115 °C (por ejemplo 70 a 110 °C), la presión del reactor generalmente estará en el intervalo 10 a 25 bar, y el tiempo de residencia generalmente será 0,5 a 8 horas (por ejemplo 0,5 a 4 horas). El gas usado será el monómero opcionalmente como mezcla con un gas no reactivo tal como nitrógeno o propano. Además de las actuales etapas y reactores de polimerización, el proceso puede contener cualquier etapa de polimerización adicional, como etapa de prepolimerización, y cualquiera adicional después de las etapas de manipulación del reactor como se conoce en la técnica.

15 Generalmente, la cantidad de catalizador usada dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos de reactor y las condiciones y las propiedades deseadas para el producto de polímero. Como es muy conocido en la técnica, puede usarse hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero. Es particularmente notable que el catalizador de la presente invención rinda excepcionalmente bien durante un amplio intervalo de concentración de hidrógeno usado durante el proceso de polimerización, que hace que el catalizador sea beneficioso para ser usado para las producciones de un amplio intervalo de polímeros. Los catalizadores son útiles a concentraciones de hidrógeno más altas, además de con concentraciones de hidrógeno más bajas para conseguir el polímero con peso molecular más alto. La actividad de los catalizadores de la invención también es muy alta y los niveles de productividad de polímero son excelentes.

25 Es una característica de la invención que los catalizadores reivindicados permitan la formación de polímeros con puntos de fusión sorprendentemente altos y con peso molecular sorprendentemente alto. Estas características pueden lograrse a temperaturas de polimerización comercialmente interesantes, por ejemplo 60 °C o más. Es una característica preferida de la invención que los catalizadores de la invención se usen para polimerizar propileno a una temperatura de al menos 60 °C, preferentemente al menos 65 °C, tal como al menos 70 °C.

30 Actividades del catalizador del orden de 10,0 kg/g(cat)/h o más, tales como 12 kg/g(cat)/h o más, han sido logradas a escala de laboratorio para la homopolimerización como se desvela en los ejemplos y superiores a 25 kg/g(cat)/h (tal como hasta 70 kg/g(cat)/h) para copolímeros aleatorios como se desvela en los ejemplos.

35 Los polímeros de propileno preparados usando los catalizadores de la invención pueden tener alto peso molecular. Si el polímero es un homopolímero de propileno, también puede ser altamente isotáctico. La isotacticidad se mide por RMN ¹³C o también por DSC. Así, en el caso de homopolímeros de polipropileno, la isotacticidad puede ser superior al 99,5 % mm cuando se mide por RMN ¹³C. Cuando se mide por DSC estándar, la alta isotacticidad de los homopolímeros de polipropileno significa un punto de fusión (Tm) superior a 148 °C.

40 El peso molecular del polipropileno puede ser al menos 200.000, preferentemente al menos 300.000, especialmente al menos 400.000. Sin embargo, el peso molecular del polímero formado depende de la cantidad de hidrógeno empleada, y en el caso de copolímeros de propileno al azar, dependiente de la cantidad de comonómero, como es muy conocido en la técnica.

45 Los polipropilenos preparados por los metalocenos de la invención pueden prepararse con valores de MFR₂ en el intervalo completo de interés, que es de muy alto (de hasta 2000, por ejemplo 1000 o 500) a muy bajo, que es valores fraccionarios (<1). Puede usarse hidrógeno para manipular MFR como es muy conocido.

50 En copolímeros aleatorios de propileno, la cantidad de comonómero (tal como etileno) normalmente está en el intervalo de < 1 % en peso a aproximadamente el 8 % en peso, como, por ejemplo, 1 % en peso al 6 % en peso (medido por FTIR)

Aplicaciones

55 Los polímeros preparados por los catalizadores de la invención son útiles en todos los tipos de artículos finales tales como tuberías, películas (películas coladas, sopladas y de BOPP), fibras, artículos moldeados (por ejemplo, artículos moldeados por inyección, moldeados y soplados, rotomoldeados), recubrimientos por extrusión, etc. Están favorecidas las aplicaciones de película, tales como aquellas que requieren película de BOPP (polipropileno biorientado), especialmente para capacitores.

60 La invención se ilustrará ahora por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Métodos de medición:

Análisis de ICP

- 5 El análisis elemental de un catalizador se realizó tomando una muestra sólida de masa, M, enfriando sobre nieve carbónica. Las muestras se diluyeron hasta un volumen conocido, V, disolviendo en ácido nítrico (HNO₃, 65 %, 5 % de V) y agua recién desionizada (DI) (5 % de V). La solución se añadió entonces a ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V), se diluyó con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó que se estabilizara durante dos horas.
- 10 El análisis se realizó a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado Thermo Elemental iCAP 6300 (ICP-OES) que se calibró usando un blanco (una solución de 5 % de HNO₃, 3 % de HF en agua DI), y 6 patrones de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, con 0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm de Hf y Zr en soluciones de 5 % de HNO₃, 3 % de HF en agua DI.
- 15 Inmediatamente antes del análisis, se 'recalcula la pendiente' de la calibración usando el blanco y se ejecutan 100 ppm de Al, 50 ppm de Hf, patrón de Zr, una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 5 ppm de Hf, Zr en una solución de 5 % de HNO₃, 3 % de HF en agua DI) para confirmar el recálculo de pendiente. La muestra de QC también se ejecuta después de cada 5ª muestra y al final de un conjunto de análisis programados.
- 20 El contenido de hafnio se monitorizó usando las líneas de 282,022 nm y 339,980 nm y el contenido para circonio usando la línea de 339,198 nm. El contenido de aluminio se monitorizó mediante la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estuvo entre 0-10 ppm (calibrada solo a 100 ppm) y mediante la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al superiores a 10 ppm.
- 25 Los valores informados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se refieren al catalizador original entrando la masa de muestra original y el volumen de dilución en el software.

Análisis de DSC

- 30 Se midieron la temperatura de fusión T_m y la temperatura de cristalización T_c en muestras de aprox. 5 mg con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler-Toledo 822e según ISO11357-3 en un ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +225 °C bajo un caudal de nitrógeno de 50 ml min⁻¹. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de endotermia y exotermia, respectivamente, en el segundo calentamiento y en la etapa de enfriamiento.
- 35

La calibración del instrumento se realizó con H₂O, plomo, estaño, indio, según ISO 11357-1. El máximo error en la temperatura de calibración fue inferior a 0,3 °C.

- 40 Velocidad de flujo del fundido

La velocidad de flujo del fundido (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la fluidez, y por tanto la procesabilidad, del polímero. Cuanto más alta sea la velocidad de flujo del fundido, más baja será la viscosidad del polímero. La MFR se determina a 230 °C y puede determinarse a diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

- 45 GPC: Pesos moleculares promedio, distribución de peso molecular e índice de polidispersidad (M_n, M_w, M_w/M_n)

Se determinaron los pesos moleculares promedio (M_w, M_n), distribución de peso molecular (MWD) y su anchura, descritos por el índice de polidispersidad, PDI= M_w/M_n (en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) por cromatografía de exclusión molecular (GPC) según ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector del índice de refracción diferencial y viscosímetro en línea con columnas de gel 2x GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT TSK de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibración universal (según ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecho en el intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son según ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5 - 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (mismo que la fase móvil) y manteniendo durante máx. 3 horas a máx. 160 °C con agitación suave continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

- 60 Actividad del catalizador

La actividad del catalizador se calculó basándose en la siguiente fórmula:

$$\text{Actividad del catalizador (kg/g(cat) * h)} = \frac{\text{cantidad de polímero producida (kg)}}{\text{carga de catalizador (g) x tiempo de polimerización (h)}}$$

Cuantificación de la microestructura de homopolímeros de polipropileno por espectroscopía de RMN

5 Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar la isotacticidad y contenido de regiodefectos de los homopolímeros de polipropileno. Se registraron los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado en solución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 NMR que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de excitación selectiva de 10 mm optimizado para ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó excitación de un solo pulso estándar utilizando el esquema de desacoplamiento de NOE y WALTZ16 bi-nivel (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) transitorios por espectros. Se procesaron espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos patentados. Todos los desplazamientos químicos se referencian internamente a la señal de metilo de la péntada isotáctica mmmm a 21,85 ppm.

La distribución de tacticidad se cuantificó mediante la integración de la región de metilo entre 23,6 y 19,7 ppm corrigiendo para cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). La isotacticidad de la péntada se determinó mediante integración directa de la región de metilo y se informó como o bien la fracción molar o el porcentaje de péntada isotáctica mmmm con respecto a todas las péntadas estéricas, es decir, $[\text{mmmm}] = \text{mmmm} / \text{suma de todas las péntadas estéricas}$. Cuando convenga, se corrigieron las integrales para la presencia de sitios no directamente asociados a las péntadas estéricas.

30 Se observaron señales características correspondientes a la inserción de propeno regioirregular (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). La presencia de propeno insertado secundario en forma de 2,1 eritro-regio-defectos se indicó por la presencia de las dos señales de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó por la presencia de otras señales características. La cantidad de 2,1 eritro-regio-defectos se cuantificó usando la integral promedio (e) de los sitios e6 y e8 observados a 17,7 y 17,2 ppm, respectivamente, es decir, $e = 0,5 * (e6 + e8)$. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio-irregularidad (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). Se cuantificó la cantidad de propeno insertado primario (p) basándose en la integral de todas las señales en la región de metilo (CH3) de 23,6 a 19,7 ppm prestando atención a corregir otras especies incluidas en la integral no relacionadas con la inserción primaria y para señales de inserción primaria excluidas de esta región de forma que $p = \text{CH3} + 2 * e$. El contenido relativo de un tipo específico de regio-defecto se informó como la fracción molar o porcentaje de dicho regio-defecto con respecto a las formas observadas de inserción de propeno, es decir, la suma de todas las unidades de propeno primarias (1,2), secundarias (2,1) y terciarias (3,1), por ejemplo $[21e] = e / (p + e + t + i)$. La cantidad total de propeno insertado secundario en forma de 2,1-eritro o 2,1-treo regio-defectos se cuantificó como la suma de todas las unidades regio-irregulares dichas, es decir, $[21] = [21e] + [21t]$.

45 Cuantificación de la microestructura de copolímeros por espectroscopía de RMN

Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de comonomero de los copolímeros, específicamente copolímeros de propeno-coetileno. Se registraron los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado en solución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 NMR que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de excitación selectiva de 10 mm optimizado para ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) con acetilacetato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) produciendo una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución y espectros cuantitativos necesarios para la determinación exacta del contenido de etileno. Se empleó excitación de un solo pulso estándar sin NOE, usando un ángulo de la punta optimizado, retraso de la recirculación de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ16 bi-nivel (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Se procesaron espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos patentados. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico

del disolvente. Este enfoque permitió referenciación comparable, incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente.

5 Se observaron señales características correspondientes a la inserción de propeno regio-irregular (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253)].

10 Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., Macromolecules 17, 1984, 1950). El contenido de comonomero se calculó como la fracción molar o porcentaje de etileno incorporado con respecto a todo el monómero en el copolímero usando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157) mediante integración de múltiples señales que abarcan los espectros de ^{13}C espectrales completos. Este método de análisis se eligió por su robusta naturaleza y capacidad para explicar la presencia de inserción de propeno regio-irregular cuando se necesite. Se ajustaron ligeramente regiones integrales para aumentar la aplicabilidad a través del intervalo completo de contenidos de comonomeros encontrados.

15 Para sistemas donde solo se observó incorporación de etileno aislado (PPEPP) se modificó el método de Wang et al. para reducir la influencia de integrales distintas de cero usadas para cuantificar secuencias de comonomeros de orden superior. En tales casos, el término para el contenido de etileno absoluto se determinó basándose en solo $E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$ o $E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$ usando la misma notación que Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157). El término usado para el contenido de propileno absoluto (P) no se modificó y la fracción molar de etileno se calculó como $[E] = E / (E + P)$. El contenido de comonomero en porcentaje en peso se calculó a partir de la fracción molar en la forma usual, es decir, [% de E en peso] = $100 * ([E] * 28,06) / (([E] * 28,06) + ((1-[E]) * 42,08))$.

25 Contenido de etileno a partir de PP (FTIR C_2)

30 Se midió el contenido de etileno con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada a los resultados obtenidos por espectroscopía de RMN ^{13}C usando un método que explica la inserción de propeno regio-irregular. Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (espesor aproximadamente 0,220 a 0,250 mm) comprimiendo en caliente a 230 °C (precalentamiento 5 min, compresión 1 min, enfriamiento (agua fría) 5 min) usando una prensa de Graseby Specac. Los espectros de FTIR de la muestra se registraron inmediatamente con el espectrómetro Nicolet Protégé 460 de 4000 a 400 cm^{-1} , resolución 4 cm^{-1} , barridos 64. Se evaluaron el área del pico de absorción a 733 cm^{-1} (nivel inicial de 700 cm^{-1} a 760 cm^{-1}) y la altura del pico de referencia a 809 cm^{-1} (nivel inicial de 780 cm^{-1} a 880 cm^{-1}). El resultado se calculó usando la siguiente fórmula

$$35 \quad E_{\text{tot}} = a \times A/R + b$$

donde

40 A = área del pico de absorción a 733 cm^{-1}
 R = altura del pico de referencia a 809 cm^{-1}
 E_{tot} = contenido de C_2 (% en peso)
 a, b son constantes de calibración determinadas por correlación de patrones de calibración múltiple de contenido de etileno conocido como se ha determinado por espectroscopía de RMN ^{13}C a A/R.

45 El resultado se informó como un promedio de dos mediciones.

Ejemplos

50 Productos químicos

Todos los productos químicos y reacciones químicas se manipularon bajo una atmósfera de gas inerte usando técnicas de Schlenk y de cámara sellada con guantes, con material de vidrio secado en estufa, jeringas, agujas o cánulas.

55 Se compró MAO de Albemarle y se usó como una solución al 30 % en peso en tolueno.

60 La mezcla de ésteres de acrilato de perfluoroalquiletilo (CAS 65605-70-1) usada como el tensioactivo se compró de Cytonix Corporation, se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó por burbujeo de argón antes de uso.

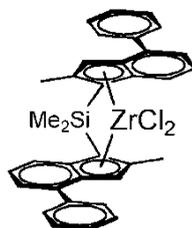
Se secó perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC, CAS 335-27-3) sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó por burbujeo de argón antes de uso.

65 Se compró trietilaluminio de Crompton y se usó en forma pura. Se proporciona hidrógeno por AGA y se purificó antes de uso.

Se proporciona propileno por Borealis y se purificó adecuadamente antes de uso.

Se usan los siguientes complejos de metalloceno en los ejemplos comparativos:

5 dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenilindenil)circonio, CAS N.º 153882-67-8 (CMC1)



10 *rac*-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-^tBu₂Ph)Ind]₂ZrCl₂/MAO, (CMC2), *rac*-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-^tBu₂Ph)-7-OMe-Ind]₂ZrCl₂/MAO (CMC3)

Otros reactivos:

15 Se usaron HCl 2 M, HCl 12 M (Reachim, Rusia), gel de sílice 60 (40-63 um, Merck), K₂CO₃ (Merck), ZrCl₄(THF)₂ virutas de magnesio (Acros), TsOH (Aldrich), ⁿBuLi (Chemetall), n-hexano (Merck) como se recibieron. Se mantuvieron tolueno (Merck), THF (Merck), diclorometano (Merck), y se destilaron sobre aleación de Na/K. Se destiló diclorodimetilsilano (Merck) antes de uso. Se secaron CDCl₃, DMSO-d₆ y CD₂Cl₂ (Deutero GmbH) para experimentos de RMN y se mantuvieron sobre CaH₂. El yoduro de metilo es Acros. Se ha usado 1-bromo-3,5-di-*tert*-butilbenceno (Aldrich) como se recibió.

20 Se sintetizaron cloruro de *bis*(2,6-diisopropilfenil)imidazolío, es decir, IPr(HCl), y (IPr)NiCl₂(PPh₃) como se describe en [Hintermann, L. Beilstein J. Org. Chem. 2007, 3, 1] y [Matsubara, K.; Ueno, K.; Shibata, Y. Organometallics 2006, 25, 3422.], respectivamente.

25 Se obtuvo 4-bromo-1-metoxi-2-metilindano como se describe en [Izmer, V.V.; Lebedev, A.Y.; Nikulin, M.V.; Ryabov, A.N.; Asachenko, A.F.; Lygin, A.V.; Sorokin, D.A.; Voskoboynikov, A.Z. Organometallics 2006, 25, 1217.].

Síntesis del complejo MC1

30 *1-Bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno*

Método 1

1-(Bromometil)-3-metoxibenceno

35 A una solución de 122 g (1,0 mol) de 1-metoxi-3-metilbenceno en 900 ml de CCl₄, se añadieron 178 g (1,0 mol) de NBS y 1,0 g de (PhCO₂)₂ a temperatura ambiente. Esta mezcla se sometió a reflujo durante 3 h, se enfrió a temperatura ambiente, y la succinimida formada se separó por filtración. La succinimida se lavó adicionalmente con 2 x 150 ml de CCl₄. El filtrado combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se destiló a vacío, p.e. 112-125 °C/8 mm Hg. Este procedimiento dio 152,5 g de 1-(bromometil)-3-metoxibenceno contaminado con aprox. 25 % del producto isomérico, es decir, 1-bromo-4-metoxi-2-metilbenceno.

40 Anal. calc. para C₈H₉BrO: C, 47,79; H, 4,51. Hallado: C, 47,93; H, 4,65.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,26 (m, 1H, 5-H), 6,98 (m, 1H, 6-H), 6,94 (m, 1H, 2-H), 6,85 (m, 1H, 4-H), 4,47 (s, 2H, CH₂Br), 3,81 (s, 3H, OMe).

45 *1-Bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno*

50 A una solución del 1-(bromometil)-3-metoxibenceno en bruto anteriormente descrito (152,5 g) en 1 l de cloroformo se añadió gota a gota una solución de 134 g (0,841 moles) de bromo en 200 ml de cloroformo con agitación vigorosa a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente y entonces se evaporó a sequedad. El residuo se trituró con 1000 ml de n-hexano, y el precipitado se separó por filtración, se lavó con 100 ml de n-hexano, y entonces se secó a vacío. Se obtuvo una cantidad adicional del producto mediante evaporación de las aguas madres, seguido de tratamiento del residuo con 200 ml de n-hexano. En total, este procedimiento dio 153 g (55 % de rendimiento global para dos etapas) de 1-bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno. (promedio de dos series)

55 Anal. calc. para C₈H₈Br₂O: C, 34,32; H, 2,88. Hallado: C, 34,30; H, 3,01.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 4,48 (d, J = 8,8 Hz, 1H, 6-H), 7,02 (d, J = 3,0 Hz, 1H, 3-H), 6,76 (dd, J = 8,8 Hz, J = 3,0 Hz, 1H, 5-H), 4,58 (s, 2H, CH₂Br), 3,83 (s, 3H, OMe).

Método 2**1-Bromo-4-metoxi-2-metilbenceno**

5 A una solución de 122 g (1,0 mol) de 1-metoxi-3-metilbenceno en 1 l de acetonitrilo se añadieron 178 g (1,0 mol) de NBS en porciones pequeñas con agitación vigorosa durante 1 h a 10 °C. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche y entonces se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 1 l de n-hexano y se filtró a través de frita de vidrio (G2). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 150 ml de n-hexano. El filtrado combinado se evaporó a sequedad dando 173 g (86 %) de 1-bromo-4-metoxi-2-metilbenceno.

10 Anal. calc. para C₈H₉BrO: C, 47,79; H, 4,51. Hallado: C, 47,83; H, 4,69.
RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,43 (d, J = 8,8 Hz, 1H, 6-H), 6,82 (d, J = 2,9 Hz, 1H, 3-H), 6,64 (dd, J = 8,8 Hz, J = 2,9 Hz, 1H, 5-H), 3,80 (s, 3H, OMe), 2,40 (s, 3-H, 2-Me).

1-Bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno

15 A una solución de 173 g (0,86 moles) de 1-bromo-4-metoxi-2-metilbenceno en 850 ml de CCl₄ se añadieron 153 g (0,86 moles) de NBS y 1,0 g de (PhCOO)₂ a temperatura ambiente. Esta mezcla se sometió a reflujo durante 16 h, se enfrió a temperatura ambiente, y entonces se filtró a través de frita de vidrio (G2). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 150 ml de CCl₄. El filtrado combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se trituró con 20 600 ml de n-hexano. El precipitado se separó por filtración (frita de vidrio G3), se lavó con 50 ml de n-hexano y se secó a vacío. Este procedimiento dio 121 g del producto del título. Se obtuvo cantidad adicional del producto mediante evaporación de las aguas madres, seguido de cristalización del residuo en 200 ml de n-hexano a -25 °C. En total, se han aislado 157 g (65 %; o 56 % de rendimiento global para dos etapas) de 1-bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno.

25 Anal. calc. para C₈H₈Br₂O: C, 34,32; H, 2,88. Hallado: C, 34,44; H, 2,95.

Método 3

30 **1-Bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno.** Se añadió N-bromosuccinimida (45,9 g) a una solución de 15,1 g (123 mmoles) de 3-metilanol en 240 ml de tetraclorometano. La mezcla se sometió a reflujo durante 14 h con 0,3 g de peróxido de benzoilo. La mezcla resultante se filtró a través de frita de vidrio (G3), al filtrado se añadieron 100 ml de diclorometano y 300 ml de agua fría. La fase orgánica se separó, se secó sobre Na₂SO₄, y entonces se evaporó a sequedad. El residuo recristalizó en hexanos calientes dando 16,0 g del compuesto del título. Las aguas madres se evaporaron a sequedad, y el residuo recristalizó en hexanos dando 6,1 g adicionales del material del título.

35 Rendimiento total 22,1 g (64 %) de un sólido cristalino blanco.
Anal. calc. para C₈H₈Br₂O: C, 34,32; H, 2,88. Hallado: C, 34,47; H, 3,02.

Ácido 3-(2-bromo-5-metoxifenil)-2-metilpropanoico

40 A una solución de etóxido de sodio obtenida a partir de 15,2 g (0,661 moles) de sodio y 540 ml de etanol seco se añadieron 115 g (0,658 moles) de metilmalonato de dietilo. Esta mezcla se agitó durante 15 min; entonces, se añadieron 184 g (0,659 moles) de 1-bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenceno con agitación vigorosa a una tasa tal para mantener reflujo suave. Esta mezcla se sometió a reflujo durante 2 h adicionales y entonces se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió una solución de 130 g de KOH en 400 ml de agua. La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 4 h para saponificar el éster formado. Se separaron etanol y agua por destilación hasta que 45 la temperatura del vapor alcanzó 95 °C. Al residuo enfriado a temperatura ambiente se añadieron 1500 ml de agua y entonces HCl 12 M (a pH 1). El precipitado formado de ácido (2-bromo-5-metoxibencil)(metil)malónico se separó por filtración, se lavó con 2 x 200 ml de agua fría y se secó al aire. La descarboxilación del ácido metilmalónico sustituido a 180 °C dio 152 g (84 %) del producto del título.

50 Anal. calc. para C₁₁H₁₃BrO₃: C, 48,37; H, 4,80. Hallado: C, 48,21; H, 4,92. RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,45 (d, J = 8,8 Hz, 1H, 3-H en arilo), 6,82 (d, J = 3,0 Hz, 1H, 6-H en arilo), 6,69 (dd, J = 8,8 Hz, J = 3,0 Hz, 1H, 4-H en arilo), 3,79 (s, 3H, OMe), 3,17 (dd, J = 13,6 Hz, J = 7,1 Hz, 1H, CHH'CH), 2,94 (m, 1H, CHMe), 2,82 (dd, J = 13,6 Hz, J = 7,5 Hz, 1H, CHH'CH), 1,26 (d, J = 7,1 Hz, 3H, CHMe).

2-Metil-4-bromo-7-metoxi-indan-1-ona

60 Al reactivo de Eaton obtenido a partir de 153 g de P₄O₁₀ y 780 ml de MeSO₃H se añadieron 149 g (0,544 moles) de ácido 3-(2-bromo-5-metoxifenil)-2-metilpropanoico por agitación vigorosa durante 50 min a 60-62 °C. La mezcla resultante se agitó adicionalmente durante 30 min a la misma temperatura y entonces se vertió en una mezcla de 2 kg de hielo y 2000 cm³ de agua fría. El producto en bruto se extrajo con 800 ml de diclorometano, la fase acuosa se extrajo entonces adicionalmente con 2 x 200 ml de diclorometano por cada 2 l de la fase acuosa. El extracto orgánico combinado se lavó por K₂CO₃ acuoso, se secó sobre K₂CO₃, y entonces se evaporó a sequedad. El aceite rojo resultante se destiló a vacío a 155-170 °C/5 mm Hg dando 104 g (75 %) de 2-metil-4-bromo-7-metoxi-indan-1-ona como un aceite amarillo que cristaliza lentamente a temperatura ambiente.

65

Anal. calc. para $C_{11}H_{11}BrO_2$: C, 51,79; H, 4,35. Hallado: C, 51,84; H, 4,40. RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,64 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 5-H), 6,73 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 6-H), 3,94 (s, 3H, OMe), 3,27 (dd, J = 17,7 Hz, J = 8,1 Hz, 1H, CHH'CH), 2,70 (m, 1H, CHMe), 2,59 (dd, J = 17,7 Hz, J = 3,9 Hz, 1H, CHH'CH), 1,31 (d, J = 7,5 Hz, 3H, 2-Me).

5 2-Metil-4-bromo-1,7-dimetoxiindano

A una mezcla de 104 g (0,407 mmoles) de 2-metil-4-bromo-7-metoxiindano-1-ona y 15,0 g (0,397 mmoles) de $NaBH_4$ en una mezcla de 410 ml de THF se añadieron gota a gota 205 ml de metanol con agitación vigorosa durante 4 h a +5 °C. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente y entonces se añadió a 1 litro de agua fría. La mezcla resultante se acidificó cuidadosamente por HCl 2 M a pH 5,0, y el indano-1-ol formado se extrajo con 500 ml de diclorometano.

La fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad. Al líquido amarillento resultante del 2-metil 4-bromo-7-metoxiindano-1-ol en bruto se añadieron 800 ml de DMSO, 92,0 g (1,64 moles, 4,0 eq) de KOH y 116 g (0,817 moles, 2,0 eq) de MeI. Esta mezcla se agitó durante 3 h a temperatura ambiente y entonces se añadió a 3 l de agua fría. El producto en bruto se extrajo con diclorometano (500 ml, luego 3 x 250 ml). El extracto orgánico combinado se lavó 5 veces con 1 litro de agua y entonces se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μ m; eluyente: hexano-diclorometano = 2:1, luego 1:2 y, finalmente, 1:5, vol.) seguido de rectificación a vacío, 149-154 °C/8 mm Hg. Rendimiento 96,0 g (87 %) de una mezcla aprox. 1 a 2 de dos diaestereómeros.

Anal. calc. para $C_{12}H_{15}BrO_2$: C, 53,15; H, 5,58. Hallado: C, 53,08; H, 5,65. RMN 1H ($CDCl_3$), diaestereómero principal: δ 7,36 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 5-H), 6,62 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 6-H), 4,68 (d, J = 1,3 Hz, 1H, CHOMe), 3,82 (s, 3H, 7-OMe), 3,38 (s, 3H, 1-OMe), 3,27 (dd, J = 16,7 Hz, J = 7,3 Hz, 1H, 3-H), 2,54 (m, 1H, 2-H), 2,41 (dd, J = 16,7 Hz, J = 2,0 Hz, 1H, 3'-H), 1,03 (d, J = 7,3 Hz, 3H, 2-Me); diaestereómero secundario: δ 7,33 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 5-H), 6,61 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 6-H), 4,69 (d, J = 5,6 Hz, 1H, CHOMe), 3,81 (s, 3H, 7-OMe), 3,38 (s, 3H, 1-OMe), 3,27 (dd, J = 16,0 Hz, J = 7,8 Hz, 1H, 3-H), 2,41 (dd, J = 16,0 Hz, J = 9,6 Hz, 1H, 3'-H), 2,54 (m, 1H, 2-H), 1,22 (d, J = 6,9 Hz, 3H, 2-Me).

30 2-Metil-4-metoxi-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno

A una solución de bromuro de 3,5-di-*terc*-butilfenilmagnesio obtenida a partir de 59,3 g (0,220 moles) de 1-bromo-3,5-di-*terc*-butilbenzoceno y 7,60 g (0,313 moles, 1,42 eq.) de virutas de magnesio en 450 ml de THF se añadieron 1,00 g (1,28 mmoles, 0,65 % en moles) de $NiCl_2(PPh_3)IPr$ y una solución de 53,4 g (0,197 moles) de 2-metil-4-bromo-1,7-dimetoxiindano en 50 ml de THF. Se produce un reflujo vigoroso aproximadamente después de aprox. 30 s y cesa después de los siguientes 30 s. Esta mezcla se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Finalmente, se añadieron 1000 ml de agua y luego 50 ml de HCl 12 M. El producto se extrajo con 500 ml de diclorometano, se separó la fase orgánica, se extrajo adicionalmente la fase acuosa con 200 ml de diclorometano.

Se secó el extracto orgánico combinado sobre K_2CO_3 , se pasó a través de una columna corta con gel de sílice 60 (40-63 μ m), y luego se evaporó a sequedad. Al residuo disuelto en 700 ml de tolueno se añadieron 1,4 g de TsOH. Esta solución se sometió a reflujo usando cabeza de Dean-Stark durante 20 min, se enfrió a temperatura ambiente, se lavó con 200 ml de 10 % de $NaHCO_3$ acuoso. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 100 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μ m; eluyente: hexano-diclorometano = 10:1, luego 1:1, vol.). Este procedimiento dio 67,6 g (99 %) de 2-metil-4-metoxi-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno como un polvo cristalino amarillento. El último puede recristalizarse en n-hexano con pérdida de peso marginal.

Anal. calc. para $C_{25}H_{32}O$: C, 86,15; H, 9,25. Hallado: C, 86,09; H, 9,23. RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,40 (m, 1H, 4-H en $tBu_2C_6H_3$), 7,35 (m, 2H, 2,6-H en $tBu_2C_6H_3$), 7,15 (d, J = 8,4 Hz, 1H, 6-H en indenilo), 6,88 (d, J = 8,4 Hz, 1H, 5-H en indenilo), 6,70 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,92 (s, 3H, OMe), 3,41 (m, 2H, 2,2'-H en indenilo), 2,15 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,38 (s, 18H, tBu).

55 Cloro[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-7-metoxi-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano

A una solución de 13,1 g (37,5 mmoles) de 2-metil-4-metoxi-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno en 200 ml de tolueno se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de nBuLi 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución viscosa resultante se agitó durante 2 h, y entonces se añadieron 10 ml de THF. La suspensión formada se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, aprox. 2 h a 60 °C, se enfrió a -20 °C, y se añadieron 24,0 g (0,186 moles, 5 eq) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución resultante se calentó a temperatura ambiente, se agitó durante 2 h a esta temperatura, se evaporó a aprox. 1/2 de su volumen, y entonces se filtró a través de frita de vidrio (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 30 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad dando un aceite amarillento viscoso que contuvo aprox. 90 % de cloro[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-7-metoxi-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano. Este producto se usó adicionalmente sin más purificación adicional.

65

Anal. calc. para $C_{27}H_{37}ClOSi$: C, 73,51; H, 8,45. Hallado: C, 73,70; H, 8,57. RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,41 (m, 1H, 4-H en $tBu_2C_6H_3$), 7,34 (m, 2H, 2,6-H en $tBu_2C_6H_3$), 7,29 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, 6-H en indenilo), 6,76 (m, 1H, 3-H en indenilo), 6,74 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, 5-H en indenilo), 3,89 (s, 3H, OMe), 3,84 (s, 1H, 1-H en indenilo), 2,31 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,40 (s, 18H, tBu), 0,64 (s, 3H, SiMeMe'Cl), 0,01 (s, 3H, SiMeMe'Cl).

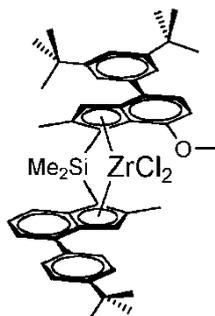
[2-Metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1H-inden-1-il]-[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-7-metoxi-1H-inden-1-il]dimetilsilano

A una solución de 9,84 g (37,5 mmoles) de 2-metil-7-(4-*terc*-butilfenil)-1H-indeno en 200 ml de éter se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de nBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -40 °C. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se enfrió a -40 °C, y se añadieron 270 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, entonces se enfrió a -30 °C, y se añadió una solución del cloro[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-7-metoxi-1H-inden-1-il]dimetilsilano (37,5 mmoles) anteriormente obtenido en 200 ml de éter en una porción. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad y se secó a vacío.

Este procedimiento dio 25,1 g del compuesto del título de aprox. el 90 % de pureza como un vidrio amarillento. Este producto se usó adicionalmente sin una purificación adicional. Anal. calc. para $C_{47}H_{56}OSi$: C, 84,63; H, 8,76. Hallado: C, 84,93; H, 8,96.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,17-7,69 (m, 24H), 6,77-6,90 (m, 4H), 4,12 (s, 1H), 4,02 (s, 1H), 3,98 (s, 1H), 3,96 (s, 3H), 3,95 (s, 1H), 3,92 (s, 3H), 2,42 (s, 3H), 2,25 (s, 3H), 2,24 (s, 3H), 2,10 (s, 3H), 1,45-1,46 (m, 54H), -0,11 (s, 3H), -0,12 (s, 3H), -0,21 (s, 3H), -0,26 (s, 3H).

Dicloruro de dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1H-inden-1-il]-[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-7-metoxi-1H-inden-1-il]circonio (Complejo MC1)



Se añadieron 30,0 ml (75,0 mmoles) de nBuLi 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente a una solución de 25,1 g (aprox. 37,5 mmoles, 90 % de pureza) de [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1H-inden-1-il]-[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-7-metoxi-1H-inden-1-il]dimetilsilano en 300 ml de tolueno. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se enfrió a -25 °C, y se añadieron 14,2 g (37,5 mmoles) de $ZrCl_4(THF)_2$. Esta mezcla se agitó durante 24 h, entonces se añadieron 20 ml de THF, y la mezcla resultante se agitó durante 2 h a 60 °C. De las pruebas de espectroscopía de RMN, este procedimiento dio una solución que incluía aprox. 45 a 55 mezcla de circonocenos anti y sin. Esta mezcla se evaporó a sequedad, una solución del residuo en 250 ml de THF se sometió a reflujo durante 48 h y entonces se evaporó a sequedad. Al residuo se añadieron 200 ml de tolueno, la mezcla formada se agitó durante 15 min a 50 °C y entonces se filtró (a 50 °C) a través de fritas de vidrio (G4). Este procedimiento dio, de las pruebas de espectroscopía de RMN, una solución pura de aprox. 55 a 45 de mezcla de circonocenos anti y sin. Esta solución se evaporó a sequedad. Múltiples cristalizaciones del residuo en mezclas de tolueno-hexano (de 1:1 a 50:1, vol.) dieron 22,0 g (71 %) de una mezcla aprox. 1 a 1 de complejos sin y anti. Se evaporaron a sequedad las aguas madres dando una mezcla aprox. 9:1 de complejos anti y sin contaminada por algunas impurezas. Este material sólido se recogió en 40 ml de hexano caliente, y la mezcla obtenida se filtró a través de fritas de vidrio (G4). Se recogieron los cristales precipitados después de 24 h a temperatura ambiente en el filtrado y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 0,45 g del isómero anti del circonoceno.

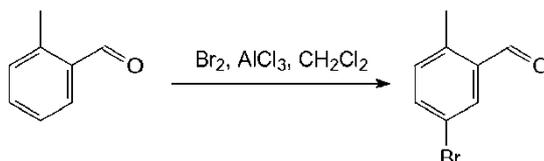
Se obtuvo cantidad adicional de este complejo después de la evaporación de las aguas madres, seguido de cristalización del residuo en 15 ml de hexano. Rendimiento total 0,65 g (2 %) de isómero anti puro como un sólido cristalino naranja rojizo.

Anal. calc. para $C_{47}H_{56}Cl_2OSiZr$: C, 68,25; H, 6,82. Hallado: C, 68,29; H, 6,89.

RMN 1H ($CDCl_3$): δ 7,68 (m, 1H, 7-H en indenilo que lleva 4- $tBuC_6H_4$), 7,59-7,61 (m, 2H, 2,6-H en 4- $tBuC_6H_4$), 7,45-7,47 (m, 4H, 2,6-H en 3,5- $tBu_2C_6H_3$ y 5-H en indenilo que lleva 3,5- $tBu_2C_6H_3$ y 3-H en indenilo), 7,36-7,39 (m, 3H, 7-H en indenilo que lleva 4- $tBuC_6H_4$ y 4-H en 3,5- $tBu_2C_6H_3$ y 3-H en indenilo), 7,10 (dd, $J = 8,8$ Hz, $J = 7,1$ Hz, 1H, 6-H en indenilo que lleva 4- $tBuC_6H_4$), 6,98-7,01 (m, 2H, 3,5-H en 4- $tBuC_6H_4$), 6,43 (d, $J =$ Hz, 1H, 5-H en indenilo que lleva 3,5- $tBu_2C_6H_3$), 3,91 (s, 3H, OMe), 2,30 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 2,14 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,35 (s, 9H, tBu en 4- $tBuC_6H_4$), 1,34 (s, 3H, SiMeMe'), 1,33 (s, 18H, tBu en 3,5- $tBu_2C_6H_3$), 1,22 (s, 3H, SiMeMe').

Síntesis del complejo de MC2

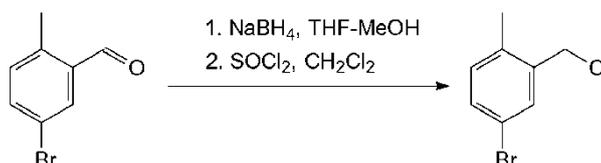
5-Bromo-2-metilbenzaldehído



5

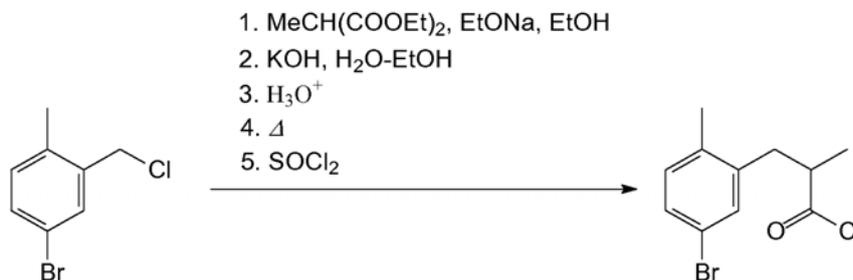
A una suspensión de 344 g (2,58 moles, 1,5 eq.) de AlCl_3 en 1100 cm^3 de diclorometano se añadieron gota a gota 206,8 g (1,72 moles) de 2-metilbenzaldehído con agitación vigorosa durante 15 min a 5°C . La mezcla resultante se agitó durante 15 min a 5°C , y entonces se añadieron 88,9 ml (276 g, 1,73 moles) de bromo durante 1 h a esta temperatura. La mezcla final se agitó adicionalmente durante 6 h a temperatura ambiente y entonces se vertió sobre 2 kg de hielo. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo con 2 x 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con NaHCO_3 acuoso, se secó sobre Na_2SO_4 , y entonces se evaporó a sequedad dando líquido rojizo. Este producto en bruto se destiló a vacío, p.e. $100\text{-}120^\circ\text{C}/5 \text{ mm Hg}$. El líquido incoloro obtenido (que cristalizaba a 5°C) se disolvió en 900 ml de n-hexano. Se recogieron los cristales precipitados en esta solución durante 3 días a 5°C y se secaron a vacío. De las pruebas de espectroscopía de RMN, esta mezcla consiste en 5-bromo-2-metilbenzaldehído y 3-bromo-2-metilbenzaldehído en relación igual aprox. 3 a 1. Esta mezcla recristalizó en 500 ml de n-hexano caliente. Se recogieron cristales blancos precipitados a 5°C , se lavaron con 150 ml de n-hexano frío ($+5^\circ\text{C}$) y se secaron a vacío ($\sim 60^\circ\text{C}/20 \text{ mm Hg}$) dando líquido incoloro que cristalizaba a temperatura ambiente. Rendimiento 80,9 g (24 %) de 5-bromo-2-metilbenzaldehído que incluye aprox. 2 % de 3-bromo-2-metilbenzaldehído. Anal. calc. para $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}$: C, 48,27; H, 3,54. Hallado: C, 48,05; H, 3,41. RMN ^1H (CDCl_3): δ 10,21 (s, 1H, CHO), 7,90 (d, $J = 2,2 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 7,57 (dd, $J = 8,2 \text{ Hz}$, $J = 2,3 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7,14 (d, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 2,61 (s, 3H, Me). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 191,0, 139,3, 136,4, 135,5, 134,1, 133,4, 120,0, 18,85.

25 Cloruro de 5-bromo-2-metilbencilo



A una mezcla de 80,9 g (0,406 moles) de 5-bromo-2-metilbenzaldehído y 7,80 g (0,206 moles) de NaBH_4 en 300 ml de THF se añadieron gota a gota 200 ml de metanol con agitación vigorosa durante 5 h a $0\text{-}5^\circ\text{C}$. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente y entonces se añadió a 1 litro de agua fría. La mezcla resultante se acidificó con HCl 2 M a $\text{pH} \sim 1$, y el (5-bromo-2-metilfenil)metanol formado se extrajo con 3 x 250 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na_2SO_4 y se evaporó a sequedad. Al residuo disuelto en 450 ml de diclorometano se añadieron gota a gota 37 ml de SOCl_2 a $+5^\circ\text{C}$. La solución resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente, se evaporó a sequedad, el residuo se disolvió en 500 ml de CH_2Cl_2 , y la solución obtenida se lavó con 500 ml de agua. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se pasó a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63 μm), el filtrado se evaporó a sequedad, y el residuo se secó a vacío dando cloruro de 5-bromo-2-metilbencilo como un líquido ligeramente amarillento que se usó adicionalmente sin purificación adicional. Anal. calc. para $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrCl}$: C, 43,77; H, 3,67. Hallado: C, 43,89; H, 3,80. RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,45 (d, $J = 2,0 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 7,35 (dd, $J = 8,2 \text{ Hz}$, $J = 2,0 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 7,06 (d, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 1H, 6-H), 4,53 (s, 2H, CH_2Cl), 2,36 (s, 3H, Me). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 137,5, 136,0, 132,4, 132,3, 131,7, 119,5, 43,8, 18,3.

45 Cloruro de 3-(5-bromo-2-metilfenil)-2-metilpropanoilo

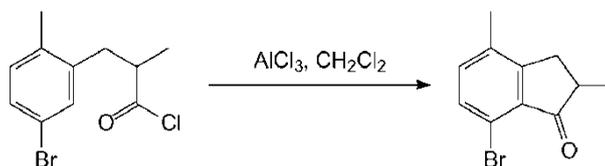


En un matraz redondo de tres bocas se disolvieron 9,50 g (0,413 moles) de metal de sodio en 260 ml de etanol seco. A la solución resultante se añadieron 72,0 g (0,413 moles) de metilmalonato de dietilo. Esta mezcla se agitó durante 15 min, entonces se añadió el cloruro de 5-bromo-2-metilbencilo preparado anteriormente con agitación vigorosa a una tasa tal como para mantener reflujo suave. Esta mezcla se sometió a reflujo durante 2 h adicionales y entonces se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió una solución de 85 g de KOH en 250 ml de agua. La mezcla resultante se sometió a reflujo durante 4 h para saponificar el éster formado. Se separaron el etanol y el agua por destilación hasta que se alcanzó la temperatura 95 °C, y se añadieron 1000 ml de agua y luego HCl 12 M (a pH 1) al residuo. El ácido metilmalónico sustituido precipitado se separó por filtración, se lavó con 3 x 100 ml de agua, y entonces se descarboxiló a 180 °C dando 3-(5-bromo-2-metilfenil)-2-metilpropanoico. Se agitó una mezcla de este ácido y 105 ml de SOCl₂ a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de la evaporación de un exceso de *cloruro de tionilo*, el residuo se destiló a vacío dando 85,3 g (75 % de 5-bromo-2-metilbenzaldehído) de cloruro de 3-(5-bromo-2-metilfenil)-2-metilpropanoilo, p.e. 115 °C/1 mm Hg.

Anal. calc. para C₁₁H₁₂BrClO: C, 47,94; H, 4,39. Hallado: C, 48,12; H, 4,45.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,28-7,26 (m, 2H, 6,4-H en Ph), 7,03 (d, J = 7,7 Hz, 1H, 3-H en Ph), 3,18 (dd, J = 13,8 Hz, J = 5,9 Hz, 1H, ArCHH'), 3,10 (m, 1H, CHCOCl), 2,65 (dd, J = 13,8 Hz, J = 8,1 Hz, 1H, ArCHH'), 2,28 (s, 3H, ArMe), 1,29 (d, J = 6,7 Hz, 3H, CHMe). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 176,9, 138,1, 135,2, 132,4, 132,2, 130,0, 119,5, 51,8, 36,1, 19,0, 16,6.

2,4-Dimetil-7-bromo-indan-1-ona

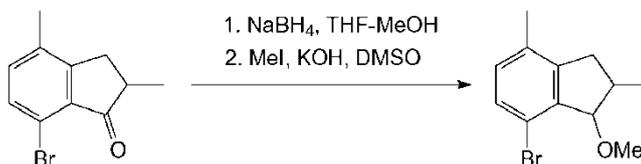


A una suspensión con agitación de 49,5 g (0,371 moles, 1,2 eq.) de AlCl₃ en 300 ml de diclorometano se añadió gota a gota una solución de 85,3 g (0,310 moles) de cloruro de 3-(5-bromo-2-metilfenil)-2-metilpropanoilo en 50 ml de diclorometano. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente y entonces se vertió sobre 500 g de hielo. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 3 x 75 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con K₂CO₃ acuoso, se secó sobre K₂CO₃, se pasó a través de una almohadilla corta de gel de sílice, y entonces se evaporó a sequedad. Este procedimiento dio 74,0 g (>99 %) de 2,4-dimetil-7-bromo-indan-1-ona como un líquido naranja claro, solidificado a temperatura ambiente, que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anal. calc. para C₁₁H₁₁BrO: C, 55,25; H, 4,64. Hallado: C, 55,40; H, 4,81.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,41 (d, J = 8,0 Hz, 1H, 6-H en indan-1-ona), 7,21 (d, J = 8,0 Hz, 1H, 5-H en indan-1-ona), 3,24 (dd, J = 17,3 Hz, J = 7,9 Hz, 3-H en indan-1-ona), 2,73 (m, 1H, 2-H en indan-1-ona), 2,54 (dd, J = 17,3 Hz, J = 4,1 Hz, 1H, 3'-H en indan-1-ona), 2,29 (s, 3H, 4-Me en indan-1-ona), 1,33 (d, J = 7,3 Hz, 3H, 2-Me en indan-1-ona). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 207,0, 155,0, 135,6, 134,8, 133,1, 132,3, 116,5, 42,4, 33,0, 17,4, 16,4.

1-Metoxi-2,4-dimetil-7-bromoindano



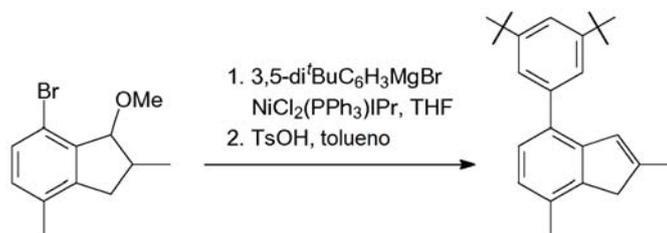
A una mezcla de 74,0 g (0,310 moles) de 2,4-dimetil-7-bromoindan-1-ona y 5,86 g (0,155 moles) de NaBH₄ en 310 ml de THF se añadieron gota a gota 155 ml de metanol con agitación vigorosa durante 5 h a 0-5 °C. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente y entonces se añadió a 1 litro de agua fría. La mezcla resultante se acidificó con HCl 2 M a pH~5, y entonces se extrajo con 3 x 250 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó. El aceite naranja resultante se disolvió en 600 ml de DMSO, luego se añadieron 70 g (1,25 moles) de KOH y 88 g (0,62 moles) de MeI a la solución resultante. Esta mezcla se agitó durante 3 h a temperatura ambiente. Adicionalmente, la solución se decantó de un exceso de KOH, el último se lavó con 2 x 200 ml de diclorometano, y se añadieron 2000 cm³ de agua a la solución combinada. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó adicionalmente con 5 x 1500 ml de agua, se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó a sequedad. La destilación fraccionada del residuo a vacío dio 72,3 g (92 %) de 1-metoxi-2,4-dimetil-7-bromoindano, p.e. 107-112 °C/ 5 mm Hg.

Anal. calc. para C₁₂H₁₅BrO: C, 56,49; H, 5,93. Hallado: C, 56,43; H, 6,02.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,26 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 6-H de isómero *anti*), 7,24 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 6-H de isómero *sin*), 6,94 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 5H de isómero *anti*), 6,92 (d, J = 8,6 Hz, 1H, 5H de isómero *sin*), 4,57 (d, J = 5,5 Hz, 1H, 1-H de isómero *sin*), 4,42 (m, 1H, 1-H de isómero *anti*), 3,53 (s, 3H, OMe de isómero *sin*), 3,45 (s, 3H, OMe de isómero *anti*), 3,27 (dd, J = 16,6 Hz, J = 7,3 Hz, 1H, 3-H de isómero *anti*), 2,87 (dd, J = 15,7 Hz, J = 7,5 Hz, 1H, 3-H de

isómero *sin*), 2,68 (dd, $J = 15,7$ Hz, $J = 9,8$ Hz, 1H, 3'-H de isómero *sin*), 2,57 (m, 1H, 2-H de isómero *anti*), 2,44 (m, 1H, 2-H de isómero *sin*), 2,39 (dd, $J = 16,6$ Hz, $J = 1,4$ Hz, 3'-H de isómero *anti*), 2,18 (s, 6H, 4-Me de isómeros *sin* y *anti*), 1,26 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H, 2-Me de isómero *sin*), 1,05 (d, $J = 7,3$ Hz, 2-Me de isómero *anti*).

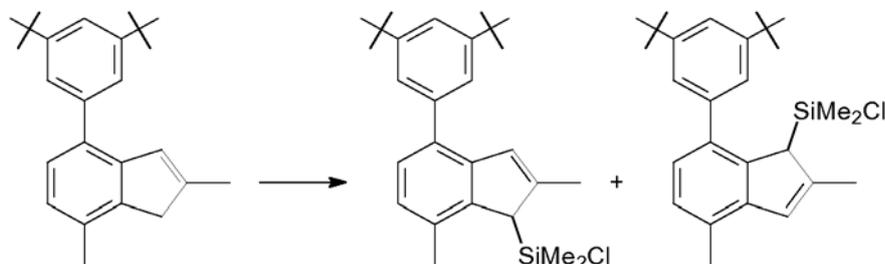
5 2,7-Dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno



A una solución de bromuro de 3,5-di-*terc*-butilfenilmagnesio obtenida a partir de 59,0 g (0,219 moles) de 1-bromo-3,5-di-*terc*-butilbenceno y 9,31 g (0,383 moles, 1,75 eq.) de virutas de magnesio en 550 ml de THF se añadieron 1,0 g (1,28 mmoles, 0,71 % en moles) de $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ y una solución de 46,1 g (0,181 moles) de 1-metoxi-2,4-dimetil-7-bromoindano en 50 ml de THF. Se produce un reflujo moderado aproximadamente después de un minuto que cesó después de los siguientes 30 s. Esta mezcla se sometió a reflujo adicional durante 1 h. Finalmente, se añadieron 50 ml de agua, y la parte principal del THF se separó por destilación en evaporador rotatorio. Adicionalmente, se añadieron 500 ml de diclorometano y 500 ml de HCl 2 M al residuo. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad dando un aceite amarillento. A una solución de este aceite en 700 ml de tolueno se añadieron 0,8 g de TsOH. La mezcla resultante se sometió a reflujo usando cabeza de Dean-Stark durante 20 min, se añadió una porción más (0,8 g) de TsOH, y la mezcla se sometió a reflujo durante otros 20 min. La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente, se lavó con 200 ml de 10 % de NaHCO_3 acuoso. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad, se pasó una solución del residuo en 500 ml de diclorometano a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63 μm) y entonces se evaporó a sequedad dando material cristalino amarillento. Este producto en bruto se recristalizó en 200 ml de n-hexano caliente. Se recogieron los cristales precipitados en esta solución a 5 °C y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 49,8 g de producto microcristalino blanco. Se evaporaron las aguas madres a sequedad, y se separó la parte principal de 1,3-di-*terc*-butilbenceno por destilación a temperatura elevada en evaporador rotatorio. El residuo recristalizó entonces en 80 ml de n-hexano caliente. Esto dio 6,21 g adicionales del producto. Así, el rendimiento total de 2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno fue 56,0 g (93 %).

Anal. calc. para $\text{C}_{25}\text{H}_{32}$: C, 90,30; H, 9,70. Hallado: C, 90,44; H, 9,89.
 RMN ^1H (CDCl_3): δ (t, $J = 1,8$ Hz, 1H, 4-H en $\text{C}_6\text{H}_3(\text{tBu})_2$), 7,33 (d, $J = 1,8$ Hz, 2H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_3(\text{tBu})_2$), 7,24 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, 5-H en indenilo), 7,01 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, 6-H en indenilo), 6,67 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,27 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,37 (s, 3H, 7-Me en indenilo), 2,16 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,37 (s, 18H, ^tBu). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 150,5, 146,0, 143,1, 142,4, 140,2, 133,0, 131,3, 127,2, 126,7, 125,2, 123,3, 120,4, 42,0, 34,9, 31,5, 18,5, 17,0.

Una mezcla de cloro[2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y cloro[2,4-dimetil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano



40 Método 1

A una solución de 12,5 g (37,5 mmoles) de 2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno en 200 ml de tolueno se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de $^n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución viscosa obtenida se agitó durante 10 h, y entonces se añadieron 10 ml de THF. La mezcla resultante se agitó durante 2 h a 60 °C, entonces se enfrió a -20 °C, y se añadieron 24,0 g (186 mmoles, 5 eq.) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución formada se calentó a temperatura ambiente, se sometió a reflujo durante 1 h, entonces se evaporó a aprox. 1/2 de su volumen, y finalmente se filtró a través de frita de vidrio (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 30 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad dando una mezcla aprox. 60:40 de cloro[2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y cloro[2,4-dimetil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano. Esta mezcla se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anal. calc. para C₂₇H₃₇ClSi: C, 76,28; H, 8,77. Hallado: C, 76,59; H, 9,02.

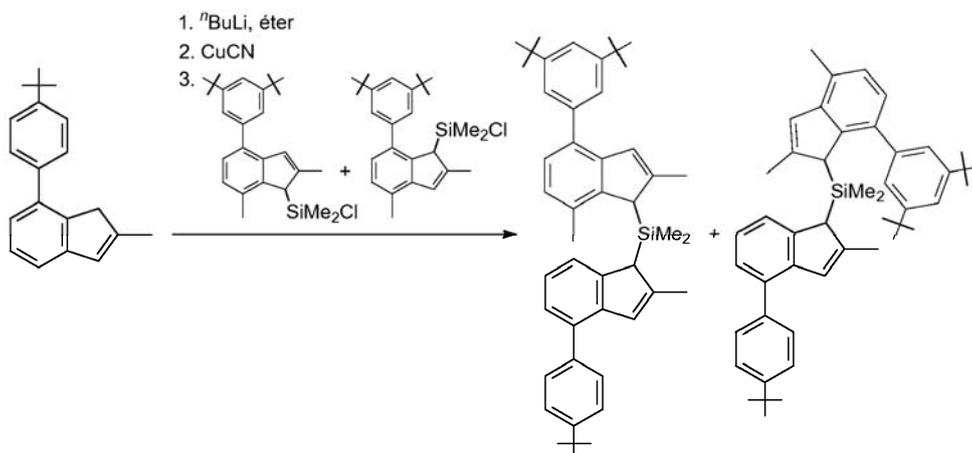
RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,48-7,44 (m, 4H, 2,4,6-H en C₆H₃^tBu₂ del 1° isómero y 4-H en C₆H₃^tBu₂ del 2° isómero), 7,39 (d, J = 1,8 Hz, 2H, 2,6-H en C₆H₃^tBu₂ del 2° isómero), 7,29 (d, J = 7,7 Hz, 1H, 6-H en indenilo del 2° isómero), 7,18 (d, J = 7,7 Hz, 1H, 5-H en indenilo del 1° isómero), 7,16 (d, J = 7,7 Hz, 1H, 6-H en indenilo del 1° isómero), 7,07 (d, J = 7,7 Hz, 1H, 5-H en indenilo del 2° isómero), 6,83 (m, 1H, 3-H en indenilo del 2° isómero), 6,81 (m, 1H, 3-H en indenilo del 1° isómero), 4,26 (s, 1H, 1-H en indenilo del 1° isómero), 3,87 (s, 1H, 1-H en indenilo del 2° isómero), 2,51 (s, 3H, 7-Me en indenilo del 1° isómero), 2,50 (s, 3H, 4-Me en indenilo del 2° isómero), 2,41 (s, 3H, 2-Me en indenilo del 1° isómero), 2,34 (s, 3H, 2-Me en indenilo del 2° isómero), 1,44 (s, 18H, ^tBu del 2° isómero), 1,43 (s, 18H, ^tBu del 1° isómero), 0,49 (s, 3H, SiMeMe'Cl del 2° isómero), 0,20 (s, 3H, SiMeMe'Cl del 2° isómero), -0,25 (s, 3H, SiMeMe'Cl del 1° isómero), -0,25 (s, 3H, SiMeMe'Cl del 1° isómero).

Método 2

A una solución de 12,5 g (37,5 mmoles) de 2,7-dimetil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-indeno en 200 ml de éter se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos a -30 °C. La solución amarillenta obtenida se agitó durante 12 h a temperatura ambiente, entonces se enfrió a -78 °C, y se añadieron 24,0 g (186 mmoles, 5 eq.) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución resultante se calentó lentamente a temperatura ambiente y entonces se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 100 ml de tolueno, y la mezcla obtenida se filtró a través de frita de vidrio (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 10 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad dando una mezcla aprox. 60:40 de cloro[2,7-dimetil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y cloro[2,4-dimetil-7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano. Esta mezcla se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anal. calc. para C₂₇H₃₇ClSi: C, 76,28; H, 8,77. Hallado: C, 76,44; H, 8,95.

Una mezcla de [2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,7-dimetil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y [2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,4-dimetil-7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano

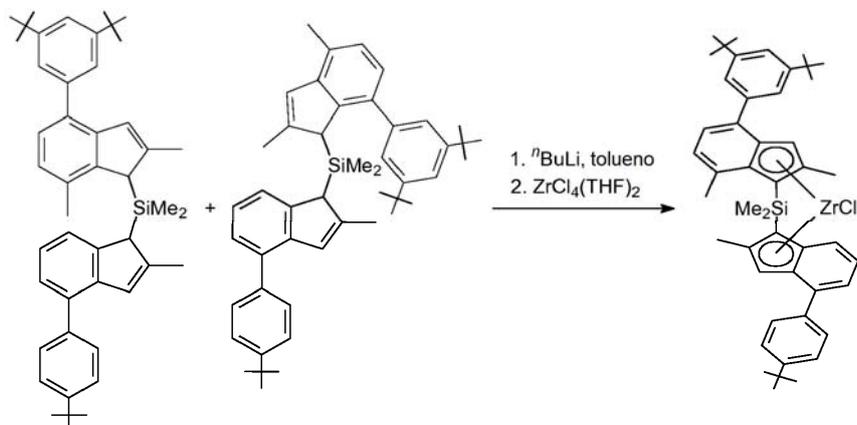


A una solución de 9,84 g (37,5 mmoles) de 2-metil-7-(4-*tert*-butilfenil)-1*H*-indeno en 200 ml de éter se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -40 °C. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se enfrió a -40 °C, y se añadieron 270 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, entonces se enfrió a -30 °C, y se añadió una solución de la mezcla anteriormente descrita de cloro[2,7-dimetil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y cloro[2,4-dimetil-7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano (37,5 mmoles) en 200 ml de éter en una porción. Adicionalmente, esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se añadieron 0,5 ml de agua. La solución obtenida se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con 2 x 50 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se secó a vacío a 50 °C. Este procedimiento dio 24,4 g de una mezcla aprox. 1 a 1 de [2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,7-dimetil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y [2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,4-dimetil-7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano (>90 % de pureza por RMN) que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anal. calc. para C₄₇H₅₈Si: C, 86,71; H, 8,98. Hallado: C, 86,98; H, 9,13.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,52-7,36 (m), 7,29-6,93 (m), 6,83 (s), 6,80 (s), 6,77 (s), 6,73 (s), 6,61 (s), 6,59 (s), 4,40 (s), 4,32 (s), 4,01 (s), 3,90 (s), 3,74 (s), 3,73 (s), 3,11 (s), 2,93 (s), 2,46 (s), 2,39 (s), 2,31 (s), 2,30 (s), 2,29 (s), 2,24 (s), 2,11 (s), 1,91 (s), 1,81 (s), 1,38 (s), 1,35 (s), 1,33 (s), 1,29 (s), -0,17 (s), -0,27 (s), -0,59 (s), -0,63 (s), -0,69 (s).

Dicloruro de cimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il]-[2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-inden-1-il]circonio (complejo MC2)



5 A una solución de 24,4 g (37,5 mmoles, >90 % de pureza) de una mezcla de [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]-dimetilsilano y [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,4-dimetil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]-dimetilsilano (como se ha descrito anteriormente) en 300 ml de tolueno se añadieron 30,0 ml (75,0 mmoles) de $n\text{-BuLi}$ 2,5 M en hexanos en una porción a temperatura ambiente. Esta
10 mezcla se agitó durante la noche a esta temperatura, entonces se añadieron 15 ml de THF, y la mezcla resultante se agitó durante 2 h a 60 °C. Adicionalmente, se añadieron 14,2 g (37,5 mmoles) de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ a -25 °C. La mezcla formada se agitó durante 24 h a temperatura ambiente, se separaron aprox. 50 ml de los disolventes por destilación a vacío, y la solución resultante se calentó hasta 80 °C y se filtró a través de frita de vidrio (G4). De las pruebas de espectroscopía de RMN, el filtrado obtuvo incluyó una mezcla aprox. 1 a 1 de circonocenos *anti* y *sin*. Esta
15 solución se evaporó a sequedad, el residuo se vertió en 100 ml de n-octano, y la mezcla formada se filtró a través de frita de vidrio (G3) a 80-90 °C. El precipitado naranja amarillento se lavó con 2 x 30 ml de n-hexano y se secó a vacío. Este procedimiento dio 13,2 g de una mezcla aprox. 1:1 de circonocenos *anti* y *sin*. Se recogieron los cristales precipitados en el filtrado a temperatura ambiente y se secaron a vacío dando 1,43 g de un circonoceno *anti* puro. Se evaporaron a sequedad las aguas madres dando 0,45 g de una mezcla aprox. 85:15 de circonocenos *anti* y *sin*.
20 Así, el rendimiento total de circonocenos *ansa* fue 15,1 g (50 %). Adicionalmente, recrystalaron 13,2 g de una mezcla de circonocenos *sin* y *anti* en disolvente caliente que consistía en 40 ml de tolueno con 70 ml de n-hexano. Se recogieron los cristales precipitados a temperatura ambiente, se lavaron con 2 x 10 ml de n-hexano, y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 7,32 g de circonoceno *sin* contaminado con 5 % de isómero *anti* (se obtuvo isómero *sin* analíticamente puro mediante recrystalización de este producto en una mezcla de 50 ml de tolueno y 10 ml de n-octano). Adicionalmente, se obtuvieron 0,72 g de un circonoceno *anti* puro, 1,53 g de circonoceno *anti* contaminado con 5 % de isómero *sin* y 2,45 g de una mezcla aprox. 2:1 de circonocenos *anti* y *sin* a partir de las aguas madres mediante cristalizaciones fraccionadas. La asignación en los espectros de RMN se hizo usando las siguientes abreviaturas: L^1 para 2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-ilo y L^2 para 2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-ilo.

30 Circonoceno *anti*.

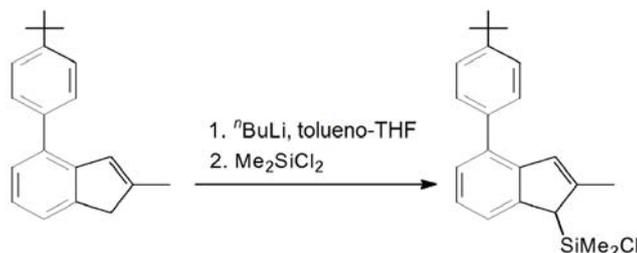
Anal. calc. para $\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{SiZr}$: C, 69,59; H, 6,96. Hallado: C, 69,71; H, 7,19.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,66 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, 7-H en L^1), 7,60-7,57 (m, 2H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 7,50 (d, $J = 1,8$ Hz, 2H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,47-7,45 (m, 2H, 3,5-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 7,41-7,39 (m, 2H, 5-H en L^1 y 4-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,34 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H, 5-H en L^2), 7,13 (dd, $J = 8,7$ Hz, $J = 7,1$ Hz, 1H, 6-H en L^1), 7,07 (s, 1H, 3-H en L^2), 7,04 (s, 1H, 3-H en L^1), 7,01 (dd, $J = 7,1$ Hz, $J = 0,8$ Hz, 1H, 6-H en L^2), 2,67 (s, 3H, 7-Me en L^2), 2,36 (s, 3H, 2-Me en L^2), 2,17 (s, 3H, 2-Me en L^1), 1,38 (s, 3H, SiMeMe'), 1,35 (s, 9H, ^tBu en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 1,32 (s, 18H, ^tBu en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 1,30 (s, 3H, SiMeMe').
35 Circonoceno *sin*.

Anal. calc. para $\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{SiZr}$: C, 69,59; H, 6,96. Hallado: C, 69,77; H, 7,24.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,77 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, 7-H en L^1), 7,52-7,50 (m, 2H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 7,45-7,43 (m, 4H, 3,5-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ y 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,38 (t, $J = 1,8$ Hz, 4-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,18 (d, $J = 6,8$ Hz, 1H, 5-H en L^1), 7,11 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H, 5-H en L^2), 6,98 (s, 1H, 3-H en L^2), 6,93 (s, 1H, 3-H en L^1), 6,89 (dd, $J = 8,7$ Hz, $J = 6,8$ Hz, 1H, 6-H en L^1), 6,80 (dd, $J = 7,1$ Hz, $J = 0,6$ Hz, 1H, 6-H en L^2), 2,75 (s, 3H, 7-Me en L^2), 2,50 (s, 3H, 2-Me en L^1), 2,49 (s, 3H, 2-Me en L^2), 1,40 (s, 3H, SiMeMe'), 1,35 (s, 9H, ^tBu en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 1,34 (s, 18H, ^tBu en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 1,27 (s, 3H, SiMeMe').
40
45

Síntesis del complejo MC2 con Hf

[2-Metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il](cloro)dimetilsilano

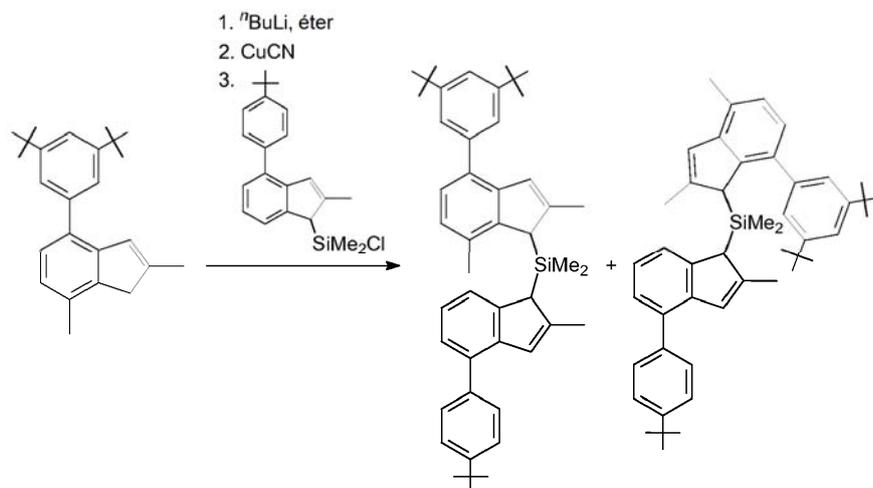
5

A una solución de 9,84 g (37,5 mmoles) de 2-metil-7-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno en una mezcla de 200 ml de tolueno y 10 ml de THF se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La solución resultante se agitó durante 2 h a 60 °C, entonces se enfrió a 0 °C, y se añadieron 24,0 g (186 mmoles, 5 eq.) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución formada se sometió a reflujo durante 1 h, entonces se evaporó a aprox. 150 ml, y se filtró a través de fritta de vidrio (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 30 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad dando [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il](cloro)dimetilsilano como aceite amarillento viscoso que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anal. calc. para C₂₂H₂₇ClSi: C, 74,44; H, 7,67. Hallado: C, 74,75; H, 7,89.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,54 (m, 4H, 2,3,5,6-H en C₆H₄^tBu), 7,49 (d, J = 7,5 Hz, 1H, 7-H en indenilo), 7,35 (d, J = 7,3 Hz, 5-H en indenilo), 7,24 (t, J = 7,5, 6-H en indenilo), 6,91 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,72 (s, 1H, 1-H en indenilo), 2,33 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,45 (s, 9H, ^tBu), 0,49 (s, 3H, SiMeMe'), 0,24 (s, 3H, SiMeMe'). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 149,7, 146,1, 143,1, 142,9, 138,1, 134,1, 128,5, 126,7, 126,1, 125,3, 123,3, 122,3, 50,4, 34,5, 31,4, 17,6, 1,0, 0,7.

Una mezcla de [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,4-dimetil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano



25

A una solución de 12,5 g (37,5 mmoles) de 2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno en 200 ml de éter se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -40 °C. La mezcla resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se enfrió a -40 °C, y se añadieron 1,68 g (18,8 mmoles, 0,5 eq.) de CuCN. La mezcla formada se agitó durante 1 h a -20 °C, entonces se enfrió a -40 °C, y entonces se añadió una solución de 13,3 g (37,5 mmoles) de [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il](cloro)dimetilsilano en 200 ml de éter en una porción. Adicionalmente, esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, y entonces se añadieron 0,5 ml de agua. La mezcla formada se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad y se secó a vacío. Este procedimiento dio 24,0 g (36,9 mmoles, 98 %) de una mezcla de [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,4-dimetil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano (>90 % de pureza por espectroscopía de RMN; mezcla aprox. 1:1 de los regioisómeros) como vidrio amarillento que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anal. calc. para C₄₇H₅₈Si: C, 86,71; H, 8,98. Hallado: C, 86,92; H, 9,12.

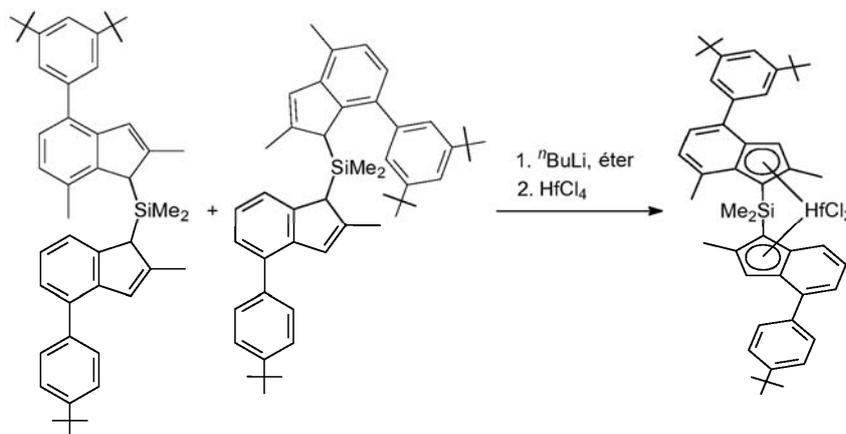
RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,52-7,36 (m), 7,31-6,93 (m), 6,83 (s), 6,80 (s), 6,77 (s), 6,74 (s), 6,73 (s), 6,61 (s), 6,59 (s), 4,41 (s), 4,32 (s), 4,00 (s), 3,90 (s), 3,74 (s), 3,73 (s), 3,11 (s), 2,94 (s), 2,46 (s), 2,45 (s), 2,39 (s), 2,30 (s), 2,29 (s), 2,28

40

(s), 2,24 (s), 2,22 (s), 2,10 (s), 1,91 (s), 1,81 (s), 1,39 (s), 1,38 (s), 1,37 (s), 1,35 (s), 1,33 (s), 1,29 (s), -0,17 (s), -0,26 (s), -0,26 (s), -0,59 (s), -0,62 (s), -0,68 (s), -0,69 (s).

Dicloruro de dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)inden-1-il][2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)inden-1-il]hafnio (Complejo MC2-Hf)

5



A una solución de 24,0 g (36,9 mmoles, >90 % de pureza) de una mezcla de [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano y [2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2,4-dimetil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano (como se ha descrito anteriormente) en 250 ml de éter se añadieron 29,5 ml (73,8 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -20 °C. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se enfrió a -60 °C, y se añadieron 11,8 g (36,9 mmoles) de HfCl₄. La mezcla resultante se agitó durante 24 h, entonces se filtró a través de frita de vidrio (G4), y el precipitado se lavó con 30 ml de éter. De las pruebas de espectroscopía de RMN, este precipitado fue circonoceno *sin* puro, mientras que el filtrado incluyó una mezcla de tres complejos isoméricos, es decir, el hafnoceno *anti* (55 %) deseado, hafnoceno *anti* (25 %), y un hafnoceno *ansa* más isomérico de estructura desconocida (20 %). El precipitado se disolvió en 100 ml de tolueno caliente, y la suspensión formada se filtró a través de frita de vidrio (G4). El filtrado se evaporó a aprox. 30 ml y entonces se calentó para obtener solución transparente. Se recogieron los cristales precipitados en esta solución a temperatura ambiente, se lavaron con 15 ml de n-hexano frío, y entonces se secaron a vacío. Este procedimiento dio 4,30 g (13 %) de complejo *sin* puro. Se evaporaron las aguas madres a aprox. 5 ml, y se añadieron 80 ml de n-hexano. Se recogieron los cristales precipitados en la solución formada a temperatura ambiente y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 1,38 g (4 %) de complejo *sin* contaminado con aprox. 8 % de isómero *anti*. Se evaporaron las aguas madres a sequedad, el residuo recrystalizó en 40 ml de n-hexano caliente. Se recogieron los cristales precipitados en esta solución después de 4 h a temperatura ambiente y se secaron a vacío dando 0,28 g (1 %) del complejo *anti* deseado contaminado con aprox. 5 % de isómero *sin*. Se obtuvo material cristalino adicional a partir de las aguas madres después de 3 días a temperatura ambiente. Estos cristales se recogieron y se secaron a vacío dando 1,31 g (4 %) de complejo *anti* de aprox. 93 % de pureza (es decir, 7 % de impureza desconocida). La asignación en espectros de RMN se hizo usando las siguientes abreviaturas: L¹ para 2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-ilo y L² para 2,7-dimetil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-ilo.

Circonoceno *anti*.

Anal. calc. para C₄₇H₅₆Cl₂HfSi: C, 62,83; H, 6,28. Hallado: C, 62,87; H, 6,39.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,69 (d, J = 8,5 Hz, 1H, 7-H en L¹), 7,58-7,56 (m, 2H, 2,6-H en C₆H₄^tBu), 7,48 (d, J = 1,1 Hz, 2H, 2,6-H en C₆H₃^tBu₂), 7,46-7,44 (m, 2H, 3,5-H en C₆H₄^tBu), 7,40-7,36 (m, 2H, 5-H en L¹ y 4-H en C₆H₃^tBu₂), 7,31 (d, J = 7,1 Hz, 1H, 5-H en L²), 7,09 (dd, J = 8,5 Hz, J = 7,3 Hz, 1H, 6-H en L¹), 7,01-6,94 (m, 3H, 3-H en L², 3-H en L¹, 6-H en L²), 2,68 (s, 3H, 7-Me en L²), 2,45 (s, 3H, 2-Me en L²), 2,24 (s, 3H, 2-Me en L¹), 1,38 (s, 3H, SiMeMe'), 1,35 (s, 9H, ^tBu en C₆H₄^tBu), 1,32 (s, 18H, ^tBu en C₆H₃^tBu₂), 1,29 (s, 3H, SiMeMe').

Circonocenos *sin*.

Anal. calc. para C₄₇H₅₆Cl₂HfSi: C, 62,83; H, 6,28. Hallado: C, 62,98; H, 6,44.

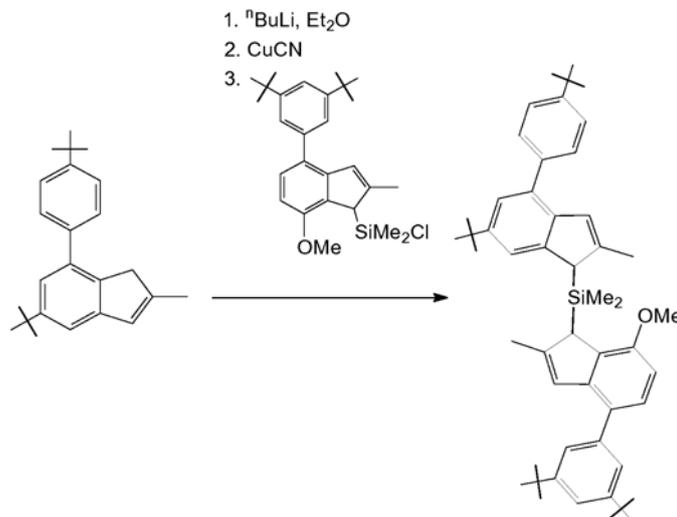
RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,79 (d, J = 8,7 Hz, 1H, 7-H en L¹), 7,51-7,49 (m, 2H, 2,6-H en C₆H₄^tBu), 7,45-7,43 (m, 4H, 3,5-H en C₆H₃^tBu₂ y 2,6-H en C₆H₃^tBu₂), 7,38 (s, 4-H en C₆H₃^tBu₂), 7,16 (d, J = 6,9 Hz, 1H, 5-H en L¹), 7,11 (d, J = 6,9 Hz, 1H, 5-H en L²), 6,88-6,86 (m, 2H, 3-H en L² y 6-H en L¹), 6,84 (s, 1H, 3-H en L¹), 6,77 (d, J = 6,9 Hz, 1H, 6-H en L²), 2,77 (s, 3H, 7-Me en L²), 2,61 (s, 3H, 2-Me en L¹), 2,61 (s, 3H, 2-Me en L²), 1,39 (s, 3H, SiMeMe'), 1,35 (s, 9H, ^tBu en C₆H₄^tBu), 1,34 (s, 18H, ^tBu en C₆H₃^tBu₂), 1,28 (s, 3H, SiMeMe').

45

Síntesis del complejo de MC3

[2-Metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-6-*tert*-butil-1*H*-inden-1-il][2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano

5



A una solución de 11,9 g (37,5 mmoles) de 2-metil-5-*tert*-butil-7-(4-*tert*-butilfenil)-1*H*-indeno en 200 ml de éter se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -40 °C. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se enfrió a -40 °C, y se añadieron 200 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, entonces se enfrió a -30 °C, y se añadió una solución de 37,5 mmoles de cloro[2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano (obtenida como se describe en la síntesis del complejo D8, es decir, una mezcla aprox. 90:10 de los isómeros) en 200 ml de éter en una porción. Adicionalmente, esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con 50 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se secó a vacío. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexanos-diclorometano = 10:1, vol., luego 3:1, vol.). Este procedimiento dio 14,3 g (53 %) de [2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-6-*tert*-butil-1*H*-inden-1-il][2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano de aprox. 90 % de pureza (de las pruebas de espectroscopía de RMN).

15

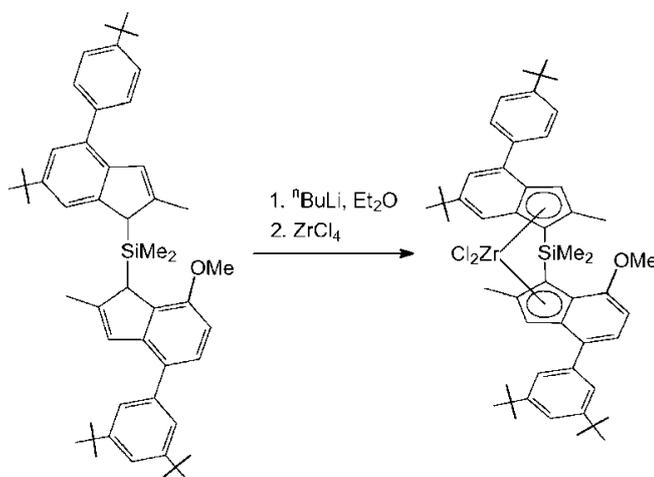
20

Anal. calc. para C₅₁H₆₆OSi: C, 84,70; H, 9,20. Hallado: C, 84,99; H, 9,46.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,71 (s), 7,51-7,23 (m), 6,79 (m), 6,76-6,73 (m), 6,69 (m), 4,06 (s), 3,92 (s), 3,87 (s), 3,86 (s), 2,34 (s), 2,15 (s), 2,14 (s), 1,99 (s), 1,39 (s), 1,39 (s), 1,38 (s), 1,34 (s), -0,19 (s), -0,21 (s), -0,28 (s), -0,33 (s).

25

Dicloruro de dimetilsilanodiil[2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-6-*tert*-butil-inden-1-il]-[2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-inden-1-il]circonio (complejo MC3)



30

A una solución de 14,3 g (aprox. 19,8 mmoles) de [2-metil-6-*tert*-butil-4-(4-*tert*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il][2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxi-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano de 90 % de pureza en 250 ml de éter se añadieron 15,8 ml (39,5 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -30 °C. Esta mezcla se agitó durante la noche a

temperatura ambiente, entonces se enfrió a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se añadieron 4,61 g (19,8 mmoles) de ZrCl_4 . La mezcla de reacción se agitó durante 24 h, entonces se evaporó a sequedad, y el residuo se disolvió en 250 ml de tolueno caliente. La suspensión en caliente formada se filtró a través de frita de vidrio (G4). De las pruebas de espectroscopía de RMN, el filtrado incluyó una mezcla aprox. 60 a 40 de circonocenos *anti* y *sin*. Este filtrado se evaporó a 75 ml, y se añadieron 75 ml de n-hexano. Se recogieron los cristales precipitados a temperatura ambiente, se lavaron con 30 ml de una mezcla aprox. 1 a 1 de tolueno-n-hexano, 30 ml de n-hexano, y entonces se secaron a vacío. Este procedimiento dio 3,00 g (17 %) de circonoceno *sin* contaminado con aprox. 4 % de isómero *anti*. Se evaporaron las aguas madres a sequedad, y el residuo recristalizó en una mezcla caliente de 30 ml de tolueno y 100 ml de n-hexano. Se recogieron los cristales precipitados a temperatura ambiente, se lavaron con 20 ml de una mezcla aprox. 1:2 de tolueno y n-hexano, 20 ml de n-hexano, y entonces se secaron a vacío. Este procedimiento dio 2,30 g (13 %) de circonoceno *anti* puro. Se evaporaron las aguas madres a sequedad, y se añadieron 50 ml de n-hexano al residuo. La suspensión formada se filtró a través de frita de vidrio (G3), y el precipitado se secó a vacío. Este procedimiento dio 6,60 g de una mezcla aprox. 65:35 de circonocenos *anti* y *sin*. Así, el rendimiento total de circonocenos *ansa* fue 11,9 g (68 %). La asignación en espectros de RMN se hizo usando las siguientes abreviaturas: L^1 para 2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-6-*terc*-butil-1*H*-inden-1-ilo y L^2 para 2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-7-metoxi-1*H*-inden-1-ilo.

Circonoceno *anti*.

Anal. calc. para $\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{SiZr}$: C, 69,35; H, 7,30. Hallado: C, 69,59; H, 7,35.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,61 (s, 1H, 7-H en L^1), 7,61-7,58 (m, 2H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 7,48-7,44 (m, 5H, 5-H en L^1 , 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$, 3,5-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 7,37 (t, $J = 1,6$ Hz, 1H, 4-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,34 (d, $J = 7,7$ Hz, 5-H en L^2), 6,95 (s, 1H, 3-H en L^2), 6,94 (s, 1H, 3-H en L^1), 6,41 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, 6-H en L^2), 3,90 (s, 3H, OMe), 2,30 (s, 3H, 2-Me en L^2), 2,11 (s, 3H, 2-Me en L^1), 1,35 (s, 9H, ^tBu en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 1,34 (s, 3H, SiMeMe'), 1,33 (s, 9H, 6- ^tBu en L^1), 1,33 (s, 18H, ^tBu en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 1,26 (s, 3H, SiMeMe').

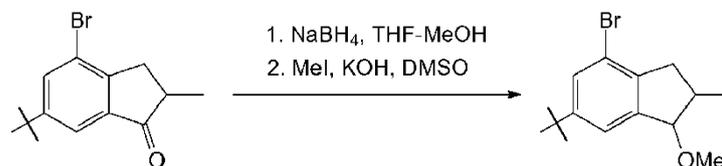
Circonocenos *sin*.

Anal. calc. para $\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{OSiZr}$: C, 69,35; H, 7,30. Hallado: C, 69,51; H, 7,49.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,77 (s, 1H, 7-H en L^1), 7,52-7,50 (m, 2H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 7,46-7,44 (m, 4H, 3,5-H en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ y 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,34 (s, 1H, 5-H en L^1), 7,28 (s, 1H, 4-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,13 (d, $J = 7,8$ Hz, 5-H en L^2), 6,89 (s, 1H, 3-H en L^2), 6,87 (s, 1H, 3-H en L^1), 6,31 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, 6-H en L^2), 4,01 (s, 3H, OMe), 2,48 (s, 3H, 2-Me en L^2), 2,44 (s, 3H, 2-Me en L^1), 1,36 (s, 9H, ^tBu en $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), 1,33 (s, 21H, ^tBu en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$ y SiMeMe'), 1,21 (s, 12H, 6- ^tBu en L^1 y SiMeMe').

Síntesis del complejo de MC4

1-Metoxi-2-metil-4-bromo-6-*terc*-butil-indano



A una mezcla de 260 g (925 mmoles) de 2-metil-4-bromo-6-*terc*-butilindan-1-ona y 18 g (476 mmoles) de NaBH_4 en 1000 ml de THF se añadieron gota a gota 500 ml de metanol con agitación vigorosa durante 5 h a $0\text{-}5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla resultante se evaporó a sequedad, y el residuo se repartió entre 1000 ml de diclorometano y 1000 ml de HCl 0,5 M. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 250 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na_2SO_4 y se evaporó a sequedad dando un aceite incoloro. El aceite resultante se disolvió en 1200 ml de DMSO, entonces se añadieron 207 g (3,69 moles) de KOH y 262 g (1,85 moles) de MeI. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Adicionalmente, la solución se decantó de un exceso de KOH, el último se lavó con 3 x 300 ml de diclorometano, y se añadieron 4000 cm^3 de agua a la solución orgánica combinada. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 3 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con 5 x 2000 ml de agua, se secó sobre Na_2SO_4 y se evaporó a sequedad. La destilación fraccionada del residuo a vacío dio 266 g (97 %) de un líquido aceitoso amarillento de 1-metoxi-2-metil-4-bromo-6-*terc*-butil-indano (como una mezcla aprox. 3 a 2 de dos diaestereómeros), p.e. $157\text{-}158\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ mm Hg}$.

Anal. calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}$: C, 60,61; H, 7,12. Hallado: C, 60,43; H, 6,25.

Isómero *anti*

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,43 (s, 1H, 5-H), 7,31 (s, 1H, 7-H), 4,43 (d, $J = 4,3$ Hz, 1H, 1-H), 3,45 (s, 3H, OMe), 3,18 (dd, $J = 16,3$ Hz, $J = 7,76$ Hz, 1H, 3-H), 2,50 (m, 1H, 2-H), 2,40 (dd, $J = 16,3$ Hz, $J = 5,31$ Hz, 1H, 2-H), 1,3 (s, 9H, 6- ^tBu), 1,17 (d, $J = 6,94$ Hz, 2-Me).

Isómero *sin*

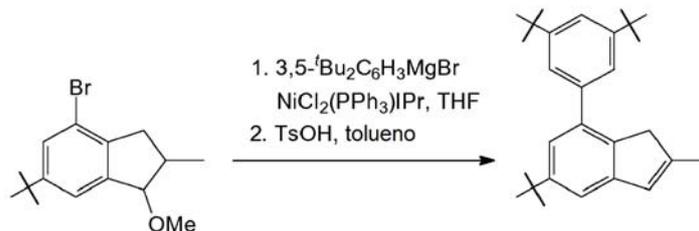
RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,41 (s, 1H, 5-H), 7,30 (s, 1H, 7-H), 4,56 (d, $J = 5,5$ Hz, 1H, 1-H), 3,41 (s, 3H, OMe), 2,90 (dd, $J = 17,6$ Hz, $J = 8,98$ Hz, 1H, 3-H), 2,63 (m, 2H, 3'-H y 2-H), 1,3 (s, 9H, 6- ^tBu), 1,07 (d, $J = 6,52$ Hz, 2-Me).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (152,10, 151,80, terc.), (144,15, 143,73, terc.), (140,41, 140,28, terc.), (128,63, 128,33, CH), (121,04, 120,91, CH), (120,09, 120,05, terc.), (92,15, 86,86, OMe), (56,91, 56,45, CH), (39,28, 38,95, CH_2), (39,19, 37,84, CH), 34,69 (2 terc.), 31,39 (2 ^tBu), (19,43, 13,53, CH_3).

¹ Las señales entre paréntesis se refieren a las señales de átomo de carbono químicamente equivalente de los dos diaestereómeros.

2-Metil-5-*terc*-butil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno

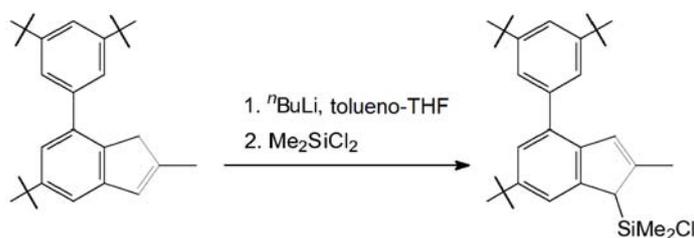
5



A una solución de bromuro de 3,5-di-*terc*-butilfenilmagnesio (obtenida a partir de 59,3 g (0,220 mmoles) de 1-bromo-3,5-di-*terc*-butilbenceno y 7,60 g (0,313 moles, 1,42 eq.) de virutas de magnesio en 500 ml de THF) se añadieron 1,10 g (1,40 mmoles, 0,7 % en moles) de $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ y una solución de 59,2 g (0,199 moles) de 1-metoxi-2-metil-4-bromo-6-*terc*-butilindano en 50 ml de THF. Se produce un reflujo moderado después del calentamiento suave de la mezcla de reacción que cesó después del siguiente minuto. Esta mezcla se sometió a reflujo durante 1 h, y entonces se añadieron 600 ml de agua. El producto se extrajo con 1000 ml de diclorometano. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 250 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad dando un aceite amarillento con cierta cantidad de precipitado. Este producto se disolvió en 800 ml de tolueno, se añadieron 1,4 g de TsOH. La solución obtenida se sometió a reflujo usando una cabeza de Dean-Stark durante 15 min, entonces se añadió 1,0 g adicional de TsOH, y esta mezcla se sometió a reflujo durante otros 20 min. El último procedimiento se repitió una vez más. Adicionalmente, la mezcla obtenida se lavó con 200 ml de 10 % de NaHCO_3 acuoso. La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 100 ml de diclorometano. La solución orgánica combinada se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 300 ml de diclorometano, y la solución formada se pasó a través de una almohadilla corta de gel de sílice 60 (40-63 μm). El filtrado se evaporó a sequedad. El producto se aisló por recristalización del residuo en 200 ml de *n*-hexano caliente. Se recogieron los cristales precipitados a temperatura ambiente y entonces se secaron a vacío. Este procedimiento dio 42,7 g de 5-*terc*-butil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno. Se evaporaron las aguas madres, y el residuo recristalizó en 100 ml de *n*-hexano caliente. Se recogieron los cristales precipitados a temperatura ambiente y entonces se secaron a vacío. Este procedimiento dio 20,8 g adicionales del producto del título. Otra vez, las aguas madres se evaporaron, el residuo seco se secó a vacío a partir de 1,3-di-*terc*-butilbenceno, entonces recristalizó en 35 ml de *n*-hexano caliente dando 6,04 g del indeno objetivo. Finalmente, se aislaron 1,77 g del producto (que contenía una pequeña cantidad del indeno isomérico) mediante recristalización del residuo obtenido del que se evaporaron las aguas madres de 5 ml de *n*-hexano. Así, el rendimiento total del producto del título fue 71,3 g (96 %). Anal. calc. para $\text{C}_{28}\text{H}_{38}$: C, 89,78; H, 10,22. Hallado: C, 89,91; H, 10,41. RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,42 (t, $J = 1,8$ Hz, 1H, 4-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,38 (d, $J = 1,8$ Hz, 2H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,30 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H, 6-H en indenilo), 7,19 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H, 4-H en indenilo), 6,52 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,34 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,12 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,39 (s, 9H, 5-*t*Bu en indenilo), 1,38 (s, 18H, *t*Bu en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$).

35

[2-Metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-*terc*-butil-1*H*-inden-1-il](cloro)dimetilsilano



A una solución de 14,1 g (37,5 mmoles) de 2-metil-5-*terc*-butil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno en mezcla de 200 ml de tolueno y 10 ml de THF se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de $n\text{-BuLi}$ 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente. La mezcla resultante se agitó durante 2 h a 60 °C, entonces se enfrió a -20 °C, y se añadieron 25,0 g (194 mmoles, 5 eq.) de diclorodimetilsilano en una porción. La mezcla formada se calentó a temperatura ambiente, se sometió a reflujo durante 0,5 h, y entonces se filtró a través de fritas de vidrio (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 30 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad dando 17,5 g (99 %) de [2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-*terc*-butil-1*H*-inden-1-il](cloro)dimetilsilano como aceite denso incoloro que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

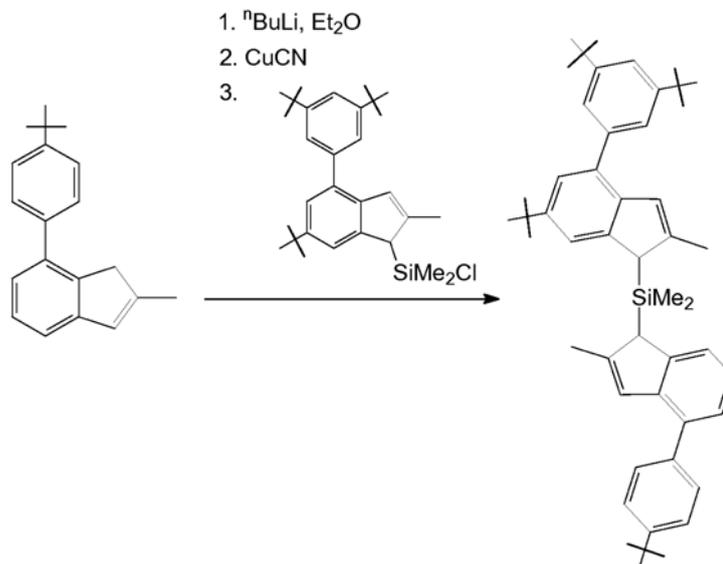
Anal. calc. para $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ClSi}$: C, 77,12; H, 9,28. Hallado: C, 77,39; H, 9,20. RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,57 (s, 1H, 5-H en indenilo), 7,50 (t, $J = 1,6$ Hz, 1H, 4-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,44 (d, $J = 1,6$ Hz, 2H, 2,6-H en $\text{C}_6\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7,40 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, 7-H en indenilo), 6,83 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,71 (s, 1H, 1-H en

50

indenilo), 2,33 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,47 (s, 18H, ^tBu en C₆H₃^tBu₂), 1,47 (s, 9H, 6-^tBu en indenilo), 0,52 (s, 3H, SiMeMe'Cl), 0,26 (s, 3H, SiMeMe'Cl).

[2-Metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-*terc*-butil-1*H*-inden-1-il][2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano

5



A una solución de 9,84 g (37,5 mmoles) de 2-metil-7-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-indeno en 200 ml de éter se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a -40 °C. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se enfrió a -40 °C, y se añadieron 200 mg de CuCN. La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -20 °C, entonces se enfrió a -40 °C, y se añadió una solución de 17,5 g (37,5 mmoles) de [2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-*terc*-butil-1*H*-inden-1-il](cloro)dimetilsilano en 200 ml de éter en una porción. Adicionalmente, esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se añadieron 0,5 ml de agua. Esta solución se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μ m) que se lavó adicionalmente con 2 x 75 ml de diclorometano. El filtrado combinado se evaporó bajo la presión reducida, y el residuo se secó a vacío a temperatura elevada. Este procedimiento dio 26,1 g de [2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-*terc*-butil-1*H*-inden-1-il][2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano (de las pruebas de espectroscopía de RMN tiene >90 % de pureza y es una mezcla aprox. 1:1 de los diaestereómeros) como vidrio amarillento que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

10

15

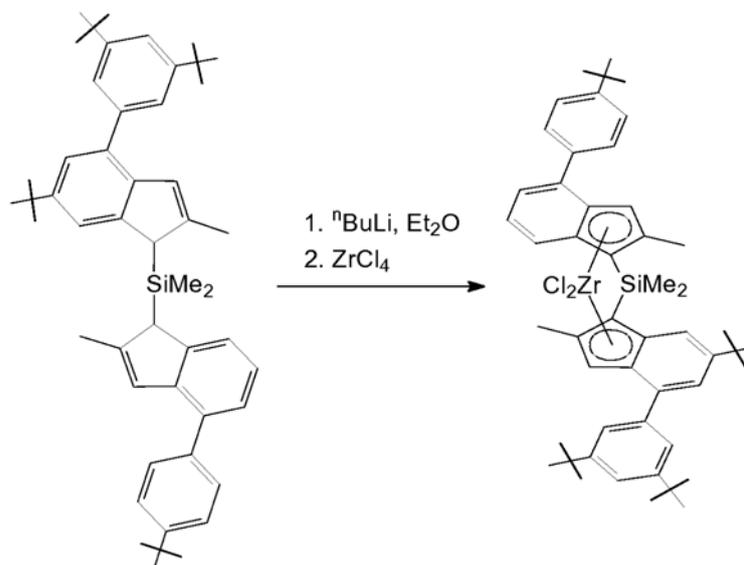
20

Anal. calc. para C₃₀H₄₃ClSi: C, 86,64; H, 9,31. Hallado: C, 86,90; H, 9,62.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,53 (s), 7,48-7,23 (m), 7,18-7,13 (m), 6,84 (s), 6,83 (s), 6,76 (s), 3,77 (s), 3,76 (s), 2,24 (s), 2,23 (s), 2,20 (s), 1,40 (s), 1,40 (s), 1,39 (s), 1,37 (s), 1,36 (s), -0,17 (s), -0,18 (s), -0,19 (s), -0,22 (s).

25

Dicloruro de dimetilsilanodil[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)inden-1-il]-[2-metil-6-*terc*-butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)inden-1-il]circonio (complejo MC4)



A una solución de 26,1 g (aprox. 37,5 mmoles) de [2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-*terc*-butil-1*H*-inden-1-il][2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano (preparado como se ha descrito anteriormente) en 180 ml de éter se añadieron 30,0 ml (75,0 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se enfrió a -50 °C, y se añadieron 8,74 g (37,5 mmoles) de ZrCl₄. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h, entonces se evaporó a sequedad, y el residuo se disolvió en 250 ml de tolueno templado. La suspensión caliente formada se filtró a través de frita de vidrio (G4). De las pruebas de espectroscopía de RMN, el filtrado incluyó una mezcla aprox. 1 a 1 de circonocenos *anti* y *sin*-. Esta solución se evaporó a 50 ml, entonces se añadieron 200 ml de n-hexano. Se recogieron los cristales precipitados a temperatura ambiente y se secaron a vacío. Este procedimiento dio 4,00 g (13 %) de circonoceno *sin* que contuvo aprox. 2 % de isómero *anti*. Se evaporaron las aguas madres a sequedad, y el residuo se disolvió en 50 ml de tolueno caliente. Se recogieron los cristales precipitados a temperatura ambiente y se secaron a vacío. Este procedimiento dio circonoceno *anti* con 5 % de mezcla de isómero *sin*. Adicionalmente, se obtuvieron dos porciones de circonoceno *anti* con el mismo contenido de isómero *sin* por adición sucesiva de una pequeña cantidad de n-hexano al filtrado. Este procedimiento dio totalmente 7,80 g de circonoceno *anti* contaminado con circonoceno *sin*. Este producto en bruto recristalizó en 60 ml de una mezcla aprox. 1 a 1 de tolueno-n-hexano. Así, se aislaron 3,61 g (11 %) de circonoceno *anti* puro como mono-solvato con tolueno. Se evaporaron a sequedad las aguas madres combinadas, y al residuo se añadieron 100 ml de n-hexano. El precipitado formado se separó y entonces se secó a vacío. Este procedimiento dio 21,0 g de una mezcla aprox. 1 a 1 de circonocenos *anti* y *sin*. Así, el rendimiento total de los circonocenos *ansa* aislados fue 28,6 g (89 %). La asignación en espectros de RMN se hizo usando las siguientes abreviaturas: L¹ para 2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1*H*-inden-1-ilo y L² para 2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-*terc*-butil-1*H*-inden-1-ilo.

Circonoceno *anti*, mono-solvato de tolueno.

Anal. calc. para C₅₇H₇₀Cl₂SiZr: C, 72,42; H, 7,46. Hallado: C, 72,08; H, 7,23.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,64 (d, J = 8,5 Hz, 1H, 7-H en L¹), 7,60-7,58 (m, 3H, 2,6-H en C₆H₄^tBu y 7-H en L²), 7,51 (s, 1H, 5-H en L²), 7,48 (d, J = 1,25 Hz, 2H, 3,5-H en C₆H₃^tBu₂), 7,45-7,42 (m, 3H, 3,5-H en C₆H₄^tBu y 4-H en C₆H₃^tBu₂), 7,38 (d, J = 7,0 Hz, 1H, 5-H en L¹), 7,08 (dd, J = 8,5 Hz, J = 7,0 Hz, 1H, 6-H en L¹), 6,99 (s, 1H, 3-H en L¹), 6,88 (s, 1H, 3-H en L²), 2,29 (s, 3H, 2-Me en L²), 2,25 (s, 3H, 2-Me en L¹), 1,36-1,32 (m, 42H, SiMeMe', SiMeMe', ^tBu en C₆H₄^tBu, 6-^tBu en L², ^tBu en C₆H₃^tBu₂).

Circonoceno *sin*.

Anal. calc. para C₅₀H₆₂Cl₂SiZr: C, 70,38; H, 7,32. Hallado: C, 70,48; H, 7,41.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,67 (d, J = 8,5 Hz, 1H, 7-H en L¹), 7,55 (s, 1H, 7-H en L²), 7,51 (d, J = 8,1 Hz, 2H, 2,6-H en C₆H₄^tBu), 7,44-7,40 (m, 5H, 5-H en L², 3,5-H en C₆H₃^tBu₂, 3,5-H en C₆H₄^tBu), 7,23 (m, 1H, 4-H en C₆H₃^tBu₂), 7,10 (d, J = 6,9 Hz, 1H, 5-H en L¹), 6,87-6,83 (m, 2H, 6-H en L¹ y 3-H en L¹), 6,74 (s, 1H, 3-H en L²), 2,44 (s, 6H, 2-Me en L² y 2-Me en L¹), 1,47 (s, 3H, SiMeMe'), 1,34 (s, 18H, ^tBu en C₆H₃^tBu₂), 1,34 (s, 9H, ^tBu en C₆H₄^tBu), 1,27 (s, 9H, 6-^tBu en L²), 1,24 (s, 3H, SiMeMe').

Complejo comparativo para el Ejemplo comparativo CE1

Dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiiibis(2-metil-4-fenilindenil)circonio, descrito, por ejemplo, en el documento EPA-0576970, CAS N.º 153882-67-8, proporcionado por Norquaytech. (CMC1)

Complejo comparativo para el Ejemplo comparativo CE2,

Metaloceno *rac*-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-^tBu₂Ph)Ind]₂ZrCl₂ (CMC2)

7-(3,5-Di-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno

A una solución de bromuro de 3,5-di-*terc*-butilfenilmagnesio obtenido a partir de 29,6 g (0,110 moles) de 1-bromo-3,5-di-*terc*-butilbenceno y 3,80 g (0,156 moles) de virutas de magnesio en 200 ml de THF se añadieron 0,40 g (0,512 mmoles, 0,5 % en moles) de NiCl₂(PPh₃)(IPr) y 24,1 g (0,10 moles) de 4-bromo-1-metoxi-2-metilindano. Ocurrió un reflujo vigoroso aproximadamente después de 30 s que cesó después de los siguientes 30 s. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. Finalmente, se añadieron 1000 ml de agua y luego 50 ml de HCl 12 M. El producto se extrajo con 500 ml de diclorometano, la fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 150 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K₂CO₃ y se evaporó a sequedad. Al residuo disuelto en 300 ml de tolueno se añadieron 0,4 g de TsOH. La solución resultante se sometió a reflujo usando cabeza de Dean-Stark durante 15 min, entonces se añadieron otros 0,5 g de TsOH, y la mezcla obtenida se sometió a reflujo durante 0,5 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y entonces se lavó con 200 ml de 10 % de K₂CO₃ acuoso.

La fase orgánica se separó, la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm; eluyente: hexano, luego hexano-diclorometano = 10:1, vol.). Este procedimiento dio 31,9 g (99 %) de 7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno como un polvo cristalino blanco. El último recristalizó en n-hexano casi sin pérdida en masa.

Anal. calc. para C₂₄H₃₀: C, 90,51; H, 9,49. Hallado: C, 90,48; H, 9,44.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,41 (t, J = 1,8 Hz, 1H, 4-H en 3,5-^tBu₂C₆H₃), 7,37 (d, J = 1,8 Hz,

2H, 2,6-H en 3,5-*t*Bu₂C₆H₃), 7,31 (t, J = 7,5 Hz, 1H, 5-H en indeno), 7,24 (dd, J = 7,5 Hz, J = 1,0 Hz, 1H, 6-H en indeno), 7,15 (dd, J = 7,5 Hz, J = 1,1 Hz, 1H, 4-H en indeno), 6,54 (m, 1H, 3-H en indeno), 3,38 (m, 2H, 1,1'-H en indeno), 2,14 (m, 3H, 2-Me en indeno), 1,38 (s, 18H, *t*Bu).

5 *Bis*[4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano

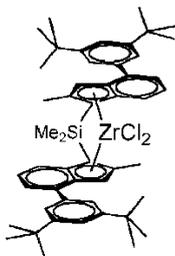
Se añadieron 15,0 ml (37,5 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a temperatura ambiente a una solución de 11,9 g (37,5 mmoles) de 7-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-indeno en 200 ml de tolueno. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, entonces se añadieron 10 ml de THF, y la mezcla resultante se sometió a reflujo durante 2 h. La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente, y se añadieron 2,42 g (18,8 mmoles) de diclorodimetilsilano en una porción. Adicionalmente, esta mezcla se sometió a reflujo durante 1 h, entonces se añadieron 0,5 ml de agua, y la solución formada se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad y se secó a vacío. Este procedimiento dio 13,0 g (100 % de aprox. 90 % de pureza) de *bis*[4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano como un vidrio amarillento. Este producto se usó adicionalmente sin purificación adicional.

Anal. calc. para C₅₀H₆₄Si: C, 86,64; H, 9,31. Hallado: C, 87,05; H, 9,55.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,21-7,57 (m), 6,89 (m), 6,88 (m), 3,91 (s), 3,87 (s), 2,31 (s), 2,29 (s), 1,45 (s), 1,44 (s), -0,13 (s), -0,15 (s), -0,19 (s).

20

Dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis[4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]circonio



25 A una solución de 10,7 g (15,4 mmoles) de *bis*[4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1*H*-inden-1-il]dimetilsilano en 150 ml de tolueno se añadieron 12,3 ml (30,8 mmoles) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos en una porción a temperatura ambiente. Esta mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente, la solución naranja clara resultante se enfrió entonces a -25 °C, y se añadieron 5,81 g (15,4 mmoles) de ZrCl₄(THF)₂. La mezcla roja oscura resultante se agitó durante 24 h, entonces se añadieron 10 ml de THF. La mezcla obtenida se agitó durante 2 h a 60 °C. Después de la evaporación de aprox. 50 ml de los disolventes, la solución resultante se calentó a 80 °C, se filtró a través de frita de vidrio (G4). El filtrado se evaporó a sequedad, y entonces se añadieron 250 ml de n-hexano al residuo. La suspensión obtenida se agitó durante la noche a temperatura ambiente y entonces se filtró a través de una frita de vidrio (G3). El filtrado se evaporó a sequedad, y se añadieron 25 ml de n-hexano al residuo. El precipitado amarillo formado se separó por filtración, se lavó con 5 x 15 ml de n-hexano, y se secó a vacío. Este procedimiento dio circonoceno *rac* contaminado con aprox. 4 % de la forma *meso*. Para purificarlo, este producto se disolvió en 20 ml de tolueno caliente, y a la solución obtenida se añadieron 100 ml de n-hexano. El precipitado formado se separó por filtración y entonces se secó a vacío. Este procedimiento dio 2,29 g (17 %) de complejo *rac* puro.

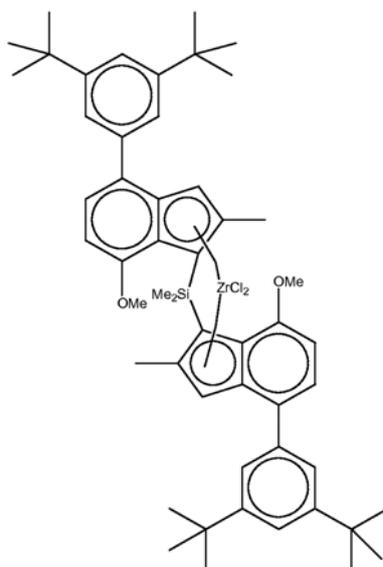
Anal. calc. para C₅₀H₆₂Cl₂SiZr: C, 70,38; H, 7,32. Hallado: C, 70,29; H, 7,38.

30 RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,66 (d, J = 8,4 Hz, 2H, 5-H en indenilo), 7,54 (m, 4H, 2,6-H en 3,5-*t*Bu₂C₆H₃), 7,40-7,43 (m, 4H, 7-H en indenilo y 4-H en 3,5-*t*Bu₂C₆H₃), 7,12 (dd, J = 8,4 Hz, J = 6,9 Hz, 2H, 6-H en indenilo), 6,97 (s, 2H, 3-H en indenilo), 2,26 (s, 6H, 2-Me en indenilo), 1,34 (s, 6H, SiMe₂), 1,32 (s, 36H, *t*Bu).

35 Complejo comparativo para el Ejemplo comparativo CE3

45 Dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxiindenil)circonio (CMC3)

Se sintetizó dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-7-metoxiindenil)circonio como se describe por Schöbel, Rieger et al. en Chemistry-A European Journal, vol. 18, páginas 4174-4178 (2012).



Ejemplo de catalizador E1, metaloceno MC1 *rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-*t*Bu₂Ph)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-(*p-t*BuPh)-Ind)ZrCl₂*

5 Dentro de la cámara sellada con guantes, se mezclaron 80 μ l de solución de tensioactivo seca y desgasificada con 2 ml de MAO en una botella con septo y se dejó que reaccionaran durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 62,9 mg del metaloceno MC1 (0,076 mmoles, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con septo y se dejó con agitación dentro de la cámara sellada con guantes.

10 Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión naranja rojiza y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. Entonces, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, entonces se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó que el catalizador sedimentara encima del PFC y después de 45 minutos se extrajo con sifón el disolvente. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,45 g de un polvo fluido púrpura.

20 Ejemplo de catalizador E2, metaloceno MC2

Se preparó catalizador del mismo modo que en E1 usando 61,7 mg de metaloceno MC2. Se obtuvieron 0,45 g de un polvo fluido rojo.

25 Ejemplo de catalizador E3, metaloceno MC3

Se preparó catalizador del mismo modo que en E1 usando 67,3 mg de metaloceno MC3. Se obtuvieron 0,55 g de un polvo fluido púrpura.

30 Ejemplo de catalizador E4, metaloceno MC4

Se preparó catalizador del mismo modo que en E1 usando 64,9 mg de metaloceno MC2. Se obtuvieron 0,41 g de un polvo fluido rojo.

35 Ejemplo comparativo CE1, metaloceno CMC1 dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenilindenil) circonio

40 Dentro de la cámara sellada con guantes, se mezclaron 80 μ l de solución de tensioactivo seca y desgasificada con 2 ml de MAO en una botella con septo y se dejó que reaccionaran durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 47,8 mg del metaloceno-dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenilindenil)circonio, (0,076 mmoles, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con septo y se dejó con agitación dentro de la cámara sellada con guantes.

45 Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con

un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión naranja rojiza y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm.

5 Entonces, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, entonces se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó que el catalizador sedimentara encima del PFC y después de 45 minutos se extrajo con sifón el disolvente. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,51 g de un polvo fluido rojo.

10 Ejemplo comparativo CE2, metaloceno CMC2 rac-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-^tBu₂Ph)Ind]₂ZrCl₂

Dentro de la cámara sellada con guantes, se mezclaron 80 µl de solución de tensioactivo seca y desgasificada con 2 ml de MAO en una botella con septo y se dejó que reaccionaran durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 64,9 mg del metaloceno rac-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-^tBu₂Ph)Ind]₂ZrCl₂/MAO (0,076 mmoles, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con septo y se dejó con agitación dentro de la cámara sellada con guantes.

15 Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión naranja rojiza y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. Entonces, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, entonces se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó que el catalizador sedimentara encima del PFC y después de 45 minutos se extrajo con sifón el disolvente. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,45 g de un polvo fluido rojo.

Ejemplo comparativo CE3, metaloceno rac-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-^tBu₂Ph)-7-OMe-Ind]₂ZrCl₂

30 Dentro de la cámara sellada con guantes, se mezclaron 80 µl de solución de tensioactivo seca y desgasificada con 2 ml de MAO en una botella con septo y se dejó que reaccionaran durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 69,4 mg del metaloceno, rac-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-^tBu₂Ph)-7-OMe-Ind]₂ZrCl₂/MAO, (0,076 mmoles, 1 equivalente) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con septo y se dejó con agitación dentro de la cámara sellada con guantes.

35 Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (300 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión naranja rojiza y se agitó durante 15 minutos a 0 °C / 600 rpm. Entonces, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, entonces se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó que el catalizador sedimentara encima del PFC y después de 45 minutos se extrajo con sifón el disolvente. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,74 g de un polvo fluido rojo.

45 Las propiedades del catalizador se describen en la Tabla 1

Nombre del catalizador	Zr (%)	Al (%)	Al / Zr (molar)
E1	26,60	0,36	250
E2	27,90	0,33	286
E3	26,30	0,35	254
E4	29,00	0,32	306
CE1	0,25	18,6	251
CE2	0,29	24,0	280
CE3	0,29	23,7	276

Polimerizaciones

Homopolimerización

50 Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 5 l. Se alimentaron 200 µl de trietilaluminio como un eliminador en 5 ml de pentano seco y desgasificado. Entonces se cargó la cantidad deseada de hidrógeno (medida en mmoles) y se alimentaron 1100 g de propileno líquido en el reactor.

55 Procedimiento A: La temperatura se estableció a 30 °C. Se lava la cantidad deseada de catalizador (5 a 30 mg) en 5 ml de PFC en el reactor con una sobrepresión de nitrógeno. Entonces se aumenta la temperatura a 70 °C

ES 2 674 576 T3

durante un periodo de 15 minutos. La polimerización se detiene después de 30 minutos ventilando el reactor y lavando con nitrógeno antes de recoger el polímero.

5 Procedimiento B: La temperatura se estableció a 20 °C. Se lava la cantidad deseada de catalizador (3 a 30 mg) en 5 ml de PFC en el reactor con una sobrepresión de nitrógeno. Después de 5 minutos la temperatura se aumenta a 70 °C durante un periodo de 15 minutos. La polimerización se detiene después de 60 minutos ventilando el reactor y lavando con nitrógeno antes de recoger el polímero.

La actividad del catalizador se calculó basándose en el periodo de 30 (o 60) minutos según la siguiente fórmula:

$$10 \quad \text{Actividad del catalizador (kg / g(cat) * h)} = \frac{\text{cantidad de polímero producida (kg)}}{\text{carga de catalizador (g) x tiempo de polimerización (h)}}$$

Los resultados de la homopolimerización se desvelan en la Tabla 2

Tabla 2: Resultados de la homopolimerización con el catalizador CE1, CE2, CE3 y E1, E2, E3, E4, Polimerizaciones PC1-PC9, y PE1 - PE12

Tipo de catalizador		Cat (mg)	Tiempo (min)	H ₂ (mmol) ***	Rendimiento de pol. (kg/g/h)	Un cat (kg/g/h)	Un Mt (kg de Mt/h)	MFR ₂ (g/10')	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	T _c (°C)
CE1	PC1	13,5	30	1	61	9,1	3639	3,6**	676	2,4	149,3	110,5
	PC2	22,9	60*	6	178	7,8	3106	64,0**	382	2,4	150,1	106,5
	PC3	25,4	60*	15	206	8,1	3249	4,8	252	2,6	150,7	108,9
CE2	PC4	11,1	60*	1	99	9,0	3088	9,4**	574	2,5	156,5	111,9
	PC5	5,5	60*	6	100	18,2	6270	1,9	302	2,4	158,9	112,2
	PC6	10,7	60*	15	218	20,4	7025	21,0	179	2,4	156,6	112,7
CE3	PC7	18,3	30	1	50	5,5	1888	1,9	347	2,0	159,4	113,5
	PC8	16,1	30	6	120	15,0	5157	19,0	190	2,1	156,2	113,8
	PC9	13,6	30	15	114	16,8	5781	120	106	2,2	156,6	116,5
E1	PE1	11,2	60*	1	146	13,0	3624	17,0**	483	2,6	150,7	110,4
	PE2	9,3	60*	6	252	27,1	7518	2,0	308	2,5	153,8	109,0
	PE3	15,1	60*	15	408	27,0	7506	14,0	203	2,5	151,2	111,4
E2	PE4	10,8	60*	1	154	14,3	4332	22,0**	481	2,4	148,9	109,3
	PE5	9,6	60*	6	247	25,8	7809	120,0**	303	2,4	150,4	111,2
	PE6	10,0	60*	15	299	29,9	9067	13,0	204	2,4	149,6	110,3
E3	PE7	10,2	60*	1	153	15,0	4277	19,0**	607	2,1	148,3	109,0
	PE8	10,4	60*	6	264	25,4	7245	2,7	316	2,3	149,6	107,2
	PE9	9,7	60*	15	294	30,3	8669	21,0	174	2,5	149,8	110,4
E4	PE10	10,2	60*	1	143	14,1	4393	9,4**	756	2,3	148,4	107,7
	PE11	9,6	60*	6	239	24,9	7767	91,0**	390	2,4	150,3	108,3
	PE12	10,7	60*	15	320	29,9	9352	11,0	220	2,4	149,2	109,7

* procedimiento B, ** MFR₂₁ (g/10min),

Resultados de RMN para homoPP de las series de polimerización con 6 mmoles de H₂ se desvelan en la Tabla 3

Tabla 3 Resultados de RMN

Receta de catalizador	2,1e %	% de mmmm
E1	0,87	99,32
E2	1,04	99,26
E3	1,04	99,56
E4	1,01	99,44
CE3	0,45	99,06
CE2	0,41	99,35
CE1	0,98	99,14

5 Polimerización al azar

10 Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 5 l. Se alimentaron 200 µl de trietilaluminio como eliminador en 5 ml de pentano seco y desgasificado. Entonces se cargó la cantidad deseada de hidrógeno (6 mmoles) (medida en mmoles) y se alimentaron 1100 g de propileno líquido en el reactor. Se alimentó la cantidad deseada de etileno al reactor.

15 Procedimiento A: La temperatura se estableció a 30 °C. Se lava la cantidad deseada de catalizador (5 a 30 mg) en 5 ml de PFC en el reactor con una sobrepresión de nitrógeno. Entonces se eleva la temperatura a 70 °C durante un periodo de 15 minutos. La polimerización se detiene después de 30 minutos ventilando el reactor y lavando con nitrógeno antes de recoger el polímero.

La actividad del catalizador se definió como antes basándose en el periodo de 30 minutos. Los resultados de la polimerización al azar se desvelan en la Tabla 4:

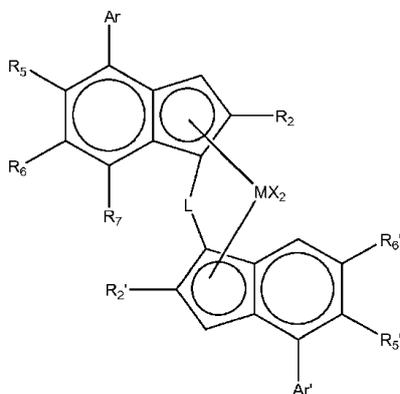
Tabla 4: Resultados de la polimerización al azar C3/C2 con CE2 - CE3 y E1, E3 y E4.

Receta de catalizador	Cat (mg)	Alimentación de C ₂ (g)	Rendimiento de polímero (g)	Actividad (kg/(g(cat)* h))	Un Mt (kg/g de Mt/h)	MFR ₂ (g/10 min)	MFR ₂₁ (g/10 min)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	T _c (°C)	FTIR C ₂ (% en peso)	RMN C ₂ (% en peso)
E1	PE13	11,7	19,9	306	52,3	1,5		345	2,3	139,3	99,7	1,5	1,6
	PE14	9,6	39,9	144	30,1	1,2		356	2,6	128,0	90,0	3,1	3,0
	PE15	10,6	50,0	135	25,5	1,3		344	2,7	122,8	84,9	4,4	3,7
E3	PE16	7,9	20,0	258	65,3	2,8		306	2,3	136,3	96,6	1,6	1,8
	PE17	8,2	39,9	176	42,9	2,7		293	2,4	124,5	86,3	4,0	3,2
E4	PE18	10,5	50,2	219	41,7		142,0	308	2,4	117,4	79,7	4,7	3,5
	PE19	10,6	19,9	295	55,7	1,3	160,0	317	2,3	137,1	98,8	1,5	1,6
	PE20	8,9	40,0	168	37,7	2,1		305	2,2	126,7	89,2	3,3	3,1
CE2	PE21	10,0	50,0	199	39,8		120,0	321	2,2	120,8	82,9	4,1	3,6
	PC10	9,9	20,0	137	27,8	4,9		251	2,2	142,9	102,0	1,5	1,5
	PC11	12,3	39,9	110	17,9	11,0		208	2,3	130,8	91,5	3,0	2,8
CE3	PC12	10,5	50,0	68	12,9	13,0		205	2,3	124,7	88,3	4,3	3,7
	PC13	10,6	20,7	141	26,7	7,7		235	2,2	138,5	99,9	1,8	1,2
	PC14	11,6	39,9	103	17,8	4,1		278	2,1	124,7	87,0	4,6	n.d.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador que comprende

5 (i) un complejo asimétrico de fórmula (I)



10 en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_{2-}$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_{2-}$, $-R'_2Ge-$, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C1-C20, tri(alquilo C1-C20)sililo, arilo C6-C20, aril C7-C20-alquilo o alquil C7-C20-arilo;

R₂ y R_{2'} son cada uno independientemente hidrocarbilo C1-10 lineal;

R₅ y R_{5'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-20;

R₆ y R_{6'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-20;

R₇ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-20 o es ZR₃;

Z es O o S, preferentemente O;

R₃ es un grupo hidrocarbilo C1-10;

Ar es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R₈;

Ar' es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R₈;

R₈ y R_{8'} son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo C1-20;

con la condición de que al menos uno de R₆ o R₇ no sea H;

y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13, por ejemplo boro.

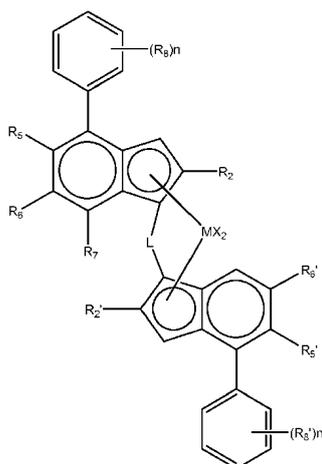
30 2. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente, en el que el complejo es un isómero anti racémico.

3. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente, en el que R₂ es alquilo C1-6 lineal, preferentemente metilo.

35 4. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente, en el que uno de R₆ o R₇ es H.

5. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente, en el que R₅ es H y R_{5'} es H.

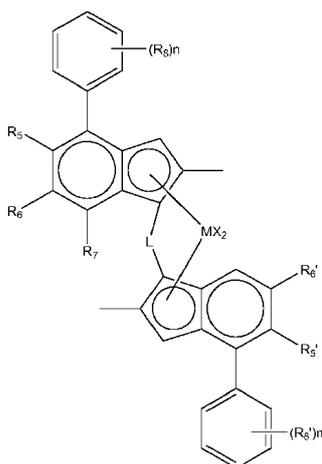
40 6. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho complejo es de fórmula (II)



M es circonio o hafnio;

- 5 cada X es un ligando sigma;
 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C1-C20, tri(alquil C1-C20)sililo, arilo C6-C20, aril C7-C20-alquilo o alquil C7-C20-arilo;
 10 R_2 y R_2' son cada uno independientemente alquilo C1-4 lineal;
 R_5 y R_5' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-10 alifático;
 R_6 y R_6' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-10 alifático;
 R_7 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-10 alifático o es ZR_3 ;
 Z es O o S, preferentemente O;
 R_3 es un grupo alquilo C1-10;
 15 R_8 y R_8' son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo C1-20 alifático.
 n es 0, 1, 2 o 3;
 n' es 0, 1, 2 o 3;
 con la condición de que uno de R_6 y R_7 no sea H.

- 20 7. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho complejo es de fórmula (III)

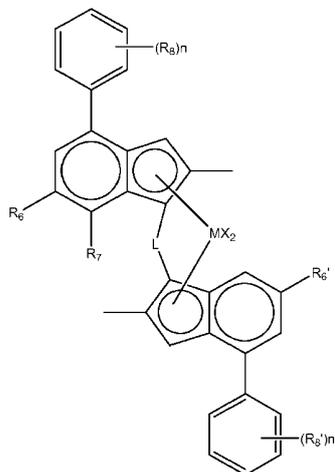


en la que

- 25 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C1-6, grupo alquilo C1-6, fenilo o bencilo;
 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C1-C20, tri(alquil C1-C20)sililo, arilo C6-C20, aril C7-C20-alquilo o alquil C7-C20-arilo; preferentemente dimetilsililo, metileno o etileno;
 30 R_5 y R_5' son hidrógeno o un grupo alquilo C1-10;
 R_6 y R_6' son hidrógeno o un grupo alquilo C1-10;
 R_7 es hidrógeno o grupo alquilo C1-10 o es OR_3 ;
 R_3 es un grupo alquilo C1-10;

n es 1 a 3, por ejemplo 2;
 n' es 1 a 3, por ejemplo 1;
 y R_6 y R_6' son un grupo hidrocarbilo C1-10 alifático;
 con la condición de que uno de R_6 y R_7 no sea H.

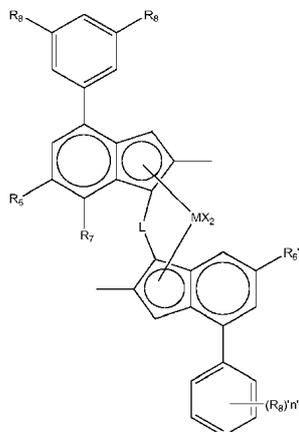
5 8. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho complejo es de fórmula (IV):



10 en la que

M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C1-6, grupo alquilo C1-6, fenilo o bencilo;
 15 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C1-C20, tri(alquilo C1-C20)sililo, arilo C6-C20, aril C7-C20-alquilo o alquil C7-C20-arilo; preferentemente dimetilsililo
 R_6 es hidrógeno o un grupo alquilo C1-10;
 R_6' es hidrógeno o un grupo alquilo C1-10;
 R_7 es hidrógeno o C1-10 grupo alquilo o es OR_3 ;
 R_3 es un grupo alquilo C1-10;
 n es 1 a 3, por ejemplo 2;
 n' es 1 a 3, por ejemplo 1;
 y R_6 y R_6' son un grupo alquilo C1-10;
 con la condición de que uno de R_6 y R_7 no sea H.

25 9. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho complejo es de fórmula (V)

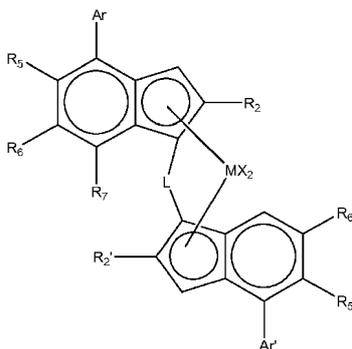


30 en la que L, M y X son como se define anteriormente en este documento (por ejemplo, en la fórmula (II-IV));

R_6 es hidrógeno o un grupo alquilo C1-6;
 R_6' es hidrógeno o un grupo alquilo C1-6;
 35 R_7 es hidrógeno o grupo alquilo C1-6 o es OR_3 ;

R₃ es preferentemente un grupo alquilo C1-6;
 n' es 1 a 3, por ejemplo 1;
 y R₈ y R₈' son un grupo alquilo C1-10, por ejemplo grupo alquilo C3-8; con la condición de que uno de R₆ y R₇ no sea H.

- 5
10. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho cocatalizador es MAO.
11. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente en forma sólida, preferentemente en forma sólida en partículas, soportado sobre un material de soporte externo, como sílice o alúmina, o, preferentemente libre de un soporte externo.
12. Un catalizador según cualquier reivindicación precedente obtenible por un proceso en el que
- 15 (a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de los componentes de catalizador (i) y (ii) dispersa en un disolvente para formar gotitas dispersas; y
- (b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotitas dispersas.
13. Un proceso para la fabricación de un catalizador según la reivindicación 1 que comprende obtener un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador que comprende un compuesto de un metal del grupo 13; formar un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende una solución de los componentes de catalizador (i) y (ii) dispersa en un disolvente, y solidificar dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas.
14. Un proceso para la polimerización de al menos una olefina que comprende hacer reaccionar dicha al menos una olefina con un catalizador según la reivindicación 1, especialmente para la formación de polipropileno, ya sea homopolímeros o copolímeros tales como copolímeros aleatorios y copolímeros de propileno heterofásicos.
15. Un complejo asimétrico de fórmula (I)



en la que

- 35 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma;
 L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C1-C20, tri(alquilo C1-C20)sililo, arilo C6-C20, aril C7-C20-alquilo o alquil C7-C20-arilo;
- 40 R₂ y R₂' son cada uno independientemente hidrocarbilo C1-10 lineal;
 R₅ y R₅' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-20;
 R₆ y R₆' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-20;
 R₇ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C1-20 o es ZR₃;
 Z es O o S, preferentemente O;
- 45 R₃ es un grupo hidrocarbilo C1-10;
 Ar es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R₈;
 Ar' es un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R₈';
- 50 R₈ y R₈' son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo C1-20; con la condición de que al menos uno de R₆ o R₇ no sea H.