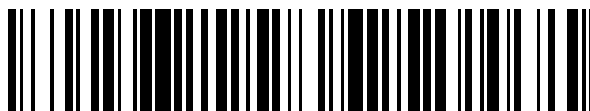


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 734**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/00** (2006.01)

**B01J 31/38** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

**C07C 43/178** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2016 PCT/US2016/028293**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016 WO16172110**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2016 E 16718973 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3286202**

54 Título: **Ligandos bi-aromáticos puenteados y compuestos de metal de transición reparados a partir de ellos**

30 Prioridad:

**20.04.2015 US 201562150131 P**

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

**18.10.2019**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)  
5555 San Felipe Suite 1950  
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**FALER, CATHERINE ANNE y  
RAMIREZ, KEVIN P.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 727 734 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

Ligandos bi-aromáticos puenteados y compuestos de metal de transición preparados a partir de ellos

## Campo

5 La presente descripción está dirigida a ligandos bi-aromáticos puenteados y compuestos de metal de transición preparados a partir de ellos. La descripción también está dirigida a métodos de preparación de los ligandos y compuestos de metal de transición.

## Antecedentes

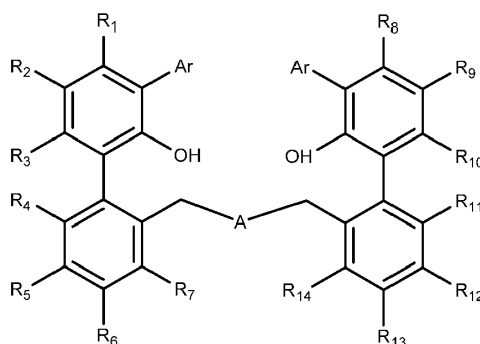
10 El principal enfoque de la industria de poliolefinas en los últimos años ha sido el desarrollo de nuevos catalizadores que ofrecen productos nuevos y mejorados. Los compuestos de metal de transición de ligandos voluminosos, por ejemplo, ahora se utilizan ampliamente en composiciones de catalizadores para producir polímeros de poliolefinas, como polímeros de polietileno.

15 Se reconoce en la técnica que pequeñas diferencias en la estructura molecular de un compuesto catalizador puede impactar en gran medida en el rendimiento del catalizador y esto está controlado a menudo por la estructura del ligando. Por ello se han empleado considerables esfuerzos en el diseño de estructuras de nuevos ligandos que puedan conducir a catalizadores con mejores rendimientos. Los documentos WO 03/09162 y WO2012006230 describen ligandos bi-aromáticos puenteados, métodos para su preparación y compuestos de metal transición derivados de ellos.

20 Sería deseable proporcionar nuevos ligandos bi-aromáticos puenteados y métodos para su síntesis. También sería deseable proporcionar nuevos compuestos de metal de transición basados en las nuevas estructuras de los ligandos.

## Sumario

En un aspecto se proporciona un ligando de fenol bi-aromático de fórmula (I):



(I)

25 donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente se pueden combinar dos o más grupos R juntos en estructuras de anillos, teniendo tales estructuras de 3 a 100 átomos no hidrógenos en el anillo; A es O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o A es  $-Y-E-Y'$  donde E es un grupo puente que tiene de uno a 50 átomos no hidrógenos e Y e Y' se seleccionan independientemente entre O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es, independientemente, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.

Cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  puede seleccionarse independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcóxilo, ariloxilo, sililo, dialquilamino, alquiltio, y ariltio opcionalmente sustituidos.

35 Cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  puede seleccionarse independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, y ariloxilo opcionalmente sustituidos.

El grupo puente E puede seleccionarse entre el grupo que consiste en hidrocarbilo divalente opcionalmente sustituido e hidrocarbilo que contiene heteroátomos divalentes.

40 El grupo puente E puede seleccionarse entre el grupo que consiste en alquilo, alqueno, alquino, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, carbociclo, heterocarbociclo, arilo, heteroarilo y sililo divalentes opcionalmente

sustituídos.

El grupo puente E puede representarse por la fórmula general  $-(QR^{15}_{2-z'})_z-$  donde cada Q es carbono o silicio y cada  $R^{15}$  puede ser el mismo o diferente de los otros de modo que cada  $R^{15}$  se selecciona entre el grupo que consiste en hidruro e hidrocarbilo opcionalmente sustituido e hidrocarbilo que contiene heteroátomos, y opcionalmente dos o más grupos  $R^{15}$  pueden unirse en una estructura de anillo que tiene de 3 a 50 átomos en la estructura de anillo que no contiene átomos de hidrógeno; z' es un número entero de 1 a 10; y z" es 0, 1 o 2.

5

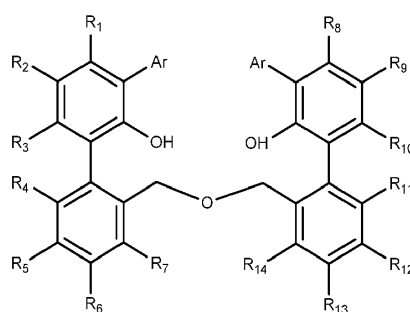
En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto Ar puede ser, independientemente, un fenilo, naftilo, bifenilo, antraceno o fenantreno opcionalmente sustituidos.

10

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto Ar puede ser, independientemente, un tiofeno, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano, o análogos benzo-fusionados de estos anillos opcionalmente sustituidos.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente cada aparición de Ar puede ser la misma.

El ligando fenol bi-aromático de fórmula (I) puede tener la fórmula (II):

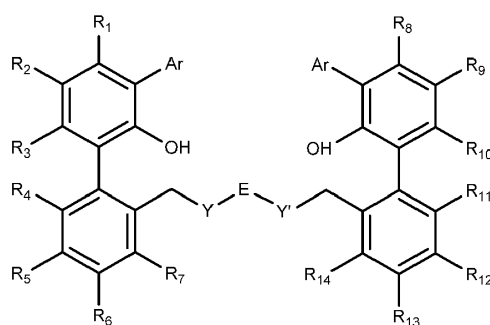


(II)

15

donde cada  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ , y Ar son tal como se han definido en una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto.

El ligando fenol bi-aromático de fórmula (I) puede tener la fórmula (III):

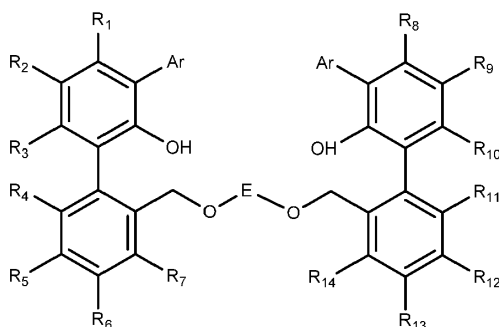


(III)

20

donde cada  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ , y Ar, Y, Y' and E es tal como se ha definido en una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto.

El ligando fenol bi-aromático de fórmula (I) puede tener la fórmula (IV):



(IV)

donde cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</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>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, Ar, y E es tal como se ha definido en una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto.

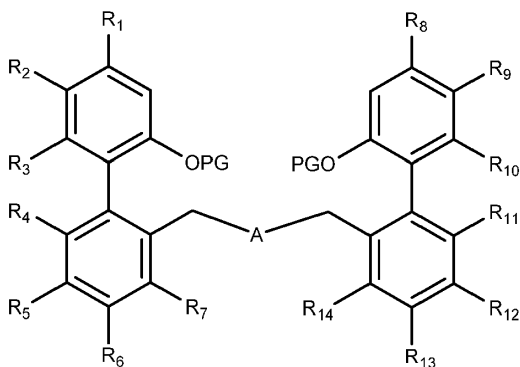
- 5 En otro aspecto se proporciona un método para preparar un ligando fenol bi-aromático puenteado de fórmula (I), (II), (III) o (IV) que comprende al menos una etapa de ortolitiación directa del anillo aromático de un fenol protegido; donde cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente se pueden combinar dos o más grupos R juntos en estructuras de anillos, teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 100 átomos no hidrógenos en el anillo; A es O, S, NR<sup>a</sup> o PR<sup>a</sup> donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o A es -Y-E-Y'- donde E es un grupo puente que tiene de uno a 50 átomos no hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente entre O, S, NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup> donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.
- 10
- 15 Por "ortolitiación directa del anillo aromático de un fenol protegido" significa que la posición en un anillo aromático orto de un fenol protegido puede ser litiado en una única etapa y sin la necesidad de un intermedio, como un intermedio halogenado.

El método puede comprender al menos dos etapas de ortolitiación directa del anillo aromático de un fenol protegido.

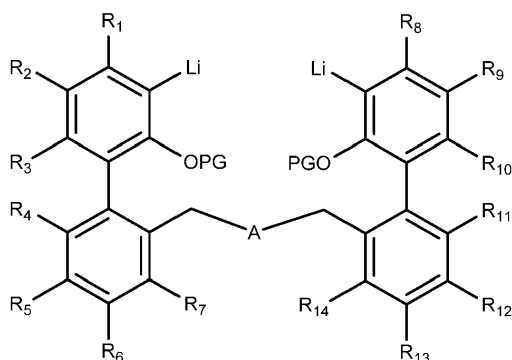
- 20 El método puede comprender también al menos una etapa de acoplamiento de arilo. El método puede comprender al menos una etapa de acoplamiento de tipo Negishi. El método puede comprender al menos una etapa de acoplamiento de tipo Suzuki. El método puede comprender ambas al menos una etapa de acoplamiento de tipo Negishi y al menos una etapa de acoplamiento de tipo Suzuki.

El método puede comprender las etapas de:

- 25 a) tratar un fenol bi-aromático protegido de fórmula (V) con un agente de litiación para dar un fenol bi-aromático dilitiado protegido de fórmula (VI);

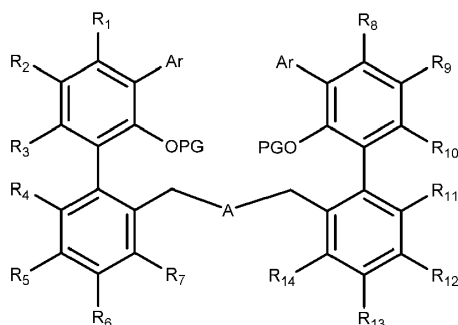


(V)



(VI)

b) tratar el fenol bi-aromático dilitiado protegido de fórmula (VI) con un compuesto de cinc y un compuesto de fórmula ArX en presencia de un catalizador, para dar un fenol bi-aromático protegido de fórmula (VIII); y



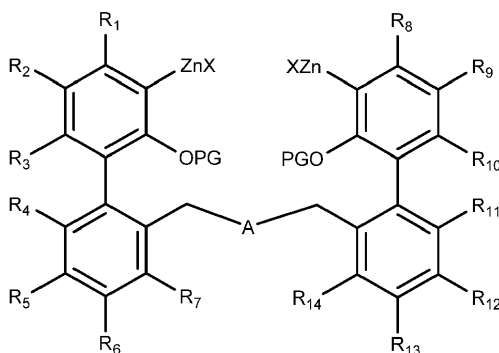
(VIII)

5 c) desproteger el compuesto de fórmula (VIII) para dar el ligando fenol bi-aromático de fórmula (I);

10 donde cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</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>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente se pueden combinar dos o más grupos R<sup>1</sup> a R<sup>14</sup> juntos en estructuras de anillo, teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 100 átomos no hidrógeno en el anillo; A es O, S, NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup> donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o A es -Y-E-Y'- donde E es un grupo puente que tiene de uno a 50 átomos no hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente entre O, S, NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup> donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; X es haluro; PG es grupo protector.

El método puede comprender las etapas de:

15 a) tratar el fenol bi-aromático protegido dilitiado de fórmula (VI) con un haluro de cinc para dar una sal de haluro de cinc del fenol bi-aromático protegido de fórmula (IX); y

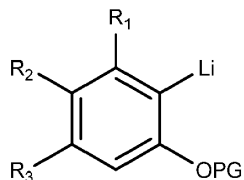


(IX)

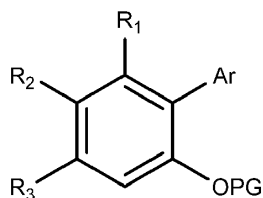
b) tratar la sal de haluro de cinc del fenol bi-aromático protegido de fórmula (IX) con un compuesto de fórmula ArX en presencia de un catalizador para dar un compuesto de fórmula (VIII).

El método puede comprender las etapas de:

- 5 a) tratar el compuesto de fórmula (X) con un haluro de cinc y un compuesto de fórmula ArX en presencia de un catalizador para dar un compuesto de fórmula (XI);

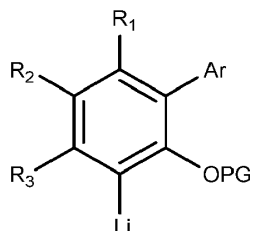


(X)



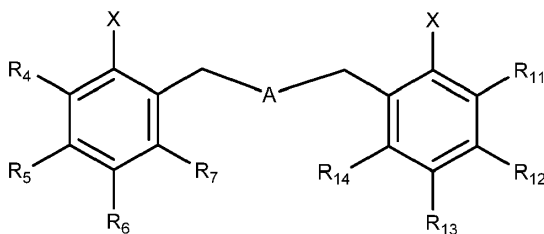
(XI)

b) tratar el compuesto de fórmula (XI) con un agente de litiación para dar un compuesto de fórmula (XII);



(XII)

- 10 c) tratar el compuesto de fórmula (XII) con haluro de cinc y un compuesto de fórmula (XIII) en presencia de un catalizador para dar el compuesto de fórmula (VIII); y



(XIII)

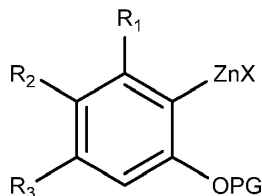
d) desproteger el compuesto de fórmula (VIII) para dar el ligando fenol bi-aromático de fórmula (I)

- 15 donde cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</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>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente se pueden combinar dos grupos R juntos en estructuras de anillo, teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 100 átomos no hidrógeno en el anillo; A es O, S, NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup> donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o A es -

Y-E-Y'- donde E es un grupo puente que tiene de uno a 50 átomos no hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente entre O, S, NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup> donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; X es haluro; PG es un grupo protector.

El método puede comprender las etapas de:

- 5 a) tratar el compuesto de fórmula (X) con haluro de cinc para dar un compuesto de fórmula (XIV); y

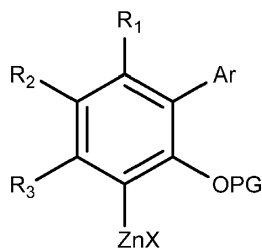


(XIV)

b) tratar la sal de haluro de cinc de fórmula (XIV) con un compuesto de fórmula ArX en presencia de un catalizador para dar el compuesto de fórmula (XI).

El método comprender las etapas de:

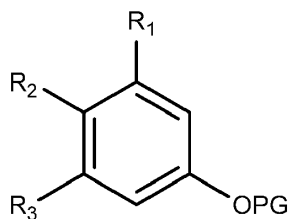
- 10 a) tratar el compuesto de fórmula (XII) con haluro de cinc para dar un compuesto de fórmula (XV); y



(XV)

b) tratar la sal de haluro de cinc de fórmula (XI) con un compuesto de fórmula (XIII) en presencia de un catalizador para dar un compuesto de fórmula (VIII).

- 15 En una cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente el compuesto de fórmula (X) puede prepararse al tratar un compuesto de fórmula (XVI) con un agente de litiación;



(XVI)

donde PG se ha definido anteriormente en este texto.

- 20 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</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>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> puede seleccionarse independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo, ariloxilo, sililo, dialquilamino, alquiltio, y ariltio opcionalmente sustituidos.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</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>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> puede seleccionarse independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo, y ariloxilo opcionalmente sustituidos.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto el grupo puente E puede seleccionarse entre el grupo que consiste en hidrocarbilo divalente opcionalmente sustituido e hidrocarbilo divalente que contiene heteroátomo.

5 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto el grupo puente E puede seleccionarse entre el grupo que consiste en alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, carbociclo, heterocarbociclo, arilo, heteroarilo y sililo divalentes opcionalmente sustituidos.

10 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto el grupo puente E puede representarse por la fórmula general  $-(QR^{15}_{2-z'})_{z''}$  donde cada Q es carbono o silicio y cada  $R^{15}$  puede ser el mismo o diferente de los otros de modo que cada  $R^{15}$  se selecciona entre el grupo que consiste en hidruro e hidrocarbilo opcionalmente sustituido e hidrocarbilo que contiene heteroátomos, y opcionalmente dos o más grupos  $R^{15}$  pueden unirse en una estructura de anillo que tiene de 3 a 50 átomos en la estructura de anillo que no contiene átomos de hidrógeno;  $z'$  es un número entero de 1 a 10; y  $z''$  es 0, 1 o 2.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto Ar puede ser fenilo, naftilo, bifenilo, antraceno y fenantreno opcionalmente sustituidos.

15 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto Ar puede ser tiofeno, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano, o análogos benzo-fusionados de estos anillos.

20 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto el grupo PG puede ser un grupo protector que incluye, sin ser limitante: metilo (Me), bencilo (Bn), bencilo sustituido, por ejemplo, 2-metoxifenilmetilo (MPM), alcoximetilo, por ejemplo, metoximetilo (MOM), tetrahidropirano (THP), sililo, por ejemplo, trimetilsililo (TMS) o terc-butildimetilsililo (TBS) y alilo. PG puede ser tetrahidropirano (THP) o metoximetilo.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto la litación puede llevarse a cabo con un compuesto alquilo o arilo de litio.

25 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto uno cualquiera de los compuestos descritos que contiene litio puede tener uno o más átomos de litio coordinado con una o más bases de Lewis. Las bases de Lewis pueden ser un éter o un éter cíclico.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto el compuesto de cinc puede comprender un haluro de cinc o un alquilo de cinc

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto el haluro de cinc puede comprender cloruro de cinc (II)

30 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto el catalizador puede comprender un catalizador de níquel o de paladio.

35 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto el catalizador de paladio puede comprender un catalizador de fosfina de paladio. El catalizador de paladio puede comprender, por ejemplo, bis(tri-terc-butilfosfina)paladio, tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) ( $Pd(PPh_3)_4$ ), bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]paladio(0) ( $Pd(dppe)_2$ ), 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno paladio ( $Pd(dppf)$ ), (2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftil-paladio ( $Pd(BINAP)$ ).

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto el catalizador de fosfina de paladio puede comprender un catalizador de bis(tri-terc-butilfosfina)paladio.

40 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en este texto la desprotección puede comprender el tratamiento con ácido. El ácido puede ser cualquier ácido prótico. Ácidos ejemplares incluyen ácido hidrocórico o ácido p-toluensulfónico.

Los métodos descritos en este texto pueden comprender cualquier combinación de las realizaciones descritas anteriormente en este texto.

45 En otro aspecto se proporciona un ligando de fórmula (I), (II), (III) y (IV) preparados mediante uno cualquiera de los métodos descritos anteriormente en este texto.

En otro aspecto se proporciona un compuesto de metal de transición formado a partir de uno cualquiera de los ligandos de fórmula (I), (II), (III) y (IV). Los compuestos de metal de transición pueden comprender un átomo de titanio, circonio o hafnio.

50 En otro aspecto se proporciona una composición de catalizador que comprende uno o más compuestos de metal de transición tal como se ha descrito anteriormente en este texto, y uno o más activadores. El activador puede comprender uno o más alumoxanos. El activador puede comprender metilalumoxano.



En otro aspecto se proporciona una composición de catalizador soportado que comprende uno o más compuestos de metal de transición tal como se ha descrito anteriormente en este texto, uno o más activadores y uno o más materiales de soporte. El activador puede comprender uno o más alumoxanos. El activador puede comprender metilalumoxano. El soporte puede ser sílice.

- 5 La composición de catalizador soportado puede comprender dos o más compuestos de metal de transición. Los compuestos de metal de transición pueden seleccionarse entre uno cualquiera de aquellos descritos anteriormente en este texto o al menos uno de los compuestos de metal de transición puede ser diferente de aquellos descritos anteriormente en este texto. Por ejemplo, al menos uno de los compuestos de metal de transición puede ser metaloceno.
- 10 En otro aspecto se proporciona un procedimiento para polimerizar olefinas, el procedimiento comprende:  
poner en contacto olefinas con una o más composiciones de catalizador o composiciones de catalizador soportado que comprende al menos un compuesto de metal de transición tal como se ha descrito anteriormente en este texto en un reactor bajo condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero de olefina

#### Breve descripción de los dibujos

- 15 Las Figuras 1 y 2 representan las estructuras químicas de los compuestos ejemplares según la presente descripción.  
Las Figuras 3 a 10 representan los esquemas de las reacciones ejemplares según la presente descripción.

#### Descripción detallada

- 20 Antes de exponer y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones, y/o métodos, se debe entender que a menos que se indique lo contrario esta invención no está limitada a los compuestos, componentes, composiciones, reactantes, condiciones de reacción, ligandos, compuestos de metal de transición específicos, o similares, de modo que pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También hay que entender que la terminología utilizada en este texto tiene el propósito de describir realizaciones particulares solamente y no pretende ser limitante.
- 25 También hay que indicar que, tal como se usa en la especificación y las reivindicaciones anejas, las formas singulares "un," "una" y "el" y "la" incluyen referentes en plural a menos que se especifique lo contrario. De este modo, por ejemplo, la referencia a "un átomo de halógeno" como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno" incluye más de un átomo de halógeno, de modo que el resto puede estar sustituido con uno o más átomos de halógeno, la referencia a "un sustituyente" incluye uno o más sustituyentes, la referencia a "un ligando" incluye uno o
- 30 más ligandos, y similares.  
Tal como se usa en este texto, todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos y sus grupos es a la NUEVA ANOTACION publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Decimotercera Edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida con el permiso de IUPAC), a menos que se haga referencia a la forma previa de la IUPAC anotada con números romanos (apareciendo también en la misma), o a menos que se indique lo contrario.
- 35

#### Definiciones Generales

- Tal como se usa en este texto, una "composición de catalizador " incluye uno o más compuestos catalizador utilizados para polimerizar olefinas y uno o más activadores o, alternativamente, uno o más cocatalizadores. La composición de catalizador puede incluir cualquier número adecuado de compuestos catalizador en cualquier combinación tal como se ha descrito en este texto, al igual que cualquier activador o cocatalizador en cualquier combinación tal como se ha descrito en este texto.
- 40

- Tal como se usa en este texto, una "composición de catalizador soportado " incluye uno o más compuestos catalizador utilizados para polimerizar olefinas y uno o más activadores o, alternativamente, uno o más cocatalizadores, y uno o más soportes. La composición de catalizador soportado puede incluir cualquier número adecuado de compuestos catalizador en cualquier combinación tal como se ha descrito en este texto, al igual que cualquier activador o cocatalizador en cualquier combinación tal como se ha descrito en este texto. Una "composición de catalizador soportado " puede contener también uno o más componentes adicionales conocidos en la técnica para reducir o eliminar impurezas de reacción como aditivos de continuidad.
- 45

- Tal como se usa en este texto, un " compuesto catalizador " puede incluir cualquier compuesto que, cuando se activa, es capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas, donde el compuesto catalizador comprende al menos un átomo del grupo 3 a 12, y opcionalmente al menos un grupo saliente unido a ella.
- 50

La expresión "seleccionado independientemente" se usa en este texto para indicar que los grupos R, p.ej., 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 (p.ej. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, y R<sup>5</sup> pueden ser alquilos sustituidos o R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser un alquilo sustituido y R<sup>3</sup> puede ser un arilo, etc.). El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa

(p.ej., a disolvente hexano, incluye hexanos). Un grupo denominado R tendrá en general la estructura que se reconoce en la técnica como la correspondiente a la de los grupos R que tienen ese nombre. Los términos "compuesto" y "complejo" se usan indistintamente en general en esta especificación, pero expertos en la técnica pueden identificar ciertos compuestos como complejos y viceversa. Con el fin de ilustrar, se definen ciertos grupos representativos en este texto. Estas definiciones pretenden complementar e ilustrar, no excluir, las definiciones conocidas por los expertos en la técnica.

"Opcional" u "opcionalmente" significa que el evento o circunstancia descrito posteriormente puede o no ocurrir, y que la descripción incluye casos donde dichos eventos o circunstancias ocurren y casos donde no ocurren. Por ejemplo, la frase "hidrocarbilo opcionalmente sustituido" significa que un resto hidrocarbilo puede estar o no estar sustituido y que la descripción incluye ambos hidrocarbilo no sustituido e hidrocarbilo donde existe una sustitución.

El término "alquilo" tal como se usa en este texto se refiere a un grupo hidrocarburo saturado ramificado o no ramificado típicamente aunque no contiene necesariamente 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, t-butilo, octilo, decilo, y similares, al igual que grupos cicloalquilo como ciclopentilo, ciclohexilo y similares. Generalmente, aunque de nuevo no necesariamente, en este texto los grupos alquilo pueden contener 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. La expresión "alquilo inferior" significa un grupo alquilo de uno a seis átomos de carbono, especialmente uno a cuatro átomos de carbono. "Alquilo sustituido" se refiere a alquilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes (p.ej., bencilo o clorometilo), y las expresiones "alquilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquilo" se refieren a alquilo en el que al menos un átomo de carbono se sustituye con un heteroátomo (p.ej.,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  es un ejemplo de un heteroalquilo).

El término "alquenilo" tal como se usa en este texto se refiere a un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado típicamente aunque no necesariamente contiene 2 a aproximadamente 50 átomos de carbono y al menos un doble enlace, como etenilo, n-propenilo, iso-propenilo, n-butenilo, iso-butenilo, octenilo, decenilo, y similares. Generalmente, aunque de nuevo no necesariamente, en este texto los grupos alquenilo pueden contener 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. La expresión "alquenilo inferior" se refiere a un grupo alquenilo de dos a seis átomos de carbono, específicamente dos o cuatro átomos de carbono. "Alquenilo sustituido" se refiere a alquenilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y las expresiones "alquenilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquenilo" se refiere a alquenilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo.

El término "alquinilo" tal como se usa en este texto se refiere a un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado típicamente aunque no necesariamente contiene 2 a aproximadamente 50 átomos de carbono y al menos un triple enlace, como etinilo, n-propinilo, iso-propinilo, n-butinilo, isobutinilo, octinilo, decinilo, y similares. Generalmente, aunque de nuevo no necesariamente, en este texto los grupos alquinilo pueden tener 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. La expresión "alquinilo inferior" se refiere a un grupo alquinilo de dos a seis átomos de carbono, específicamente tres o cuatro átomos de carbono. "Alquinilo sustituido" se refiere a alquinilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y las expresiones "alquinilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquinilo" se refiere a alquinilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo.

El término "alcoxi" tal como se usa en este texto se refiere a un grupo alquilo unido mediante un enlace éter sencillo terminal; esto es, un grupo "alcoxi" puede representarse como  $-\text{O}-\text{alquilo}$  donde alquilo es tal como se ha definido anteriormente. Un grupo "alcoxi inferior" se refiere a un grupo alcoxi que tiene uno a seis, más específicamente uno a cuatro, átomos de carbono. La expresión "ariloxi" se usa de una manera similar, con arilo tal como se ha definido anteriormente. El término "hidroxi" se refiere a  $-\text{OH}$ .

Similarmente, el término "alquitio" tal como se usa en este texto se refiere a un grupo alquilo unido mediante un enlace tioéter sencillo terminal; esto es, un grupo "alquitio" puede representarse como  $-\text{S}-\text{alquilo}$  donde alquilo es tal como se ha definido anteriormente. Un grupo "alquitio inferior" se refiere a un grupo alquitio que tiene uno a seis, más específicamente uno a cuatro, átomos de carbono. El término "ariltio" se usa similarmente, con arilo tal como se ha definido anteriormente. El término "tioxi" se refiere a  $-\text{SH}$ .

El término "alenilo" tal como se usa en este texto de un modo convencional para referirse a un segmento molecular que tiene la estructura  $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ . Un grupo "alenilo" puede estar no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes no hidrógeno.

El término "arilo" tal como se usa en este texto, y a menos que se especifique lo contrario, se refiere a un sustituyente aromático que contiene un único anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están fusionados juntos, unidos covalentemente, o unidos a un grupo común como un resto metileno o etileno. Más específicamente los grupos arilo contienen un anillo aromático o dos o tres anillos aromáticos fusionados o unidos, p.ej., fenilo, naftilo, bifenilo, antraceno, fenantrenilo, y similares. Los sustituyentes arilo pueden tener de 1 a aproximadamente 200 átomos de carbono, típicamente 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, y específicamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. "Arilo sustituido" se refiere a un resto arilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, (p.ej., tolilo, mesitilo y perfluorofenilo) y las expresiones "arilo que contiene heteroátomos" y "heteroarilo" se refiere a arilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo (p.ej., anillos como tiofeno, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano, etc. o análogos benzo-fusionados de estos anillos están

incluidos en el término "heteroarilo"). En algunas realizaciones de este texto, los restos multi-anillos son sustituyentes y en tal realización el resto multi-anillo puede estar unido a un átomo apropiado. Por ejemplo, "naftilo" puede ser 1-naftilo o 2-naftilo; "antraceno" puede ser 1-antraceno, 2-antraceno o 9-antraceno; y "fenantreno" puede ser 1-fenantreno, 2-fenantreno, 3-fenantreno, 4-fenantreno o 9-fenantreno.

- 5 El término "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo con un sustituyente arilo, y el término "aralquileo" se refiere a un grupo alquileo con un sustituyente arilo; El término "alcarilo" se refiere a un grupo alquilo que tiene un sustituyente alquilo, y el término "alcarileno" se refiere a un grupo arileno con un sustituyente alquilo;

Los términos "halo" y "halógeno" se usan en el sentido convencional para referirse a un sustituyente cloro, bromo, fluoro o yodo. Los términos "haloalquilo," "haloalqueno" o "haloalquino" (o "alquilo halogenado," "alqueno halogenado," o "alquino halogenado") se refiere a un grupo alquilo, alqueno o alquino, respectivamente, en el que al menos uno de los átomos de hidrógeno del grupo ha sido sustituido con un átomo de halógeno.

El término "que contiene un heteroátomo" como en un "grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomos" se refiere a una molécula o fragmento molecular en el que uno o más átomos de carbono han sido sustituidos con un átomo diferente de carbono, p.ej., nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, boro o silicio. Similarmente, el término "heteroalquilo" se refiere a un sustituyente alquilo que contiene heteroátomos, el término "heterocíclico" se refiere a un sustituyente cíclico que contiene heteroátomos, el término "heteroarilo" se refiere a un sustituyente arilo que contiene heteroátomos, y similares. Cuando el término "que contiene heteroátomos" aparece antes en una lista de posibles grupos que contienen heteroátomos, se pretende que el término se aplique a cada miembro de este grupo. Esto es, la frase "alquilo, alqueno y alquino que contiene heteroátomos" tiene que interpretarse como "alquilo que contiene heteroátomos, alqueno que contiene heteroátomos y alquino que contiene heteroátomos."

"Hidrocarbilo" se refiere a radicales hidrocarbilo que contienen de 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, específicamente 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, más específicamente 1 a aproximadamente 16 átomos de carbono, incluido ramificado o no ramificado, especies saturadas o insaturadas, como grupos alquilo, grupos alqueno, grupos arilo, y similares. La expresión "hidrocarbilo inferior" se refiere a un grupo hidrocarbilo de uno a seis átomos de carbono, específicamente uno o cuatro átomos de carbono. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a hidrocarbilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y las expresiones "hidrocarbilo que contiene heteroátomos" y "heterohidrocarbilo" se refiere a hidrocarbilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo.

Por "sustituido" como en "hidrocarbilo sustituido," "arilo sustituido," "alquilo sustituido," "alqueno sustituido" y similares, como se ha aludido en algunas definiciones mencionadas anteriormente, se pretende que en el hidrocarbilo, hidrocarbilo, alquilo, alqueno, arilo u otro resto, al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono está reemplazado por uno o más sustituyentes que son grupos funcionales como hidroxilo, alcoxi, alquilo, fosfina, amino, halo, sililo, y similares. Cuando el término "sustituido" aparece antes en una lista de posibles grupos sustituidos, se pretende que el término se aplique a cada miembro de este grupo. Esto es, la frase "alquilo, alqueno y alquino sustituido" debe interpretarse como "alquilo sustituido, alqueno sustituido y alquino sustituido." Similarmente, "alquilo, alqueno y alquino opcionalmente sustituido" debe interpretarse como "alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido y alquino opcionalmente sustituido."

Por "divalente" como en "hidrocarbilo divalente", "alquilo divalente", "arilo divalente" y similares, se pretende que el hidrocarbilo, alquilo, arilo u otro resto está unido en dos puntos a átomos, moléculas o restos con los dos puntos de unión que son enlaces covalentes. El término "aromático" se usa en su sentido habitual, incluido insaturación que está esencialmente deslocalizada entre enlaces múltiples, como alrededor de un anillo.'

Tal como se usa en este texto el término "sililo" se refiere al radical  $-\text{SiZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$ , donde cada  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$ , y  $\text{Z}^3$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro y alquilo, alqueno, alquino, alquilo que contiene heteroátomos, alqueno que contiene heteroátomos, alquino que contiene heteroátomos, arilo, heteroarilo, alcoxi, arilo, amino, sililo opcionalmente sustituidos y sus combinaciones.

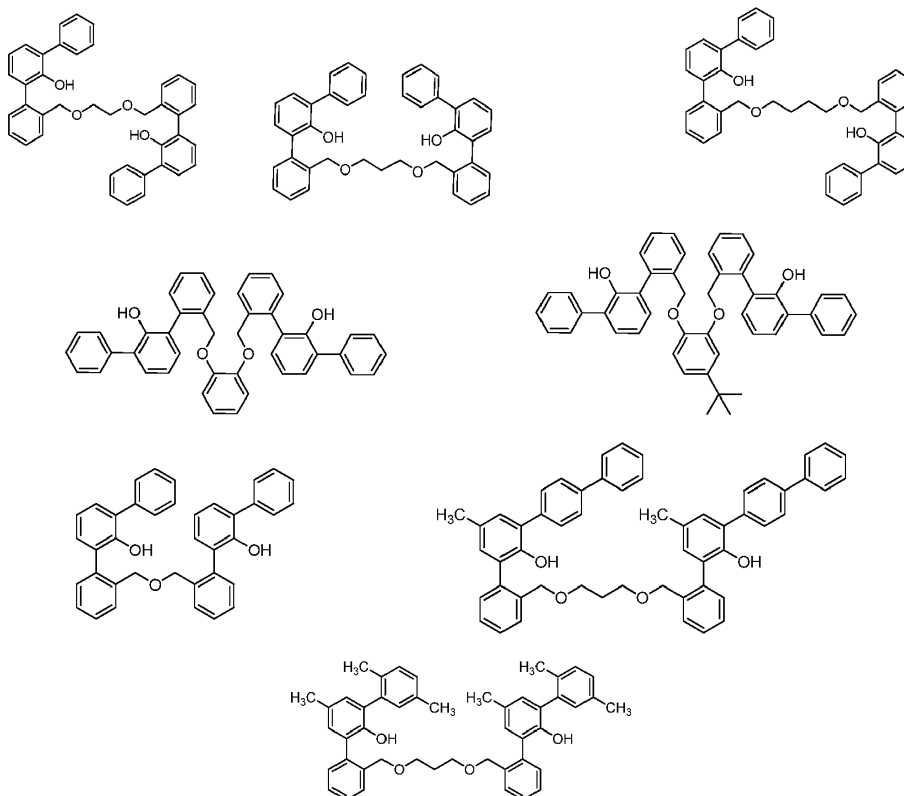
Tal como se usa en este texto el término "borilo" se refiere al grupo  $-\text{BZ}^1\text{Z}^2$ , donde cada  $\text{Z}^1$  y  $\text{Z}^2$  es tal como se ha definido anteriormente.

Tal como se usa en este texto el término "fosfina" se refiere al grupo  $-\text{PZ}^1\text{Z}^2$ , donde cada  $\text{Z}^1$  y  $\text{Z}^2$  es tal como se ha definido anteriormente. Tal como se usa en este texto el término "fosfina" se refiere al grupo  $\text{PZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$ , donde cada  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$  y  $\text{Z}^3$  es tal como se ha definido anteriormente. El término "amino" se usa en este texto para referirse al grupo  $-\text{NZ}^1\text{Z}^2$ , donde cada  $\text{Z}^1$  y  $\text{Z}^2$  es tal como se ha definido anteriormente. El término "amina" se usa en este texto para referirse al grupo  $\text{NZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$ , donde cada  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$  y  $\text{Z}^3$  es tal como se ha definido anteriormente.

El término "saturado" se refiere a la falta de doble y triple enlaces entre átomos de un grupo radical como etilo, ciclohexilo, pirrolidinilo, y similares. El término "insaturado" se refiere a la presencia de uno o más dobles y triples enlaces entre átomos de un grupo radical como vinilo, acetiluro, oxazolinilo, ciclohexenilo, acetilo y similares.

Otras abreviaturas usadas en este texto incluyen: "iPr" para referirse a isopropilo; "tBu" para referirse a tercbutilo; "Me" para referirse a metilo; "Et" para referirse a etilo; y "Ph" se refiere a fenilo.

Los ligandos específicos descritos en este texto incluyen:



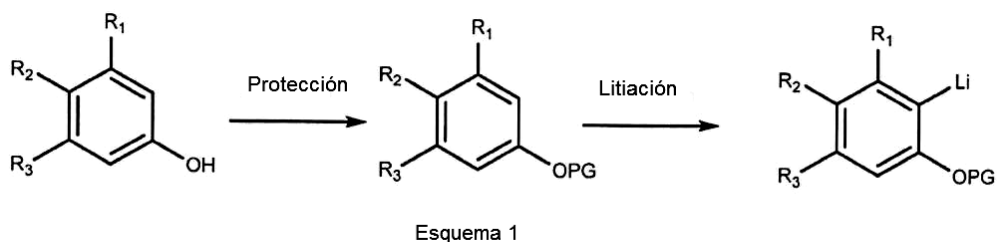
5

### Síntesis de ligandos

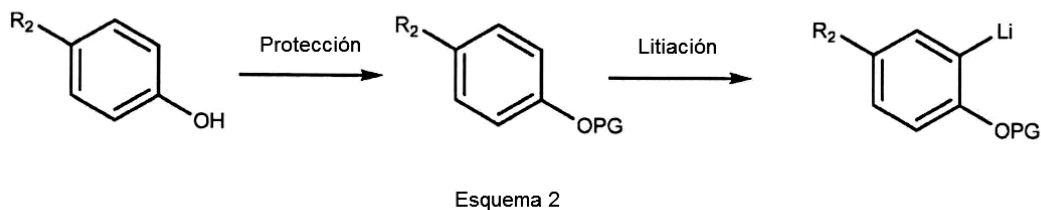
Los ligandos descritos en este texto pueden prepararse según una variedad de métodos. En general los ligandos pueden prepararse empleando orto litiaciones directas de los anillos aromáticos de fenoles protegidos y reacciones de acoplamiento de arilos. Los métodos pueden comprender acoplamiento de tipo Negishi o acoplamiento de tipo Suzuki o ambos.

10

Los esquemas siguientes ilustran métodos generales para la preparación de los ligandos. En el esquema 1 un fenol opcionalmente sustituido puede ser protegido y luego ortolitiado selectivamente.

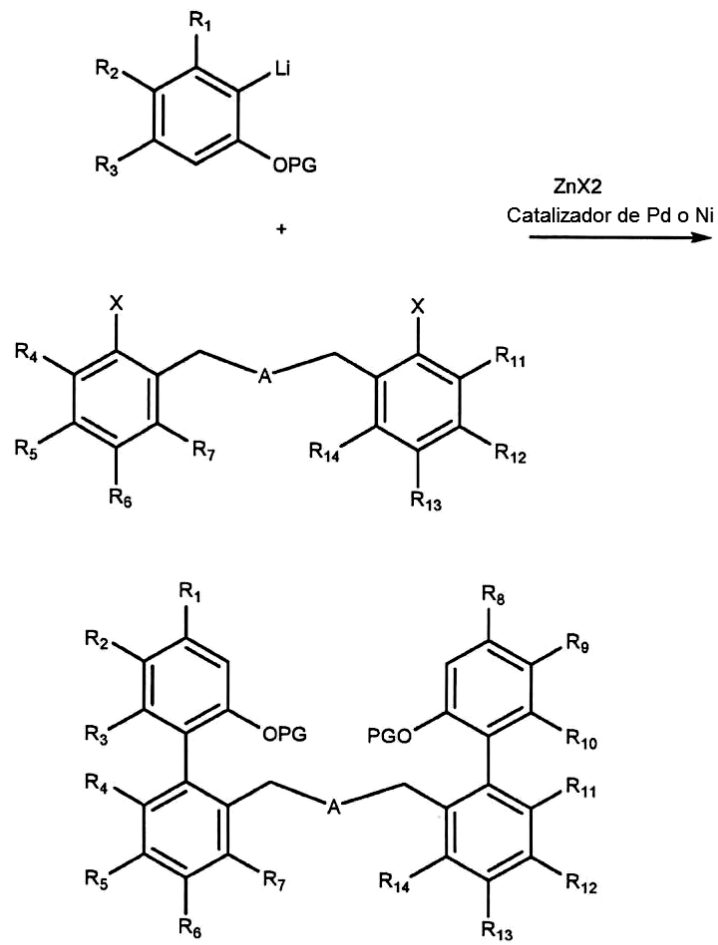


En el esquema 2 se ilustra la protección y litiación de un fenol opcionalmente sustituido diferente.



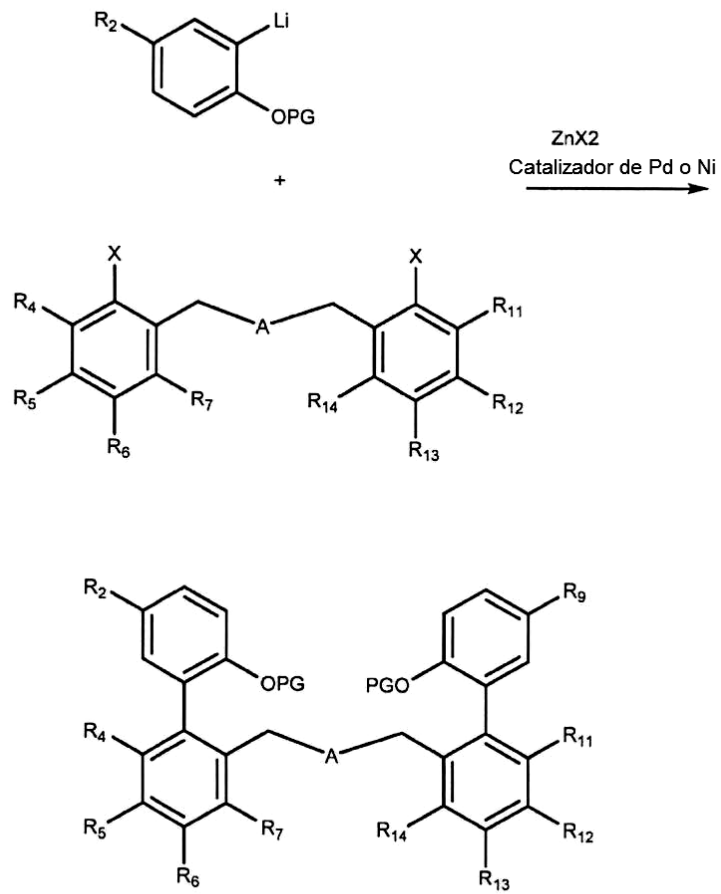
15

En el esquema 3 se puede acoplar un fenol protegido litiado via una reacción de Negishi con un haluro diarilo puenteado.



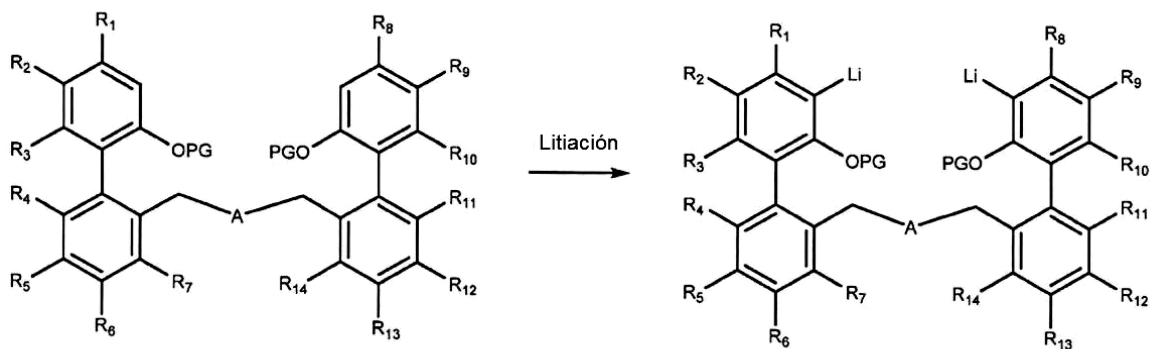
Esquema 3

En el esquema 4 se ilustra el acoplamiento con un fenol opcionalmente sustituido diferente.



Esquema 4

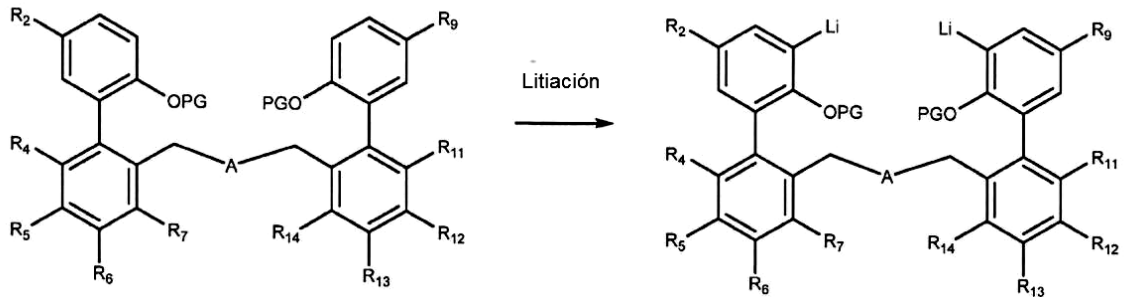
En el esquema 5 se ilustra la di-orto se ilustra de un bi-fenol protegido puenteado.



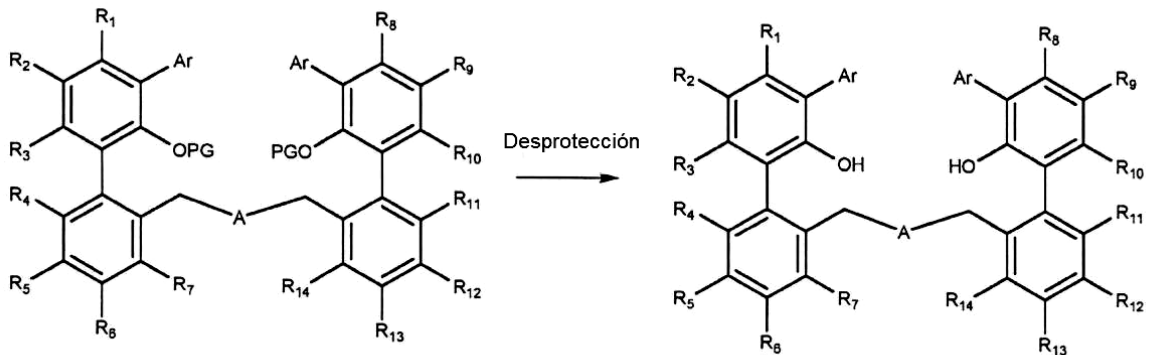
Esquema 5

En el esquema 6 se ilustra una di-orto litiación opcional.

Esquema 6

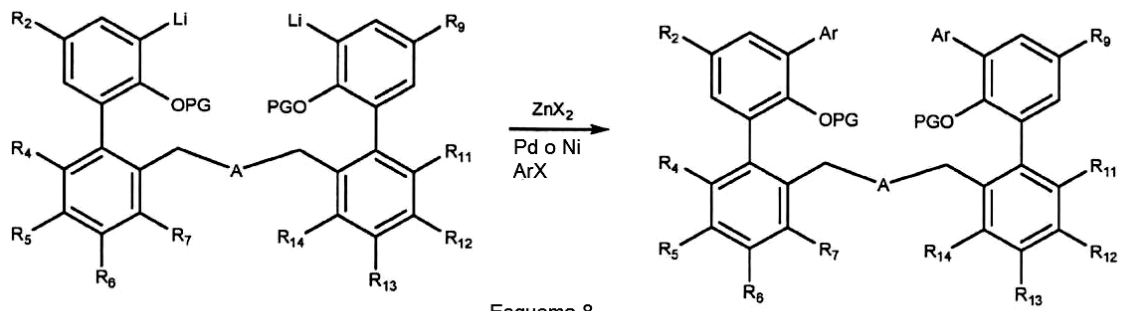


En el esquema 7 se ilustra una arilación via acoplamiento de tipo Negishi.



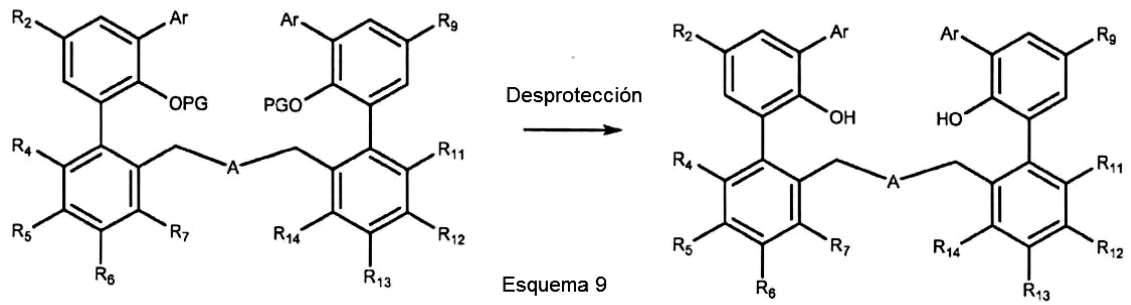
Esquema 7

5 En el esquema 8 se ilustra una arilación via acoplamiento de tipo Negishi.

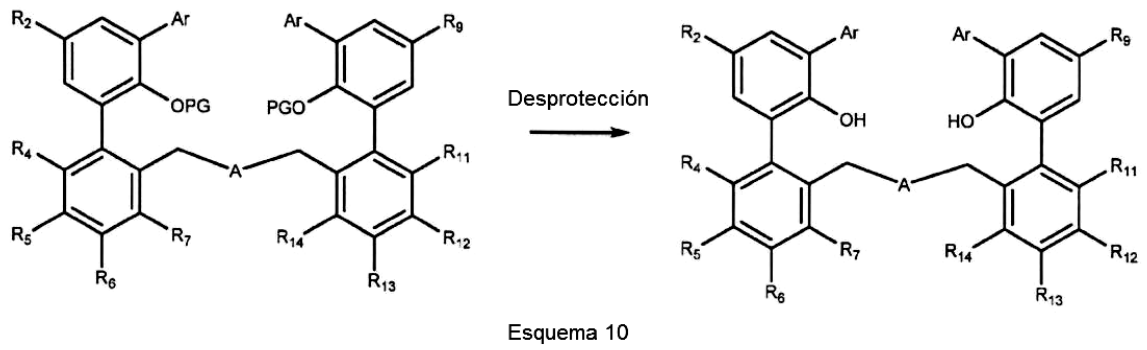


Esquema 8

En el esquema 9 se ilustra la desprotección.

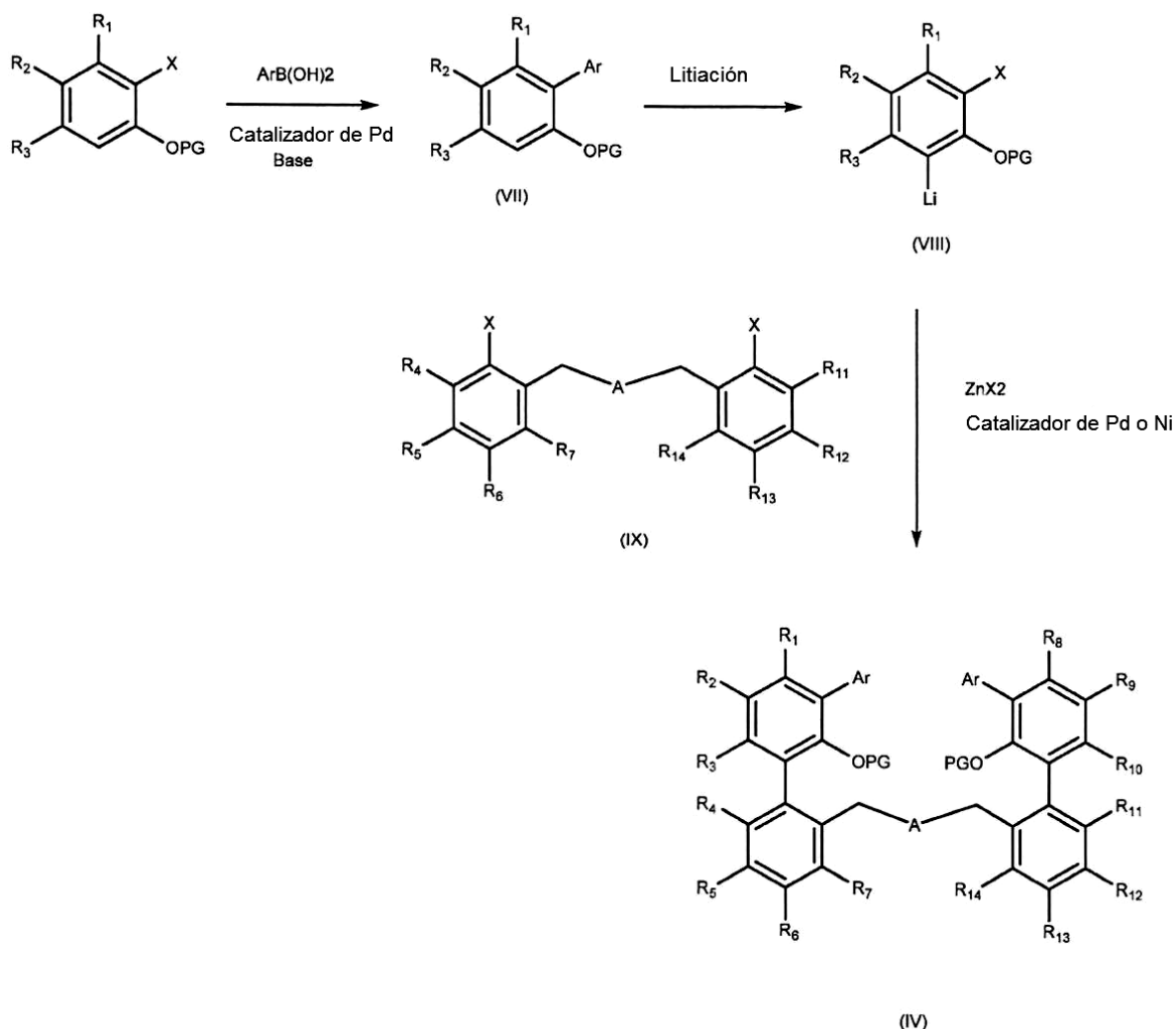


En el esquema 10 se ilustra la desprotección.



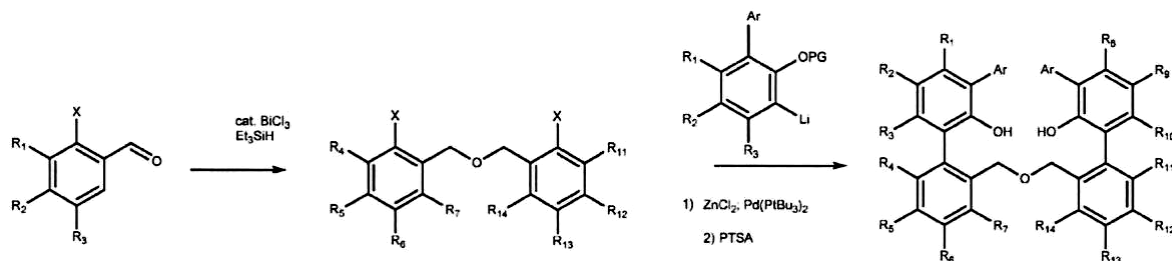


En el esquema 11 se ilustra una síntesis que combina ambos acoplamientos de tipo Negishi y Suzuki.



Esquema 11

En el esquema 12 se ilustra un método general para sintetizar fenoles bifenilo éter puenteado.



Esquema 12

- 5 donde en uno cualquiera de los anteriores métodos cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</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>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente se pueden combinar dos o más grupos R juntos en estructuras de anillos, teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 100 átomos no hidrógeno en el anillo; A es O, S, NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup> donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o A es -Y-E-Y'- donde E es un grupo puente que tiene de uno a 50 átomos no hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente entre O, S, NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup> donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo
- 10

opcionalmente sustituido; Ar es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; X es haluro; PG es un grupo protector.

En uno cualquiera de los métodos anteriores  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  puede seleccionarse independientemente entre el grupo que consiste en hidruro y arilo y heteroarilo opcionalmente sustituidos.

- 5 En uno cualquiera de los métodos anteriores Y e Y' pueden ser O.

En uno cualquiera de los métodos anteriores A puede seleccionarse entre el grupo que consiste en alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, arilo, heteroarilo y sililo divalentes opcionalmente sustituidos.

- 10 En uno cualquiera de los métodos anteriores la litiación puede llevarse a cabo con compuesto alquilo o arilo de litio. Por ejemplo, t-BuLi, bis(trimetilsililo)amida de litio (LHMDS), diisopropilamida de litio, y tetrametilpiperidina de litio.

En uno cualquiera de los métodos anteriores el catalizador de paladio puede comprender un compuesto de fosfina de paladio, por ejemplo, bis(tri-*tert*-butilfosfina)paladio ( $Pd(PPh_3)_4$ ), tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) ( $Pd(dppe)_2$ ), bis[1,2-bis(difenilfosfina)etano]paladio(0) ( $Pd(dppf)$ ), 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno de paladio, y (2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binafil-paladio ( $Pd(BINAP)$ ).

- 15 En uno cualquiera de los métodos anteriores el catalizador de paladio puede comprender un compuesto de paladio y una o más fosfinas. Por ejemplo, tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0) ( $Pd_2(dba)_3$ ) y  $Pd(OAc)_2$  y uno o más compuestos de fosfina.

En uno cualquiera de los métodos anteriores el haluro de cinc puede ser cloruro de cinc (II).

- 20 En una cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente la desprotección puede comprender el tratamiento con ácido. El ácido puede ser cualquier ácido prótico. Ácidos ejemplares incluyen ácido hidrocórico o ácido p-toluensulfónico.

Una ventaja de los métodos descritos anteriormente en este texto es el uso de la orto litiación directa y selectiva del anillo aromático de un fenol protegido. Esto obvia la necesidad de llevar a cabo múltiples halogenaciones de los anillos fenol antes de la litiación.

- 25 En una realización ilustrativa y refiriéndose a las estructuras en la Figura 1 y el esquema de reacción de la Figura 4, se trató el propanediol con hidruro de sodio y bromuro de 2-bromobencilo para dar 1,3-bis((2-bromobencil)oxi)propano. La sal de fenil fenol de litio se trató con dicloruro de cinc seguido del bisbromobenciloxibenceno y bis(tri-*tert*-butilfosfina)paladio seguido de desprotección con p-TSA para dar 2,2''-((propano-1,3-diilbisoxi)bismetileno)bis([1,1':3',1''-terfenil]-2'-ol).

- 30 Las Figuras 3 y 5 a 10 ilustran otros esquemas de reacción ejemplares.

### Compuestos catalizadores

- Los compuestos catalizadores pueden prepararse mediante cualquier método de síntesis adecuado y el método de síntesis no es crítico en la presente descripción. Un método útil de preparación de compuestos catalizador de la presente descripción es hacer reaccionar un compuesto metálico adecuado, por ejemplo uno que tiene un ligando aniónico desplazable, con los ligandos bi-aromáticos puenteados de esta descripción. Los ejemplos no limitantes de los compuestos metálicos adecuados incluyen organometálicos, haluros metálicos, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos, organoboratos (incluido los que contienen flúor y otras subclases), acetonaacetatos, sulfuros, sulfatos, tetrafluoroboratos, nitratos, percloratos, fenóxidos, alcóxidos, silicatos, arsenatos, borohidruros, naftenatos, ciclooctadienos, complejos de dienos conjugados, tiocianatos, cianatos, y cianuros metálicos. El compuesto metálico puede ser un haluro organometálico o metálico. El compuesto metálico puede ser un organometálico.

El metal del compuesto organometálico puede seleccionarse entre los grupos 1 a 16, o un metal de transición seleccionado entre los elementos de los grupos 3 a 13 de la serie de los lantánidos. El metal puede seleccionarse entre los elementos de los grupos 3 a 7. El metal puede ser un metal del grupo 4, titanio, circonio o hafnio.

- 45 El compuesto metálico puede ser, por ejemplo, un hidrocarbilo metálico como: un alquilo metálico, un arilo metálico, un arilalquilo metálico; un sililoalquilo metálico; un dieno metálico, una amida metálica; o un fosfuro metálico. El compuesto metálico puede ser un hidrocarbilo de circonio o de hafnio. El compuesto de metal de transición puede ser un arilalquilo de circonio.

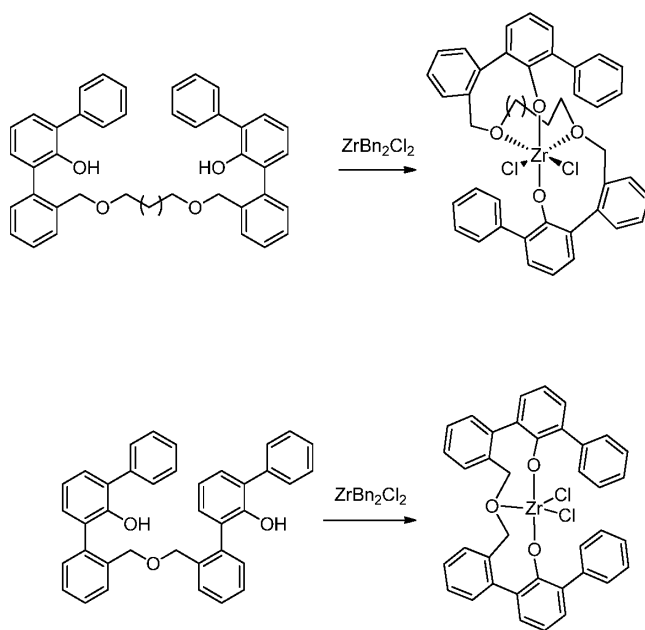
Los ejemplos de compuestos metálicos preferidos incluyen:

- 50 (i) tetrametilcirconio, tetraetilcirconio, circoniodicloruro ( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno), bis (triethylfosfina) y circoniodicloruro ( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno) bis (tri-n-propilfosfina), tetrakis(trimetilsililometil)circonio, tetrakis(dimetilamino) circonio, diclorodibencilcirconio, clorotribencilcirconio, triclorobencilcirconio, bis(dimetilamino)bis[bencil]circonio, y tetrabencilcirconio;

(ii) tetrametiltitanio, tetraetiltitanio, titaniodicloruro ( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno), bis (trietilfosfina) y titaniodicloruro ( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno) bis (tri-n-propilfosfina), tetrakis[trimetilsililometil]titanio, tetrakis[dimetilamino]titanio, diclorodibenciltitanio, clorotribenciltitanio, triclorobenciltitanio, bis[dimetilamino]bis[bencil]titanio, y tetrabenciltitanio; y

5 (iii) tetrametilhafnio, tetraetilhafnio, hafniodicloruro ( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno), bis (trietilfosfina) y hafniodicloruro ( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno) bis (tri-n-propilfosfina), tetrakis [trimetilsililometil]hafnio, tetrakis [dimetilamino]hafnio, diclorodibencilhafnio, clorotribencilhafnio, triclorobencilhafnio, bis[dimetilamino]bis[bencil]hafnio, y tetrabencilhafnio.

Las reacciones ejemplares se muestran a continuación:



### Composiciones de catalizador y de catalizador soportado

10 Las composiciones de catalizador descritas en este texto pueden comprender uno o más activadores tal como se han descrito en este texto y uno o más compuestos catalizador tal como se han descrito en este texto.

Las composiciones de catalizadoresoportado tal como se han descrito en este texto pueden comprender uno o más soportes tal como se han descrito en este texto, uno o más activadores tal como se han descrito en este texto, y uno o más compuestos catalizador tal como se han descrito en este texto.

15 Las composiciones de catalizador y composiciones de catalizador soportado pueden comprender uno o más compuestos catalizador tal como se han descrito anteriormente en este texto con otro compuesto catalizador, tal como un compuesto catalizador de metaloceno o un compuesto catalizador que contiene un átomo del grupo V. Otros compuestos catalizadores adecuados incluyen, sin ser limitantes:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

20 (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

(tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

Me<sub>2</sub>Si(indenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

Me<sub>2</sub>Si(tetrahidroindenil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(n-propil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

25 (n-butil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(1-metil, 3-butil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>fenil))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(propil-ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX<sub>2</sub>,

(butil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>,

(propil-ciclopentadienil)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, y sus mezclas,

donde M es Zr o Hf, y X se selecciona entre F, Cl, Br, I, Me, bencilo, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, y alquilos o alquenos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.

5 La composición de catalizador soportado puede estar en forma de un polvo sustancialmente seco o estar en forma de una suspensión en al menos un vehículo líquido. Los ejemplos no limitantes de vehículos líquidos incluyen aceites minerales, hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos alifáticos.

### Compuestos Activadores

10 Un activador se define en un sentido amplio como cualquier combinación de reactivos que incrementa la relación en la cual un compuesto de metal de transición oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, como olefinas. Los compuestos catalizadores pueden ser activados para la catálisis de la oligomerización y/o polimerización de cualquier manera suficiente para permitir la coordinación u oligomerización catiónica y/o polimerización.

Adicionalmente, el activador puede ser una base de Lewis, como por ejemplo, dietiléter, dimetiléter, etanol, o metanol. Otros activadores que pueden usarse incluyen aquellos que se describen en el documento WO 98/07515 como tris (2,2',2"- nonafluorobifenil)fluoroaluminato.

15 Se pueden usar combinaciones de activadores. Por ejemplo, se pueden usar los alumoxanos y activadores ionizantes en combinación, véase por ejemplo, los documentos EP-B1 0 573 120, WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de EE.UU. N.º. 5 153 157 y 5 453 410. El documento WO 98/09996 describe la activación de compuestos catalizador de metaloceno con percloratos, peryodatos y yodatos incluidos sus hidratos. Los documentos WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de litio (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato).4THF como un  
20 activador para un compuesto catalizador de metaloceno. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores organo-boron-aluminio. El documento EP-B1-0 781 299 describe el uso de una sal de silicio en combinación con un anión compatible no coordinante. El documento WO 2007/024773 sugiere el uso de soportes de activador que pueden comprender un óxido sólido tratado químicamente, arcilla mineral, silicato mineral, o cualquiera de sus combinaciones. También, se contemplan métodos de activación también como es el uso de radiación (véase el  
25 documento EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica, y similares como métodos activantes con el propósito de convertir el compuesto catalizador de metaloceno neutro o precursor en un catión de metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Se describen otros activadores o métodos para activar un compuesto catalizador de metaloceno, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. N.º. 5 849 852, 5 859 653 y 5 869 723 y el documento PCT WO 98/32775.

30 Los alumoxanos pueden ser utilizados también como un activador en la composición de catalizador. Generalmente los alumoxanos son compuestos oligoméricos que contienen subunidades --Al(R)--O--, donde R es un grupo alquilo. Los ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores catalizadores, particularmente cuando el ligando abstraible es un haluro. También se pueden usar mezclas de  
35 diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para descripciones adicionales, véanse las patentes de EE.UU. N.º 4 665 208, 4 952 540, 5 041 584, 5 091 352, 5 206 199, 5 204 419, 4 874 734, 4 924 018, 4 908 463, 4 968 827, 5 329 032, 5 248 801, 5 235 081, 5 157 137, 5 103 031 y los documentos EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 y WO 94/10180.

40 Los alumoxanos pueden producirse mediante la hidrólisis del respectivo compuesto trialkilaluminio. El MMAO puede producirse mediante la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialkilaluminio superior como triisobutilaluminio. Los MMAO's son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Existen una variedad de métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, se describen ejemplos no limitantes en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N.º 4 665 208, 4 952 540, 5 091 352, 5 206 199, 5 204 419, 4 874  
45 734, 4 924 018, 4 908 463, 4 968 827, 5 308 815, 5 329 032, 5 248 801, 5 235 081, 5 157 137, 5 103 031, 5 391 793, 5 391 529, 5 693 838, 5 731 253, 5 731 451, 5 744 656, 5 847 177, 5 854 166, 5 856 256 y 5 939 346 y las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y EP-B1-0 586 665, WO 94/10180 y WO 99/15534. Se puede usar un metilalumoxano visualmente transparente. Se puede filtrar un alumoxano turbio o gelificado para producir una solución transparente o el alumoxano transparente puede decantarse de la solución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador de metil-alumoxano modificado (MMAO) tipo 3A (comercialmente  
50 disponible en Akzo Chemicals, Inc. bajo la marca Modified Methylalumoxane type 3A, descrito en la patente de EE.UU. N.º 5 041 584).

También se puede usar un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, como tri(n-butil)amonio-tetrakis(pentafluorofenil)boro, un precursor metaloide trisperfluorofenilo de boro o un precursor metaloide trisperfluoronafilo de boro, aniones heteroborano polihalogenado (véase, por ejemplo, el documento WO 98/43983),  
55 ácido bórico (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º 5 942 459) o sus combinaciones. Los activadores neutros y iónicos pueden usarse solos o en combinación con alumoxano o activadores alumoxano modificados.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro trisustituido, telurio, aluminio, galio e indio

o sus mezclas. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse cada uno independientemente entre el grupo de alquilos, alqueniilos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi y haluros. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse cada uno independientemente entre el grupo de halógeno, compuestos arilos mono o multicíclicos (incluido halosustituido), alquilos, y alqueniilo y sus mezclas; o grupos alqueniilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y grupos arilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (incluidos arilos sustituidos). Alternativamente, los tres grupos son alquilos que tienen de 1 a 4 grupos de carbono, fenilo, naftilo o sus mezclas. Los tres grupos pueden ser halogenados, por ejemplo fluorados, grupos arilo. En otros ejemplos ilustrativos, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilo de boro o trisperfluoronaftilo de boro.

Los compuestos activadores iónicos estequiométricos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o solamente coordinado de forma suelta al ion restante del compuesto ionizante. Tales compuestos y similares se describen en, por ejemplo, las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y patentes de EE.UU. N° 5 153 157, 5 198 401, 5 066 741, 5 206 197, 5 241 025, 5 384 299 y 5 502 124.

### 15 Soportes

Los compuestos catalizadores descritos anteriormente pueden combinarse con uno o más soportes usando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o como se describen a continuación. Por ejemplo, el compuesto catalizador puede usarse en forma soportada, como, depositado sobre, en contacto con, o incorporado en, adsorbido o absorbido en, o sobre el soporte.

Tal como se usa en este texto, el término "soporte" se refiere a compuestos que comprenden óxidos de los grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14 y cloruros. Los soportes adecuados incluyen, por ejemplo, sílice, magnesia, titania, zirconia, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titania, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titania, zirconia, montmorillonita, filosilicato, y similares.

El soporte puede poseer un tamaño de partícula medio en el intervalo de 0.1 a 500  $\mu\text{m}$ , o de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , o de 1 a 50  $\mu\text{m}$ , o de 5 a 50  $\mu\text{m}$ .

El soporte puede tener un tamaño de poro medio en el intervalo de 10 a 1000  $\text{Å}$ , o 50 de 500  $\text{Å}$ , o 75 de 350  $\text{Å}$ .

El soporte puede tener un área superficial en el intervalo de 10 a 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , o de 50 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , o de 100 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$ .

El soporte puede tener un volumen de poro en el intervalo de 0.1 a 4.0  $\text{cc/g}$ , o de 0.5 a 3.5  $\text{cc/g}$ , o de 0.8 a 3.0  $\text{cc/g}$ .

El soporte, como un óxido inorgánico, puede tener un área superficial en el intervalo de 10 a 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro en el intervalo de 0.1 a 4.0  $\text{cc/g}$ , y un tamaño de partícula medio en el intervalo de 500  $\mu\text{m}$ . Alternativamente, el soporte puede tener un área superficial en el intervalo de 50 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro de 0.5 a 3.5  $\text{cc/g}$ , y un tamaño medio de partícula de 0 a 200  $\mu\text{m}$ . El área superficial del soporte puede estar en el intervalo de 100 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro de 0.8 a 3.0  $\text{cc/g}$  y un tamaño medio de partícula de 5 a 100  $\mu\text{m}$ .

Los compuestos catalizadores pueden estar soportados sobre los mismos soportes o separados junto con un activador, o el activador puede usarse en una forma no soportada, o puede depositarse sobre un soporte diferente del compuesto catalizador soportado.

Existen varios métodos en la técnica para soportar un compuesto catalizador de polimerización. Por ejemplo, el compuesto catalizador puede contener un ligando unido a polímero tal como se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N° 5 473 202 y 5 770 755; el catalizador puede secarse por pulverización tal como se describe en, por ejemplo la patente de EE.UU. N° 5 648 310; el soporte usado con el catalizador puede funcionalizarse tal como se describe en la publicación europea EP-A-0 802 203, o al menos un sustituyente o grupo saliente se selecciona tal como se describe en las patentes de EE.UU. N° 5 688 880.

### Procesos de polimerización

Los procedimientos de polimerización pueden incluir un procedimiento en solución, fase gaseosa, fase de suspensión y a alta presión o una de sus combinaciones. En realizaciones ilustrativas, se proporciona una polimerización en fase gaseosa o fase de suspensión de una o más olefinas al menos una de las cuales es etileno o propileno. Opcionalmente, el reactor es un reactor de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa.

Las composiciones de catalizador o composiciones de catalizador soportado tal como se ha descrito anteriormente en este texto son adecuadas para uso en cualquier procedimiento de prepolimerización y/o polimerización en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de  $-60^\circ\text{C}$  a  $280^\circ\text{C}$ , de  $50^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ ; de  $60^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$  de  $70^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$  o de  $80^\circ\text{C}$  a  $95^\circ\text{C}$ .

El procedimiento presente puede estar dirigido a un procedimiento de polimerización en solución, alta presión, suspensión o fase gaseosa de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono. El procedimiento es

particularmente adecuado para la polimerización de dos o más olefinas o comonómeros como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno 1-deceno o similares

Otras olefinas útiles en el procedimiento presente incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas. Se pueden incluir monómeros útiles, sin ser limitantes, norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno alquil sustituido, etilideno norborneno, dicitropentadieno y ciclopenteno. En una realización ilustrativa del presente procedimiento, se produce un copolímero de etileno, con etileno, polimeriza un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, en un procedimiento en fase gaseosa. En otra realización del presente procedimiento, etileno o propileno polimerizan con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

El presente procedimiento puede estar dirigido a un procedimiento de polimerización, particularmente un procedimiento en fase gaseosa o fase de suspensión, para polimerizar propileno solo o con uno o más otros monómeros incluidos etileno, y/u otras olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. El procedimiento de polimerización puede comprender poner en contacto etileno y opcionalmente una alfa-olefina con una o más de las composiciones de catalizador o composiciones de catalizador soportado tal como se ha descrito anteriormente en este texto en un reactor bajo condiciones de polimerización para producir el polímero o copolímero de etileno.

Los procedimientos de polimerización adecuados en fase gaseosa se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. No° 4 543 399, 4 588 790, 5 028 670, 5 317 036, 5 352 749, 5 405 922, 5 436 304, 5 453 471, 5 462 999, 5 616 661, 5 668 228, 5 627 242, 5 665 818, y 5 677 375, y las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202, EP-A2 0 891 990, y EP-B-634 421.

Generalmente un procedimiento de polimerización en fase de suspensión usa presiones dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas (101.3 kPa a 5066 kPa) e incluso mayores y temperaturas dentro del intervalo de 0°C a 120°C. En una polimerización en fase de suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido particulado en un medio con diluyente para polimerización líquida en el cual se añaden el etileno y los comonómeros y a menudo hidrógeno con catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se agita intermitentemente o continuamente en el reactor de donde se separan los componentes volátiles 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 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido bajo condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano el procedimiento debe llevarse a cabo por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un medio hexano o un isobutano.

Un procedimiento de polimerización preferido se refiere a una polimerización en forma de partículas, o un procedimiento en fase de suspensión donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la cual el polímero pasa a disolución. Tal técnica es bien conocida en la técnica, y se describe por ejemplo en la patente de EE.UU. N° 3 248 179. Otros procedimientos en fase de suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una variedad de reactores agitados en serie, en paralelo, o sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de procedimientos en fase de suspensión incluyen procedimientos en bucle continuo continuo o de tanque agitado. También, se describen otros ejemplos en la patente de EE.UU. N°4 613 484. Los ejemplos de procedimientos en solución se describen en las patentes de EE.UU. N° 4 271 060, 5 001 205, 5 236 998 y 5 589 555.

### Ejemplos

Hay que entender que mientras la presente descripción ha sido descrita junto con sus realizaciones específicas, la descripción siguiente pretende ilustrar y no limitar el alcance de la descripción. Otros aspectos, ventajas y modificaciones se harán evidentes para aquellos expertos en la técnica a los que pertenecen la descripción. Por ello, los ejemplos siguientes se exponen para proporcionar a aquellos expertos en la técnica una completa exposición y descripción de cómo hacer y usar las composiciones descritas, y no pretenden limitar el alcance de la descripción.

General: Todos los reactivos se obtienen de vendedores comerciales y se usan tal como se reciben a menos que se indique lo contrario. Los disolventes son burbujeados con N<sub>2</sub> y se secan sobre tamiz molecular de 3 Å. La cromatografía de capa fina analítica (TLC por sus siglas en inglés) se llevó a cabo sobre placas Selecto (200 µm) recubiertas previamente con indicador fluorescente. La visualización se efectuó usando luz ultravioleta (254 nm). La cromatografía flash en columna se llevó a cabo sobre gel de sílice de Sigma Aldrich Silica 60 Å (70 - 230 Mesh) usando los sistemas de disolventes especificados. Los espectros de RMN se registraron en un equipo Bruker 400 o 500 NMR con desplazamientos químicos referidos a los picos del disolvente residual. Abreviaturas: PTSA - ácido *para*-toluensulfónico; TBAI - yoduro de tetrabutylamonio.

2-([1,1'-bifenil]-2-iloxi)tetrahidro-2*H*-pirano (1): se disolvieron 2-fenilfenol (10 g, 58 mmoles) y dihidropirano (5.5 mL, 60.2 mmoles) en cloruro de metileno y se enfrió en un baño de hielo. Se añadió una cantidad catalítica (0.1 equiv.) de PTSA y la reacción se agitó durante 10 min antes de pararla con 4 mL de trietilamina y agua. La mezcla se extrajo con cloruro de metileno y la fase orgánica se lavó con sal muera, se secó (MgSO<sub>4</sub>), se filtró y se concentró. El

aceite resultante se destiló a vacío para retirar el material de partida sin reaccionar, dando el producto con un rendimiento del 64% bruto: RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.54 (m, 6 H), 3.55 (m, 1 H), 3.79 (m, 1 H), 5.40 (m, 1 H), 7.05 (m, 1 H), 7.32 (m, 6 H), 7.56 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2 H).

5 (2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-[1,1'-bifenil]-3-il)lito (2): El fenilfenol protegido anterior (1) (9.5 g, 37.3 mmoles) se disolvió en éter y se enfrió a  $-35$  °C. Se añadió *n*-butil-litio (15 mL de 2.5 M en hexano) lentamente y la solución se agitó durante 1 h. Se formó un precipitado que se aisló por filtración, se lavó con pentano y se usó en reacciones posteriores.

10 1,2-bis((2-bromobencil)oxi)etano (3): Se añadió lentamente etilenglicol (620 mg, 10 mmoles) a hidruro de sodio (510 mg, 20.2 mmoles) suspendido en 20 mL de THF. Después de agitar durante 20 min, se añadieron bromuro de 2-bromobencilo (5.0 g, 20 mmoles) y TBAI (aprox. 100 mg) y la mezcla se calentó a  $50$  °C hasta su término monitorizado por TLC. La reacción se paró lentamente con agua y se extrajo 3 veces con etiléter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con HCl al 10% y sal muera, se secó ( $\text{MgSO}_4$ ), se filtraron, y se concentraron para dar un sólido amarillo pálido. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía en columna eluyendo con acetona al 30%/isohexano:  $R_f = 0.50$  (acetona:isohexano 30:70); RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.82 (s, 4 H), 4.68 (s, 4 H), 7.16 (m, 2 H), 7.33 (m, 2 H), 7.55 (m, 4 H); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3062, 2863, 1568, 1466, 1440, 1351, 1102, 1026.

20 2,2'''-((etano-1,2-diilbisoxi)bismetilen)bis([1,1':3',1''-terfenil]-2'-ol) (4): La sal de fenilfenol de litio (750 mg, 2.8 mmoles) se disolvió en 50 mL de THF y se enfrió a  $-70$  °C. Se añadió dicloruro de cinc (240 mg, 3.4 mmoles) y la reacción se calentó a temperatura ambiente durante 1 h. El anterior bisbromobenciloxibenceno (3) (575 mg, 1.34 mmoles) y bis(tri-*terc*-butilfosfina)paladio (14 mg, 0.02 mmoles) y la reacción se calentó a reflujo durante toda la noche. Después de enfriar, la reacción se paró con agua y se extrajo con 3 partes de éter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con sal muera, se secaron ( $\text{MgSO}_4$ ), se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El aceite bruto se pasó a través de una columna con gel de sílice (acetona al 10%/isohexano) luego se desprotegió calentando con aprox. 100 mg de PTSA en una mezcla 1:1 de THF/etanol. El disolvente se retiró y el aceite se purificó mediante cromatografía en columna usando acetona al 10%/isohexano como eluyente. El producto se obtuvo como un sólido blanco: RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 3.49 (sa, 4 H), 4.35 (m, 4 H), 5.60 (sa, 2 H), 7.01 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.10 (dd,  $J = 1.5, 7.5$  Hz, 2 H), 7.34 (m, 6 H), 7.39 (m, 8 H), 7.49 (m, 2 H), 7.56 (m, 4 H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 70.0 (2 C), 71.7 (2 C), 120 (2 C), 127.5 (2 C), 128.5 (2 C), 128.6 (2 C), 128.7 (6 C), 129.5 (2 C), 129.6 (2 C), 129.7 (6 C), 130.2 (2 C), 130.5 (2 C), 131.0 (2 C), 137.1 (2 C), 138.3 (2 C), 150.2 (2 C); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3531, 3330, 3057, 2921, 2868, 1456, 1427, 1324, 1275, 1079, 950.

30 Complejo de Zr (5): El ligando (4) (100 mg, 172 mmoles) se disolvió en 5 mL de tolueno y se enfrió a  $-35$  °C. Una solución de cloruro de dibencil-circonio(IV) (67 mg, 172 mmoles) en 5 mL de tolueno se añadió a la solución de ligando y la mezcla se calentó a  $85$  °C durante 2 h. Se formó un precipitado blanco, se recogió y se lavó con hexano: RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 3.60 (m, 1 H), 3.84 (m, 1 H), 4.25 (m, 1 H), 4.45 (m, 2 H), 4.71 (m, 3 H), 6.89 - 7.49 (m, 22 H), 7.74 (m, 2 H).

35 1,3-bis((2-bromobencil)oxi)propano (6): El propanodiol (1.45 mL, 48 mmoles) se añadió a una suspensión de hidruro de sodio (1.15 g, 20 mmoles) en 30 mL de THF y se agitó durante 15 min. Se añadieron bromuro de 2-bromobencilo (10 g, 40 mmoles) en 20 mL de THF y TBAI (aprox. 100 mg) y la reacción se calentó a reflujo durante toda la noche. Se añadió agua para parar la reacción, y luego la mezcla se extrajo 3 veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con sal muera, se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtraron, y se concentraron bajo presión reducida. El aceite bruto se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (acetona al 10%/hexano) para dar el producto con un rendimiento del 81% como un aceite amarillo pálido: RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2.02 (qn,  $J = 6.4$  Hz, 2 H), 3.72 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4 H), 4.58 (s, 4 H), 7.14 (m, 2 H), 7.30 (m, 2 H), 7.48 (m, 4 H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 30.4, 68.0 (2 C), 72.4 (2 C), 122.9 (2 C), 127.6 (2 C), 129.0 (2 C), 129.2 (2 C), 132.7 (2 C), 138.1 (2 C); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3064, 2922, 2862, 1598, 1470, 1440, 1360, 1205, 1103, 1027, 942.

45 2,2'''-((propano-1,3-diilbisoxi)bismetilen)bis([1,1':3',1''-terfenil]-2'-ol) (7): La sal de fenilfenol de litio (1.38 g, 5.28 mmoles) se disolvió en 100 mL de THF y se enfrió a  $-70$  °C. Se añadió dicloruro de cinc (870 mg, 6.33 mmoles) y la reacción se calentó a temperatura ambiente durante 1 h. Se añadieron el bisbromobenciloxibenceno anterior (6) (1.0 g, 2.4 mmoles) y bis(tri-*terc*-butilfosfina)paladio (25 mg, 0.05 mmoles) y la reacción se calentó a reflujo durante toda la noche. Después de enfriar, la reacción se paró con agua y se extrajo con 3 partes de éter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con sal muera, se secaron ( $\text{MgSO}_4$ ), se filtraron, y se concentraron bajo presión reducida. El aceite bruto se redisolvió en THF/etanol (1:1), se añadió PTSA (aprox. 100 mg) y la solución se calentó a  $80$  °C durante toda la noche. Los volátiles se retiraron bajo presión reducida y el aceite resultante se purificó pasándolo a través de gel de sílice con acetona al 10%/hexano como eluyente para dar el producto como un sólido con un rendimiento del 25%: RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.77 (m, 2 H), 3.44 (br s, 4 H), 4.31 (m, 4 H), 5.79 (sa, 2 H), 7.03 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.13 (m, 2 H), 7.27 (m, 6 H), 7.44 (m, 8 H), 7.50 (m, 2 H), 7.57 (m, 4 H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 29.9, 68.4, 71.5, 120.7 (2 C), 127.4 (2 C), 128.6 - 131.1 (24 C), 137.1 (2 C), 137.2 (2 C), 138.4 (2 C), 150.2 (2 C); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3534, 3270, 3058, 2869, 1601, 1457, 1427, 1225, 1077, 949.

60 Complejo de Zr(8): El ligando (7) (103 mg, 173 mmoles) se disolvió en 5 mL de tolueno y enfrió a  $-35$  °C. Se añadió una solución de dicloruro de dibencilcirconio (68 mg, 173 mmoles) en 5 mL de tolueno a la solución del ligando y la mezcla se calentó a  $85$  °C durante 2 h. Se formó un precipitado blanco, se recogió y se lavó con hexano. Se

observaron dos isómeros mediante RMN en una relación aproximada de 7:3: RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): Isómero mayoritario: 1.83 (m, 2 H), 3.33 (m, 2 H), 3.90 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2 H), 4.03 (m, 2 H), 4.73 (d,  $J = 9.2$  Hz, 2 H), 6.88 - 7.68 (m, 24 H). Isómero minoritario: 2.5 (m, 2 H), 4.33 (m, 2 H), 4.56 (d,  $J = 12.4$  Hz, 2 H), 4.62 (m, 2 H), 5.35 (d,  $J = 12.8$  Hz, 2 H), 6.88 - 7.68 (m, 24 H).

5 1,4-bis((2-bromobencil)oxi)butano (9): El butanodiol (901 mg, 10 mmoles) se disolvió en 10 mL de THF y se añadió a una suspensión de hidruro de sodio (808 mg al 60% en aceite mineral, se lavó con pentano, 20.2 mmoles) en 20 mL de THF. Se agitó durante 10 min antes de añadir bromuro de 2-bromobencilo (5 g, 20 mmoles) y TBAI (aprox. 100 mg). La reacción se calentó a 70 °C durante toda la noche, luego se paró con HCl al 10% y se extrajo con éter. Las fases orgánicas se lavaron con sal muera, se secaron ( $\text{MgSO}_4$ ), se filtraron, y se concentraron para dar el producto como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 86%: pf 57.9 - 58.8 °C; RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.79 (m, 4 H), 3.60 (m, 4 H), 4.57 (s, 4 H), 7.14 (m, 2 H), 7.31 (m, 2 H), 7.47 (m, 4 H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 26.8 (2 C), 70.9 (2 C), 72.4 (2 C), 122.8 - 133.7 (10 C), 138.2 (2 C); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3464, 3064, 2939, 2860, 1568, 1469, 1440, 1357, 1102, 1027.

15 2,2''-((butano-1,4-diilbisoxi)bismetilen)bis([1,1':3',1''-terfenil]-2'-ol) (10): La sal de fenilfenol de litio (1.52 g, 5.06 mmoles) se disolvió en 100 mL de THF y se enfrió a -70 °C. Se añadió dicloruro de cinc (960 mg, 6.07 mmoles) y la reacción se calentó a temperatura ambiente durante 1 h. Se añadieron el bisbromobenciloxibenceno anterior (1.0 g, 2.3 mmoles) y bis(tri-*terc*-butilfosfina)paladio (24 mg, 0.04 mmoles) y la reacción se calentó a reflujo durante toda la noche. Después de enfriar, la reacción se paró con agua y se extrajo con 3 partes de éter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con sal muera, se secaron ( $\text{MgSO}_4$ ), se filtraron, y se concentraron bajo presión reducida. El aceite bruto se redisolvió en THF/etanol (1:1), se añadió PTSA (aprox. 100 mg) y la solución se calentó a 80 °C durante toda la noche. Los volátiles se retiraron bajo presión reducida y el aceite marrón resultante se purificó pasándolo a través de gel de sílice con acetona al 10%/hexano como eluyente. El producto se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento del 36%: RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.57 (sa, 4 H), 3.34 (sa, 4 H), 4.34 (m, 4 H), 5.8 (s, 2 H), 7.06 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.13 (m, 2 H), 7.35 (m, 6 H), 7.43 (m, 8 H), 7.56 (m, 6 H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 26.3 (2 C), 70.84 (2 C), 71.48 (2 C), 120.7 (2 C), 127.4 (2 C), 128.6 - 129.7 (18 C), 130.2 (2 C), 130.5 (2 C), 131.1 (2 C), 137.1 (2 C), 137.2 (2 C), 138.4 (2 C), 150.3; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3533, 3279, 3058, 2939, 2868, 1457, 1427, 1226, 1075, 909.

Complejo de Zr(11): El ligando anterior (10) se sometió a procedimientos de metalación similares tal como se ha descrito anteriormente.

30 1,2-bis(2-bromobenciloxi)benceno (12): El bromuro de bromobencilo (11.2g, 44.8 mmoles), catecol (2.46 g, 22.4 mmoles), carbonato de potasio en polvo (7.43 g, 53.7 mmoles), y TBAI (aprox. 100 mg) se disolvieron en 115 mL de acetonitrilo y se calentó a 70 °C durante toda la noche. La reacción se enfrió y se filtró. El filtrado se condensó hasta un aceite amarillo pálido que se vuelve sólido al reposar y se usó sin purificación posterior: pf 58.1 - 59.5 °C; RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 5.26 (s, 4 H), 6.97 (m, 4 H), 7.19 (m, 2 H), 7.33 (m, 2 H), 7.59 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2 H), 7.67 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2 H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 70.8 (2 C), 115.2 (2 C), 122.1 (2 C), 122.2 (2 C), 127.7 (2 C), 129.0 (2 C), 129.3 (2 C), 132.7 (2 C), 136.8 (2 C), 148.9 (2 C).

40 2,2''-((1,2-fenilenbisoxi)bismetilen)bis([1,1':3',1''-terfenil]-2'-ol) (13): La sal de fenilfenol de litio (1.27 g, 4.9 mmoles) se disolvió en 100 mL de THF y se enfrió a -70 °C. Se añadió dicloruro de cinc (800 mg, 5.88 mmoles) y la reacción se calentó a temperatura ambiente durante 1 h. Se añadieron el bisbromobenciloxi-benceno (12) (1 g, 2.23 mmoles) y bis(tri-*terc*-butilfosfina)paladio (23 mg, 0.04 mmoles) y la reacción se calentó a reflujo toda la noche. Después de enfriar, la reacción se paró con agua y se extrajo con 3 partes de éter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con sal muera, se secaron ( $\text{MgSO}_4$ ), se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El aceite bruto se redisolvió en THF/etanol (1:1), se añadió PTSA (aprox. 100 mg) y la solución se calentó a 80 °C durante toda la noche. Los volátiles se retiraron bajo presión reducida y el aceite bruto resultante se purificó pasándolo a través de gel de sílice con acetona al 10%/hexano como eluyente para dar el producto como un sólido en polvo: pf 66.0 - 67.4 °C; RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 5.00 (m, 4 H), 5.32 (s, 2 H), 6.72 (m, 2 H), 6.78 (m, 2 H), 7.02 (m, 2 H), 7.14 (m, 2 H), 7.42 (m, 14 H), 7.50 (m, 4 H), 7.63 (m, 2 H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 69.6 (2 C), 115.4 (2 C), 120.9 (2 C), 121.9 (2 C), 127.7 - 130.8 (28 C), 136.4 (2 C), 137.9 (2 C), 149.1 (2 C), 150.0 (2 C); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3531, 3444, 3059, 3030, 1591, 1500, 1455, 1427, 1324, 1249, 1222, 1123, 1010, 887.

50 Complejo de Zr(14): El ligando (13) (145 mg, 231 mmoles) se disolvió en 5 mL de tolueno y se enfrió a -35 °C. Se añadió una solución de dicloruro de dibencil-circonio (91 mg, 231 mmoles) en 5 mL de tolueno a la solución del ligando y la mezcla se calentó a 85 °C durante 2 h. Se formó un precipitado blanco, se recogió y se lavó con hexano: RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{tol}-d_6$ ,  $\delta$ ): 4.79 (m, 4 H), 6.61 (m, 4 H), 6.85 (m, 2 H), 7.17 (m, 16 H), 7.42 (m, 4 H), 7.54 (m, 2 H).

55 2,2'-((4-(*tert*-butil)-1,2-fenilen)bisoxi)bismetilen)bis(bromobenceno) (15): El bromuro de bromobencilo (11.2g, 44.8 mmoles), *terc*-butil-catecol (3.7 g, 22.4 mmoles), carbonato de potasio en polvo (7.43 g, 53.7 mmoles), y TBAI (aprox. 100 mg) se disolvieron en 115 mL de acetonitrilo y se calentó a 70 °C durante toda la noche. La reacción se enfrió y se filtró. El filtrado se condensó para dar el producto como un sólido blanco y se usó sin purificación adicional:  $R_f$  0.51 (acetona:isohexano 20:80); pf 78.9 - 80.0 °C; RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.30 (s, 9 H), 5.23 (s, 2 H), 5.28 (s, 2 H), 6.95 (m, 2 H), 7.04 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1 H), 7.18 (m, 2 H), 7.33 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 7.58 (m, 2 H), 7.69 (m, 2 H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 31.6 (3 C), 70.9, 71.2, 114.0, 114.7, 118.8, 122.2, 122.4, 127.7 (2



C), 129.1, 129.2, 129.3, 129.4, 132.6 (2 C), 137.0, 137.1, 145.3, 146.9, 148.2; IR (cm<sup>-1</sup>): 3424, 3063, 2865, 1568, 14671440, 1126, 1026, 892.

5 2,2'''-(((4-(*terc*-butil)-1,2-fenilen)bisoxi)bismetilen)bis ([1,1':3',1''-terfenil]-2'-ol) (16): La sal de fenilfenol de litio (1.5 g, 5.7 mmoles) se disolvió en 100 mL de THF y se enfrió a -70 °C. Se añadió dicloruro de cinc (940 mg, 6.8 mmoles) y la reacción se calentó a temperatura ambiente durante 1 h. Se añadieron el anterior compuesto bisbromo (15) (1.32 g, 2.6 mmoles) y bis(*tri-terc*-butilfosfina)paladio (26 mg, 0.05 mmoles) y la reacción se calentó a reflujo toda la noche. Después de enfriar, la reacción se paró con agua y se extrajo con 3 partes de éter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con sal muera, se secaron (MgSO<sub>4</sub>), se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El aceite bruto se redisolvió en THF/etanol (1:1), se añadió PTSA (aprox. 100 mg) y la solución se calentó a 80 °C durante toda la noche. Los volátiles se retiraron bajo presión reducida y el aceite bruto resultante se purificó pasándolo a través de gel de sílice con acetona al 10%/hexano como eluyente para dar el producto como un sólido en polvo: *mp* 171.1 - 174.8 °C; RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.17 6.64 (m, 1 H), 6.75 (sa, 9 H), 4.97 (m, 4 H), 5.35 (sa, 2 H), (t, *J* = 19.5 Hz, 1 H), 6.81 (m, 1 H), 7.05 (m, 2 H), 7.15 (m, 2 H), 7.39 (m, 14 7.51 4 H), 7.62 (m, 2 H); IR (cm<sup>-1</sup>): , 3535, 3443, 3058, 2961, 1601, 1505, 1427, 1223, 885.

15 Complejo de Zr(17): El ligando (16) (134 mg, 196 mmoles) se disolvió en 5 mL de tolueno y se enfrió a -35 °C. Se añadió una solución de cloruro de dibencil-circonio(IV) (66 mg, 196 mmoles) en 5 mL de tolueno a la solución del ligando y la mezcla se calentó a 85 °C durante 2 h. La solución se concentró, se disolvió en aproximadamente 1 mL de tolueno, y luego se precipitó en pentano. El sólido amarillo pálido se recogió y se lavó con pentano: RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): 1.39 (s, 9 H), 5.14 (m, 2 H), 5.42 (m, 1 H), 5.62 (m, 1 H), 6.05 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.03 - 7.59 (m, 23 H).

25 2,2'-(oxibismetilen)bis(bromobenceno) (18): Se disolvieron bromobenzaldehído (5.0 g, 27 mmoles) y BiCl<sub>3</sub> (930 mg, 2.9 mmoles) en 75 mL de cloruro de metileno. Se añadió trietilsilano (5.5 mL, 35 mmoles) lentamente y la solución se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. La reacción se paró con cloruro de amonio saturado y se extrajo dos veces con cloruro de metileno. Las fases orgánicas combinadas se secaron (MgSO<sub>4</sub>), se filtraron, y se concentraron para dar un sólido cristalino aceitoso. El producto se purificó pasándolo a través de gel de sílice (acetona al 10%/isohexano) y recristalización: *R<sub>f</sub>* = 0.53 (acetona:isohexano 20:80); RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 4.74 H, (s, 4 H), 7.18 (m, 2 H), 7.35 (m, 2 H), 7.47 (m, 4 H); RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 72.3 (2 C), 122.9 (2 C), 127.7 (2 C), 129.2 (2 C), 129.3 (2 C), 132.8 (2 C), 137.7 (2 C); IR (cm<sup>-1</sup>): 3062, 2868, 1592, 1468, 1439, 1352, 1205, 1122, 1099, 1025.

30 2,2'''-(oxibismetilen)bis([1,1':3',1''-terfenil]-2'-ol) (19): La sal de fenilfenol de litio (1.61 g, 6.16 mmoles) se disolvió en 100 mL de THF y se enfrió a -70 °C. Se añadió dicloruro de cinc (800 mg, 7.39 mmoles) y la reacción se calentó a temperatura ambiente durante 1 h. Se añadieron el bisbromobenciloxibenceno anterior (1.0 g, 2.8 mmoles) y bis(*tri-terc*-butilfosfina)paladio (28 mg, 0.05 mmoles) y la reacción se calentó a reflujo durante toda la noche. Después de enfriar, la reacción se paró con agua y se extrajo con 3 partes de éter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con sal muera, se secaron (MgSO<sub>4</sub>), se filtraron, y se concentraron bajo presión reducida. El aceite bruto se redisolvió en THF/etanol (1:1); se añadió PTSA (aprox.100 mg) y la solución se calentó a 80 °C durante toda la noche. La solución se concentró hasta un aceite, luego se purificó pasándolo a través de gel de sílice (acetona al 10%/isohexano) para dar el producto como un polvo blanco: *mp* 124.0 - 126.5 °C; RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, tol-*d*<sub>8</sub>, 363 K, δ): 4.25 (s, 4 H), 5.26 (s, 2 H), 6.83 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 6.94 (dd, *J* = 2.0, 7.5 Hz, 2 H), 7.11 (m, 8 H), 7.21 (m, 6 H), 7.35 (m, 2 H), 7.47 (m, 4 H); RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 71.2 (2 C), 120.7 (2 C), 127.5 (2 C), 128.6 - 130.9 (26 C), 137.0 (2 C), 138.2 (2 C), 150.1 (2 C); IR (cm<sup>-1</sup>): 3534, 3339, 3058, 2933, 2870, 1601, 1427, 1325, 1224, 1073, 950.

45 Complejo de Zr(20): El ligando dibenciloxi (118 mg, 220 mmoles) se disolvió en tolueno y enfrió a -35 °C. Se añadió una solución de dicloruro de dibencil-circonio (86 mg, 220 mmoles) en 5 mL de tolueno a la solución del ligando y la mezcla se calentó a 85 °C durante 2 h. Se formó un precipitado blanco, se recogió y se lavó con hexano: RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): 4.59 (m a, 2 H), 5.01 (m a, 2 H), 7.00 (m, 4 H), 7.12 (m, 2 H), 7.18 (m, 2 H), 7.44 (m, 12 H), 7.64 (m, 4 H).

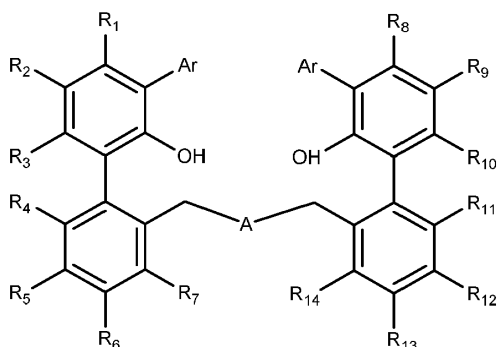
50 2-((5-metil-[1,1':4',1''-terfenil]-2-il)oxi)tetrahidro-2H-pirano (21): Se disolvió 2-(*p*-toliloxi)tetrahidro-2H-pirano en éter y se orto-litio mediante tratamiento con 1 equiv. de *n*-BuLi 2.5 M tal como se ha descrito previamente. La sal de litio resultante (1.0 g, 5.0 mmoles) se disolvió en 15 mL de THF con cloruro de cinc (825 mg, 6 mmoles). Después de 30 min a temperatura ambiente, se añadieron bromuro de difenilo (1.17 g, 5.0 mmoles) y bis(*tri-terc*-butilfosfina)paladio (50 mg, 0.1 mmoles) y la reacción se agitó durante toda la noche. Luego, la reacción se paró con agua y se extrajo con 3 partes de éter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con sal muera, se secaron (MgSO<sub>4</sub>), se filtraron, y se concentraron bajo presión reducida. La purificación se llevó a cabo pasándolo a través de gel de sílice usando acetona al 10%/isohexano como eluyente: RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.98 (m, 6 H), 2.29 (s, 3 H), 3.69 (m, 1 H), 3.95 (m, 1 H), 5.48 (t, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.21 (m, 1 H), 7.33 M, 1 H), 7.44 (m, 1 H), 7.48 (m, 1 H), 7.58 (m, 2 H), 7.77 (m, 6 H).

60 2,2'''-((propano-1,3-diilbis(oxi))bis(metilen))bis(5'-metil-[1,1':3',1''-4',1'''-cuaterfenil]-2'-ol) (22): Al compuesto anterior (21) (2.92 g, 8.0 mmoles) disuelto en pentano se añadió *n*-BuLi (3.4 mL, 2.5 M en hexano). La reacción se agitó durante 2 h y el precipitado se recogió y se lavó con pentano. Luego la a sal de litio (1.83 g, 5.2 mmoles) se disolvió

- con cloruro de cinc (850 mg, 6.2 mmoles) en THF. Después de 20 min, se añadieron 1,3-bis((2-bromobencil)oxi)propano (1.0 g, 4.8 mmoles) y bis(tri-*terc*-butilfosfina)paladio (53 mg, 0.1 mmoles) y la reacción se agitó durante toda la noche. Luego, la reacción se paró con agua y se extrajo con 3 partes de éter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con sal muera, se secaron (MgSO<sub>4</sub>), se filtraron, y se concentraron bajo presión reducida. El aceite bruto se redisolvió en THF/etanol (1:1), se añadió PTSA (aprox. 100 mg) y la solución se calentó a 70 °C durante toda la noche. Los volátiles se retiraron bajo presión reducida y el aceite marrón resultante se purificó pasándolo a través de gel de sílice con acetona al 10%/hexano como eluyente. El producto se obtuvo como un sólido blanco: RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.79 (m, 2 H), 2.34 (s, 6 H), 3.46 (ap sa, 4 H), 4.30 (m, 4 H), 5.74 (s, 2 H), 6.90 (s, 2 H), 7.18 (s, 2 H), 7.38 (m, 14 H), 7.62 (m, 12 H); RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 20.68, 20.77, 29.9, 68.1 (2 C), 71.6 (2 C), 127.2 - 131.1 (36 C), 136.9 (2 C), 137.4 (2 C), 137.6 (2 C), 140.0 (2 C), 141.1 (2 C), 148.1 (2 C); IR (cm<sup>-1</sup>): 3537, 3284, 3027, 2919, 2867, 1463, 1227, 1077, 950, 908, 841.
- 5
- 10
- 2-((2',5,5'-trimetil-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)tetrahidro-2H-pirano: Preparado a partir de 2-(*p*-toliloxi)tetrahidro-2H-pirano (3.0 g, 15 mmoles) y bromuro de 2,5-dimetilfenilo (2.1 mL, 15 mmoles).
- 15
- 2",2""-((propano-1,3-diilbis(oxi))bis(metilen))bis(2,5,5'-trimetil-[1,1':3',1"-terfenil]-2'-ol) (23): Preparado a partir del compuesto anterior e 1,3-bis((2-bromobencil)oxi)propano usando el procedimiento descrito para el compuesto (22). RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.82 (m, 2 H), 2.21 (s, 6 H), 2.36 (s, 6 H), 2.37 (s, 6 H), 3.49 (sa, 2 H), 4.36 (ma, 4 H), 5.27 (sa, 2 H), 7.00 (d, *J* = 5.0 Hz, 4 H), 7.11 (m, 4 H), 7.19 (m, 2 H), 7.40 (m, 2 H), 7.54 (m, 4 H), 7.56 (m, 2 H); RMN de <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 19.6 (2 C), 20.7 (2 C), 21.1 (2 C), 31.1, 68.0 (2 C), 71.2 (2 C), 115.2 (2 C), 128.1 - 137.4 (32 C), 147.9 (2 C).
- 20
- Procedimiento general para catalizadores soportados: El complejo de circonio, típicamente entre 15 a 30 mg, se disolvió en tolueno y una solución de MAO (Albemarle, 30 % peso). Se añadió gel de sílice (757 previamente deshidratado a 600°C) y la suspensión se agitó hasta su completa mezcla, aprox. 5 min. Luego se retiró el tolueno a vacío y el catalizador soportado se ensayó en un reactor de lote.
- 25
- Para ser breves, solo se describen explícitamente ciertos intervalos en este texto. Sin embargo, los intervalos desde cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para enumerar un intervalo no enumerado explícitamente, al igual que, los intervalos desde cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite inferior para enumerar un intervalo no enumerado explícitamente, del mismo modo, los intervalos desde cualquier límite superior puede combinarse con cualquier límite superior no enumerado explícitamente.

## REIVINDICACIONES

1. Un ligando fenol bi-aromático puenteado fenol de fórmula (I):



(I)

5 donde cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente dos o más grupos R pueden combinarse juntos en estructuras de anillos, teniendo tales estructuras de 3 a 100 átomos no hidrógeno en el anillo; A es O, S,  $NR^a$  donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o A es -Y-E-Y'- donde E es un grupo puente que tiene de uno a 50 átomos no hidrógeno e Y e Y' se seleccionan independientemente entre O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  y A es O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o A es -Y-E-Y'- donde E es a grupo puente que tiene de uno a 50 átomos no hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente entre O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es, independientemente, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.

15 2. Un ligando según la reivindicación 1, donde cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo, ariloxilo, sililo, dialquilamino, alquiltio, y ariltio opcionalmente sustituidos; o

donde cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo, y ariloxilo opcionalmente sustituidos; o

20 donde el grupo puente E se selecciona entre el grupo que consiste en hidrocarbilo divalente opcionalmente sustituido e hidrocarbilo divalente que contiene heteroátomos; o

donde el grupo puente E se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo, alqueno, alquino, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, carbociclo, heterocarbociclo, arilo, heteroarilo y sililo divalentes opcionalmente sustituidos; o

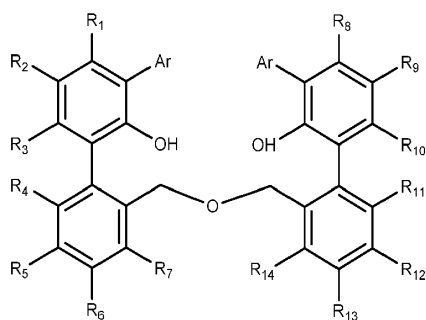
25 donde el grupo puente E está representado por la fórmula general  $-(QR^{15}_{2-z'})_{z'}$  donde cada Q es bien carbono o silicio y cada  $R^{15}$  puede ser el mismo o diferente de los otros de modo que cada  $R^{15}$  se selecciona entre el grupo que consiste en hidruro e hidrocarbilo opcionalmente sustituido e hidrocarbilo que contiene heteroátomos, y opcionalmente dos o más grupos  $R^{15}$  pueden unirse en una estructura de anillo que tiene de 3 a 50 átomos en la estructura de anillo que no cuenta con átomos de hidrógeno;  $z'$  es un número entero de 1 a 10; y  $z''$  es 0, 1 o 2.

30 3. Un ligando según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde Ar es, independientemente, un fenilo, naftilo, bifenilo, antraceno o fenantreno opcionalmente sustituidos; o

donde Ar es, independientemente, un tiofeno, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano opcionalmente sustituidos, o análogos benzo-fusionados de estos anillos; o

donde cada aparición de Ar es el mismo.

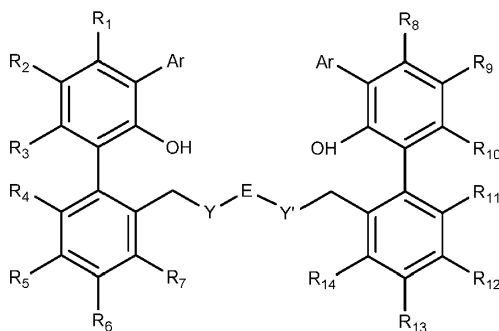
35 4. Un ligando según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el ligando de fórmula (I) es de fórmula (II):



(II)

donde cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ , y Ar es tal como se ha definido en la reivindicación 1; o

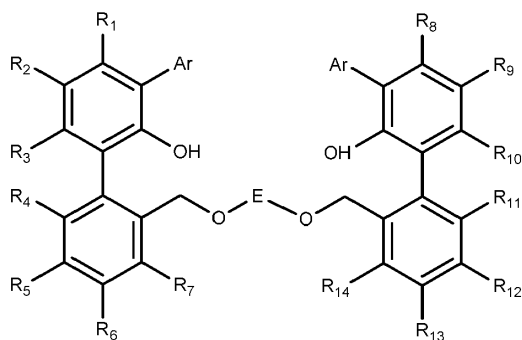
5 donde el ligando de fórmula (I) puede tener la fórmula (III):



(III)

donde cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ , Ar, Y, Y' y E es tal como se ha definido en la reivindicación 1; o

donde el ligando de fórmula (I) puede tener la fórmula (IV):



(IV)

10

donde cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ , Ar, y E es tal como se ha definido en la reivindicación 1;

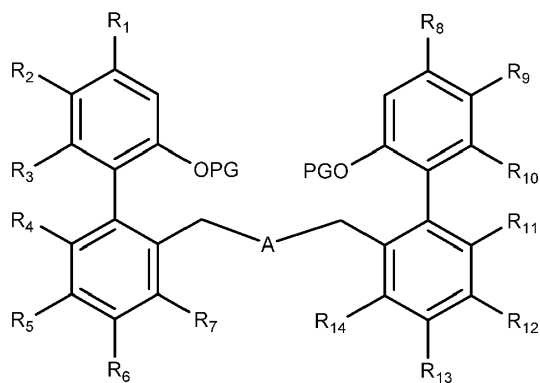
15

5. Un método para preparar un ligando fenol bi-aromático puentado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende al menos una etapa de orto-litación directa del anillo aromático de un fenol protegido; donde cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente dos o más grupos R pueden combinarse juntos en estructuras de anillos, teniendo tales estructuras de 3 a 100 átomos no hidrógeno en el anillo; A es O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o A es  $-Y-E-Y'$

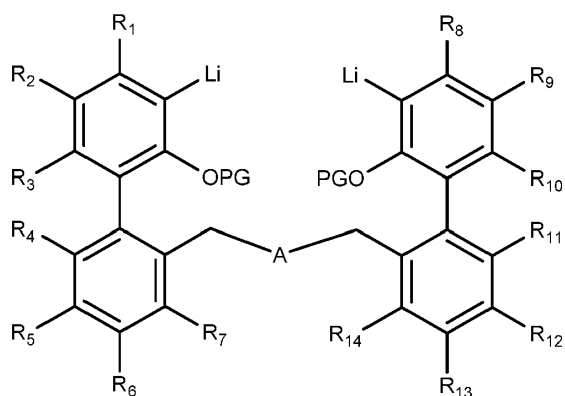
donde E es un grupo puente que tiene de uno a 50 átomos no hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente entre O, S, NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup> donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido .

6. Un método según la reivindicación 5, que comprende las etapas de:

- 5 a) tratar un fenol bi-aromático protegido de fórmula (V) con un agente de litiación para dar un fenol bi-aromático protegido dilitiado de fórmula (VI);

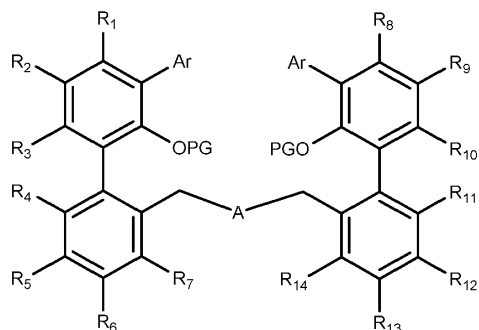


(V)



(VI)

- 10 b) tratar el fenol bi-aromático dilitiado protegido de fórmula (VI) con un compuesto de cinc y un compuesto de fórmula ArX en presencia de un catalizador, para dar un fenol bi-aromático protegido de fórmula (VIII); y



(VIII)

c) desproteger el compuesto de fórmula (VIII) para dar el ligando fenol bi-aromático de fórmula (I);

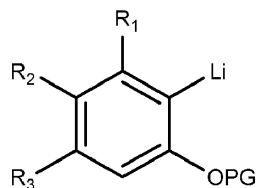
donde cada R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruo, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido

que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente se pueden combinar dos o más grupos  $R^1$  a  $R^{14}$  juntos en estructuras de anillo, teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 100 átomos no hidrógeno en el anillo; A es O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o A es -Y-E-Y'- donde E es un grupo puente que tiene de uno a 50 átomos no hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente entre O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos; X es haluro; PG es un grupo protector; o

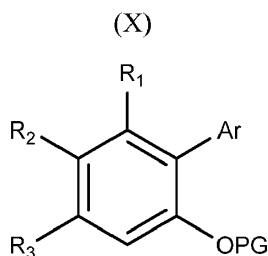
5

que comprende las etapas de:

a) tratar un compuesto de fórmula (X) con un haluro de cinc y un compuesto de fórmula  $ArX$  en presencia de un catalizador para dar un compuesto de fórmula (XI);

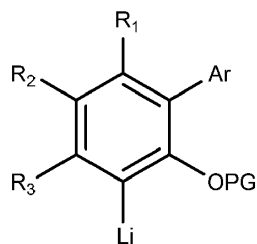


10



(XI)

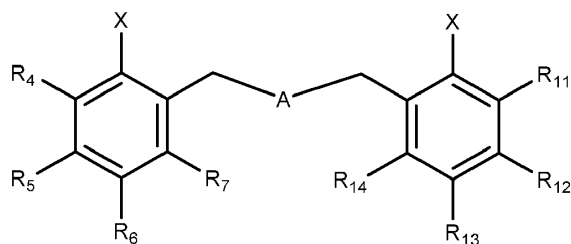
b) tratar el compuesto de fórmula (XI) con un agente de litiación para dar un compuesto de fórmula (XII);



(XII)

c) tratar el compuesto de fórmula (XII) con un haluro de cinc y un compuesto de fórmula (XIII) en presencia de un catalizador para dar el compuesto de fórmula (VIII); y

15

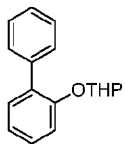


(XIII)

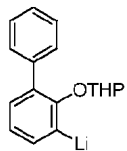
d) desproteger el compuesto de fórmula (VIII) para dar el ligando fenol bi-aromático de fórmula (I)

- 5 donde cada  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente se pueden combinar dos o más grupos R juntos en estructuras de anillos, teniendo tales estructuras de 3 a 100 átomos no hidrógeno en el anillo; A es O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o A es  $-Y-E-Y'$  donde E es un grupo puente que tiene de uno a 50 átomos no hidrógeno; Y e  $Y'$  se seleccionan independientemente entre O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos; X es haluro; PG es un grupo protector.
- 10 7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, donde cada  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo, ariloxilo, sililo, dialquilamino, alquiltio, y ariltio opcionalmente sustituidos; o
- donde cada  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo, y ariloxilo opcionalmente sustituidos;
- 15 8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, donde el grupo puente E se selecciona entre el grupo que consiste en hidrocarbilo divalente opcionalmente sustituido e hidrocarbilo divalente que contiene heteroátomos; o
- donde el grupo puente E se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo, alqueno, alquino, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, carbociclo, heterocarbociclo, arilo, heteroarilo y sililo divalentes opcionalmente sustituidos; o
- 20 donde el grupo puente E está representado por la fórmula general  $-(QR^{15}_{2-z'})_z-$  donde cada Q es bien carbono o silicio y cada  $R^{15}$  puede ser el mismo o diferente de los otros de modo que cada  $R^{15}$  se selecciona entre el grupo que consiste en hidruro e hidrocarbilo opcionalmente sustituido y hidrocarbilo que contiene heteroátomos, y opcionalmente dos o más grupos  $R^{15}$  pueden unirse en una estructura de anillo que tiene de 3 a 50 átomos en la estructura de anillo que no cuenta con átomos de hidrógeno;  $z'$  es un número entero de 1 a 10; y  $z''$  es 0, 1 o 2. o
- 25 donde Ar es fenilo, naftilo, bifenilo, antraceno, y fenantreno opcionalmente sustituidos.
9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde el catalizador comprende un catalizador de paladio o de níquel; o
- donde el catalizador es un catalizador de fosfina de paladio.
- 30 10. Un compuesto de metal de transición que comprende un ligando según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
11. Una composición de catalizador que comprende uno o más compuestos de metal de transición según la reivindicación 10, y uno o más activadores.
12. Una composición de catalizador soportado que comprende uno o más compuestos de metal de transición según la reivindicación 11, uno o más activadores y uno o más materiales de soporte.
- 35 13. Una composición de catalizador según la reivindicación 12, o una composición de catalizador soportado según la reivindicación 10, donde el activador comprende metilalumoxano.
14. Una composición de catalizador según la reivindicación 12 o reivindicación 13, que comprende uno o más compuestos de metal de transición.
15. Un procedimiento de polimerización de olefinas, comprendiendo el procedimiento:
- 40 poner en contacto olefinas con una o más composiciones de catalizador o composiciones de catalizador soportado según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14 en un reactor bajo condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero de olefina.

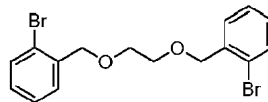
FIGURA 1



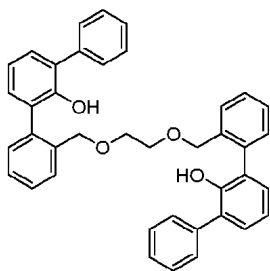
(1)



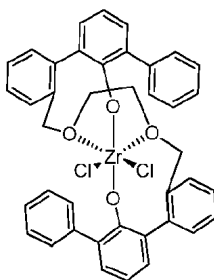
(2)



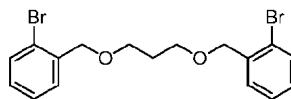
(3)



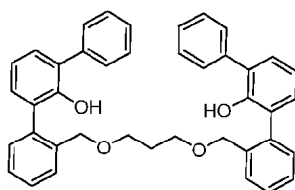
(4)



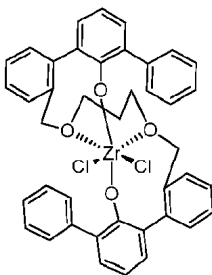
(5)



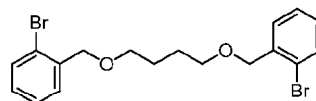
(6)



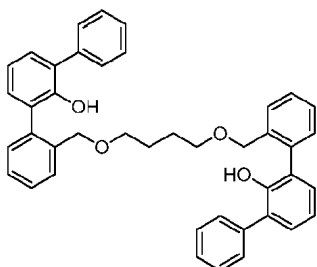
(7)



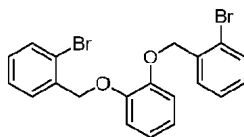
(8)



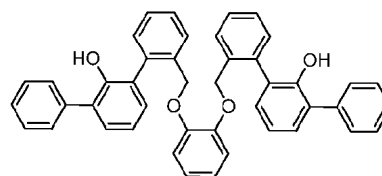
(9)



(10)



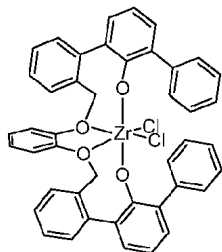
(12)



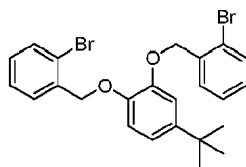
(13)



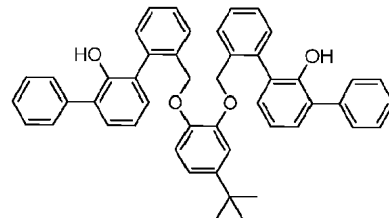
FIGURA 2



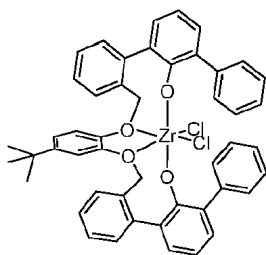
(14)



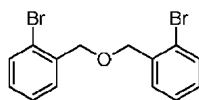
(15)



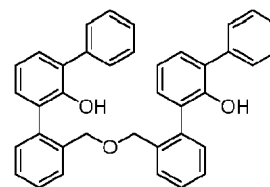
(16)



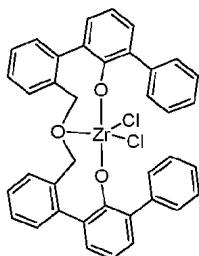
(17)



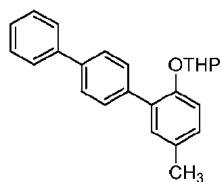
(18)



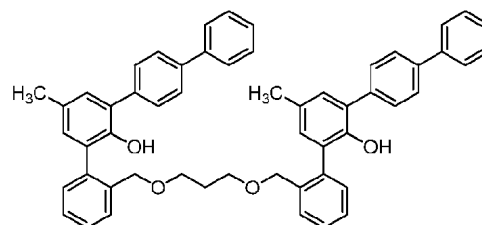
(19)



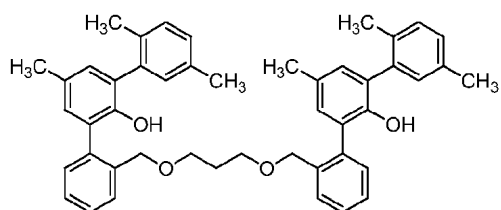
(20)



(21)



(22)



(23)

FIGURA 3

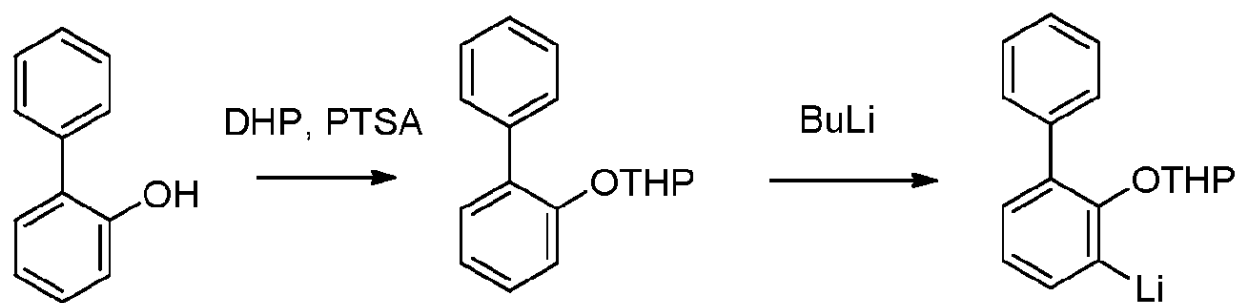


FIGURA 4

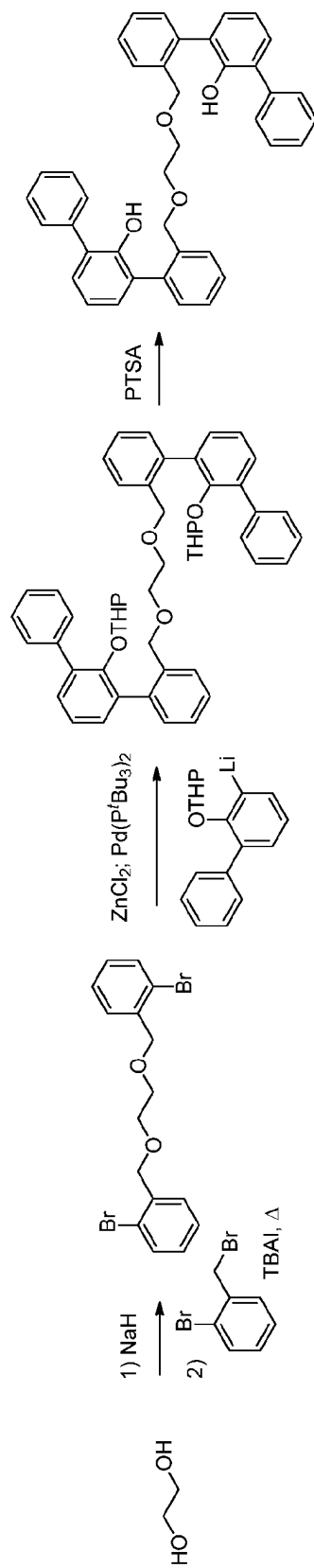


FIGURA 5

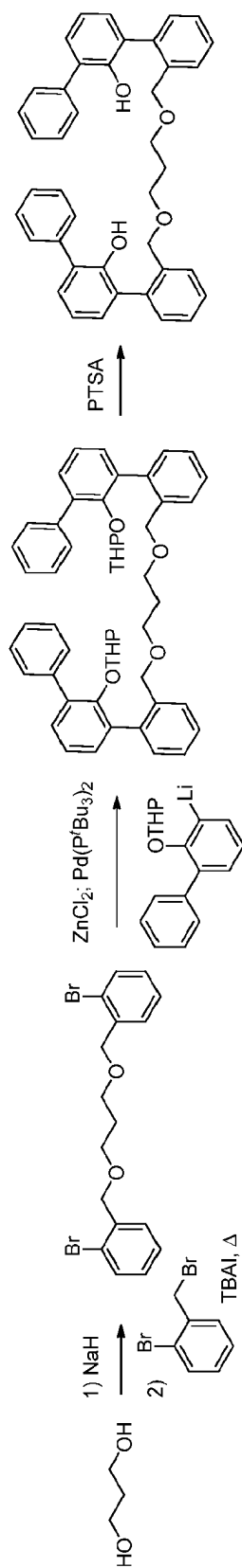


FIGURA 6

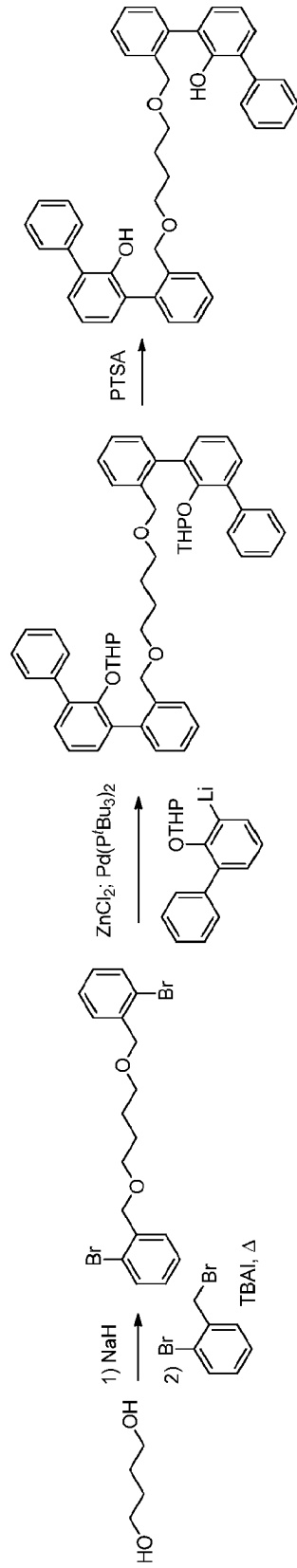


FIGURA 7

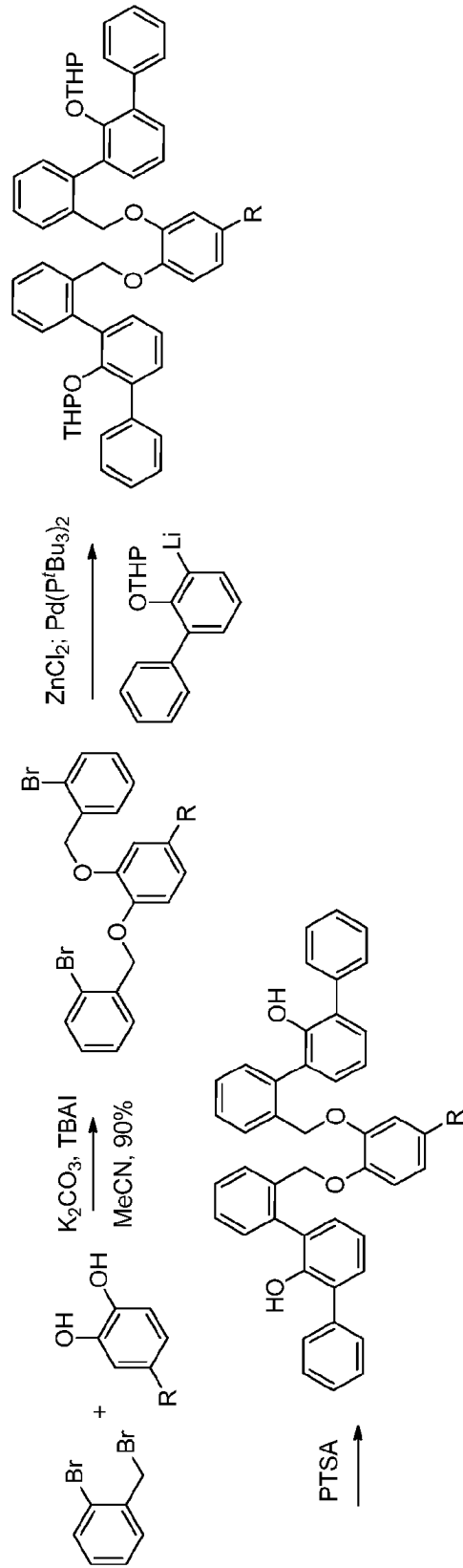


FIGURA 8

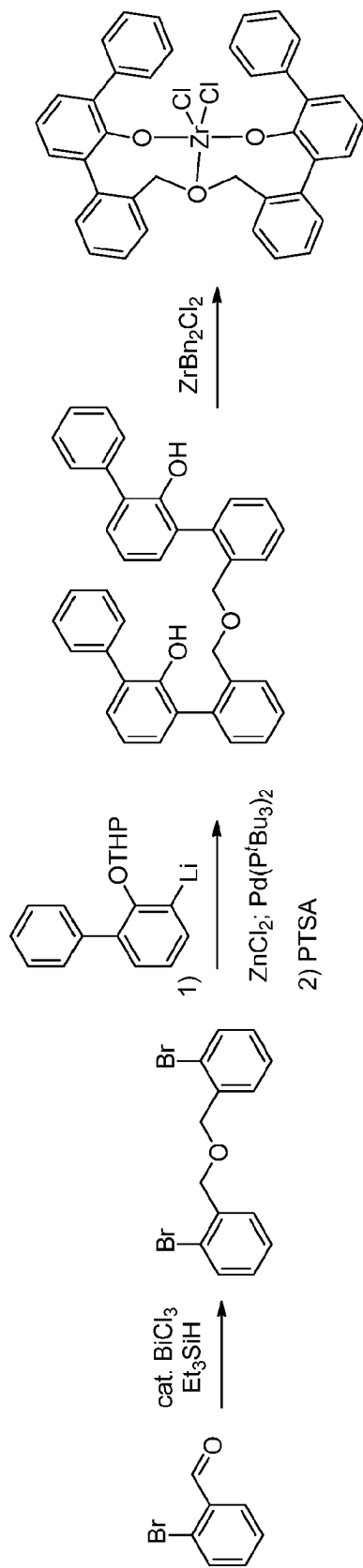


FIGURA 9

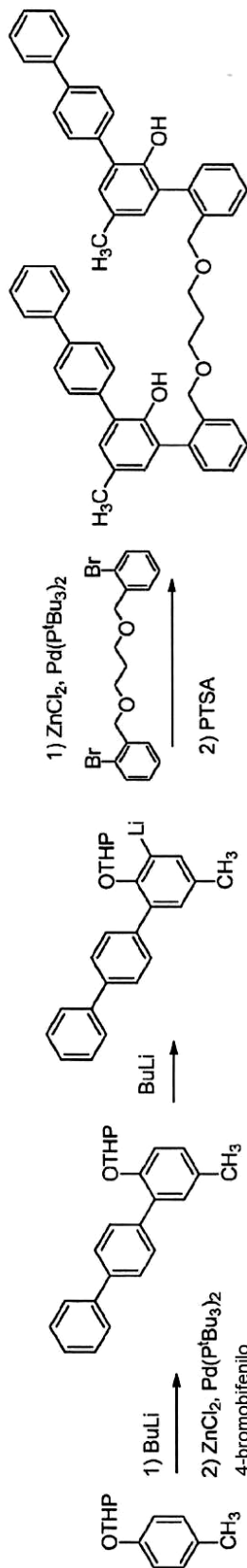




FIGURA 10

