

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 891**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

**C08F 4/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2017 PCT/US2017/054270**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2018 WO18064461**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2017 E 17791772 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3519469**

54 Título: **Complejos de metales del grupo IV de fosfaguanidina bis-ligados y catalizadores de polimerización de olefinas producidos a partir de los mismos**

30 Prioridad:

**30.09.2016 US 201662402541 P**

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

**19.04.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAMELIO, ANDREW M.;  
KRASOVSKIY, ARKADY L.;  
CHRISTIANSON, MATTHEW D.;  
HAZARI, AMARUKA;  
SPINNEY, HEATHER y  
FROESE, ROBERT D.J.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 819 891 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Complejos de metales del grupo IV de fosfaguanidina bis-ligados y catalizadores de polimerización de olefinas producidos a partir de los mismos

## Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

- 5 La presente solicitud reivindica la prioridad con respecto a la solicitud provisional de Estados Unidos 62/402.541, presentada el 30 de septiembre de 2016, que se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

## Campo técnico

Las realizaciones de la presente divulgación generalmente se refieren a la síntesis de sistemas catalíticos metálicos de fosfaguanidina bis-ligados usados en polimerización de olefinas.

## 10 Antecedentes

Los polímeros basados en olefinas se utilizan en la fabricación de una diversidad de artículos y productos, y de este modo, existe una gran demanda industrial de dichos polímeros. Los polímeros basados en olefinas, tales como polietileno y/o polipropileno, se producen a través de diversos sistemas catalíticos. La selección de dichos sistemas catalíticos usados en el proceso de polimerización es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de dichos polímeros basados en olefinas.

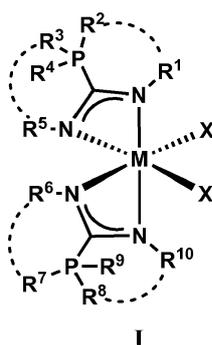
15 El proceso de polimerización de poliolefinas puede variar de distintas maneras para producir una amplia diversidad de poli(resinas de olefina) resultantes, que tienen diferentes propiedades físicas adecuadas para su uso en diferentes aplicaciones. En general, se sabe que la poliolefina se puede producir en un proceso de polimerización en fase de disolución, un proceso de polimerización en fase gaseosa y/o un proceso de polimerización en fase de suspensión en uno o más reactores, por ejemplo, conectados en serie o en paralelo, en presencia de uno o más sistemas catalíticos de polimerización de olefinas.

20 A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de sistemas catalíticos adecuados para la polimerización de poliolefinas, tales como polietileno, todavía existe la necesidad de catalizadores de polimerización de olefinas mejorados para satisfacer la demanda industrial de polímeros basados en olefinas.

## 25 Resumen

Por consiguiente, las presentes realizaciones van destinadas a sistemas catalíticos de polimerización de olefinas, que proporcionan esquemas sintéticos alternativos para satisfacer la demanda industrial de polímeros basados en olefinas. Las realizaciones de la presente divulgación van destinadas a nuevos procatalizadores y sistemas catalíticos.

30 Una o más realizaciones de la presente divulgación incluyen un complejo de metal-ligando de acuerdo con el compuesto de fosfaguanidina de fórmula I.



35 En la fórmula I, R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> independientemente incluyen los mismos o diferentes restos seleccionados entre hidruro, restos alifáticos, heteroalifáticos, aromáticos y heteroaromáticos; cada R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> independientemente incluye los mismos o diferentes restos seleccionados entre restos alifáticos, restos aromáticos o restos heteroaromáticos; cada R<sup>4</sup> y R<sup>9</sup> independientemente incluye un par de electrones solitario o un heteroátomo que incluye, sin limitación, oxígeno, azufre, nitrógeno o boro; M está seleccionado entre titanio, circonio o hafnio; X está seleccionado entre restos alifáticos, restos aromáticos, restos NR<sup>N</sup><sub>2</sub> o restos haluro, donde R<sup>N</sup> está seleccionado entre restos alquilo, arilo o heteroarilo; y cada línea discontinua opcionalmente define una conexión de puente.

En la presente memoria se describen etileno/ $\alpha$ -olefina producido a partir del catalizador de ligando metálico de fórmula I.

## 40 Descripción detallada

A continuación se describen realizaciones específicas de la presente solicitud. Sin embargo, la divulgación se puede

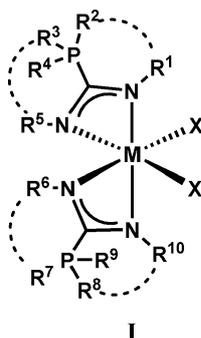
realizar de diferentes formas y no se debe interpretar como limitada a las realizaciones establecidas en la presente divulgación. Más bien, las presentes realizaciones se proporcionan de modo que la presente divulgación sea exhaustiva y completa y transmita por completo el alcance de la cuestión objetivo a los expertos en la materia.

5 Los compuestos, ligandos, complejos, compuestos de metal-ligando o complejos se denominan "compuestos de fosfaguanidina". Sin embargo, la expresión "fosforil guanidina" se considera intercambiable y, por lo tanto, el uso de "fosforil guanidina" no excluye compuestos llamados "fosfaguanidina" y viceversa.

10 En algunas realizaciones, el ligando de fosfaguanidina se puede obtener en un solo paso mediante la hidrofosfinación de una carbodiimida disponible comercialmente usando una dialquil o diarilfosfina o mediante una secuencia de 4 etapas que comienza con el correspondiente isotiocianato. La condensación con una amina genera la tiourea que posteriormente se somete a metilación con yodometano para proporcionar las metilisotiureas con elevados rendimientos. La activación con nitrato de plata estequiométrica en presencia de trietilamina genera carbodiimidas, que son electrófilos competentes para la inserción de fosfinas y boranos de fosfina disustituidos utilizando cantidades subestequiométricas de *n*-butil litio o KHMDS. Las dos primeras reacciones no requieren purificación, y la única purificación necesaria para las dos últimas reacciones es una filtración a través de un filtro Celite® o un filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) usando hexanos y/o tolueno o benceno para eliminar los subproductos insolubles. A 15 continuación, se proporciona una ilustración adicional de varias rutas sintéticas en la sección de Ejemplos.

Ligandos metálicos de fosfaguanidina

20 La fórmula I, como se muestra a continuación, tiene al menos dos restos de fosfaguanidina y un centro de metal de transición como parte de su estructura principal. La estructura general para el resto de fosfaguanidina se puede encontrar en otros ligandos y otros complejos metálicos de fosfaguanidina dentro de la presente divulgación.



25 En la fórmula I, cada R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> independientemente incluye los mismos o diferentes restos seleccionados entre hidruro, restos alifáticos, heteroalifáticos, aromáticos y heteroaromáticos. Cada R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> incluye independientemente los mismos o diferentes restos seleccionados entre restos alifáticos, restos heteroalifáticos, restos aromáticos o restos heteroaromáticos. Cada R<sup>4</sup> y R<sup>9</sup> incluye independientemente un par de electrones solitario, o un heteroátomo que incluye, sin limitación, nitrógeno, oxígeno, azufre o boro. M está seleccionado entre titanio, circonio o hafnio; cada X está seleccionado independientemente entre restos alifáticos, restos aromáticos, haluros, restos NR<sup>N</sup><sub>2</sub> o restos haluro, donde R<sup>N</sup> está seleccionado entre restos alquilo, arilo o heteroarilo; y cada línea discontinua opcionalmente define una conexión de puente.

30 Una realización del complejo de fosfaguanidina de acuerdo con la fórmula I incluye que X esté seleccionado entre restos alquilo que incluyen, sin limitación, metilo, trimetilsililmetileno o bencilo, cloro o restos NMe<sub>2</sub>. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> incluyen los mismos o diferentes restos seleccionados entre anillos de fenilo, anillos de fenilo sustituidos o grupos alquilo; R<sup>4</sup> y R<sup>9</sup> incluyen un par de electrones solitario; y R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> incluyen los mismos o diferentes restos seleccionados entre hidruro, alquilo que incluye, pero sin limitación, metilo, etilo, *iso*-propilo, ciclohexilo *terc*-butilo, 35 adamantilo, neopentilo, fenetilo, bencilo o restos de fenilo sustituido y no sustituido.

40 En una o más realizaciones, cada R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> está elegido independientemente entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido o no sustituido o arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido o no sustituido. En algunas realizaciones, cada R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> está elegido independientemente entre alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido o no sustituido, tal como metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 2-etilhexilo, 1-heptilo, 1-nonilo, 1-decilo, 2,2,4-trimetilpentilo o bencilo; un cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo; o un arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido o no sustituido tal como fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo, 2,4,6-triisopropilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-metil-4,6-diisopropilfenilo, 4-metoxifenilo y 4-metoxi-2,6-dimetilfenilo, 4-metilfenilo, naftilo y naftilo sustituido.

45 En una o más realizaciones, cada R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se elige independientemente entre fenilo o ciclohexilo; y R<sup>4</sup> y R<sup>9</sup> son un par de electrones solitario o un oxígeno.

En algunas realizaciones, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> pueden ser fenilo; y R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> se eligen independientemente entre 2-metilfenilo, 4-metilfenilo, ciclohexilo, etilo, 2-propilo, 2,2-dimetilpropilo, bencilo, naftilo o 2,6-dimetilfenilo.

En otras realizaciones, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> pueden ser ciclohexilo; y R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> son 2-propilo.

En algunas realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>10</sup> son bencilo; y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son ciclohexilo. En otras realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>10</sup> son bencilo; y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son isopropilo. En una o más realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>10</sup> son bencilo; y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son naftilo. En otras realizaciones, R<sup>1</sup> y R<sup>10</sup> son bencilo; y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son 2,6-dimetilfenilo.

5 La expresión "seleccionado independientemente" se usa en la presente memoria para indicar que los grupos R, tales como, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, pueden ser idénticos o diferentes (por ejemplo, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> pueden ser todos alquilo sustituido o R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser alquilo sustituido y R<sup>3</sup> puede ser arilo, etc.) El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa (por ejemplo, un disolvente hexano, incluye hexanos). Un grupo R nombrado generalmente tendrá la estructura que se reconoce en la técnica como correspondiente a los grupos R que tienen ese nombre. Las presentes definiciones  
10 están destinadas a complementar e ilustrar, sin excluir, las definiciones conocidas por los expertos en la materia.

Los términos y expresiones "resto", "grupo funcional", "grupo" o "sustituyente" se pueden usar indistintamente en la presente memoria descriptiva, pero los expertos en la materia pueden reconocer ciertas partes de un complejo o compuesto como un resto en lugar de un grupo funcional y viceversa. Además, el término "resto" incluye grupos funcionales y/o residuos ligados discretos que están presentes en los compuestos de fosfaguanidina o los complejos de metal-ligando de la presente divulgación. El término "resto" tal como se usa en la presente solicitud incluye unidades  
15 individuales como se describe en la fórmula I.

El término "complejo" significa un metal y ligando coordinados de manera conjunta para formar un único compuesto molecular. La coordinación se puede formar a través de enlaces dativos o covalentes. Con fines ilustrativos, ciertos grupos representativos se definen dentro de la presente divulgación. Las presentes definiciones están destinadas a  
20 complementar e ilustrar, sin excluir, las definiciones conocidas por los expertos en la materia.

El término "alifático" abarca los términos y expresiones "alquilo", "alquilo ramificado", "hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" "hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido", "hidrocarbilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)" e "hidrocarbilenos (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido".

El término "heteroalifático" incluye "heterohidrocarbilos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" y heterohidrocarbilos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituidos "[[(C+Si)<sub>3</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>] organosilileno", [(C+Si)<sub>3</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>] organosilileno sustituido" "[[(C+Ge)<sub>3</sub>-(C+Ge)<sub>40</sub>] organogermileno" y  
25 "[[(C+Ge)<sub>3</sub>-(C+Ge)<sub>40</sub>] organogermileno sustituido".

El término "aromático" o "arilo" abarca las expresiones: "arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>)" y " grupo arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido". El término "heteroaromático" incluye "heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" y "heteroarilo (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)".

En una realización alternativa, cada uno de los hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) y heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) de uno o más de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> independientemente no está sustituido o está sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>, donde cada R<sup>S</sup> independientemente es un átomo de halógeno, sustitución de polifluoro, sustitución de perfluoro, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), heteroarilo (C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>), F<sub>3</sub>C, FCH<sub>2</sub>O, F<sub>2</sub>HCO, F<sub>3</sub>CO, (R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>Si, (R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>Ge, (R<sup>C</sup>)O, (R<sup>C</sup>)S, (R<sup>C</sup>)S(O), (R<sup>C</sup>)S(O)<sub>2</sub>, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>P, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>N, (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N, NC, NO<sub>2</sub>, (R<sup>C</sup>)C(O)O, (R<sup>C</sup>)OC(O), (R<sup>C</sup>)C(O)N(R<sup>C</sup>) o (R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O), o dos de los R<sup>S</sup> se toman de forma conjunta para formar un alquilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, donde cada R<sup>S</sup> independientemente es un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido.  
30

Cuando se usa para describir ciertos grupos químicos que contienen átomos de carbono (por ejemplo, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)), el término entre paréntesis (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) se puede representar como "(C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>)", que significa que la versión no sustituida del grupo químico comprende desde un número x átomos de carbono hasta un número y átomos de carbono, donde cada x e y independientemente son números enteros como se describe para el grupo químico. La versión R<sup>S</sup> sustituido del grupo químico puede contener más de y átomos de carbono dependiendo de la naturaleza de R<sup>S</sup>. De este modo, por ejemplo, un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido contiene de 1 a 40 átomos de carbono (x = 1 e y = 40). Cuando el grupo químico está sustituido por uno o más sustituyentes R<sup>S</sup> que contienen átomos de carbono, el grupo químico (C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>) sustituido puede comprender más de y átomos de carbono totales; es decir, el número total de átomos de carbono del grupo químico (C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>) sustituido con sustituyente(s) que contiene(n) átomos de carbono es igual a y más la suma del número de átomos de carbono de cada uno de los sustituyente(s) que contienen átomos de carbono. Se entiende que cualquier átomo de un grupo químico que no se especifique en la presente memoria es un átomo de hidrógeno.  
35  
40  
45

En algunas realizaciones, puede suceder que cada uno de los grupos químicos (por ejemplo, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>) del complejo metálico de fórmula I no esté sustituido, es decir, se pueda definir sin el uso de un sustituyente R<sup>S</sup>, siempre que se cumplan las condiciones anteriormente mencionadas. En otras realizaciones, al menos uno de los grupos químicos del complejo metal-ligando de fórmula I contiene independientemente uno o más sustituyentes R<sup>S</sup>. Cuando el complejo de metal-ligando contiene dos o más sustituyentes R<sup>S</sup>, cada R<sup>S</sup> independientemente se une a un grupo químico sustituido igual o diferente. Cuando dos o más R<sup>S</sup> están unidos a un mismo grupo químico, independientemente están unidos a un mismo átomo de carbono o heteroátomo diferente, según sea el caso, en el mismo grupo químico hasta e incluyendo la persustitución del grupo químico.  
50

El término "persustitución" significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente, según sea el caso, está reemplazado por un sustituyente (por ejemplo, R<sup>S</sup>) El término "polisustitución" significa que cada uno de al menos dos, pero no todos, átomos de hidrógeno (H) unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido  
55

correspondiente, según sea el caso, está sustituido por un sustituyente (por ejemplo, R<sup>S</sup>). El término "monosustitución" significa que únicamente un átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente, según sea el caso, está sustituido por un sustituyente (por ejemplo, R<sup>S</sup>). Los sustituyentes alquileno (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) alquileno (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) son especialmente útiles para formar grupos químicos sustituidos que son análogos bicíclicos o tricíclicos, según sea el caso, de los correspondientes grupos químicos no sustituidos monocíclicos o bicíclicos.

Como se usa en la presente memoria, se pretende que las definiciones de los términos hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, hidrocarbilenno, heterohidrocarbilenno, alquilo, alquileno, heteroalquilo, heteroalquileno, arilo, arileno, heteroarilo, heteroarileno, cicloalquilo, cicloalquileno, heterocicloalquilo, heterocicloalquileno, organosilileno, organogermileno incluyan todos los posibles estereoisómeros.

Los grupos heteroalquilo y heteroalquileno son radicales o diradicales saturados de cadena lineal o ramificada, respectivamente, que contienen átomos de carbono (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), y uno o más de los heteroátomos o grupos heteroatómicos O; S; N; S(O); S(O)<sub>2</sub>; S(O)<sub>2</sub>N; Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>; Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>; P(R<sup>C</sup>); P(O)(R<sup>C</sup>); y N(R<sup>C</sup>), como se ha definido anteriormente, donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileno independientemente no está sustituido o está sustituido con uno o más R<sup>S</sup>. Los ejemplos de grupos heteroalquilo sustituido y no sustituido son metoxilo; etoxilo; trimetilsililo; dimetilfenilsililo; *tert*-butildimetilsililo; y dimetilamino.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical de hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y la expresión "hidrocarbilenno (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un hidrocarburo diradical de 1 a 40 átomos de carbono, en el que cada radical y diradical de hidrocarburo es independientemente aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico condensado y no condensado, incluido bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical y diradical de hidrocarburo independientemente es igual o diferente de otro radical y diradical de hidrocarburo, respectivamente, e independientemente no está sustituido o está sustituido por uno o más R<sup>S</sup>.

En algunas realizaciones, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) independientemente es un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido o no sustituido, cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>), cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-alquileno (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) o aril (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-alquileno (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). En realizaciones adicionales, cada uno de los grupos hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) mencionados anteriormente tiene independientemente un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)), y en otras realizaciones, un máximo de 15 átomos de carbono.

La expresión "alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical de hidrocarburo saturado lineal o ramificado de 1 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R<sup>S</sup>. Los ejemplos de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido; alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido; alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 2,2-dimetilpropilo, 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 2-etilhexilo, 1-heptilo; 1-nonilo; 1-decilo; 2,2,4-trimetilpentilo; los ejemplos de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido; alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) sustituido; trifluorometilo; trimetilsililmetilo; metoximetilo; dimetilaminometilo; trimetilgermilmetilo; fenilmetil (bencilo); 2-fenil-2,2-metiletilo; 2-(dimetilfenilsilil) etilo; y dimetil (*t*-butil) sililmetilo.

La expresión "arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical aromático mono-, bi- o tricíclico no sustituido o sustituido (por uno o más R<sup>S</sup>) de 6 a 40 átomos de carbono, de los cuales al menos 6 a 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del anillo aromático, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente; donde un anillo es aromático y el segundo y tercer anillos opcionales independientemente están condensados o no condensados y el segundo y tercer anillos son cada uno, de manera independiente y opcional, aromáticos. Los ejemplos de arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido; arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido; fenilo; bifenilo; *orto*-terfenilo; *meta*-terfenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naitilo; tetrahidronaftilo; fenantrenilo y trifenilo. Los ejemplos de arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido; arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) sustituido; 2,6-bis [alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)]-fenilo; 2-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-fenilo; 2,6-bis alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-fenilo; 2,4,6-tris alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; 2,6-dimetilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo; 2,4,6-triisopropilfenilo; 2,4,6-trimetilfenilo; 2-metil-6-trimetilsililfenilo; 2-metil-4,6-diisopropilfenilo; 4-metoxifenilo; y 4-metoxi-2,6-dimetilfenilo.

La expresión "cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical de hidrocarburo cíclico o policíclico saturado (es decir, condensado o no condensado) de 3 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R<sup>S</sup>. Otros grupos cicloalquilo (por ejemplo, alquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)) se definen de manera análoga. Los ejemplos de cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido, cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido; ciclopropilo; ciclobutilo; ciclopentilo; ciclohexilo; cicloheptilo; ciclooctilo; ciclononilo; ciclodecilo; octahidroindenilo; biciclo [4.4.0] decilo; biciclo [2.2.1] heptilo; y triciclo [3.3.1.1] decilo. Los ejemplos de cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido son cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido; cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) sustituido; 2-metilciclohexilo; y perfluorociclohexilo.

Los ejemplos de hidrocarbilenno (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) son hidrocarbilenno (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido o no sustituido; arileno (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>), cicloalquileno (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) y alquileno (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) (por ejemplo, alquileno (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)).

La expresión "alquileno (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un diradical saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada de 1 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R<sup>S</sup>. Los ejemplos de alquileno (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son alquileno (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido, incluyendo 1,3-alquileno (C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido; 1,4-alquileno (C<sub>4</sub>-

C<sub>10</sub>); -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-; y -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH (CH<sub>3</sub>)-. Los ejemplos de alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido con alquileo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) sustituido; -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-; y -(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (es decir, un 1,20-eicosileno normal con sustitución de 6,6-dimetilo). Como se ha mencionado anteriormente, dos R<sup>S</sup> se pueden tomar de manera conjunta para formar un alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), ejemplos de alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido también incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano; 1,2-bis(metilen)ciclohexano; 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano; y 2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano.

La expresión "cicloalquileo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un diradical cíclico (es decir, los radicales están sobre los átomos del anillo) de 3 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido por uno o más R<sup>S</sup>. Los ejemplos de cicloalquileo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son 1,3-ciclobutileno, 1,3-ciclopentileno y 1,4-ciclohexileno. Los ejemplos de cicloalquileo (C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son 2-trimetilsilil-1,4-ciclohexileno y 1,2-dimetil-1,3-ciclohexileno.

Las expresiones "heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" y "heterohidrocarbilenilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significan un radical o diradical de heterohidrocarburo, respectivamente, de 1 a 40 átomos de carbono, y cada heterohidrocarburo tiene independientemente uno o más heteroátomos o grupos heteroatómicos O; S; N; S(O); S(O)<sub>2</sub>; S(O)<sub>2</sub>N; Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>; Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>; P(R<sup>C</sup>); P(O)(R<sup>C</sup>); y N(R<sup>C</sup>), donde independientemente cada R<sup>C</sup> es hidrógeno, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido o heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) no sustituido, heterohidrocarbilo, o se encuentra ausente (por ejemplo, ausente cuando N comprende -N=). Cada heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) y heterohidrocarbilenilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) independientemente no está sustituido o está sustituido (por uno o más R<sup>S</sup>), aromáticos o no aromáticos, saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclico (incluido mono y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de ellos; y cada uno es, respectivamente, igual o diferente de otro.

El heterohidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) independientemente es heteroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) sustituido o no sustituido, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-O-, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-S-, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-S(O)-, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-S(O)<sub>2</sub>-, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>-, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>-, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-N(R<sup>C</sup>)-, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)-P(R<sup>C</sup>)-, heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>), heterocicloalquil (C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>)-alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>), heterocicloalquil (C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>)heteroalquileo-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>), heteroaril (C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>) alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), aril (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>) o heteroaril (C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>) heteroalquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). La expresión "heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)" significa un radical de hidrocarburo heteroaromático mono-, bi- o tricíclico sustituido o no sustituido (por uno o más R<sup>S</sup>) de 1 a 40 átomos de carbono totales y de 1 a 6 heteroátomos, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, donde un anillo es aromático y el segundo y tercer anillos opcionales están condensados o no condensados; y el segundo o tercer anillos son cada uno de manera independiente y opcional heteroaromáticos. Otros grupos heteroarilo (por ejemplo, heteroarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)) se definen de manera análoga. El radical de hidrocarburo heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 o 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene de 1 a 4 átomos de carbono y de 4 a 1 heteroátomos, respectivamente, cada heteroátomo es O, S, N o P. Los ejemplos de radicales de hidrocarburo heteroaromático de anillo de 5 miembros son pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furano-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene 3 a 5 átomos de carbono y 1 a 3 heteroátomos, siendo los heteroátomos N o P. Los ejemplos de radicales de hidrocarburo heteroaromático de anillo de 6 miembros son piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical de hidrocarburo heteroaromático bicíclico es un sistema de anillo 5,6- o 6,6- condensado. Los ejemplos de radical de hidrocarburo heteroaromático bicíclico de sistema de anillo 5,6- condensado son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Los ejemplos de radical de hidrocarburo heteroaromático bicíclico con sistema de anillo 6,6- condensado son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical de hidrocarburo heteroaromático tricíclico es un sistema de anillo 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6-; o 6,6,6- condensado. Un ejemplo de sistema de anillo 5,6,5- es 1,7-dihidropirrol [3,2-f] indol-1-ilo. Un ejemplo de sistema de anillo 5,6,6- condensado es 1*H*-benzo [f] indol-1-ilo. Un ejemplo de sistema de anillo 6,5,6- condensado es 9*H*-carbazol-9-ilo. Un ejemplo de sistema de anillo 6,6,6- condensado es 9*H*-carbazol-9-ilo. Un ejemplo de sistema de anillo 6,6,6- condensado es acridin-9-ilo.

En algunas realizaciones, el heteroarilo (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) es carbazolilo 2,7-disustituido o carbazolilo 3,6-disustituido, donde cada R<sup>S</sup> independientemente es fenilo, metilo, etilo, isopropilo o terc-butilo, 2,7-di(butilo terciario)-carbazolilo, 3,6-di(butilo terciario)-carbazolilo, 2,7-di(octilo terciario)-carbazolilo, 3,6-di(octilo terciario)-carbazolilo, 2,7-difenilcarbazolilo, 3,6-difenilcarbazolilo, 2,7-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolilo o 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolilo.

Los ejemplos de heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) no sustituido son heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>) no sustituido, heterocicloalquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahydrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahydrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tiociclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

La expresión "átomo de halógeno" significa un átomo de flúor (F), átomo de cloro (Cl), átomo de bromo (Br) o un radical de átomo de yodo (I). Cada átomo de halógeno es independientemente el radical Br, radical F o radical Cl. El término "haluro" significa anión fluoruro (F<sup>-</sup>), cloruro (Cl<sup>-</sup>), bromuro (Br<sup>-</sup>), o yoduro (I<sup>-</sup>).

No hay enlaces O-O, S-S u O-S, que no sean enlaces O-S en un grupo funcional diradical S(O) o S(O)<sub>2</sub>, en las realizaciones anteriormente mencionadas de los complejos metal-ligando de fórmula I. Además, no hay enlaces O-O, P-P, S-S u O-S, aparte de los enlaces O-S en el grupo funcional diradical S(O) o S(O)<sub>2</sub>, en los complejos metal-ligando de fórmula I.

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

M es titanio, circonio o hafnio. En una realización, M es titanio. En otra realización, M es circonio. En otra realización, M es hafnio. En algunas realizaciones, M está en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4. Cada X es independientemente un ligando monodentado o polidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico. X y n se eligen de tal manera que los complejos metal-ligando de fórmula I sean, en general, neutros. En algunas realizaciones, cada X es independientemente el ligando monodentado. En una realización, cuando hay dos o más ligandos monodentados X, cada X es igual. En algunas realizaciones, el ligando monodentado es el ligando monoaniónico. El ligando monoaniónico tiene un estado de oxidación formal neto de -1. Cada ligando monoaniónico puede ser independientemente hidruro, carbanión hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), carbanión heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), haluro, nitrato, carbonato, fosfato, borato, borohidruro, sulfato,  $HC(O)O^-$ , alcóxido o arilóxido ( $RO^-$ ), hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) $C(O)O^-$ ,  $HC(O)N(H)^-$ , hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) $C(O)N(H)^-$ , hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) $C(O)N$ (hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ )) $^-$ ,  $R^KR^L-B^-$ ,  $R^KR^L-N^-$ ,  $R^KO^-$ ,  $R^KS^-$ ,  $R^KR^LP^-$ , o  $R^KR^L-Si^-$ , donde cada  $R^K$ ,  $R^L$  y  $R^M$  independientemente es hidrógeno, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), o  $R^K$  y  $R^L$  se toman juntos para formar un hidrocarbilenio ( $C_2-C_{40}$ ) o heterohidrocarbilenio ( $C_1-C_{40}$ ) y  $R^M$  es como se ha definido con anterioridad.

En algunas realizaciones, al menos un ligando monodentado de X independientemente es el ligando neutro. En una realización, el ligando neutro es un grupo neutro de base de Lewis que es  $R^XNR^KR^L$ ,  $R^KOR^L$ ,  $R^KSR^L$  o  $R^XPR^KR^L$ , donde cada  $R^X$  independientemente es hidrógeno, hidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ), [hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ )] $_3Si$ , [hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ )] $_3Si$ hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ) o heterohidrocarbilo ( $C_1-C_{40}$ ) y cada  $R^K$  y  $R^L$  independientemente es como se ha definido con anterioridad.

En algunas realizaciones, cada X es un ligando monodentado que independientemente es un átomo de halógeno, no hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ) no sustituido, hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ) $C(O)O^-$  no sustituido, o  $R^KR^L-N^-$  donde cada uno de  $R^K$  y  $R^L$  independientemente es un hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ) no sustituido. En algunas realizaciones, cada ligando monodentado X es un átomo de cloro, hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ) (por ejemplo, alquilo ( $C_1-C_6$ ) alquilo o bencilo), hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ) $C(O)O^-$  no sustituido, o  $R^KR^L-N^-$  donde cada uno de  $R^K$  y  $R^L$  independientemente es un hidrocarbilo ( $C_1-C_{10}$ ) no sustituido.

En algunas realizaciones, hay al menos dos grupos X, y los dos grupos X se toman juntos para formar el ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando bidentado neutro. En una realización, el ligando bidentado neutro es un dieno de fórmula  $(R^D)_2C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)_2$ , donde cada  $R^D$  independientemente es H, alquilo ( $C_1-C_6$ ) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando monoaniónico-mono (base de Lewis). El ligando monoaniónico-mono (base de Lewis) puede ser un 1,3-dionato de fórmula (D):  $R^E-CO^-CH-C(=O)-R^E$  (D), donde cada  $R^D$  independientemente es H, alquilo ( $C_1-C_6$ ) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando dianiónico. El ligando dianiónico tiene un estado de oxidación formal neto de -2. En una realización, cada ligando dianiónico es independientemente carbonato, oxalato (es decir,  $^-O_2CC(O)O^-$ ), dicarbanión de hidrocarbilenio ( $C_2-C_{40}$ ), dicarbanión de heterohidrocarbilenio ( $C_1-C_{40}$ ), fosfato o sulfato.

Como se ha mencionado anteriormente, el número y la carga (neutra, monoaniónica, dianiónica) de X están seleccionados dependiendo del estado de oxidación formal de M, de modo que los complejos metal-ligando de fórmula I son, en general, neutros. En algunas realizaciones, cada X es igual, donde cada X es metilo, isobutilo, neopentilo, neofilo, trimetilsililmetilo, fenilo, bencilo o cloro. En otras realizaciones, al menos dos grupos X son diferentes; y en realizaciones adicionales, cada X comprende grupos diferentes seleccionados entre metilo, isobutilo, neopentilo, neofilo, trimetilsililmetilo, fenilo, bencilo y cloro.

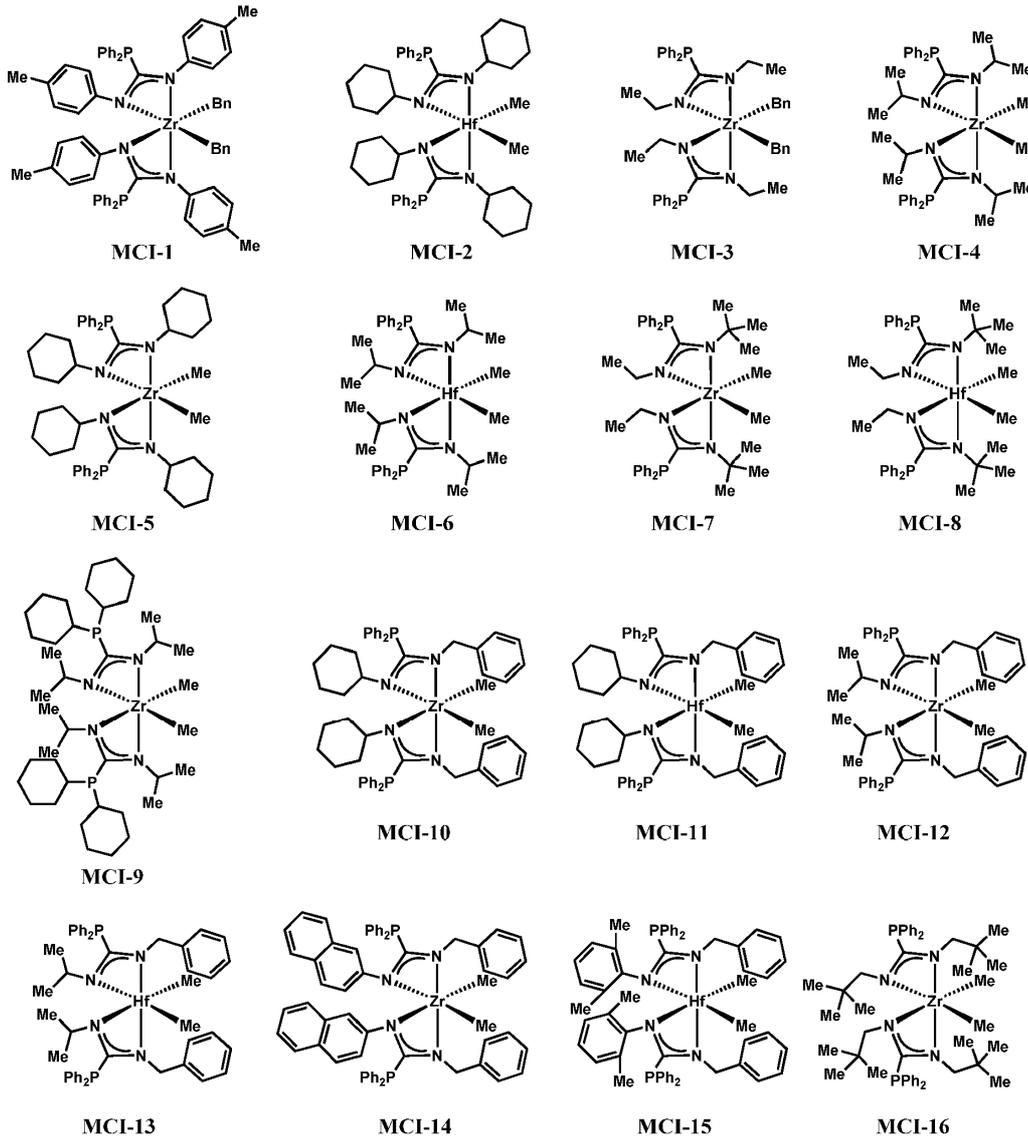
La "conexión de puente", que es opcional en la fórmula I, conecta un grupo R con un grupo R diferente. Por ejemplo, en la fórmula I,  $R^2$  opcionalmente se puede conectar a  $R^1$  a través de una conexión puente que está separada de la fórmula I, como se muestra. La conexión de puente puede ser un resto alifático, un resto heteroalifático, un resto arilo o un resto heteroarilo. Las conexiones de puente opcionales son al menos tres átomos. En la fórmula I, los grupos R que podrían formar una conexión de puente están unidos a heteroátomos, por lo tanto, los átomos en la "conexión puente" son el número de átomos más bajo de un heteroátomo al otro heteroátomo.

En una realización, el complejo metal-ligando de fórmula I es un complejo metálico mononuclear. En otra realización, el ligando metálico de fórmula I comprende un ligando de fosfaguanidina bidentado. En una realización adicional, el sistema catalítico de polimerización de olefinas comprende un componente de procatalizador bidentado ligado a fosfaguanidina doble que facilita la producción de poliolefinas de alto peso molecular ( $M_w$ ) con polidispersidad estrecha y baja incorporación de octeno. En otra realización, los sistemas catalíticos de polimerización de olefinas de complejos y catalizadores de metal-ligando de la presente descripción demuestran transferencia de cadena reversible indicativa del comportamiento de desplazamiento de cadena en presencia de agentes de desplazamiento de cadena apropiados.

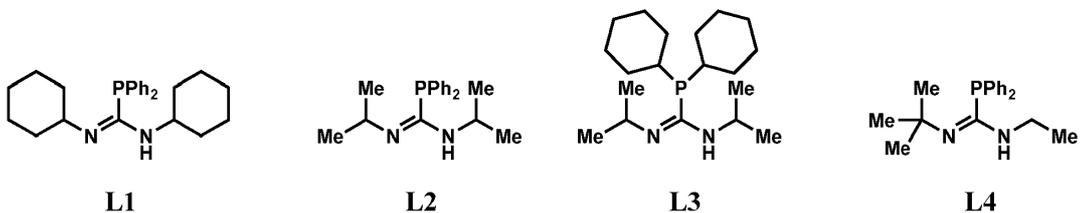
Tal combinación de atributos es particularmente interesante en la preparación de copolímeros de bloque de olefina. En general, la capacidad de ajustar la incorporación de alfa-olefinas y, de este modo, la distribución de ramificaciones de cadena corta es crítica para acceder a materiales con diferenciación de rendimiento.

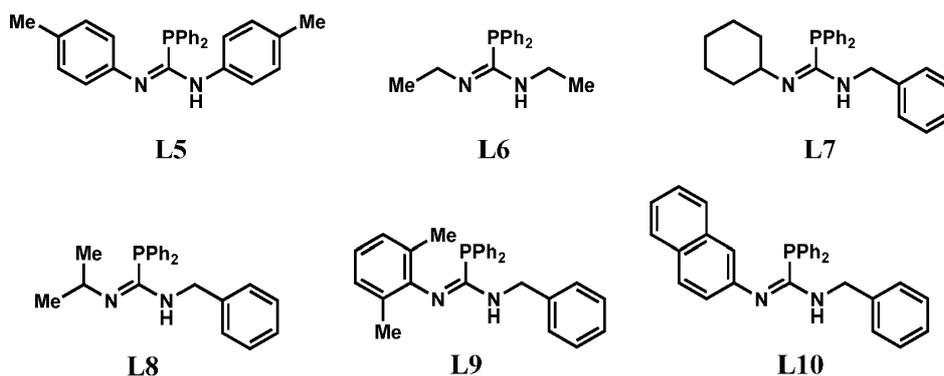
Algunas de las realizaciones mencionadas anteriormente de los complejos metal-ligando que resultan de la fórmula I se muestran a continuación. Las estructuras con el nombre, MCI-#, son una realización específica de la fórmula I, y las estructuras con el nombre, L #, son los precursores del ligando, sin embargo, el número no necesariamente relaciona el complejo metal-ligando con el ligando. Aunque los complejos se pueden clasificar como "catalizadores de polimerización", que incluyen un resto de fosfaguanidina, se debe tener en cuenta que estos catalizadores de polimerización son "complejos metálicos de fosfaguanidina" o "complejos de metal-ligando" y se denominan como tales.

10 Realizaciones específicas de complejos de metal-ligando de fórmula I



15 Hay varios ligandos de fosfaguanidina contemplados en la presente divulgación que con la adición de un metal forman los complejos de metal-ligando anteriormente listados.





Los complejos de metal-ligando se pueden formar a partir de cualesquiera de los ligandos L1 a L10. Los complejos de metal-ligando formados a partir de los ligandos pueden ser catalizadores o procatalizadores. Las expresiones y términos "complejo(s) de metal-ligando", "catalizador(es)", "procatalizadores" o "catalizador de polimerización" se pueden usar indistintamente. Los complejos de metal-ligando divulgados en la presente memoria pueden tener múltiples sitios de reacción, mientras que algunos tienen un único sitio de reacción.

#### Cocatalizadores

El procatalizador que comprende las realizaciones anteriormente mencionadas de los complejos de metal-ligando de fórmula I se vuelve catalíticamente activo por medio de contacto o combinación con el cocatalizador de activación o usando una técnica de activación tal como las que se conocen en la técnica para el uso con reacciones de polimerización de olefinas con base metálica. Los cocatalizadores de activación adecuados para su uso en la presente memoria incluyen alquil aluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (incluido el uso de dichos compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es electrólisis en masa. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. La expresión "alquil aluminio" significa un dihidruro de monoalquil aluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquil aluminio o haluro de dialquil aluminio o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen, por ejemplo, a partir de la Patente de Estados Unidos Número (USPN) 6.103.657. Los ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

Los cocatalizadores de activación de ácido de Lewis a modo de ejemplo son compuestos metálicos del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 a modo de ejemplo son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o compuestos de boro sustituidos con tri(hidrocarbilo). En algunas otras realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 a modo de ejemplo son compuestos de aluminio sustituidos con tri(hidrocarbilo)-sustituidos o compuestos de boro con sustitución de tri(hidrocarbilo) y son compuestos de tri(alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>))aluminio o compuestos de tri(aril(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>))boro y derivados halogenados de los mismos. En algunas otras realizaciones, los compuestos metálicos del Grupo 13 a modo de ejemplo son tris(fenilo sustituido con flúor)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador de activación es un borato de tris(hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)) (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))amonio tetra(hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio tetraquis (pentafluorofenil) borano o cocatalizador-1). Tal y como se usa en la presente memoria, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, un (hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>, un (hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>))<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)N(H)<sub>3</sub><sup>+</sup> o N(H)<sub>4</sub><sup>+</sup>, donde cada hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) puede ser igual o diferente.

Las combinaciones de cocatalizadores de activación de ácido de Lewis neutro a modo de ejemplo incluyen mezclas que comprenden una combinación de un compuesto de tri(alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)) aluminio y un tri(aril (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>))boro, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones a modo de ejemplo son combinaciones de dichas mezclas de ácido de Lewis neutro con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano o cocatalizador-2 con un alumoxano polimérico u oligomérico. Las relaciones de realización a modo de ejemplo de número de moles de (complejo de metal-ligando):(tris(pentafluorofenil)borano):(alumoxano) [por ejemplo, (complejo de metal-ligando del Grupo 4):(tris(pentafluorofenil)borano):(alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, y en otras realizaciones a modo de ejemplo son de 1:1:1.5 a 1:5:10.

Previamente se han mostrados muchos cocatalizadores y técnicas de activación de activación con respecto a diferentes complejos de metal-ligando en los siguientes documentos USPN: patente de Estados Unidos N°. 5.064.802; patente de Estados Unidos N°. 5.153.157; patente de Estados Unidos N°. 5.296.433; patente de Estados Unidos N°. 5.321.106; patente de Estados Unidos N°. 5.350.723; patente de Estados Unidos N°. 5.425.872; patente de Estados Unidos N°. 5.625.087; patente de Estados Unidos N°. 5.721.185; patente de Estados Unidos N°. 5.783.512; patente de Estados Unidos N°. 5.883.204; patente de Estados Unidos N°. 5.919.983; patente de Estados Unidos N°. 6.696.379; y patente de Estados Unidos N°. 7.163.907. Los ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se describen en la patente

de Estados Unidos N°. 5.296.433. Los ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuadas para catalizadores de polimerización por adición se describen en la patente de Estados Unidos N°. 5.064.802; patente de Estados Unidos N°. 5.919.983; patente de Estados Unidos N°. 5.783.512. Los ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en la patente de Estados Unidos N°. 5.321.106. Los ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en la patente de Estados Unidos N°. 5.350.723. Los ejemplos de sales de sililo adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en la patente de Estados Unidos N°. 5.625.087. Los ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil) borano se describen en la patente de Estados Unidos N°. 5.296.433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte de la patente de Estados Unidos N°. 6.515.155 B1 comenzando en la columna 50, renglón 39, y pasando por la columna 56, renglón 55, solo parte de la cual se incorpora por referencia en la presente memoria.

En algunas realizaciones, el procatalizador que comprende los complejos de metal-ligando de fórmula I se puede activar para formar una composición catalítica activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores. Un listado no limitante de posibles cocatalizadores incluye: ácidos de Lewis fuertes; compuestos formadores de iones compatibles y no coordinantes, tales como bis(alquil sebo hidrogenado)metilamonio y tetraquis(pentafluorofenil) borato(1-)amina; un catión formador de cocatalizador; aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminóxano y metil aluminóxano modificado (MMAO); compuestos de organoaluminio, tales como trietil aluminio (TEA); y cualquier combinación de los mismos.

En una realización, uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores se usan en combinación entre sí. En otra realización, la combinación es una mezcla de un tri(hidrocarbilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))aluminio, tri(hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

La relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando del complejo metálico general 1 con respecto al número total de moles de uno o más de los cocatalizadores de activación es de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es de al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como cocatalizador de activación, el número de moles de alumoxano que se emplea debe ser al menos 100 veces el número de moles del complejo metálico general 1 de complejo de metal-ligando. Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador de activación, en algunas otras realizaciones, el número de moles de tris(pentafluorofenil)borano que se emplea con respecto al número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando del complejo metálico general 1 es de 0,5:1 a 10:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 6:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula I.

En una realización, el procatalizador que comprende los complejos de metal-ligando descritos anteriormente se puede combinar con el agente de transferencia de cadena en un proceso de polimerización de transferencia de cadena para preparar un copolímero de bloques de olefina. Los catalizadores adecuados para su uso incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que esté adaptado para la preparación de polímeros de la composición o tipo divulgados y que sea capaz de desplazar la cadena. Los ejemplos no limitantes de dichos catalizadores incluyen reactivos de dialquilcinc y reactivos de trialkilaluminio. En una realización, el agente de transferencia de cadena comprende dietil cinc.

#### Composiciones de poliolefina

La composición de poliolefina producida a partir de los presentes catalizadores comprende el producto de reacción de uno o más monómeros olefínicos con el sistema catalítico de polimerización de olefinas de acuerdo con la presente descripción en condiciones de polimerización y en presencia de uno o más cocatalizadores y/o agentes de neutralización.

La composición de poliolefina descrita en la presente memoria puede ser, por ejemplo, un polímero a base de etileno, por ejemplo, homopolímeros y/o interpolímeros (incluidos copolímeros) de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como  $\alpha$ -olefinas. Dichos polímeros a base de etileno pueden tener una densidad dentro del intervalo de 0,860 a 0,973 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,860 a 0,973 g/cm<sup>3</sup> se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser de un límite inferior de 0,860, 0,880, 0,885, 0,900, 0,905, 0,910, 0,915 o 0,920 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,973, 0,963, 0,960, 0,955, 0,950, 0,925, 0,920, 0,915, 0,910 o 0,905 g/cm<sup>3</sup>.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "polímero basado en etileno" significa un polímero que tiene más de un 50 % en moles de unidades derivadas de monómero de etileno.

En una realización, los polímeros basados en etileno pueden tener una frecuencia de ramificación de cadena larga dentro del intervalo de 0,0 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB) por cada 1000 átomos de carbono. En una realización, los polímeros basados en etileno pueden tener una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) (medido de acuerdo con el método convencional de GPC) dentro del intervalo igual o mayor que 2,0. Todos los valores y

subintervalos individuales igual o mayor que 2 se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina puede tener una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) dentro del intervalo de 2 a 20; o, como alternativa, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina puede tener una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) dentro del intervalo de 2 a 5.

5 En otra realización, los polímeros basados en etileno pueden tener una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , menor que 2, por ejemplo, cuando se usan agentes de transferencia de cadena en la polimerización. Todos los valores y subintervalos individuales menores que 2 se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo,  $M_w/M_n$  de los polímeros a base de etileno puede ser menor que 2, o como alternativa, menor que 1,9, o como alternativa, menor que 1,8, o como alternativa, menor que 1,5. En una realización particular, el polímero basado en etileno tiene una  
10 distribución de peso molecular de 0,5 a 2.

En una realización, los polímeros basados en etileno pueden tener un peso molecular ( $M_w$ ) dentro del intervalo igual o mayor que 20.000 g/mol, por ejemplo, dentro del intervalo de 20.000 a 1.000.000 g/mol, o en la alternativa, de 20.000 a 350.000 g/mol, o en la alternativa, de 100.000 a 750.000 g/mol.

15 En una realización, los polímeros basados en etileno pueden tener un índice de fluidez ( $I_2$ ) dentro del intervalo de 0,02 a 200 g/10 minutos. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,02 a 200 g/10 minutos se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fluidez ( $I_2$ ) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5, 0,6, 0,8, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100 o 150 g/10 minutos, hasta un límite superior de 0,9, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100, 150 o 200 g/10 minutos.

20 En una realización, los polímeros basados en etileno pueden tener una relación de flujo de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) dentro del intervalo de 5 a 30. Todos los valores individuales y subintervalos de 5 a 30 se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la relación de flujo de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) puede ser desde un límite inferior de 5, 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20 o 25 hasta un límite superior de 5,5, 6, 6,5, 8, 10, 12, 15, 20, 25 o 30.

25 Los polímeros basados en etileno pueden comprender menos de un 50 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina. Todos los valores y subintervalos individuales de menos de un 50 por ciento en moles se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros basados en etileno pueden comprender menos de un 30 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o, como alternativa, menos de un 20 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o como alternativa, de un 1 a un 20 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o como alternativa, de un 1 a un 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más  
30 comonómeros de  $\alpha$ -olefina.

35 Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono o comprenden un resto  $C_3$ - $C_{20}$ . Por ejemplo, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, y en otras realizaciones tienen de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina a modo de ejemplo incluyen, sin limitación, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden estar seleccionados entre el grupo que incluye, sin limitación, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o, como alternativa, el grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

40 Aunque el catalizador de polimerización descrito en la presente memoria típicamente produce copolímero, se pueden usar para producir homopolímeros. El homopolímero puede comprender un etileno como monómero de base o en una cadena polimérica separada, o el homopolímero puede comprender una  $\alpha$ -olefina, tal como las  $\alpha$ -olefinas descritas en el párrafo anterior.

45 Los polímeros basados en etileno pueden comprender más de un 50 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno. Todos los valores y subintervalos individuales de más de un 50 por ciento en moles se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, los polímeros basados en etileno pueden comprender al menos un 52 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, al menos un 65 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, al menos un 85 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, de un 50 a un 100 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, de un 80 a un 100 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno.

50 En una realización, el polímero basado en etileno comprende un copolímero de bloques de olefina preparado de acuerdo con un proceso de polimerización por transferencia de cadena mencionado con anterioridad. El copolímero de bloques de olefina o copolímero de bloques de poli (etileno alfa-olefina) comprende un segmento duro derivado de etileno (es decir, segmento duro de polietileno) y un segmento blando que comprende residuos de la alfa-olefina y etileno. Los residuos de la alfa-olefina y etileno típicamente se distribuyen de forma aproximadamente aleatoria en el segmento blando. Además, el segmento duro de polietileno se caracteriza por tener menos de un 5 por ciento en moles (% en moles) de un residuo de la alfa-olefina incorporada covalentemente en el mismo. El copolímero de bloques  
55 de poli(etileno alfa-olefina) se caracteriza por tener una temperatura de fusión superior a 100 grados Celsius y, en algunas realizaciones, superior a 120 °C, según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido utilizando el procedimiento descrito más adelante. Los copolímeros de bloques de poli (etileno alfa-olefina) comprenden residuos de etileno y uno o más residuos de comonómero de  $\alpha$ -olefina copolimerizable (es decir, etileno y uno o más

comonómeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizable en forma polimerizada). Los copolímeros de bloques de poli (etileno alfa-olefina) se caracterizan por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades de monómero polimerizado que difieren en propiedades químicas o físicas. Es decir, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina son interpolímeros de bloques, interpolímeros de bloques múltiples o copolímeros. Los términos "interpolímero" y "copolímero" se usan indistintamente en el presente documento. En algunas realizaciones, el copolímero de multibloques se puede representar mediante la siguiente fórmula:  $(AB)_n$ , donde n es al menos 1 o un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 o más, "A" representa un bloque o segmento duro y "B" representa un bloque o segmento blando. Múltiples bloques A y B están vinculados de manera lineal, no de forma ramificada o de estrella.

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

Los segmentos "blandos" se refieren a bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido residual de comonómero (es decir, alfa-olefina) es mayor que un 5 por ciento en peso, mayor que un 8 por ciento en peso, mayor que un 10 por ciento en peso, o mayor que un 15 por ciento en peso en el copolímero de bloques de poli (etileno alfa-olefina). En algunas realizaciones, el contenido de residuos de comonómero en los segmentos blandos puede ser mayor que un 20 por ciento en peso, mayor que un 25 por ciento en peso, mayor que un 30 por ciento en peso, mayor que un 35 por ciento en peso, mayor que un 40 por ciento en peso, mayor que un 45 por ciento en peso, mayor que un 50 por ciento en peso, o mayor que un 60 por ciento en peso.

#### Proceso de polimerización

Se pueden emplear cualesquiera procesos de polimerización convencionales para producir la composición de poliolefina descrita en la presente memoria. Dichos procesos de polimerización convencionales incluyen, sin limitación, proceso de polimerización en disolución, proceso de polimerización de formación de partículas y combinaciones de los mismos que usan uno o más reactores convencionales, por ejemplo reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie y/o cualquier combinación de los mismos.

En una realización, la composición de poliolefina descrita en la presente memoria se puede producir, por ejemplo, mediante un proceso de polimerización en fase de disolución usando uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos.

En general, el proceso de polimerización en fase de disolución ocurre en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores de bucle o uno o más reactores isotérmicos esféricos a una temperatura dentro del intervalo de 120 a 300 °C; por ejemplo, de 160 a 215 °C, y a presiones dentro del intervalo de 300 a 1500 psi (de 2,1 a 10,3 MPa); por ejemplo, de 400 a 750 psi (de 2,8 a 5,2 MPa). El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de disolución está típicamente dentro del intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 5 a 15 minutos. Etileno, uno o más disolventes, uno o más sistemas catalizadores de polimerización de olefinas a alta temperatura, uno o más cocatalizadores y/o agentes de neutralización, y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan continuamente al uno o más reactores. Los disolventes a modo de ejemplo incluyen, sin limitación, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante de polímero basado en etileno y disolvente se retira posteriormente del reactor y se aísla el polímero basado en etileno. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor de separación de líquidos y vapor, y a continuación se recicla nuevamente al interior del sistema de polimerización.

En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir mediante polimerización en disolución en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle, en el que el etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos de polimerización de olefinas a temperatura elevada, opcionalmente uno o más de otros catalizadores, y opcionalmente uno o más cocatalizadores. En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir mediante polimerización en disolución en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle doble, en el que etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos de polimerización de olefinas, opcionalmente uno o más de otros catalizadores y opcionalmente uno o más cocatalizadores. En una realización, el polímero basado en etileno se puede producir mediante polimerización en disolución en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle doble, en el que el etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos de polimerización de olefinas a temperatura elevada, como se describe en la presente memoria, en ambos reactores.

En una realización, el polímero basado en etileno se puede preparar usando un proceso de polimerización en fase

gaseosa, por ejemplo, utilizando un reactor de lecho fluidizado. Este tipo de reactor y los medios para operar el reactor se conocen bien y se describen por completo, por ejemplo, en los documentos US 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; EP-A- 0 802 202 y la patente belga N.º 839.380. Estas patentes describen procesos de polimerización en fase gaseosa en los que el medio de polimerización se agita mecánicamente o se fluidiza por medio de flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente.

Un proceso de polimerización se puede ver afectado como un proceso continuo en fase gaseosa, como un proceso de lecho fluido. Un reactor de lecho fluido puede comprender una zona de reacción y una denominada zona de reducción de velocidad. La zona de reacción puede comprender un lecho de partículas de polímero en desarrollo, partículas de polímero conformadas y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de la polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmiten en la zona de reacción. Una tasa adecuada de flujo de gas se puede determinar fácilmente mediante un experimento simple. La composición del monómero gaseoso con respecto a la corriente de gas circulante es a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto polimérico en forma de partículas y el monómero asociado al mismo se extraen del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantener una composición gaseosa en estado esencialmente estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción se pasa a la zona de reducción de velocidad donde se eliminan las partículas retenidas. Las partículas más finas retenidas y el polvo se pueden eliminar opcionalmente en un ciclón y/o un filtro fino. El gas se pasa a través de un intercambiador de calor en el que se elimina el calor de polimerización, se comprime en un compresor y luego se devuelve a la zona de reacción.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido en la presente memoria varía de 30 °C o 40 °C o 50 °C a 90 °C o 100 °C o 110 °C o 120 °C. En general, el reactor se opera a la temperatura más alta que es factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del mismo. En este proceso de lecho fluido, la temperatura de polimerización, o temperatura de reacción, debe estar por debajo de la temperatura de fusión o "sinterización" del polímero que se pretende formar. Por lo tanto, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión de la poliolefina producida en el reactor.

También se puede usar un proceso de polimerización en suspensión. Un proceso de polimerización en suspensión generalmente usa presiones dentro del intervalo de 1 a 50 atmósferas e incluso mayores y temperaturas dentro del intervalo de 0 °C a 120 °C, y más particularmente de 30 °C a 100 °C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden etileno y comonómeros y, a menudo, hidrógeno junto con catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se elimina de forma intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, un alcano ramificado en una realización. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el proceso se debe operar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se emplea un medio de hexano, isopentano o isobutano.

También resulta útil la polimerización en forma de partículas, un proceso en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura de disolución del polímero. Otros procesos en suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de procesos en suspensión incluyen procesos de bucle continuo o tanque agitado. Además, otros ejemplos de procesos en suspensión se describen en el documento US 4.613.484 y Metallocene-Based Polyolefins vol. 2 páginas 322-332 (2000), cuya divulgación se incorpora en la presente memoria con el alcance permitido.

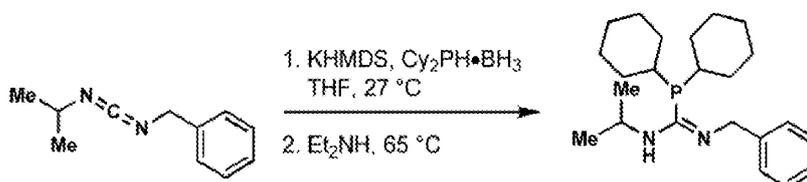
Los polímeros basados en etileno pueden comprender además uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, sin limitación, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores UV y combinaciones de los mismos. Los polímeros de la invención basados en etileno pueden contener cualesquiera cantidades de aditivos. Los polímeros basados en etileno pueden comprometer de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 10 por ciento por el peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de los polímeros basados en etileno y el uno o más aditivos. Los polímeros a base de etileno pueden comprometer además los materiales de relleno, que pueden incluir, sin limitación, materiales orgánicos o inorgánicos. Dichos materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio, talco, Mg (OH)<sub>2</sub>, pueden estar presentes en niveles de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 20 por ciento, basado en el peso de los polímeros basados en etileno de la invención y el uno o más aditivos y/o materiales de relleno. Los polímeros basados en etileno se pueden mezclar adicionalmente con uno o más polímeros para formar una mezcla.

Una o más características de la presente divulgación se ilustran a la vista de los siguientes ejemplos:

#### Ejemplos

A lo largo de la sección de ejemplos, se usan las siguientes abreviaturas. Me: metilo; Bn: bencilo; Ph: fenilo; *i*-Pr: *iso*-

propilo; *t*-Bu: *terc*-butilo; Ts: sulfonato de tolueno; THF: tetrahidrofurano; Et<sub>2</sub>O: éter dietílico; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: diclorometano; CHCl<sub>3</sub>: cloroformo CCl<sub>4</sub>: tetracloruro de carbono; EtOH: etanol; CH<sub>3</sub>CN: acetonitrilo; MeCN: acetonitrilo; EtOAc: acetato de etilo; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: benceno deuterado; Benceno-*d*<sub>6</sub>: benceno deuterado; CDCl<sub>3</sub>: cloroformo deuterado; DMSO-*d*<sub>6</sub>: dimetilsulfóxido deuterado; Ph<sub>2</sub>PH: difenilfosfina; Cy<sub>2</sub>PH: dicitclohexilfosfina; Cy<sub>2</sub>PH-BH<sub>3</sub>: complejo dicitclohexilfosfina-borano; PPh<sub>3</sub>: trifenilfosfina; *n*-BuLi: *n*-butil litio; KHMDS: hexametildisilazida de potasio; Et<sub>2</sub>NH: dietilamina; NEt<sub>3</sub>: trietilamina; MeI: yoduro de metilo; NaOH: hidróxido de sodio; NaOCl: hipoclorito de sodio; NaHCO<sub>3</sub>: bicarbonato de sodio; salmuera: cloruro de sodio acuoso saturado; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: sulfato de sodio; MgSO<sub>4</sub>: sulfato de magnesio; PCl<sub>5</sub>: pentacloruro de fósforo; Ph<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub>: dibromuro de trifenilfosfina; Ph<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>: cloruro de trifenilfosfina; SOCl<sub>2</sub>: cloruro de tionilo; AgNO<sub>3</sub>: nitrato de plata; N<sub>2</sub>: gas nitrógeno; PhMe: tolueno; RMN: resonancia magnética nuclear; HRMS: espectrometría de masas de alta resolución; LRMS: espectrometría de masas de baja resolución; mmol: milimoles; ml: mililitros; M: molar; min: minutos; h: horas; d: días. Los espectros de RMN se registraron en espectrómetros Varian 400-MR y VNMRS-500. Los datos de RMN <sup>1</sup>H (RMN de protón) se presentan de la siguiente manera: desplazamiento químico (multiplicidad (a = ancho, s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuartete, p = pentete, sexto = sextete, sept = septete y m = multiplete), integración y asignación). Los desplazamientos químicos para los datos de RMN <sup>1</sup>H se presentan en campo de ppm a partir de tetrametilsilano interno (TMS, escala δ) utilizando protones residuales en el disolvente deuterado como referencia. Los datos de RMN <sup>13</sup>C (RMN de carbono) se determinaron con desacoplamiento de <sup>1</sup>H y los desplazamientos químicos se presentan en ppm frente a tetrametilsilano.



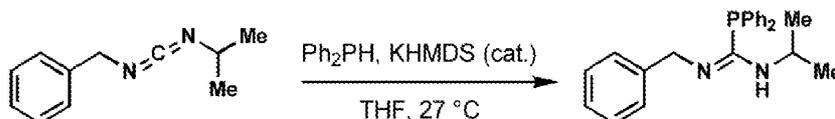
A una disolución en agitación (300 rpm) de complejo dicitclohexilfosfina-borano (245,6 mg, 1,152 mmol, 1,00 eq) en THF desoxigenado anhidro (8 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 27 °C se añadió una disolución de KHMDS (0,46 ml, 0,2305 mmol, 0,20 eq, 0,5 M en tolueno no sometido a valoración). Después de 2 minutos, se añadió una disolución de monocarbodiimida (200,8 mg, 1,152 mmol, 1,00 eq) en THF desoxigenado anhidro (3,5 ml) de forma rápida gota a gota. Después de 36 horas, la mezcla heterogénea de color amarillo pálido se concentró, se suspendió en hexanos desoxigenados anhidros (5 ml), se concentró, este proceso se repitió tres veces más para eliminar el THF residual, la mezcla se volvió a suspender en hexanos (10 ml), se agitó vigorosamente (1000 rpm) durante 5 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45 μm, se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml) y se concentró para proporcionar el complejo de fosfaguanidina-borano en forma de un sólido blanco.

El sólido blanco bruto se suspendió en Et<sub>2</sub>NH anhidro desoxigenado (15 ml) y se colocó en un entorno calentado a 65 °C. Después de agitar (500 rpm) durante 5 días, la mezcla heterogénea blanca se retiró del entorno, se dejó enfriar a 27 °C, se concentró, se suspendió en hexanos desoxigenados anhidros (5 ml), se concentró, se repitió este proceso tres veces más para eliminar Et<sub>2</sub>H residual, la mezcla se volvió a suspender en hexanos (10 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 5 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45 μm, se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml) y se concentró para proporcionar fosfaguanidina en forma de un sólido blanco (379,7 mg, 1,019 mmol, 88 %). Los resultados de RMN indicaron que el producto existe en forma de una mezcla de isómeros y tautómeros y contiene impurezas traza. Los isómeros y tautómeros se indican con un asterisco (\*).

RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 7,56 (dddt, *J* = 7,0, 4,0, 1,5, 0,8 Hz, 1H), 7,29 – 7,21 (m, 2H), 7,15 – 7,00 (m, 2H), 5,25 (d, *J* = 5,3 Hz, 2H) (4,54 (d, *J* = 5,2 Hz, 2H)\*), (4,75 – 4,63 (m, 1H)\*), 4,49 – 4,39 (m, 1H), (3,99 – 3,92 (m, 1H)\*), 3,91 – 3,80 (m, 1H), 1,82 - 1,38 (m, 16H), 1,35 (dd, *J* = 6,2, 0,7 Hz, 6H) (1,08 (d, *J* = 6,5 Hz, 6H)\*), 1,31 – 1,09 (m, 6H).

RMN <sup>31</sup>P (202 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ (-3,71\*), (-8,94\*), -21,53, (-28,14\*).

RMN <sup>13</sup>C (126 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ (159,85 (d, *J* = 8,6 Hz)\*), 157,09 (d, *J* = 39,1 Hz) (154,93 (d, *J* = 38,7 Hz)\*), (154,82 (d, *J* = 25,0 Hz)\*), (143,58\*) (142,28\*) 140,94, (128,31\*) 128,19, (128,09\*) 127,98 (127,93\*), 126,76 (125,83\*), 55,72 (d, *J* = 38,1 Hz) (55,14 (d, *J* = 24,8 Hz)\*), (51,27 (d, *J* = 38,2 Hz)\*), (45,25 (d, *J* = 22,1 Hz)\*), (45,81\*) 42,03, 34,01 (d, *J* = 16,8 Hz), 31,16 (d, *J* = 18,6 Hz) (30,99 (d, *J* = 18,1 Hz)\*), (30,02 (d, *J* = 9,7 Hz)\*), 29,85 (d, *J* = 9,0 Hz), (26,91 (d, *J* = 7,7 Hz)\*), 26,87 (d, *J* = 7,7 Hz), 26,75 (26,65\*), 26,22 (26,84\*), (25,51\*), 22,60.



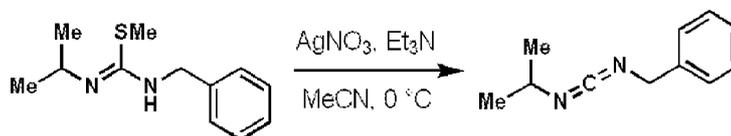
A una disolución transparente incolora de difenilfosfina (500,0 mg, 0,46 ml, 2,689 mmol, 1,00 eq) en THF desoxigenado anhidro (6 ml) a 27 °C en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno, se agregó una disolución de KHMDS (1,10 ml, 0,5378 mmol, 0,20 eq, 0,5 M en tolueno no sometido a valoración). Después de agitar durante 2 minutos, se añadió una disolución de la carbodiimida (468,6 mg, 2,689 mmol, 1,00 eq) en THF (6 ml, enjuague 3 x 2 ml) de forma rápida gota a gota. La disolución roja-naranja transparente se dejó agitar (300 rpm)

durante 48 horas, después de lo cual se diluyó con hexanos desoxigenados anhidros (10 ml), se concentró, se suspendió en hexanos (5 ml), se concentró, este proceso se repitió tres veces más para eliminar el THF residual, la mezcla naranja se resuspendió en hexanos (10 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 5 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se lavó con hexanos (3 x 3 ml) y se concentró. El aceite opaco viscoso opaco resultante se suspendió en hexanos (5 ml), se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,20  $\mu\text{m}$ , se enjuagó tres veces con 3 ml de hexanos y luego se concentró para proporcionar monofosfaguanidina en forma de un aceite amarillo claro transparente (909,9 mg , 2,524 mmol, 94 %). Los resultados de RMN indicaron que el producto existe en forma de una mezcla compleja de isómeros y tautómeros y contiene impurezas traza. Los isómeros y tautómeros se indican con un asterisco (\*).

5  
10 **RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  7,50 ((dq,  $J = 7,7, 2,7$  Hz, 1H)\*), 7,48 – 7,43 (m, 2H), 7,42 – 7,35 (m, 3H), 7,17 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H), 7,08 - 6,88 (m, 8H), 5,02 (d,  $J = 4,6$  Hz, 2H) (4,47 (d,  $J = 5,3$  Hz, 2H)\*), (4,42 (ddd,  $J = 12,1, 6,1, 2,3$  Hz, 1H)\*), 4,35 (dt,  $J = 13,0, 6,5$  Hz, 1H), (4,14 (t,  $J = 5,4$  Hz, 1H)\*), 3,82 (d,  $J = 6,8$  Hz, 1H), (1,23 (d,  $J = 6,1$  Hz, 6H)\*), 0,92 (d,  $J = 6,4$  Hz, 6H).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (162 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  (-14,96\*), -17,16 (-18,48\*).

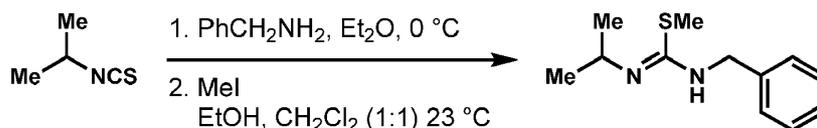
15 **RMN  $^{13}\text{C}$**  (101 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  155,61 (d,  $J = 32,0$  Hz) (152,95 (d,  $J = 32,5$  Hz)\*), 142,74 (140,23\*), 134,83 (134,69\*), (134,23\*) 134,10, 133,99 (d,  $J = 19,8$  Hz) (133,96 (d,  $J = 19,8$  Hz)\*), 129,10 (129,03\*), 128,79 (d,  $J = 6,9$  Hz) (128,70 (d,  $J = 6,9$  Hz)\*), 127,57 (127,52\*), (126,57\*) 125,91, 55,22 (d,  $J = 34,5$  Hz) (51,86 (d,  $J = 34,3$  Hz)\*), (45,87,\*), 42,79, (24,99\*) 22,22.



20 Una disolución de la isotiourea (4,168 g, 18,746 mmol, 1,00 eq) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (2,087 g, 2,90 ml, 20,867 mmol, 1,10 eq) en acetonitrilo (190 ml) en un recipiente marrón secado al horno protegido de la luz se colocó en un baño de agua con hielo durante 30 minutos sobre el cual se añadió  $\text{AgNO}_3$  sólido (3,344 g, 19,684 mmol, 1,05 eq) de una vez. Después de agitar (500 rpm) durante 2 horas, la mezcla heterogénea de color dorado se diluyó con hexanos (100 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se retiró del baño frío, se filtró por succión en frío sobre una almohadilla de celite, se concentró a aproximadamente 20 ml, se diluyó con hexanos (50 ml), concentrado, este proceso se repitió tres veces más para eliminar el acetonitrilo residual, la mezcla heterogénea de color dorado se suspendió en hexanos (50 ml), se filtró por succión sobre un lecho de celite, y se concentró para proporcionar la monocarbodiimida en forma de un aceite amarillo claro transparente (2,628 g, 15,082 mmol, 81 %). RMN indicó un producto puro.

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, cloroformo- $d$ )  $\delta$  7,38 – 7,26 (m, 6H), 4,34 (s, 2H), 3,48 (hept,  $J = 6,5$  Hz, 1H), 1,09 (d,  $J = 6,4$  Hz, 6H).

30 **RMN  $^{13}\text{C}$**  (126 MHz, cloroformo- $d$ )  $\delta$  138,71, 128,55, 127,71, 127,47, 50,73, 49,04, 24,48.



35 A una disolución en agitación (500 rpm) de isotiocianato (1,896 g, 2,00 ml, 18,737 mmol, 1,00 eq) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 ml) se añadió bencilamina (2,008 g, 2,05 ml, 18,737 mmol, 1,00 eq) puro a través de una jeringa de manera lenta y gota a gota. Después de 12 horas, la disolución transparente de color amarillo pálido se concentró para proporcionar la tiourea en forma de sólido blanquecino (3,904 g, 18,737 mmol, 100 %). RMN indicó un producto puro que se usó en la reacción posterior sin purificación adicional.

40 A una disolución en agitación (500 rpm) de la tiourea bruta (3,904 g, 18,737 mmol, 1,00 eq) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{EtOH}$  (100 ml, 1:1) se añadió yodometano (10,638 g, 4,70 ml, 74,948 mmol, 4,00 eq) puro mediante una jeringa de forma rápida gota a gota. Después de 12 horas, la disolución transparente de color amarillo pálido se neutralizó con una mezcla acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (100 ml), luego se añadió  $\text{NaOH}$  acuoso (15 ml, 1 N), la mezcla bifásica se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se vertió en un embudo separador, se separó, la parte orgánica se lavó con una mezcla acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (3 x 50 ml), los residuos orgánicos se extrajeron de la fase acuosa usando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 25 ml), se combinaron, se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sólido, se decantó y se concentró para proporcionar la metilisotiourea bruta (4,165 g, 18,730 mmol, 100 %). El producto indicado por RMN existe como mezcla de isómeros. La metilisotiourea bruta se usó en la reacción posterior sin purificación adicional.

Datos de caracterización de tiourea:

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, cloroformo- $d$ )  $\delta$  7,36 – 7,25 (m, 5H), 6,23 (s, 1H), 5,82 (s, 1H), 4,60 (s, 2H), 4,17 (s, 1H), 1,15 (d,  $J = 6,5$  Hz, 6H).

**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, cloroformo-*d*) δ 180,61, 136,99, 127,87, 127,57, 48,35, 46,22, 22,52.

Datos de caracterización de metilisotiurea:

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,39 – 7,33 (m, 3H), 7,30 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,22 (t, *J* = 7,1 Hz, 1H), 4,52 (as a, 2H), 3,97 (s a, 1H), 2,38 (s, 3H), 1,8 (d, *J* = 6,3 Hz, 6H).

5 **RMN <sup>13</sup>C** (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 151,32, 141,04, 128,24, 127,39, 126,46, 52,22, 45,01, 23,49, 14,46.

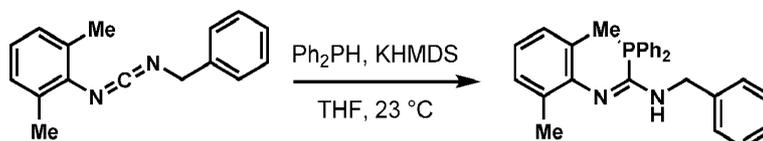
10 A una disolución en agitación (300 rpm) del complejo diciclohexilfosfina-borano (246,2 mg, 1,155 mmol, 1,00 eq) en THF desoxigenado anhidro (8 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 27 °C se añadió una disolución de KHMDS (0,46 ml, 0,2310 mmol, 0,20 eq, 0,5 M en tolueno no sometido a valoración). Después de 2 minutos, se añadió una disolución de la monocarbodiimida (272,9 mg, 1,155 mmol, 1,00 eq) en THF desoxigenado anhidro (3,5 ml) de forma rápida gota a gota. Después de 48 horas, la mezcla heterogénea de color amarillo pálido se concentró, se suspendió en hexanos desoxigenados anhidros (5 ml), se concentró, este proceso se repitió tres veces más para eliminar THF residual, la mezcla se volvió a suspender en hexanos (10 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 5 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45 μm, se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml) y se concentró para proporcionar el complejo de fosfaguanidina-borano en forma de sólido blanco.

15 El sólido blanco bruto se suspendió en Et<sub>2</sub>NH desoxigenado anhidro (15 ml) y se colocó en un entorno calentado a 65 °C. Después de agitar (500 rpm) durante 5 días, la mezcla blanca heterogénea se retiró del entorno, se dejó enfriar a 27 °C, se concentró, se suspendió en hexanos desoxigenados anhidros (5 ml), se concentró, este proceso se repitió tres veces más para eliminar Et<sub>2</sub>NH residual, la mezcla se volvió a suspender en hexanos (10 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 5 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45 μm, se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml) y se concentró para proporcionar fosfaguanidina en forma de sólido blanco (481,1 mg, 1,108 mmol, 96 % en dos etapas). El producto indicado por RMN existe en forma de mezcla isomérica que contiene impurezas traza.

20 **RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 7,03 (d, *J* = 7,4 Hz, 4H), 7,01 - 6,94 (m, 3H), 6,89 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 4,66 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 4,26 (s, 2H), 2,23 (s, 6H), 2,07 - 1,86 (m, 6H), 1,62 (dd, *J* = 50,5, 10,6 Hz, 4H), 1,25 (d, *J* = 73,2 Hz, 12 H).

25 **RMN <sup>31</sup>P** (162 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ -3,96.

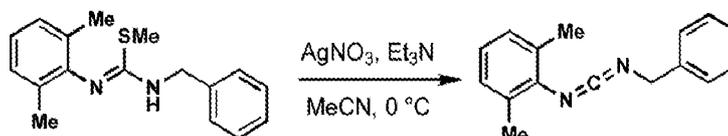
**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 158,90, 148,01, 139,97, 128,28, 128,21, 127,98, 127,93, 126,93, 122,12, 47,07, 33,65 (d, *J* = 13,8 Hz), 30,83 (d, *J* = 12,3 Hz), 29,53 (d, *J* = 11,2 Hz), 27,17 (d, *J* = 9,2 Hz), 27,11 (d, *J* = 10,5 Hz), 26,45, 19,09.



30 A una disolución transparente e incolora de difenilfosfina (190,5 mg, 0,18 ml, 1,023 mmol, 1,00 eq) en THF desoxigenado anhidro (3 ml) a 27 °C en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno se agregó una disolución de KHMDS (0,41 ml, 0,2046 mmol, 0,20 eq, 0,5 M en tolueno no sometido a valoración). Después de agitar durante 2 minutos, se añadió una disolución de la carbodiimida (241,8 mg, 1,023 mmol, 1,00 eq) en THF (3 ml, enjuague 3 x 1 ml) de forma rápida gota a gota. La disolución ahora de color amarillo pálido transparente se dejó agitar (300 rpm) durante 48 horas, después de lo cual se diluyó con hexanos desoxigenados anhidros (10 ml), se concentró, se suspendió en hexanos (5 ml), se concentró, este proceso se repitió tres veces más para eliminar THF residual, la mezcla naranja se volvió a suspender en hexanos (10 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 5 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45 μm, se lavó con hexanos (3 x 3 ml) y se concentró. El aceite opaco viscoso opaco de color amarillo claro resultante se suspendió en hexanos (5 ml), se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,20 μm, se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml) y se concentró para proporcionar monofosfaguanidina en forma de aceite amarillo claro (227,7 mg, 0,5389 mmol, 53 %).

40 **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 7,32 (td, *J* = 7,4, 2,9 Hz, 4H), 7,15 - 7,04 (m, 4H), 7,04 - 6,87 (m, 10H), 4,85 - 4,70 (m, 1H), 4,43 (d, *J* = 5,6 Hz, 2H), 2,04 (s, 6H).

**RMN <sup>31</sup>P** (162 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ -13,21.



45 Una disolución de tioguanidina (3,698 g, 13,002 mmol, 1,00 eq) y Et<sub>3</sub>N (2,894 g, 4,00 ml, 28,604 mmol, 2,20 eq) en

acetonitrilo (130 ml) en un recipiente marrón secado al horno protegido de la luz se colocó en un baño de agua con hielo durante 30 minutos sobre el cual se añadió  $\text{AgNO}_3$  sólido (4,528 g, 26,654 mmol, 2,05 eq) de una vez. Después de agitar (500 rpm) durante 2 horas, se agregaron hexanos (150 ml) a la mezcla heterogénea de color amarillo canario, se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró por succión sobre un lecho de celite, se concentró hasta aproximadamente 10 ml, se diluyó adicionalmente con hexanos (50 ml), se concentró hasta aproximadamente 10 ml, este proceso se repitió tres veces más para eliminar acetonitrilo residual, la mezcla ahora heterogénea amarilla se diluyó con hexanos (50 ml), se filtró por succión sobre un lecho de celite y se concentró para proporcionar monocarbodiimida en forma de un aceite amarillo pálido transparente (1,781 g, 7,536 mmol, 58 %). RMN indicó producto puro.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz, cloroformo-*d*)  $\delta$  7,39 (d,  $J = 4,3$  Hz, 4H), 7,35 - 7,29 (m, 1H), 7,00 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2H), 6,93 (dd,  $J = 8,5, 6,3$  Hz, 1H), 4,55 (s, 2H), 2,26 (s, 6H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (101 MHz, cloroformo-*d*)  $\delta$  138,04, 136,34, 134,33, 132,32, 128,67, 128,07, 127,62, 127,50, 124,27, 50,57, 1884.

A una disolución agitada (500 rpm) de isotiocianato (2,000 g, 1,85 ml, 12,252 mmol, 1,00 eq) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (125 ml) a 23 °C se añadió gota a gota bencilamina (1,313 g, 1,34 ml, 12,252 mmol, 1,00 eq) pura mediante una. Después de 12 horas, la disolución transparente incolora se concentró para proporcionar tiourea en forma de sólido blanquecino (3,310 g, 12,252 mmol, 100 %). RMN indicó producto puro. La tiourea sólida se usó en la reacción posterior sin purificación adicional.

A una disolución agitada (500 rpm) de tiourea (3,285 g, 12,149 mmol, 1,00 eq) en  $\text{EtOH-CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml, 1:1) a 23 °C se añadió yodometano (6,898 g, 3,10 ml, 48,596 mmol, 4,00 eq) puro mediante una jeringa. Después de 12 horas, la disolución transparente de color amarillo pálido se neutralizó con una mezcla acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (100 ml), luego se añadió  $\text{NaOH}$  acuoso (15 ml, 1 N), la mezcla bifásica se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se vertió en un embudo separador, se separó, la fase orgánica se lavó con una mezcla acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (3 x 50 ml), los residuos orgánicos se extrajeron de la fase acuosa usando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 25 ml), se combinaron, se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sólido, se decantó y se concentró para proporcionar metilisotiourea en forma de sólido amarillo pálido (3,450 g, 12,149 mmol, 100 %).

Datos de caracterización de la metilisotiourea bruta:

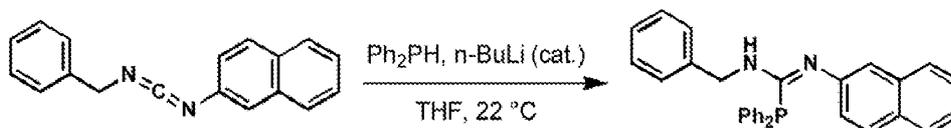
**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, cloroformo-*d*)  $\delta$  7,36 (d,  $J = 5,5$  Hz, 3H), 7,33 - 7,27 (m, 2H), 7,04 - 6,98 (m, 2H), 6,87 (t,  $J = 7,5$  Hz, 1H), 4,74 - 4,46 (m, 3H), 2,45 - 2,34 (m, 3H), 2,12 (s, 6H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (126 MHz, cloroformo-*d*)  $\delta$  152,80, 146,31, 138,75, 129,32, 128,63, 127,90, 127,55, 127,45, 122,71, 47,09, 18,07, 13,80.

Datos de caracterización de tiourea:

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, cloroformo-*d*)  $\delta$  7,65 (s, 1H), 7,32 - 7,27 (m, 2H), 7,26 - 7,22 (m, 3H), 7,16 (dd,  $J = 8,5, 6,5$  Hz, 1H), 7,10 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 5,72 - 5,54 (m, 1H), 4,85 (d,  $J = 5,4$  Hz, 2H), 2,26 (s, 6H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (126 MHz, cloroformo-*d*)  $\delta$  181,26, 137,63, 137,30, 132,68, 129,04, 128,67, 127,63, 127,51, 49,17, 18,10.

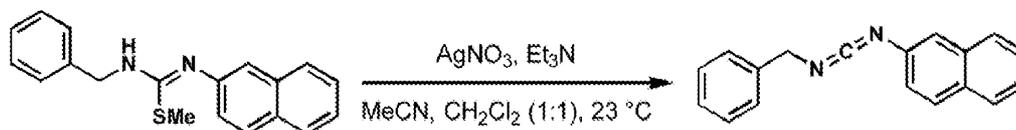


A una disolución transparente incolora de difenilfosfina (0,756 g, 0,71 ml, 4,064 mmol, 1,00 eq) en THF desoxigenado anhidro (5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 22 °C se añadió una disolución de n-butil litio (n-BuLi) (85,0  $\mu\text{l}$ , 0,2032 mmol, 0,05 eq, 2,40 M sometida a valoración en hexanos). La disolución de color rojo-naranja se dejó agitar (300 rpm) durante 1 minuto después de lo cual se añadió una disolución de la monocarbodiimida (1,050 g, 4,064 mmol, 1,00 eq) en THF (15 ml) de forma rápida gota a gota. Después de agitar (300 rpm) durante 48 horas, la disolución amarilla canario se concentró, se suspendió en tolueno desoxigenado anhidro (3 ml), se concentró, la mezcla resultante se suspendió en tolueno (3 ml), se concentró, este proceso se repitió 2 veces. más, la mezcla resultante se suspendió en tolueno (3 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, luego se filtró a través de un filtro submicrónico de PTFE de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con tolueno (3 x 2 ml) y se concentró para proporcionar fosfaguanidina en forma de un sólido amorfo (1,682 g, 3,784 mmol, 93 %). Los resultados de RMN indicaron que el producto era puro.

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7,53 (dd,  $J = 8,0, 1,2$  Hz, 1H), 7,47 (t,  $J = 7,6$  Hz, 2H), 7,31 (dtd,  $J = 7,5, 4,8, 2,5$  Hz, 5H), 7,25 - 7,21 (m, 1H), 7,16 (ddd,  $J = 8,1, 6,8, 1,3$  Hz, 1H), 7,13 - 7,05 (m, 6H), 7,03 - 6,96 (m, 1H), 6,95 - 6,87 (m, 7H), 4,79 (t,  $J = 5,5$  Hz, 1H), 4,55 (d,  $J = 5,4$  Hz, 2H).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (202 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  -14,13.

**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 157,58 (d, *J* = 37,3 Hz), 149,04 (d, *J* = 12,4 Hz), 139,28, 134,48, 134,35 (d, *J* = 3,9 Hz), 134,11 (d, *J* = 20,4 Hz), 130,28, 129,16, 128,66 (d, *J* = 7,5 Hz), 128,01, 127,59, 127,09, 126,96, 125,64, 124,36, 123,63, 118,55 (d, *J* = 3,1 Hz), 46,11.

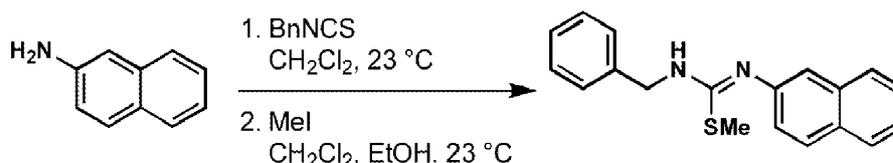


5 A una disolución púrpura de isotiourea bruta (1,473 g, 4,807 mmol, 1,00 eq) y Et<sub>3</sub>N (0,535 g, 0,74 ml, 5,288 mmol, 1,10 eq) en acetonitrilo-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 ml, 1:1) a 23 °C en un recipiente marrón secado al horno, se añadió AgNO<sub>3</sub> sólido (0,857 g, 5,047 mmol, 2,00 eq) de una vez. Después de agitar (500 rpm) durante 1,5 horas, la mezcla heterogénea marrón se diluyó con tolueno (100 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró por succión sobre un lecho de celite, se concentró hasta aproximadamente 10 ml, se añadió tolueno (25 ml), se concentró la mezcla negra hasta aproximadamente 10 ml, este proceso se repitió dos veces más para eliminar acetonitrilo residual, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y para triturar las sales residuales de plata y amonio, la mezcla heterogénea negra resultante se diluyó con tolueno (25 ml), se filtró por succión a través de un lecho de celite y se concentró para proporcionar monocarodiimida en forma de un sólido rojo oscuro (1,084 g, 4,200 mmol, 87 %). RMN reveló producto con trazas de impurezas y tolueno.

15 **RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,79 – 7,76 (m, 1H), 7,74 (dd, *J* = 8,7, 0,7 Hz, 1H), 7,72 – 7,68 (m, 1H), 7,48 – 7,43 (m, 1H), 7,43 – 7,38 (m, 6H), 7,36 – 7,31 (m, 1H), 7,15 (dd, *J* = 8,7, 2,2 Hz, 1H), 4,62 (d, *J* = 0,5 Hz, 2H).

**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, cloroformo-*d*) δ 137,87, 137,46, 137,38, 133,95, 131,03, 129,21, 128,85, 127,89, 127,68, 127,47, 127,14, 126,52, 125,20, 123,14, 120,66, 50,63.

**HRMS (ESI):** C<sub>18</sub>N<sub>14</sub>N<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> calculado 259,1230; encontrado 259,1222.

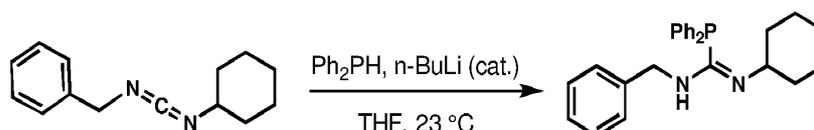


20 A una disolución de 2-naftilamina (1,104 g, 7,250 mmol, 1,00 eq) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 ml) a 23 °C se añadió bencilisotiocianato (1,082 g, 0,96 ml, 7,250 mmol, 1,00 eq) puro a través de una jeringa. Después de agitar (300 rpm) durante 24 horas, la disolución transparente de color púrpura claro se concentró, se suspendió en tolueno (25 ml), se calentó a reflujo, la disolución ahora de color negro púrpura oscuro se dejó enfriar gradualmente a 23 °C, la mezcla heterogénea resultante se colocó en el congelador (-20 °C) durante 12 horas, se filtró por succión en frío, el sólido púrpura-negro resultante se lavó con tolueno (3 x 5 ml), se recogió y se secó a vacío para proporcionar tiourea (1,544 g, 5,280 mmol, 73 %).

30 A una mezcla oscura y heterogénea de tiourea en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-EtOH (100 ml) a 23 °C se añadió yodometano (2,998 g, 1,30 ml, 21,120 mmol, 4,00 eq). Después de agitar (500 rpm) durante 20 horas, la disolución púrpura oscura se neutralizó con una mezcla acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> (100 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se vertió en un embudo separador, se dividió, la fase orgánica se lavó con una mezcla acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> (2 x 50 ml), los residuos orgánicos se extrajeron de la capa acuosa usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 20 ml), se combinaron, se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sólido, se decantó y concentró para proporcionar metiltioguanidina bruta en forma de un sólido negro (1,473 g, 4,807 mmol, 91 %). Se usó tioguanidina impura bruta en la reacción posterior sin purificación adicional.

35 **RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,79 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 7,75 (dd, *J* = 8,2, 1,1 Hz, 1H), 7,46 – 7,29 (m, 7H), 7,18 (dd, *J* = 8,6, 2,1 Hz, 1H), 4,82 (s, 1H), 4,59 (s, 2H), 2,31 (s, 3H).

**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, cloroformo-*d*) δ 147,14, 138,43, 134,43, 130,20, 128,75, 127,78, 127,67, 127,59, 127,10, 125,94, 124,07, 123,37, 117,98, 47,38, 14,13. **HRMS (ESI):** C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S [M + H]<sup>+</sup> calculado 307,1224; encontrado 307,1201.



40 A una disolución transparente e incolora de difenilfosfina (0,174 g, 0,16 ml, 0,9332 mmol, 1,00 eq) en THF desoxigenado anhidro (5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 23 °C se agregó n-BuLi (20,0 ul, 0,0467 mmol, 0,05 eq, disolución 2,40 M sometida a valoración en tolueno) haciendo que la disolución inicial cambie a una disolución transparente de color rojo-naranja. Después de agitar (300 rpm) durante 2 minutos, se añadió una disolución de monocarodiimida (0,200 g, 0,9332 mmol, 1,00 eq) en THF (5 ml) de forma rápida gota a gota. Después de agitar durante 48 horas, la disolución de color dorado pálido se concentró, se suspendió en hexanos

desoxigenados anhidros (5 ml), se concentró, este proceso se repitió tres veces más, la mezcla sólida de color dorado resultante se suspendió en hexanos (10 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml) y se concentró para proporcionar fosfaguanidina en forma de un aceite viscoso amarillo pálido transparente (0,355 g, 0,8864 mmol, 95 %). RMN indicó un producto puro en forma de mezcla de isómeros. El asterisco (\*) denota los isómeros menores.

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  7,46 – 7,36 (m, 5H), 7,16 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2H), 7,07 – 6,88 (m, 8H), 5,04 (d,  $J = 4,6$  Hz, 2H) (4,47 (d,  $J = 5,3$  Hz, 1H)\*), 4,25 – 4,16 (m, 1H) (4,16 – 4,07 (m, 1H)\*), (4,26 – 4,17 (m, 1H)\*) 3,96 (d,  $J = 7,1$  Hz, 1H), 1,92 - 1,78 (m, 2H), 1,74 - 1,63 (m, 2H), (1,45 (dd,  $J = 11,1, 4,7$  Hz, 1H)\*) 1,34 – 1,20 (m, 2H), 1,15 (dt,  $J = 13,1, 9,8, 3,3$  Hz, 2H), 1,01 - 0,86 (m, 2H).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (202 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  (-14,96\*), -16,83, (-18,56\*).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (126 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  155,40 (d,  $J = 31,5$  Hz) (153,09 (d,  $J = 32,3$  Hz)\*), 142,74, (140,28)\*, (134,91 (d,  $J = 14,3$  Hz)\*) 134,28 (d,  $J = 13,3$  Hz), 134,03 (d,  $J = 20,0$  Hz) (133,91 (d,  $J = 20,0$  Hz)\*), 129,10 (129,00\*), 128,79 (d,  $J = 6,7$  Hz) (128,69 (d,  $J = 6,7$  Hz)\*), 128,17 (128,07\*), 127,93 (127,51\*), (126,56\*) 125,90, (59,90 (d,  $J = 33,1$  Hz)\*) 55,28 (d,  $J = 34,8$  Hz), (49,05\*) 45,92, 35,37 (32,38\*), (26,01\*) 25,74, (24,79\*) 24,16.



A una disolución de bencilisotiocianato (2,250 g, 2,00 ml, 15,079 mmol, 1,00 eq) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) se añadió ciclohexilamina pura (1,495 g, 1,70 ml, 15,079 mmol, 1,00 eq) mediante una jeringa. Después de agitar (300 rpm) durante 24 horas a 23 °C, se añadió EtOH (50 ml), después de lo cual se añadió yodometano (3,211 g, 1,40 ml, 22,620 mmol, 2,00 eq). Después de agitar durante 24 horas a 23 °C, la disolución transparente de color amarillo pálido se neutralizó con una mezcla acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (50 ml), después de lo cual se añadió NaOH acuoso (15 ml, 1 N), la mezcla bifásica se agitó vigorosamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se vertió en un embudo de decantación, se separó, la fase orgánica se lavó con una mezcla acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (3 x 25 ml), los residuos orgánicos se extrajeron de la fase acuosa usando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 20 ml), se combinaron, se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sólido, se decantó y se concentró para proporcionar metilisotiourea bruta en forma de un aceite dorado claro (3,740 g, 14,252 mmol, 95 %). RMN indicó un producto puro que existe en forma de mezcla compleja de isómeros. El material bruto se usó en la reacción posterior sin purificación.

A una disolución transparente de color dorado de isotiourea bruta (3,740 g, 14,252 mmol, 1,00 eq) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (1,586 g, 2,20 ml, 15,677 mmol, 1,10 eq) en acetonitrilo- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 ml, 1:1) en un recipiente marrón secado al horno a 23 °C se añadió  $\text{AgNO}_3$  sólido (2,542 g, 14,965 mmol, 1,05 eq) de una vez. Después de agitar (500 rpm) durante 2 horas, la mezcla heterogénea de color amarillo canario se retiró diluida con hexanos (100 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró por succión sobre un lecho de celite, se enjuagó con hexanos (3 x 25 ml), se concentró hasta aproximadamente 10 ml, se añadieron hexanos (25 ml), el material amarillo oscuro se concentró hasta aproximadamente 10 ml, este proceso se repitió dos veces más para eliminar acetonitrilo residual,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y para tritular las sales residuales de plata y amonio, la mezcla heterogénea amarilla-marrón resultante se diluyó con hexanos (25 ml), se filtró por succión a través de un lecho de celite, se enjuagó con hexanos (3 x 25 ml) y se concentró para proporcionar monocarbodiimida en forma de aceite amarillo pálido claro (2,510 g, 11,712 mmol, 82 %). RMN indicó un producto puro.

Caracterización de tiourea:

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, cloroformo- $d$ )  $\delta$  7,39 – 7,27 (m, 5H), 6,16 (s, 1H), 5,79 (s, 1H), 4,61 (s, 2H), 3,84 (s, 1H), 1,94 (dq,  $J = 12,6, 4,0$  Hz, 2H), 1,64 (dt,  $J = 13,8, 3,9$  Hz, 2H), 1,56 (dq,  $J = 12,2, 4,0$  Hz, 1H), 1,37 – 1,27 (m, 2H), 1,14 (tt,  $J = 15,3, 7,6$  Hz, 3H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (126 MHz, cloroformo- $d$ )  $\delta$  180,54, 136,88, 128,92, 127,92, 127,54, 52,96, 48,38, 32,69, 25,31, 24,51.

Caracterización de metilisotiourea:

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, cloroformo- $d$ )  $\delta$  7,34 (dt,  $J = 14,8, 7,6$  Hz, 4H), 7,23 (t,  $J = 7,3$  Hz, 1H), 4,49 (d,  $J = 79,8$  Hz, 2H), 4,04 (s, 1H), 3,64 (m, 1H), 2,38 (s, 3H), 2,09 - 1,80 (m, 2H), 1,72 (dt,  $J = 13,4, 4,1$  Hz, 2H), 1,62 (dt,  $J = 13,0, 4,0$  Hz, 1H), 1,37 (q,  $J = 12,5$  Hz, 2H), 1,20 (q,  $J = 12,2$  Hz, 3H).

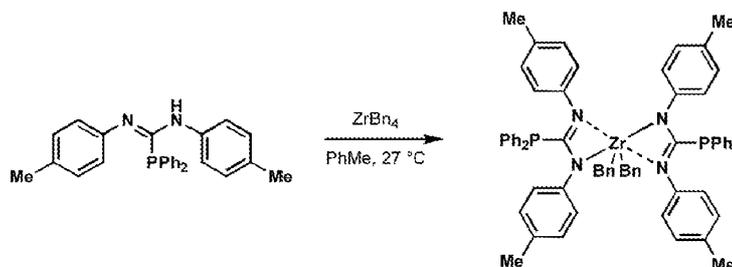
**RMN  $^{13}\text{C}$**  (126 MHz, cloroformo- $d$ )  $\delta$  150,83, 141,74, 128,23, 127,35, 126,42, 54,16, 50,70, 34,61, 25,81, 24,92, 14,44.  
**HRMS (ESI):**  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$  [M + H] $^+$  calculado 263,1577; encontrado 263,1655.

Caracterización de monocarbodiimida:

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,38 – 7,24 (m, 6H), 4,35 (s, 2H), 3,15 (dp, *J* = 8,3, 3,8 Hz, 1H), 1,72 (ddt, *J* = 56,9, 13,0, 4,0 Hz, 6H), 1,55 - 1,48 (m, 1H), 1,31 – 1,09 (m, 6H).

**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, cloroformo-*d*) δ 140,72, 138,70, 128,55, 127,68, 127,43, 55,68, 50,72, 34,68, 25,37, 24,48. **HRMS (ESI)**: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> calculado 215,1543; encontrado 215,1536.

Síntesis de MCI-1



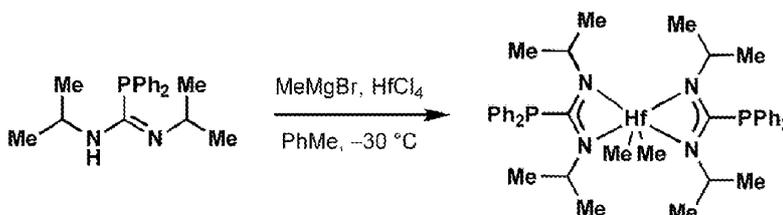
A una disolución transparente e incolora de fosfaguanidina (26,0 mg, 0,0637 mmol, 1,00 eq) en tolueno (1,5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 27 °C se agregó una disolución de ZrBr<sub>4</sub> (14,5 mg, 0,0319 mmol, 0,50 eq) en tolueno (0,5 ml). Después de agitar (300 rpm) durante 3 horas, la disolución marrón dorada se filtró a través de un filtro submicrónico de 0,45 μm, el recipiente de reacción se enjuagó con tolueno (3 x 1,0 ml) y se concentró para proporcionar el catalizador **MCI-1** en forma de una espuma de color marrón oscuro (30,4 mg, 0,0279 mmol, 88 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 7,49 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H), 7,42 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H), 7,16 (ddt, *J* = 8,4, 6,6, 1,5 Hz, 9H), 7,09 (d, *J* = 15,5 Hz, 3H), 6,99 - 6,95 (m, 3H), 6,81 - 6,72 (m, 13H), 6,70 (d, *J* = 8,0 Hz, 7H), 6,64 (d, *J* = 8,0 Hz, 9H), 2,54 (s, 4H), 1,98 (s, 12H).

**RMN <sup>31</sup>P** (202 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ -4,04.

**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 183,73 (d, *J* = 59,2 Hz), 144,08 (d, *J* = 101,1 Hz), 134,62 (d, *J* = 21,9 Hz), 133,44 (d, *J* = 7,6 Hz), 132,52, 128,95 (d, *J* = 9,6 Hz), 128,80, 128,15, 128,06, 127,93, 127,55, 124,91, 121,89, 79,26, 20,49.

Síntesis de MCI-6



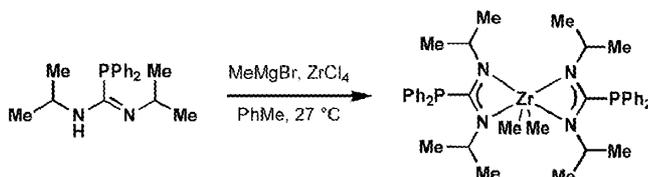
Una suspensión de HfCl<sub>4</sub> (17,2 mg, 0,0536 mmol, 1,00 eq) en tolueno (1,0 ml) se colocó en un congelador a -30 °C en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno durante 1 hora, después de lo cual se añadió MeMgBr (0,12 ml, 0,3485 mmol, 6,50 eq, 3,0 M en Et<sub>2</sub>O). La suspensión se agitó y luego, después de 2 minutos, se añadió una disolución preenfriada (-30 °C congelador durante 1 hora) de fosforilguanidina (33,5 mg, 0,1072 mmol, 2,00 eq) en tolueno (1,0 ml, enjuague 3 x 0,5 ml). La suspensión se dejó reposar en el congelador durante 4 horas, después de lo cual la mezcla se concentró, se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró. Este proceso se repite dos veces más para triturar las sales residuales de Mg, luego se suspende en tolueno (1,0 ml, enjuague 3 x 0,5 ml), se filtra a través de un filtro de 0,45 μm y se concentra. Cualquier sal residual de Mg se trituró adicionalmente con hexanos (3 x 1,5 ml, y se concentró después de cada adición), luego se suspendió en tolueno (1,0 ml, enjuague 3 x 0,5 ml), se filtró a través de un filtro de 0,2 μm, y se concentró para proporcionar el producto en forma de un sólido blanco (40,0 mg, 0,0480 mmol, 90 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 7,61 (tdd, *J* = 7,5, 1,5, 1,0 Hz, 7H), 7,10 – 7,03 (m, 8H), 7,02 – 6,95 (m, 4H), 4,58 – 4,36 (m, 4H), 1,14 (d, *J* = 6,4 Hz, 21 H), 0,75 (s, 6 H).

**RMN <sup>31</sup>P** (202 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ -20,00.

**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 177,72 (d, *J* = 57,7 Hz), 133,43 (d, *J* = 16,2 Hz), 132,22 (d, *J* = 18,3 Hz), 128,66 (d, *J* = 5,8 Hz), 128,46, 50,30, 49,92 (d, *J* = 17,8 Hz), 24,67.

## Síntesis de MCI-4



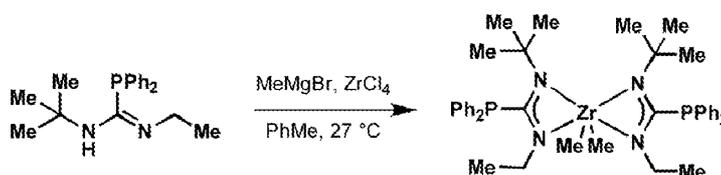
5 A una suspensión agitada (300 rpm) de  $ZrCl_4$  (11,2 mg, 0,0480 mmol, 1,00 eq) en tolueno (0,5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 27 °C se agregó MeMgBr (0,11 ml, 0,3121 mmol, 6,50 eq, 3,0 M en  $Et_2O$ ). Después de 20 segundos, se añadió una disolución de fosforilguanidina (30,0 mg, 0,0960 mmol, 2,00 eq) en tolueno (0,5 ml, enjuague 3 x 0,5 ml). La suspensión marrón oscura/negra se dejó agitar durante 4 horas, después de lo cual la mezcla se filtró a través de un filtro de 0,45  $\mu m$ , se concentró, se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró. La mezcla se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró dos veces más, luego se suspendió en tolueno (1,0 ml), se filtró a través de un filtro de 0,45  $\mu m$ , el vial original se enjuagó con tolueno (3 x 1,0 ml), se filtró y se concentró. Cualquier sal residual de Mg se trituró adicionalmente con hexanos (3 x 1,5 ml, y se concentró después de cada adición), luego se suspendió en tolueno (1,0 ml), se filtró a través de un filtro submicrónico de 0,45  $\mu m$ , la suspensión se enjuagó con tolueno (3 x 1,0 ml), se filtró y se concentró. Este proceso se repitió nuevamente para proporcionar el producto en forma de un sólido amarillo pálido (28,9 mg, 0,0348 mmol, 73 %, 90 % pureza).

15 **RMN  $^1H$**  (500 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  7,63 (tdd,  $J = 7,5, 1,6, 1,0$  Hz, 8H), 7,09 – 7,03 (m, 8H), 7,01 - 6,96 (m, 4H), 4,37 – 4,22 (m, 4H), 1,13 (d,  $J = 6,4$  Hz, 24 H), 1,03 (s, 6 H).

**RMN  $^{13}C$**  (126 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  178,20 (d,  $J = 58,2$  Hz), 133,67, 132,14 (d,  $J = 18,1$  Hz), 128,67 (d,  $J = 5,8$  Hz), 128,38, 50,06 (d,  $J = 17,2$  Hz), 44,79, 24,56.

**RMN  $^{31}P$**  (202 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  -20,22.

## Síntesis de MCI-7



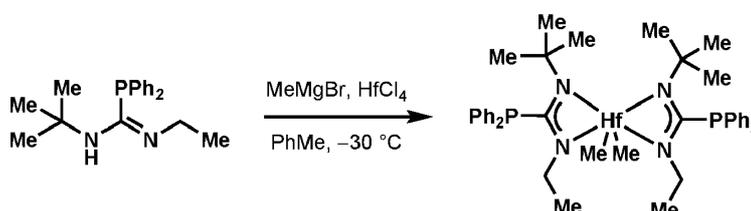
20 A una suspensión agitada (300 rpm) de  $ZrCl_4$  (14,9 mg, 0,0640 mmol, 1,00 eq) en tolueno (0,5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 27 °C se agregó MeMgBr (0,17 ml, 0,5120 mmol, 8,00 eq, 3,0 M en  $Et_2O$ ). Después de 20 segundos, se añadió una disolución de fosforil guanidina (40,0 mg, 0,1280 mmol, 2,00 eq) en tolueno (0,5 ml, enjuague 3 x 0,5 ml). La suspensión marrón/negra oscura se dejó agitar durante 4 horas, después de lo cual la mezcla se filtró a través de un filtro de 0,45  $\mu m$ , el recipiente de reacción original se enjuagó con tolueno (3 x 1,0 ml), se filtró, se concentró, se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró. La mezcla se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró dos veces más, luego se suspendió en 1,0 ml de tolueno y se enjuagó con 11,0 ml de tolueno tres veces, se filtró a través de un filtro submicrónico de 0,45  $\mu m$  y se concentró. Cualquier sal residual de Mg se trituró adicionalmente con hexanos (3 x 1,5 ml y se concentró después de cada adición), luego se suspendió en tolueno (1,0 ml, se enjuagó 3 x 1,0 ml), se filtró a través de un filtro de 0,2  $\mu m$  y se concentró. Este proceso se repitió una vez más para proporcionar el producto en forma de un sólido amarillo pálido (25,7 mg, 0,0345 mmol, 54 %).

25 **RMN  $^1H$**  (500 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  7,64 (m, 12H), 7,11 – 7,06 (m, 5H), 7,04 – 6,94 (m, 3H), 3,51 (q,  $J = 7,0$  Hz, 4H), 1,64 (d,  $J = 1,0$  Hz, 9H), 1,64 (s, 3H), 0,84 (s, 3H), 0,50 (t,  $J = 6,9$  Hz, 6H).

35 **RMN  $^{13}C$**  (101 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  178,82 (d,  $J = 68,6$  Hz), 131,61 (d,  $J = 17,5$  Hz), 128,70 (d,  $J = 5,7$  Hz), 128,17, 53,73 (d,  $J = 3,9$  Hz), 44,83, 42,21, 31,65 (d,  $J = 12,9$  Hz), 15,22.

**RMN  $^{31}P$**  (202 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  -13,52.

## Síntesis de MCI-8



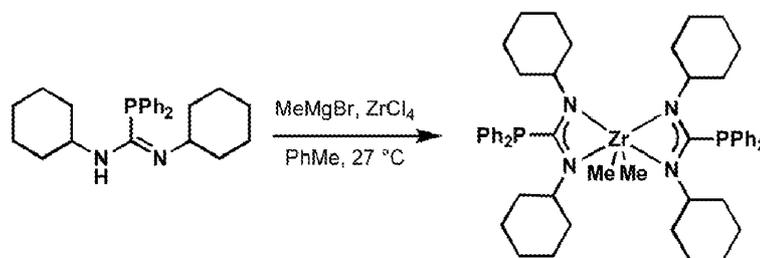
Una suspensión de  $\text{HfCl}_4$  (22,8 mg, 0,0710 mmol, 1,00 eq) en tolueno (1,0 ml) se colocó en un congelador a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno durante 1 hora, después de lo cual un se añadió  $\text{MeMgBr}$  (154,0  $\mu\text{l}$ , 0,4168 mmol, 6,50 eq, 3,0 M en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). La suspensión se agitó y luego, después de 2 minutos, se añadió una disolución preenfriada ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$  congelador durante 1 hora) de fosforilguanidina (44,4 mg, 0,1421 mmol, 2,00 eq) en tolueno (1,0 ml, enjuague 3 x 0,5 ml). La suspensión se dejó reposar en el congelador durante 4 horas, después de lo cual la mezcla se filtró en frío a través de un filtro de  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ , se concentró, se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró. La mezcla se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró dos veces más, luego se suspendió en tolueno (1,0 ml), se filtró a través de un filtro de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ , se enjuagó con tolueno (3 x 1,0 ml) y se concentró. Las sales residuales de Mg se trituraron adicionalmente con hexanos (3 x 1,5 ml y se concentraron después de cada adición), luego se suspendieron en tolueno (1,0 ml), se filtraron a través de un filtro submicrónico de  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ , se enjuagaron con tolueno (3 x 1,0 ml) y se concentró para proporcionar el catalizador de hafnio **MCI-9** en forma de un sólido blanco (51,3 mg, 0,0585 mmol, 82 %, 95 % pureza por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  7,61 (s, 8H), 7,11 – 7,06 (m, 8H), 7,02 – 6,98 (m, 4H), 3,56 (d,  $J = 7,4\text{ Hz}$ , 4H), 1,65 (d,  $J = 1,0\text{ Hz}$ , 18H), 0,59 (s, 6H), 0,46 (t,  $J = 6,9\text{ Hz}$ , 6H).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (202 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  -12,74.

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (126 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  178,72 (d,  $J = 67,8\text{ Hz}$ ), 133,96 (d,  $J = 19,8\text{ Hz}$ ), 131,70 (d,  $J = 17,5\text{ Hz}$ ), 128,69 (d,  $J = 5,8\text{ Hz}$ ), 128,23, 53,63 (d,  $J = 4,7\text{ Hz}$ ), 48,47, 44,47, 31,82 (d,  $J = 13,0\text{ Hz}$ ), 28,39, 15,18.

Síntesis de MCI-5



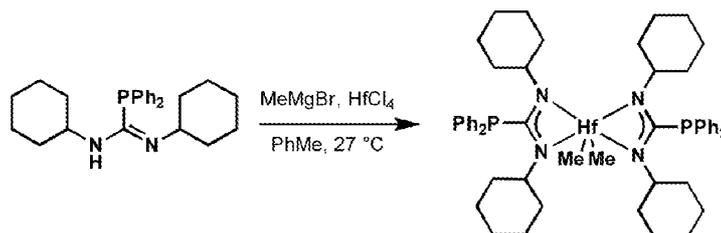
A una suspensión agitada (300 rpm) de  $\text{ZrCl}_4$  (12,9 mg, 0,0554 mmol, 1,00 eq) en tolueno (0,5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno se añadió  $\text{MeMgBr}$  (0,15 ml, 0,4432 mmol, 8,00 eq, 3,0 M en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Después de 20 segundos, se añadió una disolución de fosforil guanidina (43,5 mg, 0,1108 mmol, 2,00 eq) en tolueno (0,5 ml, enjuague 3 x 0,5 ml). La suspensión marrón/negra oscura se dejó agitar durante 4 horas, después de lo cual la mezcla se filtró a través de un filtro de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ , el recipiente original se enjuagó con tolueno (3 x 1,0 ml), se concentró, se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró. La mezcla se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró dos veces más, luego se suspendió en tolueno (1,0 ml, se enjuagó con tolueno 3 x 1,0 ml), se filtró a través de un filtro submicrónico de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  y se concentró. Las sales de magnesio residuales se trituraron adicionalmente con hexanos (3 x 1,5 ml y se concentraron después de cada adición), luego se suspendieron en tolueno (1,0 ml), se filtró a través de un filtro submicrónico de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ , se enjuagó con tolueno (3 x 1,0 ml) y se concentró. Este proceso se repitió una vez más para proporcionar el catalizador **MCI-5** en forma de un sólido amarillo pálido (28,9 mg, 0,0348 mmol, 73 %).

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  7,69 (tt,  $J = 7,5, 1,3\text{ Hz}$ , 9H), 7,11 – 7,07 (m, 7H), 7,01 – 6,96 (m, 4H), 3,92 (tq,  $J = 10,1, 4,8\text{ Hz}$ , 4H), 1,87 – 1,70 (m, 17H), 1,57 (d,  $J = 13,2\text{ Hz}$ , 10 H), 1,42 (d,  $J = 12,6\text{ Hz}$ , 4H), 1,11 (s, 6H), 1,05 (tt,  $J = 12,5, 3,3\text{ Hz}$ , 3H), 0,95 (tt,  $J = 13,0, 3,7\text{ Hz}$ , 6H).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (202 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  -20,82.

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (126 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  178,46 (d,  $J = 58,2\text{ Hz}$ ), 133,93 (d,  $J = 16,2\text{ Hz}$ ), 132,11 (d,  $J = 18,2\text{ Hz}$ ), 128,67 (d,  $J = 6,0\text{ Hz}$ ), 128,35, 58,09 (d,  $J = 16,3\text{ Hz}$ ), 45,50, 35,23, 25,75, 25,61.

Síntesis de MCI-2



A una suspensión agitada (300 rpm) de  $\text{HfCl}_4$  (20,4 mg, 0,0637 mmol, 1,00 eq) en tolueno (1,0 ml) en una caja de

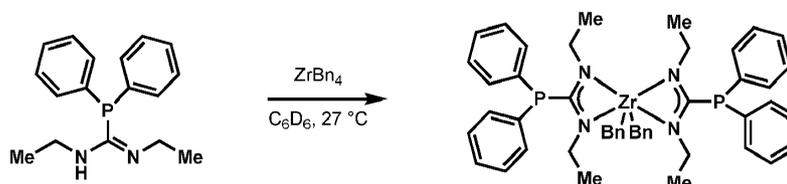
manipulación con guantes llena de nitrógeno MeMgBr (0,17 ml, 0,5095 mmol, 8,00 eq, 3,0 M en Et<sub>2</sub>O). Después de 30 segundos, se añadió una disolución de fosforil guanidina (50,0 mg, 0,1274 mmol, 2,00 eq) en tolueno (1,0 ml). Las paredes del vial se enjuagaron con tolueno (0,5 ml) y la suspensión resultante de color amarillo pálido se dejó agitar durante 4 horas, después de lo cual la mezcla se filtró a través de un filtro de 0,45 μm, el recipiente de reacción original se enjuagó con PhMe (3 x 1,0 ml), se concentró, se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró. La mezcla se suspendió en hexanos (1,5 ml) y se concentró dos veces más, luego se suspendió en tolueno (1,0 ml, se enjuagó 3 x 1,0 ml), se filtró a través de un filtro de 0,45 μm y se concentró. Cualquier sal residual de Mg se trituró adicionalmente con hexanos (3 x 1,5 ml y se concentró después de cada adición), luego se suspendió en tolueno (1,0 ml, se enjuagó 3 x 1,0 ml), se filtró a través de un filtro de 0,2 μm y se concentró para proporcionar el catalizador **MCI-2** en forma de sólido amarillo pálido (70,1 mg, 0,0608 mmol, 86 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 7,67 (ddt, *J* = 8,4, 7,5, 1,3 Hz, 8H), 7,11 – 7,06 (m, 8H), 7,01 – 6,96 (m, 4H), 4,09 (td, *J* = 10,7, 5,5 Hz, 4H), 1,88 – 1,69 (m, 16H), 1,57 (d, *J* = 13,1 Hz, 8H), 1,42 (d, *J* = 13,1 Hz, 8H), 1,13 - 1,01 (m, 4H), 0,99 - 0,88 (m, 4H), 0,83 (s, 6H).

**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 177,70 (d, *J* = 57,5 Hz), 134,20 – 133,50 (m), 132,20 (d, *J* = 18,2 Hz), 128,67 (d, *J* = 5,7 Hz), 128,44, 57,97 (d, *J* = 17,0 Hz), 50,62, 35,33, 25,75, 25,56.

**RMN <sup>31</sup>P** (202 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ -20,58.

Síntesis de MCI-3

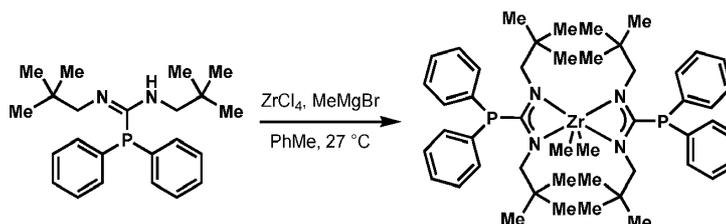


A una disolución en agitación (300 rpm) de fosforil guanidina (45,4 mg, 0,1597 mmol, 2,00 eq) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0,5 ml) a 27 °C en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno se añadió una disolución de ZrBn<sub>4</sub> (36,4 mg, 0,0798 mmol, 1,00 eq) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0,5 ml). Después de 2 horas, el aceite marrón dorado se filtró a través de un filtro submicrónico de 0,45 μm, se enjuagó con tolueno (3 x 1,0 ml), se concentró para proporcionar el catalizador **MCI-3** en forma de un sólido de color dorado (67,0 mg, 0,0796 mmol, 100 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 7,48 – 7,43 (m, 7H), 7,38 – 7,35 (m, 4H), 7,33 – 7,28 (m, 4H), 7,11 – 6,95 (m, 15H), 3,32 (qd, *J* = 7,2, 2,0 Hz, 8H), 2,49 (s, 4H), 0,79 – 0,74 (m, 12H).

**RMN <sup>31</sup>P** (202 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ -20,11.

**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 180,29 (d, *J* = 58,1 Hz), 145,39, 134,13, 133,34, 133,13 (d, *J* = 19,1 Hz), 128,91, 128,72, 128,66 (d, *J* = 6,6 Hz), 121,21, 72,78, 43,63 (d, *J* = 15,4 Hz), 17,02.



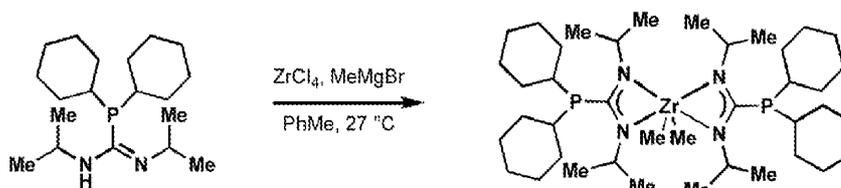
A una suspensión agitada (300 rpm) de ZrCl<sub>4</sub> (15,8 mg, 0,0679 mmol, 1,00 eq) en tolueno (0,5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 27 °C se agregó MeMgBr (0,18 ml, 0,5427 mmol, 8,00 eq, 3,0 M en Et<sub>2</sub>O). Después de 15 segundos, se añadió una disolución de fosforil guanidina (50,0 mg, 0,1357 mmol, 2,00 eq) en tolueno (0,5 ml). Después de 20 horas, la mezcla marrón oscura se filtró a través de un filtro submicrónico de 0,45 μm (enjuagado con tolueno 3 x 1,0 ml), se concentró, se suspendió en hexanos (3,0 ml), se concentró, se repitió 2 veces más, se suspendió en tolueno (1,5 ml), se filtró a través de un filtro submicrónico de 0,45 μm (enjuagado con tolueno 3 x 1,5 ml) y se concentró. Todo este proceso se repitió dos veces más para triturar/eliminar las sales de magnesio residuales y, después de la concentración, RMN mostró una mezcla de SM, catalizador de bis-[2,1] y catalizador mono-[2,1] no deseado. La espuma viscosa de color dorado pálido se disolvió en tolueno (0,5 ml) y hexanos (5 ml), y se colocó lentamente en capas sobre la parte superior de la disolución. La bicapa se colocó rápidamente en el congelador (-30 °C) sin interrupción durante 48 horas, después de lo cual se separó un sólido amarillo pálido de la disolución. El líquido se decantó rápidamente/se filtró en frío a través de un filtro submicrónico de 0,45 μm, el sólido restante se lavó con hexanos fríos (3 x 1 ml), se filtró, el sólido residual en el filtro se disolvió en tolueno (3 ml), se combinó con sólido residual que deja la recristalización y se concentró para proporcionar el catalizador bis- [2,1] **MCI-16** en forma de sólido amarillo de color dorado pálido (10,8 mg, 0,0126 mmol, 19 %). N.

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 7,69 – 7,63 (m, 8H), 7,08 – 7,03 (m, 8H), 7,01 – 6,95 (m, 4H), 3,67 (s, 8H), 0,99 (s, 6H), 0,93 (s, 36H).

**RMN <sup>31</sup>P** (202 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ -23,10.

5 **RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 175,62 (d, *J* = 60,9 Hz), 133,94 (d, *J* = 15,7 Hz), 133,55 (d, *J* = 20,0 Hz), 128,72 (d, *J* = 2,8 Hz), 128,68, 60,59 (d, *J* = 17,2 Hz), 48,38, 33,49, 28,12.

Síntesis de MCI-9



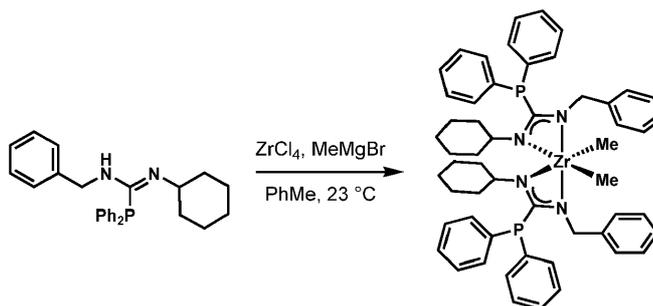
10 A una suspensión agitada (500 rpm) de ZrCl<sub>4</sub> (10,8 mg, 0,0463 mmol, 1,00 eq) en PhMe desoxigenado anhidro (1,0 ml) a 27 °C en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno se añadió MeMgBr (0,10 ml, 0,3006 mmol, 6,50 eq, 3,0 M no sometido a valoración en Et<sub>2</sub>O). Después de 10 segundos, se añadió una disolución de fosfaguanidina (30,0 mg, 0,0925 mmol, 2,00 eq) en PhMe (0,5 ml) a la suspensión de color marrón oscuro. Después de 20 horas, la mezcla se filtró a través de un filtro submicrónico de PTFE de 0,45 μm, se enjuagó con PhMe (3 x 1 ml), se concentró, se suspendió en hexanos (5 ml), se concentró, se repitió 3 veces más, luego se suspendió en PhMe (3 ml), se filtró a través de un filtro de PTFE de 0,45 μm, se enjuagó con PhMe (3 x 1 ml) y se concentró. El sólido de color amarillo pálido se suspendió en hexanos (5 ml), se concentró, se repitió 3 veces más, luego se suspendió en PhMe (3 ml), se filtró a través de un filtro submicrónico de PTFE de 0,20 μm y se concentró para proporcionar el catalizador en forma de un sólido de color amarillo pálido (32,1 mg, 0,0417 mmol, 90 %, 90 % de pureza por RMN <sup>1</sup>H).  
15 RMN mostró que el producto tenía una pureza de ≈ 90 %, siendo el material de partida la impureza residual. Los intentos para eliminar el ligando libre usando trituraciones o recristalizaciones de hexanos, pentano, Me<sub>4</sub>Si, PhMe o benceno no tuvieron éxito debido a la elevada solubilidad tanto del ligando como del catalizador en estos disolventes.  
20

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 4,81 (m, 2H), 4,02 (m, 2H), 2,25 (m, 4H), 2,14 (m, 4H), 1,79 (d, *J* = 12,5 Hz, 4H), 1,76 – 1,68 (m, 4H), 1,69 – 1,61 (m, 4H), 1,55 (dd, *J* = 11,0, 3,8 Hz, 4H), 1,48 – 1,34 (m, 34H), 1,27 (t, *J* = 12,0 Hz, 2H), 1,23 – 1,09 (m, 8H), 0,93 (s, 6H).

**RMN <sup>31</sup>P** (202 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ -6,82.

25 **RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>) δ 182,82 (d, *J* = 59,0 Hz), 49,59, 44,42, 35,53 (d, *J* = 17,3 Hz), 32,86 (d, *J* = 23,0 Hz), 31,48 (d, *J* = 11,9 Hz), 26,67, 26,58 (d, *J* = 5,5 Hz), 26,08, 25,00.

Síntesis de MCI-10



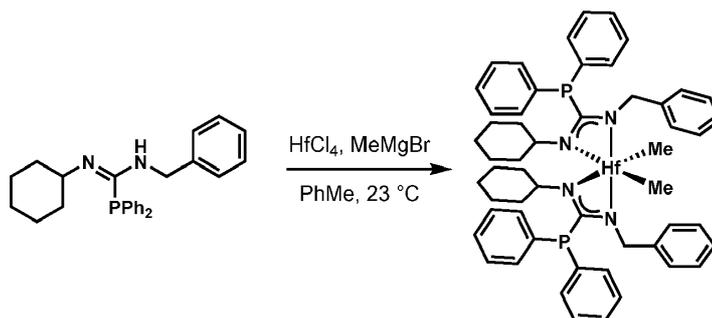
30 A una mezcla heterogénea agitada (300 rpm) de color amarillo pálido de ZrCl<sub>4</sub> (14,5 mg, 0,0624 mmol, 1,00 eq) en PhMe desoxigenado anhidro (0,2 ml) se agregó MeMgBr (0,12 ml 0,3745 mmol, 6,00 eq, 3,0 M no sometido a valoración en Et<sub>2</sub>O). Después de agitar durante 10 segundos, se añadió una disolución del ligando de fosfaguanidina (25,0 mg, 0,0624 mmoles, 1,00 eq) en PhMe (0,87 ml) a la mezcla de color marrón oscuro de una manera rápida y gota a gota. Después de agitar durante 2 horas, la mezcla se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45 μm, se enjuagó con benceno desoxigenado anhidro (3 x 3 ml), se concentró, se suspendió en hexanos (3 ml), se concentró, se repitió 3 veces más para eliminar Et<sub>2</sub>O residual y triturar las sales de magnesio, la mezcla sólida de color amarillo pálido resultante se suspendió en benceno (5 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45 μm, se enjuagó con benceno desoxigenado anhidro (3 x 3 ml), se concentró, se suspendió en hexanos (3 ml), se concentró, esto se repitió 3 veces más para eliminar Et<sub>2</sub>O residual y triturar las sales de magnesio, la mezcla sólida resultante de color amarillo pálido se suspendió en hexanos (5 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45 μm, se enjuagó con hexanos anhidros desoxigenados (3 x 3 ml), y se concentró para proporcionar una espuma amorfa  
40

blanquecina. El sólido blanco residual restante se disolvió en benceno (3 ml), se filtró a través del mismo filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con benceno (3 x 3 ml) y se concentró para proporcionar **MCI-10** (23,3 mg, 0,0253 mmol, 81 %).

5 **RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  7,54 – 7,49 (m, 8H), 7,29 – 7,26 (m, 4H), 7,07 – 7,01 (m, 4H), 6,99 – 6,88 (m, 14H), 5,01 (d,  $J = 2,8$  Hz, 4H), 3,59 (ddt,  $J = 10,9, 7,1, 3,6$  Hz, 2H), 1,59 – 1,35 (m, 12H), 1,32 – 0,92 (m, 4H), 0,89 (s, 6H), 0,87 – 0,72 (m, 4H).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (162 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  -19,67.

Síntesis de MCI-11



10 A una mezcla heterogénea de color amarillo pálido de  $\text{HfCl}_4$  (8,7 mg, 0,0272 mmol, 1,00 eq) en PhMe desoxigenado anhidro (0,5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 23  $^\circ\text{C}$  se agregó una disolución de MeMgBr (75,0  $\mu\text{l}$ , 0,2178 mmol, 8,00 eq, 3,0 M no sometida a valoración en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Después de agitar (300 rpm) durante 10 segundos, se añadió una disolución de fosfaguanidina (21,8 mg, 0,0544 mmol, 2,00 eq) en PhMe (1,0 ml) de forma rápida gota a gota. Después de agitar (400 rpm) durante 2 horas, la mezcla heterogénea de color amarillo dorado

15 oscuro se diluyó con hexanos desoxigenados anhidros (3 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml), se concentró, se suspendió en hexanos (3 ml), se concentró, este proceso de suspensión/concentración se repitió 3 veces más para eliminar  $\text{Et}_2\text{O}$  residual y triturar las sales de magnesio, la mezcla resultante de color amarillo pálido se suspendió en hexanos (3 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 1 minuto, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico

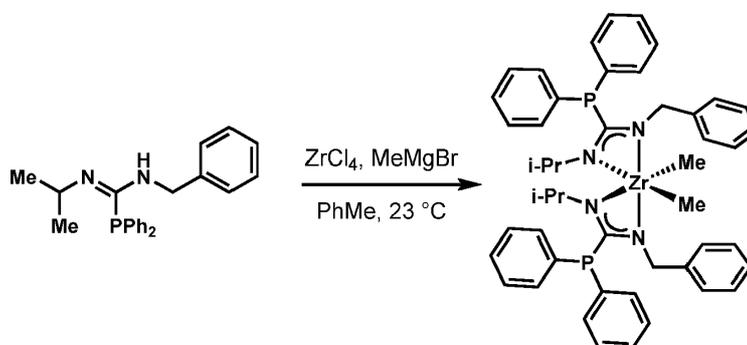
20 de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml), se concentró, y este proceso de concentración/filtración se repitió una vez más para proporcionar el precatalizador de fosfaguanidina de hafnio **MCI-11** (11,0 mg, 0,0109 mmol, 40 %) en forma de una espuma blanca amorfa. RMN reveló un producto puro.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400 MHz, benceno- $d_6$ -)  $\delta$  7,52 – 7,46 (m, 9H), 7,32 – 7,27 (m, 5H), 7,10 (d,  $J = 1,3$  Hz, 5H), 7,06 – 7,01 (m, 5H), 7,00 – 6,86 (m, 16H), 5,05 (d,  $J = 2,8$  Hz, 4H), 3,79 – 3,68 (m, 2H), 1,79 – 0,69 (m, 16H), 0,65 (s, 6H).

25 **RMN  $^{31}\text{P}$**  (162 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  -18,98.

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (101 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  180,51 (d,  $J = 58,7$  Hz), 141,96, 133,00 (d,  $J = 14,4$  Hz), 132,66 (d,  $J = 19,1$  Hz), 128,60, 128,54, 128,16, 127,76, 127,51, 126,03, 57,14 (d,  $J = 9,2$  Hz), 53,00 (d,  $J = 20,8$  Hz), 35,34, 25,55, 25,52.

Síntesis de MCI-12



30 A una mezcla heterogénea de color amarillo pálido de  $\text{ZrCl}_4$  (8,4 mg, 0,0361 mmol, 1,00 eq) en PhMe desoxigenado anhidro (0,5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 23  $^\circ\text{C}$  se añadió una disolución de MeMgBr (80,0  $\mu\text{l}$ , 0,2347 mmol, 6,50 eq, 3,0 M no sometida a valoración en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Después de agitar (300 rpm) durante 10 segundos, se añadió una disolución de fosfaguanidina (26,0 mg, 0,0721 mmol, 2,00 eq) en PhMe (1,0 ml) de forma rápida gota a gota. Después de agitar (500 rpm) durante 3 horas, la mezcla heterogénea de color marrón oscuro se

35 diluyó con hexanos desoxigenados anhidros (3 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró a

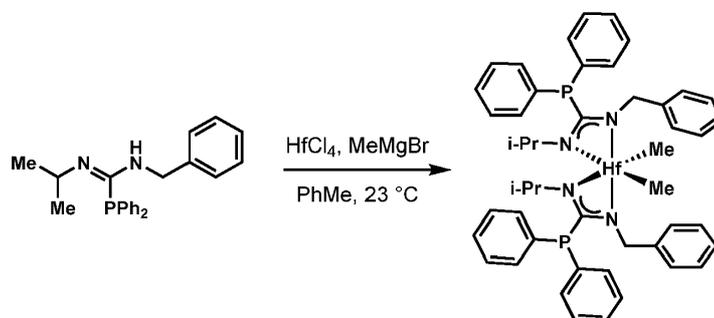
través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml), se concentró, se suspendió en hexanos (3 ml), se concentró, este proceso de suspensión/concentración se repitió 3 veces más para eliminar  $\text{Et}_2\text{O}$  residual y triturar las sales de magnesio, la mezcla resultante de color amarillo pálido se suspendió en hexanos (3 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 1 minuto, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml), se concentró, y este proceso de concentración/filtración se repitió 1 vez más para proporcionar el precatalizador de fosfaguanidina de circonio **MCI-12** (26,4 mg, 0,0314 mmol, 87 %) en forma de una espuma de color marrón dorado. Producto de RMN con trazas de impurezas.

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  7,53 – 7,46 (m, 9H), 7,23 – 7,19 (m, 4H), 7,04 (t,  $J = 7,6$  Hz, 5H), 6,98 - 6,89 (m, 12H), 4,93 - 4,83 (m, 4H), 4,17 (pd,  $J = 6,4, 4,5$  Hz, 2H), 1,02 (d,  $J = 6,3$  Hz, 12H), 0,89 (s, 6H).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (202 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  -19,83.

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (126 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  180,41 (d,  $J = 59,2$  Hz), 141,98, 132,96 (d,  $J = 14,3$  Hz), 132,61 (d,  $J = 18,9$  Hz), 128,61 (d,  $J = 6,6$  Hz), 128,51, 128,17, 127,93, 127,74, 127,31, 125,97, 53,14 (d,  $J = 16,5$  Hz), 49,64 (d,  $J = 14,9$  Hz), 47,38, 24,62.

Síntesis de MCI-13



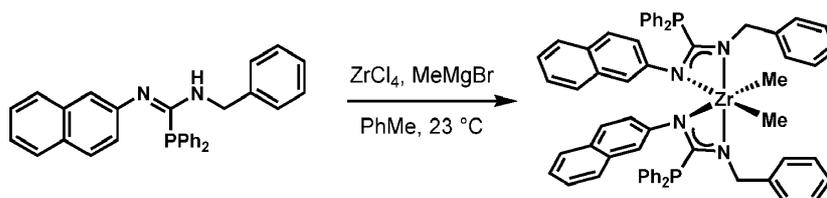
A una mezcla heterogénea de color amarillo pálido de  $\text{HfCl}_4$  (8,9 mg, 0,0277 mmol, 1,00 eq) en PhMe desoxigenado anhidro (0,5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 23  $^\circ\text{C}$  se añadió una disolución de  $\text{MeMgBr}$  (60,0  $\mu\text{l}$ , 0,1803 mmol, 6,50 eq, 3,0 M no sometida a valoración en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Después de agitar (300 rpm) durante 10 segundos, se añadió una disolución de fosfaguanidina (20,0 mg, 0,0555 mmol, 2,00 eq) en PhMe (1,0 ml) de forma rápida gota a gota. Después de agitar (400 rpm) durante 2 horas, la mezcla heterogénea de color amarillo dorado oscuro se diluyó con hexanos desoxigenados anhidros (3 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con PhH/hexanos (3 x 5 ml, 1:1), se concentró, se suspendió en hexanos (3 ml), se concentró, este proceso de suspensión/concentración se repitió 3 veces más para eliminar el  $\text{Et}_2\text{O}$  residual y triturar las sales de magnesio, la mezcla resultante de color amarillo pálido se suspendió en PhH/hexanos (5 ml, 1:1), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 1 minuto, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con Ph-H/hexanos (3 x 3 ml, 1:1), se concentró y este proceso de concentración/filtración se repitió una vez más para proporcionar el precatalizador de fosfaguanidina de hafnio **MCI-13** (25,0 mg, 0,0269 mmol, 97 %) en forma de una espuma amorfa de color amarillo pálido. RMN reveló un producto puro.

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  7,48 – 7,43 (m, 7H), 7,26 – 7,22 (m, 4H), 7,03 (dd,  $J = 8,4, 6,8$  Hz, 4H), 6,98 – 6,88 (m, 12H), 5,00 – 4,90 (m, 4H), 4,30 (pd,  $J = 6,4, 4,4$  Hz, 2H), 1,02 (d,  $J = 6,3$  Hz, 12H), 0,65 (s, 6H).

**RMN  $^{31}\text{P}$**  (202 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  -18,98.

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (126 MHz, benceno- $d_6$ )  $\delta$  180,48 (d,  $J = 58,4$  Hz), 141,90, 132,77 (d,  $J = 14,2$  Hz), 132,68 (d,  $J = 19,0$  Hz), 128,61, 128,56, 127,73, 127,54, 127,32, 125,99, 52,91, 52,77, 49,46 (d,  $J = 13,3$  Hz), 24,55.

Síntesis de MCI-14



A una mezcla heterogénea de color amarillo pálido de  $\text{ZrCl}_4$  (21,9 mg, 0,0940 mmol, 1,00 eq) en PhMe desoxigenado anhidro (1,0 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 23  $^\circ\text{C}$  se añadió una disolución de  $\text{MeMgBr}$  (0,20 ml, 0,6110 mmol, 6,50 eq, 3,0 M no sometido a valoración en  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Después de agitar (300 rpm)

durante 10 segundos, se añadió una disolución de fosfaguanidina (83,6 mg, 0,1881 mmol, 2,00 eq) en PhMe (2,0 ml) de forma rápida gota a gota. Después de agitar (500 rpm) durante 2 horas, la mezcla heterogénea de color marrón dorado se diluyó con hexanos desoxigenados anhidros (3 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml), se concentró y se suspendió en hexanos (3 ml), se concentró, este proceso de suspensión/concentración se repitió 3 veces más para eliminar Et<sub>2</sub>O y triturar las sales de magnesio, la mezcla resultante de color amarillo pálido se suspendió en hexanos (3 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 1 minuto, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con hexanos (3 x 3 ml), se concentró, y este proceso de concentración/filtración se repitió 1 vez más para proporcionar el precatalizador de fosfaguanidina de circonio **MCI-14** (66,0 mg, 0,0653 mmol, 69 %) en forma de un sólido de color marrón dorado. RMN indicó un producto que contiene rotómeros, así como diferente especiación de catalizador en forma de materiales menores y hexanos.

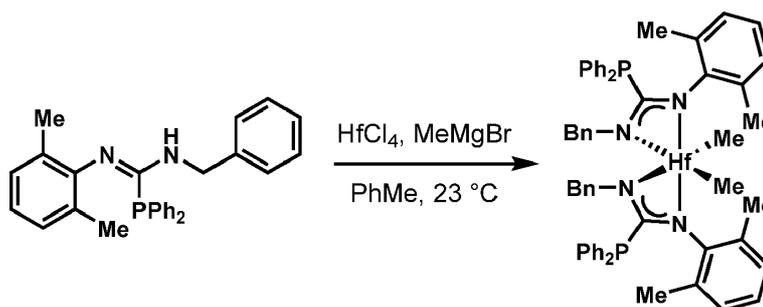
Solo los principales desplazamientos químicos se enumeran a continuación:

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7,46 - 7,40 (m, 2H), 7,30 - 7,22 (m, 10H), 7,22 - 7,16 (m, 4H), 7,16 - 7,13 (m, 4H), 7,13 - 7,10 (m, 8H), 7,05 (ddt,  $J = 10,7, 6,1, 2,2$  Hz, 4H), 6,89 (dd,  $J = 5,0, 2,0$  Hz, 1H), 6,72 - 6,63 (m, 10H), 6,56 (td,  $J = 7,4, 1,7$  Hz, 1H), 4,63 (d,  $J = 2,1$  Hz, 4H), 0,96 (s, 6H).

**RMN <sup>31</sup>P** (162 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  -10,11.

**RMN <sup>13</sup>C** (101 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  180,99 (d,  $J = 58,9$  Hz), 145,17, 144,36 (d,  $J = 3,2$  Hz), 141,23, 140,54, 133,73 (d,  $J = 7,6$  Hz), 133,49, 133,33 (d,  $J = 20,1$  Hz), 132,61 (d,  $J = 11,5$  Hz), 130,64, 130,61, 128,43, 128,24, 128,16, 128,09, 127,52, 127,29, 127,20, 126,47, 125,75, 125,48, 124,08, 121,91, 121,89, 53,20 (d,  $J = 12,4$  Hz), 50,96.

Síntesis de MCI-15



A una mezcla heterogénea de color amarillo pálido de HfCl<sub>4</sub> (15,7 mg, 0,0488 mmol, 2,00 eq) en PhMe desoxigenado anhidro (0,5 ml) en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno a 23 °C se añadió una disolución de MeMgBr (80,0  $\mu\text{l}$ , 0,2440 mmol, 10,00 eq, 3,0 M no sometida a valoración en Et<sub>2</sub>O). Después de agitar (300 rpm) durante 20 segundos, se añadió una disolución de fosfaguanidina (10,3 mg, 0,0244 mmol, 1,00 eq) en PhMe (1,5 ml) de forma rápida gota a gota. Después de agitar (500 rpm) durante 2 horas, la mezcla heterogénea de color marrón oscuro se diluyó con hexanos desoxigenados anhidros (5 ml), se agitó intensamente (1000 rpm) durante 2 minutos, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con PhMe -hexanos (3 x 5 ml, 2:1), se concentró, se suspendió en hexanos (3 ml), se concentró, este proceso de suspensión/concentración se repitió 3 veces más para eliminar Et<sub>2</sub>O residual y triturar las sales de magnesio, la mezcla resultante de color amarillo pálido se suspendió en PhMe-hexanos (5 ml, 2:1), se agitó vigorosamente (1000 rpm) durante 1 minuto, se filtró a través de un filtro de PTFE submicrónico de 0,45  $\mu\text{m}$ , se enjuagó con hexanos de PhMe (3 x 5 ml, 2:1), se concentró y este proceso de concentración/filtración se repitió una vez más para proporcionar el precatalizador de hafnio y fosfaguanidina **MCI-15** (17,2 mg, 0,0217 mmol, 89 %, ~90 % pureza) en forma de una espuma de color amarillo dorado. RMN indicó un producto de pureza  $\approx$  90 % que contiene impurezas menores.

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7,36 - 7,28 (m, 11H), 7,17 (d,  $J = 7,6$  Hz, 4H), 7,08 (d,  $J = 7,6$  Hz, 4H), 7,02 (t,  $J = 7,3$  Hz, 2H), 6,82 (ddd,  $J = 4,7, 2,6, 1,5$  Hz, 9H), 6,74 (s, 6H), 4,68 (s, 4H), 2,16 (s, 12H), 0,54 (s, 6H).

**RMN <sup>31</sup>P** (202 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  -7,28.

**RMN <sup>13</sup>C** (126 MHz, benceno-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  183,54 (d,  $J = 61,0$  Hz), 144,27 (d,  $J = 5,7$  Hz), 140,63, 134,07 (d,  $J = 21,2$  Hz), 133,78, 132,48 (d,  $J = 11,7$  Hz), 128,96, 128,32, 128,26, 128,17, 127,93, 127,06, 126,25, 124,72, 57,40, 52,17 (d,  $J = 4,5$  Hz), 19,76, 19,72.

Todos los disolventes y reactivos se obtuvieron a partir de fuentes comerciales y se usaron tal y como se recibieron a menos que se indique lo contrario. Se purificaron tolueno anhidro, hexanos, tetrahydrofurano y éter dietílico haciéndolos pasar a través de alúmina activada y, en algunos casos, reaccionante Q-5. Los disolventes utilizados para los experimentos realizados en una caja de manipulación con guantes llena de nitrógeno se secaron adicionalmente mediante almacenamiento sobre tamices moleculares activados de 4 angstrom. El material de vidrio para reacciones sensibles a la humedad se secó en un horno durante la noche antes de su uso. Los espectros de RMN se registraron

en espectrómetros Varian 400-MR y VNMRS-500. Los análisis de LC-MS se realizaron usando un módulo de separación Waters e2695 junto con un detector ELS Waters 2424, un detector PDA Waters 2998 y un detector de masas Waters 3100 ESI. Las separaciones por LC-MS se realizaron en una columna XBridge C18 3,5  $\mu\text{m}$  2,1x50 mm usando un gradiente de acetonitrilo a agua de 5:95 a 100:0 con ácido fórmico al 0,1 % como agente de ionización. Los análisis de HRMS se realizaron usando un LC Agilent 1290 Infinity con una columna Zorbax Eclipse Plus C18 de 1,8  $\mu\text{m}$  2,1x50 mm acoplada con un espectrómetro de masas Agilent 6230 TOF con ionización por electropulverización. Los datos de RMN  $^1\text{H}$  se presentan como se muestra a continuación: desplazamiento químico (multiplicidad (a = ancho, s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuartete, p = pentete, sexo = sextete, sept = septete y m = multiplete), integración y asignación). Los desplazamientos químicos para los datos de RMN  $^1\text{H}$  se presentan en ppm de tetrametilsilano interno (TMS, escala  $\delta$ ) utilizando protones residuales en el disolvente deuterado como referencias. Los datos de RMN  $^{13}\text{C}$  se determinaron con desacoplamiento de  $^1\text{H}$  y los desplazamientos químicos se presentan a partir de tetrametilsilano (TMS, escala  $\delta$ ) en ppm frente al uso de carbonos residuales en el disolvente deuterado como referencias.

#### Procedimiento general para experimentos de detección de PPR

La detección de catálisis de poliolefina se realizó en un sistema de reactor de polimerización en paralelo (PPR) de alto rendimiento. El sistema PPR estaba compuesto por una serie de 48 reactores de celda única (matriz de 6 x 8) en una caja de manipulación con guantes de atmósfera inerte. Cada celda estaba equipada con un inserto de vidrio con un volumen interno de líquido de trabajo de aproximadamente 5 ml. Cada celda tenía controles independientes de presión y se agitó continuamente a 800 rpm. Las disoluciones de catalizador, a menos que se indique lo contrario, se prepararon en tolueno. Se agregaron todos los líquidos (es decir, disolvente, 1-octeno, disoluciones de agente de transferencia de cadena y disoluciones de catalizador) por medio de jeringas robóticas. Los reactivos gaseosos (es decir, etileno,  $\text{H}_2$ ) se añadieron por medio de un puerto de inyección de gas. Antes de cada operación, los reactores se calentaron a 80  $^\circ\text{C}$ , se purgaron con etileno y se ventilaron.

Se añadió una parte de Isopar-E, los reactores se calentaron a la temperatura de operación y luego se presurizaron al valor de psig apropiado con etileno. A continuación, se agregaron disoluciones de reactivos de tolueno en el siguiente orden: (1) 1-octeno con 500 nmol de eliminador MMAO-3A; (2) activador (cocatalizador-1, cocatalizador-2, etc.); y (3) catalizador.

Cada adición líquida fue seguida de una pequeña cantidad de Isopar-E, de modo que después de la adición final, se alcanzó un volumen de reacción total de 5 ml. Al agregar el catalizador, el software PPR comenzó a controlar la presión de cada celda. La presión (dentro de aproximadamente 2-6 psig (13,8-41,4 kPa)) se mantuvo mediante la adición complementaria de gas etileno, abriendo la válvula en el punto de ajuste menos 1 psi (menos 6,9 kPa) y cerrando cuando la presión alcanzó 2 psi más (13,8 kPa). Todas las disminuciones de presión se registraron de forma acumulada como "Captación" o "Conversión" de etileno durante la operación o hasta que se alcanzó el valor deseado de captación o conversión, lo que ocurriera primero. Posteriormente, se inactivó cada reacción mediante la adición de monóxido de carbono al 10 % en argón durante 4 minutos a 40-50 psi (275,8-344,7 kPa) por encima de la presión del reactor. Cuanto más corto es el "Tiempo de Inactivación", más activo es el catalizador. Para evitar la formación de demasiado polímero en cualquier celda concreta, se interrumpe la reacción al alcanzar un nivel de absorción predeterminado (50 psig (344,7 kPa) para operaciones de 120  $^\circ\text{C}$ , 75 psig (517,1 kPa) para operaciones de 150  $^\circ\text{C}$ ). Después de apagar todos los reactores, se deja enfriar a 70  $^\circ\text{C}$ . Luego se ventila, se purga durante 5 minutos con nitrógeno para eliminar el monóxido de carbono y se retiran los tubos. A continuación, se secan las muestras de polímero en un evaporador centrífugo a 70  $^\circ\text{C}$  durante 12 horas, se pesan para determinar el rendimiento del polímero y se someten a análisis IR (incorporación de 1-octeno) y GPC (peso molecular).

#### Análisis SymRAD HT-GPC

Se determinaron los datos de peso molecular por medio de análisis en un cromatógrafo de permeabilidad de gel de alta temperatura de dilución asistida por robot Symyx/Dow de construcción híbrida (Sym-RAD-GPC). Las muestras de polímeros se disolvieron calentando durante 120 minutos a 160  $^\circ\text{C}$  en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) a una concentración de 10 mg/ml estabilizada en 300 partes por millón (ppm) de hidroxil tolueno butilado (BHT). Cada muestra se diluyó posteriormente a 1 mg/ml inmediatamente antes de la inyección de una alícuota de 250  $\mu\text{l}$  de la muestra. El GPC estaba equipado con dos columnas Polygel Labs PLgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED-B (300 x 10 mm) a un caudal de 2,0 ml/minuto a 160  $^\circ\text{C}$ . La detección de la muestra se realizó utilizando un detector PolyChar IR4 en modo de concentración. Se utilizó una calibración convencional de estándares de poliestireno estrecha (PS) con unidades aparentes ajustadas a homo-polietileno (PE) usando coeficientes de Mark-Houwink conocidos para PS y PE en TCB a esta temperatura.

#### Análisis de IR para la incorporación de 1-octeno

La operación de las muestras para el análisis HT-GPC precedió al análisis de IR. Se utilizó una oblea de silicio HT de 48 pocillos para la deposición y análisis de la incorporación de 1 octeno a las muestras. Para el proceso, todo el calor adicional al que se sometieron las muestras fue de 160  $^\circ\text{C}$  con una duración menor o igual a 210 minutos; las muestras tuvieron que ser recalentadas para eliminar las barras de agitación magnéticas de GPC, así como agitadas con barras de agitación con varillas de vidrio en un agitador robótico calentado de J-KEM Scientific. A continuación, las muestras se depositaron mientras se calentaban usando una estación de deposición Tecan MiniPrep 75, y se evaporó 1,2,4-

triclorobenceno de los pocillos depositados de la oblea a 160 °C bajo purga de nitrógeno. El análisis de 1-octeno se realizó en la oblea de silicio HT usando un NEXUS 670 E.S.P. FT-IR.

#### Procedimiento de polimerización de reactor discontinuo

5 Las polimerizaciones de reactor discontinuo se llevan a cabo en un reactor discontinuo Parr™ 2 L. El reactor se calienta en un entorno de calentamiento eléctrico, y se enfría mediante un serpentín de enfriamiento que contiene agua de refrigeración. Tanto el reactor como el sistema de calentamiento/enfriamiento se controlan y supervisan por medio de un ordenador de proceso Camile™ TG. La parte inferior del reactor está equipada con una válvula de descarga, que vacía el contenido del reactor en el interior de un recipiente de descarga de acero inoxidable, que se llena previamente con una disolución de eliminación de catalizador (típicamente 5 ml de una mezcla de Irgafos/Irganox/tolueno). El  
10 recipiente de descarga se purga al interior de un tanque de purga de 30 galones (113,6 l), de forma que el recipiente y el tanque se purgan con nitrógeno. Todos los disolventes utilizados para la polimerización o la composición del catalizador se procesaron a través de columnas de purificación de disolvente para eliminar cualesquiera impurezas que puedan afectar a la polimerización. 1-Octeno y IsoparE se pasan a través de 2 columnas, la primera que contiene alúmina A2, la segunda que contiene Q5. Se hace pasar etileno a través de 2 columnas, la primera que contiene alúmina A204 y tamices moleculares de 4 angstrom mol, la segunda que contiene reactivo Q5. A continuación, N<sub>2</sub>  
15 utilizado para las transferencias, se hace pasar a través una columna individual que contiene alúmina A204, tamices moleculares de 4 angstrom y Q5.

El reactor se carga primero desde el tanque de inyección que puede contener disolvente IsoparE y/o 1-octeno, dependiendo de la carga del reactor. El tanque de impacto se llena hasta los puntos de ajuste de carga mediante el  
20 uso de una báscula de laboratorio sobre la que se monta el tanque de impacto. Después de la adición de alimentación líquida, el reactor se calienta hasta el punto de ajuste de temperatura de polimerización. Si se usa etileno, se agrega al reactor cuando está a la temperatura de reacción para mantener el punto de ajuste de la presión de reacción. Las cantidades de adición de etileno se controlan por medio de medidor de flujo de micro-movimiento.

El catalizador y los activadores se mezclan con la cantidad apropiada de tolueno purificado para lograr una disolución de molaridad. El catalizador y los activadores se manipulan en una caja de manipulación con guantes inerte, se introducen en una jeringa y la presión se transfiere al tanque de inyección de catalizador. Esto va seguido de 3  
25 enjuagues con tolueno, de 5 ml cada uno. Inmediatamente después de la adición del catalizador, comienza el temporizador de operación. Si se utiliza etileno, Camile lo agrega para mantener el punto de ajuste de la presión de reacción en el reactor. Estas polimerizaciones se llevan a cabo durante 10 minutos, a continuación se detiene el agitador y la válvula de descarga inferior se abre para vaciar el contenido del reactor al recipiente de descarga. El contenido del recipiente de descarga se vierte en bandejas colocadas en una campana de laboratorio donde se evapora el disolvente durante la noche. Las bandejas que contienen el polímero restante se transfieren posteriormente a un horno de vacío, donde se calientan hasta 140 °C a vacío para eliminar cualquier disolvente restante. Después de  
30 enfriar las bandejas a temperatura ambiente, los polímeros se pesan para obtener rendimiento/eficiencia y se someten a ensayo de polímeros.

#### Actividad de transferencia de cadena

Más allá de la actividad y M<sub>w</sub>, comprender la capacidad de transferencia de cadena de un nuevo catalizador es un aspecto crítico para el desarrollo de nuevas familias de catalizadores de poliolefina en Dow. La capacidad de  
40 transferencia de cadena de un catalizador se evalúa inicialmente llevando a cabo una campaña en la que se varía el nivel de agente de transferencia de cadena (CSA) para observar la depresión en el peso molecular y el estrechamiento de PDI que cabe esperar para un catalizador de transferencia. El peso molecular de polímero generado por catalizadores con potencial óptimo como agente de transferencia de cadena es más sensible a la adición de CSA que el peso molecular de polímero generado por catalizadores de transferencia más pobres. La ecuación de Mayo (Ecuación 1) describe el modo en el que un agente de transferencia de cadena disminuye la longitud promedio de  
45 cadena expresada en número (X<sub>n</sub>) a partir de la longitud inicial promedio de cadena expresada en número (X<sub>n0</sub>) cuando no hay agente de transferencia de cadena presente. La ecuación 2 define una constante de transferencia de la cadena, Ca, como la relación de constantes de velocidad de transferencia y de propagación de cadena. Al suponer que la gran mayoría de la propagación de la cadena tiene lugar mediante la inserción de etileno y no mediante la incorporación de comonomeros, la Ecuación 3 describe M<sub>n</sub> esperado de una polimerización. M<sub>n0</sub> es el peso molecular inicial del catalizador en ausencia de agente de transferencia de cadena y M<sub>n</sub> es el peso molecular que se observa con agente de  
50 transferencia de cadena (M<sub>n</sub> = M<sub>n0</sub> sin agente de transferencia de cadena). Se hace hincapié en que la Ecuación 3 ignora la contribución del crecimiento de la cadena a partir de la incorporación de comonomero, por lo tanto, solo es aplicable para catalizadores de incorporación deficiente tales como el catalizador **MCI-4, MCI-5, MCI-9, MCI-10 y MCI-12**.

$$\frac{1}{X_n} = \frac{1}{X_{n0}} + \frac{k_{tr}[\text{agente de transferencia de cadena}]}{k_p[\text{monómero}]} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$Ca = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n0}} + Ca \frac{[CSA]}{[\text{etileno}]x2\varepsilon} \quad \text{Ecuación 3}$$

55

5 Para determinar la velocidad de transferencia de cadena para catalizadores **MCI-4** y **MCI-5**, se llevó a cabo una campaña discontinua usando 0, 50 y 200 mmoles de ZnEt<sub>2</sub> y 1, 2, 4, 10 y 15 mmoles de catalizador. Todas las reacciones emplearon 1,2 equivalentes de cocatalizador-1 como activador. La campaña discontinua se llevó a cabo a 120 °C y 150 °C con 11,1 o 12,1 g de etileno a una presión de 76 (0,52 MPa) a 136 psi (0,94 MPa), 56 g o 57 g de 1-octeno y 528 g o 555 g de IsoparE. El valor de M<sub>n</sub> para cada operación se calculó utilizando la Ecuación 3 con los valores de ajuste de Ca y M<sub>n0</sub> utilizando Microsoft Excel Solver para minimizar las desviaciones cuadradas entre los datos de peso molecular ajustado y experimental para todas las operaciones con un catalizador particular. Los diagramas de M<sub>n</sub> frente a [CSA] para los catalizadores **MCI-4** y **MCI-5** se muestran en la Figura 2, que incluye una línea que muestra la dependencia esperada de M<sub>n</sub> en [CSA] a partir del mejor valor de ajuste de Ca. El presente análisis particular no confirma que tenga lugar la transferencia de cadena reversible necesaria para **MCI-4** y **MCI-5**. Sin embargo, la disminución de PDI a medida que aumenta la cantidad de CSA de 0 a 50 mmoles es una evidencia prometedora de que el catalizador **MCI-4** y **MCI-5** puede sufrir una transferencia de cadena reversible con dietil cinc en lugar de una transferencia de cadena irreversible.

10 Como se describe en los párrafos anteriores, los catalizadores de las siguientes tablas se hicieron reaccionar individualmente usando las condiciones de polimerización en un único sistema de reactor. Las condiciones de reacción y las propiedades de los polímeros resultantes se presentan en las Tablas 1, 2, 3 y 4.

Tabla 1: Datos de polimerización por lotes

Catalizador nombre	μmol	Temp (°C)	Octeno (g)	Exoterma (°C)	Etileno (g)		Rendimiento (g)	Eficiencia (g poli / g metal)	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	Octeno % en moles
					inicial	añadido						
MCI-4	1	120	300	2,6	46,1	12,6	19,8	217.048	132,831	357.591	2,186	1
	2,75	150	300	3,0	43,1	16,4	17,7	70.556	128,847	84.994	2,544	0,5
MCI-7	1	120	300	1,6	46,1	3,3	6,8	74.542	125,98	248.051	2,133	0,7
	2,75	150	300	0,6	43,1	1,8	3,9	15.546	122337	62.772	2,489	1,7
MCI-8	4,5	120	300	1,3	46,1	1,5	4,4	5.478	122,99	63.144	2,250	0,8
	15	150	300	0,7	43,1	3,2	4,6	1.718	123,785	14.388	2,773	1,9
MCI-5	1	120	300	2,7	46,1	8,9	15,3	167.719	133,184	421.722	2,504	1,2
	2,75	150	300	3,0	43,1	22,2	23,3	92.878	130,386	100.483	2,316	0,5
MCI-4	4,5	190	300	0,6	44,2	1,6	2,6	6.334	128,137	21.592	3,637	1,4
MCI-5	10	120	56	2,3	11,2	5,1	9,0	9.866	123,099	86.317	2,243	0,7
	10	120	56	2,2	11,2	10,9	16,4	17.978	125,284	19.132	1,533	1,3
MCI-6	5	120	300	1,1	46,1	0,6	4,4	4.930	130,4	115.318	2,57	1,0
	12	120	300	0,6	46,1	1,2	4,7	2.194	131,6	125.443	2,67	1,5

\* COCATALIZADOR-1 fue 1,2 eq  
 \*\* MMAO-3A fue de 10 μmoles  
 \*\*\* El tiempo de reacción fue de 10 minutos.

Tabla 2: Datos de polimerización por lotes - Evaluación de transferencia de cadena

Catalizador nombre	μmol	Temp (°C)	COCATALIZ.-1 μmol	Exoterma (°C)	DEZ mmol	Etileno (g)		Rendimiento (g)	Eficiencia (g poli / g metal)	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	Octeno % en moles
						inicial	añadido						
MCI-4	1	120	1,2	2	0	11,1	1,7	5,7	62.484	125,2	439.541	6,69	1
	2	120	2,4	2,7	0	11,1	2,2	6,4	35.078	127,7	125.458	3,29	1,7
	4	120	4,8	1,8	0	11,1	4,6	10,6	29.049	131,0	124.603	2,68	0,5
	4	120	4,8	2,4	50	11,1	10,6	18,4	50.425	131,0	34.301	2,53	0,8
	4	120	4,8	3,1	200	11,1	7,4	13,5	36.997	127,8	19.771	5,80	1,8
	10	150	12	1,7	0	12,1	2,5	4,9	5.371	129,2	33.906	3,12	0,7
	15	150	18	3,8	50	12,1	9,5	1,1	8.843	128,5	26.757	4,96	1,1
	15	150	18	2,1	200	12,1	10,4	14	10.231	125,6	15.942	6,08	2,1
	4	120	4,8	3,0	0	11,1	4,7	10,7	29.323	131,9	157.734	2,81	1,7
MCI-5	4	120	4,8	2,1	50	11,1	9,5	16,8	46.323	132,0	18.979	1,41	0,4
	4	120	4,8	1,8	200	11,1	4,6	9,6	26.309	127,8	3.803	1,61	1,9

\* Durante el estudio de polimerización, no hubo cambios en la presión de H<sub>2(g)</sub> presión.  
 \*\* El tiempo de reacción fue de 10 minutos.  
 \*\*\* Hubo 10 mmoles de MMAO-3A en cada lote de reacción

Tabla 3: Datos de polimerización por lotes - Evaluación de transferencia de cadena

Catalizador		Cocatalizador		Temp.	CSA		Rendimiento	Eficiencia	Tm	Mn	Mw	Mw/Mn	Octeno
Nombre	$\mu\text{mol}$	Nombre	$\mu\text{mol}$	( $^{\circ}\text{C}$ )	Nombre	$\mu\text{mol}$	(gramo)	(g poli / g metal)	( $^{\circ}\text{C}$ )				% moles
MCI-9	1,5	1	1,8	120			19	138.852	115	112.693	263.701	2,3	1,2
MCI-9	2,5	1	3	150			21	92.081	115	30.962	72.172	2,3	0,0
MCI-9	3	1	3,6	150	DEZ	0	11	40.194	118	18.254	42.423	2,3	0,7
MCI-9	4	1	4,8	150	DEZ	95	11	30.146	117	16.590	34.158	2,1	0,5
MCI-9	4	1	4,8	150	DEZ	380	13	35.627	118	13.447	22.968	1,7	0,6
MCI-12	0,10	1	0,12	120			2,0	43.848	130	83.205	1.354.200	16,3	4,1
MCI-12	0,30	1	0,36	150			4,0	146.160	132	92.252	506.104	5,5	4,1
MCI-12	0,30	1	0,36	190			1,0	36.540	129	25.460	133.883	5,3	2,3
MCI-12	0,30	1	0,36	150	DEZ	0	1,2	43.848	134	65.774	216.212	3,3	1,4
MCI-12	0,35	1	0,42	150	DEZ	50	1,5	46.980	133	33.974	99.144	2,9	0,4
MCI-12	0,40	1	0,48	150	DEZ	200	1,1	30.146	132	8.931	31.444	3,5	0,5
MCI-13	0,40	1	0,48	120			1,0	14.006	137,5	104.822	385.021	3,7	0,6
MCI-13	0,60	1	0,72	150			1,0	9.338	132,6	43.265	129.399	3,0	0,6
MCI-14	0,10	1	0,12	120			0,9	98.658	135,5	199.712	827.957	4,2	0,8
MCI-14	0,30	1	0,36	150			1,7	62.118	133,5	98.344	285.413	2,9	0,6
MCI-14	0,50	1	0,6	190			0,8	17.539	127,6	15.047	104.842	7,0	1,7
MCI-14	0,40	1	0,48	150	DEZ	0	1,0	27.405	132,1	38.260	109.646	2,9	0,6
MCI-14	0,45	1	0,54	150	DEZ	50	0,9	21.924	131,3	14.324	47.138	3,3	0,5
MCI-14	0,55	1	0,66	150	DEZ	200	0,6	11.959	129,2	4.681	21.582	4,6	0,8
MCI-15	0,40	1	0,48	120			0,9	12.606	135,1	137.166	369.794	2,7	0,6
MCI-15	0,60	1	0,72	150			0,9	8.404	132,5	23.609	74.572	3,2	0,4
MCI-16	0,10	1	0,12	120			0,9	98.658	132,9	156.018	823.499	5,3	0,7
MCI-16	0,70	1	0,84	150			0,5	14.918	128,3	132.919	775.490	5,8	0,7
MCI-16	0,60	1	0,72	190			0,2	3.654	128,8	51.808	290.422	5,6	1,3

\* Durante el estudio de polimerización, no hubo cambios en la presión de  $\text{H}_2$ (g) presión.  
\*\* El tiempo de reacción fue de 10 minutos.  
\*\*\* Hubo 10 mmoles de MMAO-3A en cada lote de reacción

5 Como se mencionó anteriormente, una característica de los complejos de fosfaguanidina metal-ligando es que, como catalizador, los complejos experimentan transferencia de cadena con dietil cinc (DEZ) para producir copolímeros de bloque de olefina y transferencia de cadena con mayor eficiencia que otros catalizadores de segmento duro.

Tabla 4: Datos de polimerización PPR

Catalizador		Cocatalizador		Rendimiento corregido	Mn	Mw	Mw/Mn	Octeno	Tiempo de inactivación
nombre	$\mu\text{mol}$	nombre	$\mu\text{mol}$	(mg)			(PDI)	% en moles	(s)
	0,1	1	0,15	0,053	22.105	216.370	9,79	4,5	1800,81
	0,1	1	0,15	0,052	26.528	225.247	8,49	4,6	1800,82
	0,1	2	0,5	0,017	-	-	-	-	1800,21
	0,1	2	0,5	0,017	-	-	-	-	1801,02
	0,2	1	0,3	0,051	24.041	119.552	4,97	4,6	1801,05
	0,2	1	0,3	0,035	24.273	97.039	4,0	4,7	1800,90
MCI-1	0,2	2	1,0	0,021	20.575	47.096	2,29	5,4	1800,52
	0,2	2	1,0	0,014	-	-	-	-	1801,53
	0,1	1	0,15	0,059	24.217	221.291	9,14	4,2	1800,31
	0,1	1	0,15	0,062	17.856	232.445	13,02	4,2	1800,40

Catalizador		Cocatalizador		Rendimiento corregido	Mn	Mw	Mw/Mn	Octeno	Tiempo de inactivación
nombre	μmol	nombre	μmol	(mg)			(PDI)	% en moles	(s)
	0,2	1	0,3	0,043	24.928	140.547	5,64	4,6	1800,42
	0,2	1	0,3	0,051	23.909	128.976	5,39	4,4	1800,40
	0,1	2	0,5	0,025	3.263	35.367	10,84	4,5	1801,02
	0,2	2	1,0	0,028	2.236	28.418	12,71	4,7	1800,41
MCI-2	0,1	1	0,15	0,058	46.515	157.127	3,38	0,7	428,4
	0,1	1	0,15	0,053	44.842	118.240	2,64	0,6	391,9
	0,2	1	0,3	0,061	44.970	108.364	2,41	0,7	171,81
	0,2	1	0,3	0,056	42.799	100.195	2,34	0,6	198,8
	0,1	1	0,15	0,084	45.182	394.860	8,74	3,2	200,7
	0,1	1	0,15	0,076	45.460	449.971	9,9	3,3	201,7
	0,2	1	0,3	0,091	34.685	453.563	13,08	3,0	130,9
MCI-3	0,2	1	0,3	0,09	54.851	439.217	8,01	3,2	125,1
	0,15	1	0,225	0,05	15.605	175.660	11,26	3,2	1800,8
	0,15	1	0,225	0,048	14.805	168.944	11,41	3,6	1800,3
	0,3	1	0,45	0,075	20.364	210.102	10,32	3,2	1801,51
	0,3	1	0,45	0,071	21.440	215.625	10,06	3,0	180,23

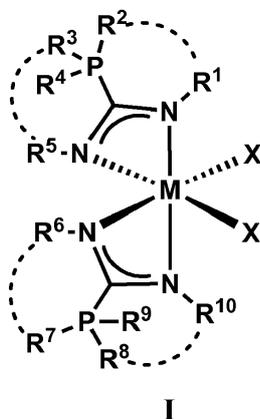
5 Los catalizadores de polimerización de fosfaguanidina de circonio previamente divulgados de fórmula I tienen buenas actividades y producen poliolefinas de alto peso molecular (más de 300.000 g/mol) y polidispersidades estrechas a 120 °C. Esto resulta particularmente evidente con los catalizadores MCI-4 y MCI-5. Estos catalizadores específicos también se someten a una transferencia de cadena reversible con dietil cinc indicada por la disminución del peso molecular a medida que aumentan las concentraciones de dietil cinc y el índice de polidispersidad se estrecha bajo mayores cargas de dietil cinc.

10 A menos que se indique lo contrario, se debe entender que en la divulgación cualquier intervalo en la memoria descriptiva y las reivindicaciones incluye el intervalo en sí mismo y también cualquier valor subsumido en el mismo, así como los puntos finales.

15 Resulta evidente para los expertos en la materia que se pueden hacer modificaciones y variaciones con respecto a las realizaciones descritas en la presente memoria sin apartarse del espíritu y alcance de la cuestión reivindicada. Por lo tanto, se pretende que la memoria descriptiva abarque las modificaciones y variaciones de las diversas realizaciones descritas en la presente memoria, siempre que dichas modificaciones y variaciones se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

## REIVINDICACIONES

1.- Un complejo de metal-ligando que comprende el compuesto de fosfaguanidina de fórmula I



donde

- 5 R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> incluyen restos iguales o diferentes seleccionados independientemente entre restos de hidruro, alifático, heteroalifático, aromático y heteroaromático;
- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> incluyen los mismos o diferentes restos seleccionados independientemente entre restos alifáticos, restos aromáticos o restos heteroaromáticos;
- R<sup>4</sup> y R<sup>9</sup> están seleccionados independientemente entre un par de electrones solitario o un heteroátomo;
- 10 M está seleccionado entre titanio, circonio o hafnio; cada X está seleccionado independientemente entre restos alifáticos, restos aromáticos, restos NR<sup>N</sup><sub>2</sub> o restos haluro, donde R<sup>N</sup> está seleccionado entre restos alquilo, arilo o heteroarilo; y
- cada línea discontinua opcionalmente define una conexión de puente.
- 15 2.- El complejo de metal-ligando de la reivindicación 1, donde cada R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> están seleccionados independientemente entre hidruro, metilo, etilo, *iso*-propilo, ciclohexilo, *terc*-butilo, neopentilo, fenetilo, bencilo, adamantilo, fenilo, 2,6-di-*iso*-propilfenilo o 2,6-dimetilfenilo.
- 3.- El complejo de metal-ligando de las reivindicaciones 1 a 2, donde cada R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> están seleccionados independientemente entre etilo, ciclohexilo, fenilo o 4-metoxifenilo.
- 20 4.- El complejo de metal-ligando de las reivindicaciones 1 a 3, donde cada R<sup>4</sup> y R<sup>9</sup> están seleccionados independientemente entre un par de electrones solitario, un oxígeno, un nitrógeno, un azufre o un grupo borano.
- 5.- El complejo de metal-ligando de las reivindicaciones 1 a 3, donde cada R<sup>4</sup> y R<sup>9</sup> son un par de electrones solitario.
- 6.- El complejo de metal-ligando de las reivindicaciones 1 a 4, donde cada X incluye independientemente los mismos o diferentes restos seleccionados entre un grupo metilo, trimetilsililmetilo (-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), bencilo, cloro o dimetilamido (NMe<sub>2</sub>).
- 25 7.- El complejo de metal-ligando de las reivindicaciones 1 a 6, donde M es circonio.
- 8.- El complejo metal-ligando de las reivindicaciones 1 a 6, donde M es hafnio.
- 9.- Un sistema catalizador de polimerización que comprende el complejo de metal-ligando de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, donde el sistema catalizador de polimerización comprende un agente de transferencia de cadena.
- 30 10.- El sistema de catalizador de polimerización de acuerdo con la reivindicación 9, donde el agente de transferencia de cadena es dietil cinc.