

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 625**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/38** (2006.01)

**C07C 43/178** (2006.01)

**C07F 7/00** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2016 PCT/US2016/028268**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016 WO16172097**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2016 E 16718971 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 3285923**

54 Título: **Ligandos bi-aromáticos con puente y catalizadores de polimerización de olefinas preparados a partir de los mismos**

30 Prioridad:

**20.04.2015 US 201562150124 P**

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

**11.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FALER, CATHERINE ANNE y  
HARLAN, C. JEFF**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 741 625 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 con puente y catalizadores de polimerización de olefinas preparados a partir de los mismos

## Campo

- 5 La presente descripción está dirigida a ligandos bi-aromáticos con puente y compuestos de metales de transición preparados a partir de los mismos. La descripción también está dirigida a métodos para preparar los ligandos y compuestos de metales de transición, y a métodos para usar los compuestos de metales de transición como componentes de catalizadores en la polimerización de olefinas.

## Antecedentes

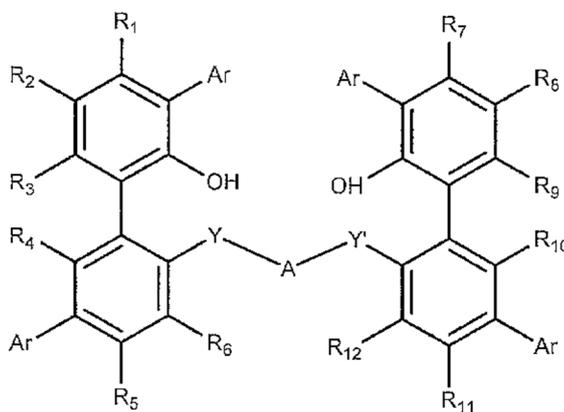
- 10 Un centro de atención principal de la industria de las poliolefinas en los últimos años ha sido el desarrollo de nuevos catalizadores que proporcionen productos nuevos y mejorados. Por ejemplo, ahora se utilizan ampliamente compuestos de metales de transición con ligandos voluminosos en las composiciones de catalizadores para producir polímeros de poliolefinas, tales como polímeros de polietileno.

- 15 Se reconoce en la técnica que pequeñas diferencias en la estructura molecular de un compuesto de catalizador pueden impactar en gran medida en el rendimiento del catalizador, y que esto es gobernado a menudo por la estructura del ligando. Por lo tanto se ha invertido un esfuerzo considerable en diseñar nuevas estructuras de ligandos que puedan conducir a catalizadores de rendimiento potenciado. La solicitud de patente internacional WO 03/09162 describe ligandos bi-aromáticos con puente, métodos para su preparación y compuestos de metales de transición derivados de los mismos.

- 20 Sería deseable proporcionar nuevos ligandos bi-aromáticos con puente y métodos para su síntesis. También sería deseable proporcionar nuevos compuestos de metales de transición que puedan polimerizar olefinas con actividad útil.

## Compendio

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



(I)

- 25 en donde cada uno de 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> y R<sup>12</sup> se selecciona independientemente del 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 entre sí en estructuras anulares, teniendo tales estructuras anulares de 3 a 100 átomos no de hidrógeno en el anillo; A es un grupo formador de puente que tiene de uno a 50 átomos no de hidrógeno; Y y Y' se seleccionan independientemente de O, S, NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup>, en donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es, independientemente, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.

Cada uno de 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> y R<sup>12</sup> puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo opcionalmente sustituido, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo, ariloxilo, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno.

- 35 Cada uno de 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> y R<sup>12</sup> puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo opcionalmente sustituido, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo y ariloxilo.

Cada uno de 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> y R<sup>12</sup> puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en hidruro, fluoro, cloro, y alquilo opcionalmente sustituido, heteroalquilo, arilo y heteroarilo.

En una cualquiera de las realizaciones anteriores el grupo A formador de puente puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarbilo divalente opcionalmente sustituido e hidrocarbilo divalente que contiene heteroátomos.

5 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el grupo A formador de puente puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilo divalente opcionalmente sustituido, alqueno, alquino, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, arilo, heteroarilo y sililo.

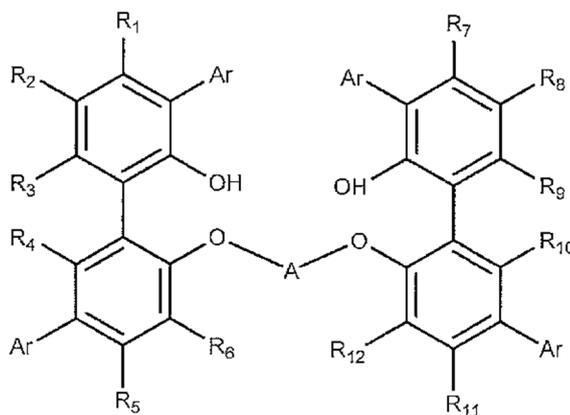
10 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el grupo A formador de puente puede representarse por la fórmula general  $-(QR^{13}_{2-z'})_{z''}$ , en donde cada Q es carbono o bien silicio, y cada  $R^{13}$  puede ser el mismo o diferente de los otros, de tal modo que cada  $R^{13}$  se selecciona del grupo que consiste en hidruro e hidrocarbilo opcionalmente sustituido e hidrocarbilo que contiene heteroátomos, y opcionalmente dos o más grupos  $R^{13}$  pueden unirse en una estructura anular que tiene de 3 a 50 átomos en la estructura anular sin contar los 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 Ar puede ser, independientemente, un fenilo opcionalmente sustituido, naftilo, bifenilo, antraceno o fenantreno.

15 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente Ar puede ser, independientemente, un tiofeno opcionalmente sustituido, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano o análogos benzocondensados de estos anillos.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente cada caso de Ar es el mismo.

El ligando de fenol bi-aromático con puente de fórmula (I) puede ser de fórmula (II):



(II)

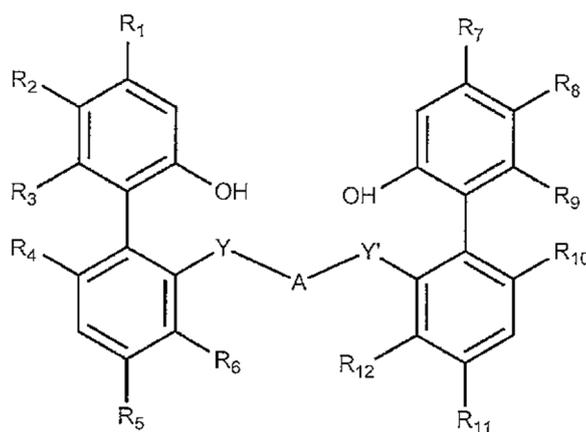
20 en donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$ , Ar y A es como se definió en una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

En otro aspecto se proporciona un método para preparar un ligando de fenol bi-aromático con puente de fórmula (I) o fórmula (II), comprendiendo el método al menos una etapa de halogenación de un anillo aromático y al menos una etapa de acoplamiento de arilo.

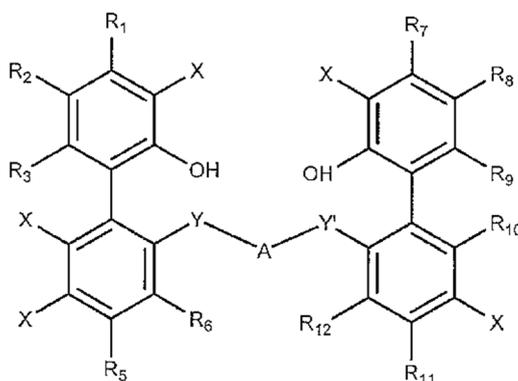
25 El método puede comprender al menos una etapa de acoplamiento de Negishi. El método puede comprender al menos una etapa de acoplamiento de Suzuki. El método puede comprender tanto al menos una etapa de acoplamiento de Negishi como al menos una etapa de acoplamiento de Suzuki.

El método puede comprender las etapas de:

a) tratar un fenol bi-aromático con puente de fórmula (III) con una fuente de halógeno para dar un tetrahalofenol bi-aromático con puente de fórmula (IV); y



(III)



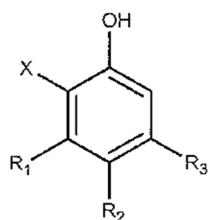
(IV)

b) tratar el tetrahalofenol bi-aromático con puente de fórmula (IV) con un compuesto de arilboro ( $\text{ArBR}^b_2$  o  $\text{ArBF}_3^+ \text{M}^+$ ) en presencia de un catalizador, para dar el ligando de fenol bi-aromático con puente de fórmula (I);

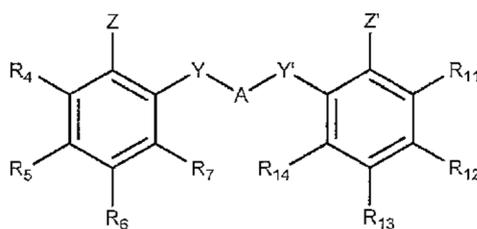
- 5 en donde cada uno de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente dos o más grupos  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^{12}$  pueden combinarse entre sí en estructuras anulares, teniendo tales estructuras anulares de 3 a 100 átomos no de hidrógeno en el anillo; A es un grupo formador de puente que tiene de uno a 50 átomos no de hidrógeno; Y y Y' se seleccionan independientemente de O, S,  $\text{NR}^a$  y  $\text{PR}^a$ , en donde  $\text{R}^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido;
- 10 Ar es, independientemente, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido; X es halo;  $\text{R}^b$  se selecciona independientemente de hidruro, alquilo, hidroxilo y alcoxi, en donde cuando ambos de  $\text{R}^b$  son alcoxi, opcionalmente pueden combinarse para formar una estructura anular de fórmula  $\text{BO}_2\text{R}^b_2$ , y en donde  $\text{M}^+$  es un catión de metal alcalino.

El método puede comprender las etapas de:

- 15 a) tratar un halofenol de fórmula (V) con un compuesto de diboro con puente de fórmula (VI) en presencia de un catalizador para dar el fenol bi-aromático con puente de fórmula (III);



(V)



(VI)

b) tratar el fenol bi-aromático con puente de fórmula (III) con una fuente de halógeno para dar un tetrahalofenol bi-aromático con puente de fórmula (IV); y

5 c) tratar el tetrahalofenol bi-aromático con puente de fórmula (IV) con un compuesto de arilboro ( $\text{ArBR}_2$  o  $\text{ArBF}_3\text{M}^+$ ) en presencia de un catalizador, para dar el ligando de fenol bi-aromático con puente de fórmula (I);

10 en donde cada uno de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  se selecciona independientemente del 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 entre sí en estructuras anulares, teniendo tales estructuras anulares de 3 a 100 átomos no de hidrógeno en el anillo; A es un grupo formador de puente que tiene de uno a 50 átomos no de hidrógeno; Y y Y' se seleccionan independientemente de O, S,  $\text{NR}^a$  y  $\text{PR}^a$ , en donde  $\text{R}^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Z y Z' se seleccionan independientemente de  $\text{BR}^b$  y  $\text{BF}_3\text{M}^+$ , en donde  $\text{R}^b$  se selecciona independientemente de hidruro, alquilo, hidroxi y alcoxi, en donde cuando ambos de  $\text{R}^b$  son alcoxi, opcionalmente pueden combinarse para formar una estructura anular de fórmula  $\text{BO}_2\text{R}^b$ , y en donde  $\text{M}^+$  es un catión de metal alcalino; Ar es, independientemente, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido; X es halo.

15

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, cada uno de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo opcionalmente sustituido, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo, ariloxilo, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno.

20 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente cada uno de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo opcionalmente sustituido, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo, ariloxilo, sililo, dialquilamino, alquiltio y ariltio.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el grupo A formador de puente puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarbilo divalente opcionalmente sustituido e hidrocarbilo divalente que contiene heteroátomos.

25 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el grupo A formador de puente puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilo divalente opcionalmente sustituido, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, carbociclo, heterocarbociclo, arilo, heteroarilo y sililo.

30 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el grupo A formador de puente puede representarse por la fórmula general  $-(\text{QR}^{13}_{2-z'})_{z'}$ , en donde cada Q es carbono o bien silicio, y cada  $\text{R}^{13}$  puede ser el mismo o diferente de los otros, de tal modo que cada  $\text{R}^{13}$  se selecciona del grupo que consiste en hidruro e hidrocarbilo opcionalmente sustituido e hidrocarbilo que contiene heteroátomos, y opcionalmente dos o más grupos  $\text{R}^{13}$  pueden unirse en una estructura anular que tiene de 3 a 50 átomos en la estructura anular sin contar los átomos de hidrógeno;  $z'$  es un número entero de 1 a 10; y  $z''$  es 0, 1 o 2.

Una ventaja principal de los métodos descritos en la presente memoria es que el número de etapas de reacción para acceder a los ligandos es bajo. Por ejemplo, los ligandos descritos pueden prepararse a partir de un bromofenol en tres o cuatro etapas de reacción.

5 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el catalizador puede comprender un catalizador de paladio o de níquel.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el catalizador de paladio puede comprender un catalizador de fosfina de paladio.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el catalizador puede comprender además una base.

10 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente la base puede comprender un carbonato de metal alcalino, fosfato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, alcóxido de metal alcalino o una amina.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente X puede ser bromo o cloro. La fuente de halógeno puede ser bromo o cloro.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el compuesto de arilboro puede ser un arilborano opcionalmente sustituido o un heteroarilborano opcionalmente sustituido.

15 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el compuesto de arilboro puede ser un ácido arilborónico opcionalmente sustituido o un ácido heteroarilborónico opcionalmente sustituido.

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el compuesto de arilboro puede ser un éster arilborónico o éster arilborónico cíclico opcionalmente sustituido o un éster heteroarilborónico o éster heteroarilborónico cíclico opcionalmente sustituido.

20 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente el compuesto de arilboro puede ser un trifluoroborato de arilo opcionalmente sustituido o un trifluoroborato de heteroarilo opcionalmente sustituido.

En otro aspecto se proporciona un ligando de fórmula (I) o fórmula (II) preparado por uno cualquiera de los métodos descritos anteriormente.

25 En otro aspecto se proporciona un compuesto de metal de transición formado a partir de cualquiera de los ligandos descritos anteriormente. El compuesto de metal de transición puede comprender un átomo de titanio, circonio o hafnio.

En otro aspecto se proporciona una composición de catalizador que comprende uno o más compuestos de metales de transición descritos anteriormente, y uno o más activadores. El activador puede comprender uno o más alumoxanos. El activador puede comprender metilalumoxano.

30 En otro aspecto se proporciona una composición de catalizador soportado que comprende uno o más compuestos de metales de transición descritos anteriormente, 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.

35 La composición de catalizador o composición de catalizador soportado puede comprender dos o más compuestos de metales de transición. Los compuestos de metales de transición pueden seleccionarse de cualquiera de los descritos anteriormente, o al menos uno de los metales de transición puede ser diferente de los descritos anteriormente. por ejemplo, al menos uno de los compuestos de metales de transición puede ser un metaloceno.

En otro aspecto se proporciona un procedimiento para polimerizar olefinas, procedimiento que comprende:

40 poner en contacto olefinas con una o más composiciones de catalizador o composiciones de catalizador soportado que comprenden al menos un compuesto de metal de transición descrito anteriormente en un reactor en condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero de olefina.

### Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1 y 2 representan las estructuras químicas de compuestos ilustrativos de acuerdo con la presente descripción.

Las Figuras 3 a 5 representan esquemas de reacción ilustrativos de acuerdo con la presente descripción.

### 45 Descripción detallada

Antes de que sean revelados y descritos los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, es de entender que, a menos que se indique lo contrario, esta invención no se limita a compuestos, componentes, composiciones, reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos, compuestos de metales de transición o similares específicos, por definición pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También es de entender que la

terminología usada en la presente memoria es para el fin de describir realizaciones particulares solamente, y no pretende ser limitante.

También debe apuntarse que, como se emplean en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un/una”, y “el/la” incluyen referentes plurales, a menos que se especifique lo contrario. Por tanto, por ejemplo, la referencia a “un átomo de halógeno”, como en un resto “sustituido con un átomo de halógeno”, incluye más que un átomo de halógeno, de tal modo que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a “un sustituyente” incluye uno o más sustituyentes, la referencia a “un ligando” incluye uno o más ligandos, y similares.

Como se emplean en la presente memoria, todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos y grupos de la misma son a la NUEVA NOTACIÓN publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, decimotercera edición, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida allí con permiso de IUPAC), a menos que la referencia se haga a la forma IUPAC previa indicada con números romanos (que también aparece en la misma), o a menos que se indique de otra manera.

Se describen en la presente memoria ligandos, compuestos de catalizador, composiciones de catalizador y composiciones de catalizador soportado para uso en la polimerización de olefinas que son ventajosas de preparar y usar. También se describen en la presente memoria métodos para preparar los ligandos, compuestos de catalizador, composiciones de catalizador y composiciones de catalizador soportado y procedimientos de polimerización que utilizan las composiciones de catalizador y composiciones de catalizador soportado para la producción de polímeros de olefina.

#### Definiciones generales

Como se emplea en la presente memoria, una “composición de catalizador” incluye uno o más compuestos de catalizador utilizados para polimerizar olefinas y al menos un activador o, alternativamente, al menos un cocatalizador, y al menos un soporte. La composición de catalizador soportado puede incluir cualquier número adecuado de compuestos de catalizador en cualquier combinación descrita en la presente memoria, así como cualquier activador o cocatalizador en cualquier combinación descrita en la presente memoria. Una “composición de catalizador soportado” también puede contener uno o más componentes adicionales conocidos en la técnica para reducir o eliminar el atascamiento del reactor, tales como aditivos de continuidad.

Como se emplea en la presente memoria, un “compuesto de catalizador” puede incluir cualquier compuesto que, cuando es activado, es capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas, en donde el compuesto de catalizador comprende al menos un átomo del Grupo 3 a 12, y opcionalmente al menos un grupo saliente unido al mismo.

El término “seleccionado independientemente” se emplea en la presente memoria 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 todos alquilo 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 viceversa (p.ej., un disolvente de hexano incluye hexanos). Un grupo R nombrado tendrá generalmente la estructura que se reconoce en la técnica como correspondiente a grupos R que tienen ese nombre. Los términos “compuesto” y “complejo” se usan generalmente de manera intercambiable en esta memoria descriptiva, pero los expertos en la técnica pueden reconocer ciertos compuestos como complejos y viceversa. Para fines de ilustración, se definen en la presente memoria ciertos grupos representativos. Estas definiciones pretenden suplementar 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 ocurrir o no, y que la descripción incluye casos donde dicho evento o circunstancia ocurre y casos donde no. Por ejemplo, la frase “hidrocarbilo opcionalmente sustituido” significa que un resto hidrocarbilo puede estar sustituido o no, y que la descripción incluye tanto hidrocarbilo no sustituido como hidrocarbilo donde hay sustitución.

El término “alquilo”, como se emplea en la presente memoria, hace referencia a un grupo hidrocarbonado saturado ramificado o no ramificado que contiene, típicamente aunque no necesariamente, 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, octilo, decilo y similares, así como grupos cicloalquilo tales como ciclopentilo, ciclohexilo y similares. De manera general, aunque de nuevo no necesariamente, los grupos alquilo en la presente memoria pueden contener 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término “alquilo inferior” quiere decir un grupo alquilo de uno a seis átomos de carbono, específicamente uno a cuatro átomos de carbono. “Alquilo sustituido” hace referencia a alquilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes (p.ej., bencilo o clorometilo), y los términos “alquilo que contiene heteroátomos” y “heteroalquilo” hacen referencia a alquilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo (p.ej., -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> es un ejemplo de heteroalquilo).

El término “alqueno”, como se emplea en la presente memoria, hace referencia a un grupo hidrocarbonado ramificado o no ramificado que contiene, típicamente aunque no necesariamente, 2 a aproximadamente 50 átomos de carbono y al menos un doble enlace, tales como etenilo, n-propenilo, isopropenilo, n-butenilo, isobutenilo, octenilo, decenilo y similares. De manera general, aunque de nuevo no necesariamente, los grupos alqueno en la presente memoria

- 5 contienen 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término “alquenilo inferior” hace referencia a un grupo alquenilo de dos a seis átomos de carbono, específicamente dos a cuatro átomos de carbono. “Alquenilo sustituido” hace referencia a un alquenilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos “alquenilo que contiene heteroátomos” y “heteroalquenilo” hacen referencia a alquenilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo.
- 10 El término “alquinilo”, como se emplea en la presente memoria, hace referencia a un grupo hidrocarbonado ramificado o no ramificado que contiene, típicamente aunque no necesariamente, 2 a aproximadamente 50 átomos de carbono y al menos un triple enlace, tales como etinilo, n-propinilo, isopropinilo, n-butinilo, isobutinilo, octinilo, decinilo y similares. De manera general, aunque de nuevo no necesariamente, los grupos alquinilo en la presente memoria pueden tener 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término “alquinilo inferior” hace referencia a un grupo alquinilo de dos a seis átomos de carbono, específicamente tres o cuatro átomos de carbono. “Alquinilo sustituido” hace referencia a un alquinilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos “alquinilo que contiene heteroátomos” y “heteroalquenilo” hacen referencia a alquinilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo.
- 15 El término “alcoxi”, como se emplea en la presente memoria, quiere decir un grupo alquilo unido mediante un único enlace éter terminal; esto es, un grupo “alcoxi” puede representarse como -O-alquilo, donde alquilo es como se definió anteriormente. Un grupo “alcoxi inferior” hace referencia a un grupo alcoxi que tiene uno a seis, más específicamente uno a cuatro, átomos de carbono. El término “ariloxi” se emplea de un modo similar, con arilo como se define más adelante. El término “hidroxi” hace referencia a -OH.
- 20 De manera similar, el término “alquiltio”, como se emplea en la presente memoria, quiere decir un grupo alquilo unido mediante un único enlace tioéter terminal; esto es, un grupo “alquiltio” puede representarse como -S-alquilo, donde alquilo es como se definió anteriormente. Un grupo “alquiltio inferior” hace referencia a un grupo alquiltio que tiene uno a seis, más específicamente uno a cuatro, átomos de carbono. El término “ariltio” se emplea de un modo similar, con arilo como se define más adelante. El término “tioxi” hace referencia a -SH.
- 25 El término “alenilo” se emplea en la presente memoria en el sentido convencional para hacer referencia a un segmento molecular que tiene la estructura  $-CH=C=CH_2$ . Un grupo “alenilo” puede ser no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes no de hidrógeno.
- 30 El término “arilo”, como se emplea en la presente memoria, y a menos que se especifique lo contrario, hace referencia a un sustituyente aromático que contiene un único anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están condensados entre sí, enlazados covalentemente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Los grupos arilo más específicos contienen un anillo aromático o dos o tres anillos aromáticos condensados o enlazados, p.ej., fenilo, naftilo, bifenilo, antraceno, fenantreno y similares. Los sustituyentes arilo pueden tener 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” hace referencia a un resto arilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes (p.ej., toliolo, mesitilo y perfluorofenilo), y los términos “arilo que contiene heteroátomos” y “heteroarilo” hacen referencia a arilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo (p.ej., anillos tales como tiofeno, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano, etc. o análogos benzocondensados de estos anillos están incluidos en el término “heteroarilo”). En algunas realizaciones en la presente memoria, los restos multianillo son sustituyentes, y en tal realización el resto multianillo 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.
- 40 El término “aralquilo” hace referencia a un grupo alquilo con un sustituyente arilo, y el término “aralquilenilo” hace referencia a un grupo alquilenilo con un sustituyente arilo; el término “alcarilo” hace referencia a un grupo arilo que tiene un sustituyente alquilo, y el término “alcarilenilo” hace referencia a un grupo arileno con un sustituyente alquilo.
- 45 Los términos “halo” y “halógeno” se usan en el sentido convencional para hacer referencia a un sustituyente cloro, bromo, fluoro o yodo. Los términos “haloalquilo”, “haloalquenilo” o “haloalquinilo” (o “alquilo halogenado”, “alquenilo halogenado” o “alquinilo halogenado”) hacen referencia a un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo, respectivamente, en el que al menos uno de los átomos de hidrógeno en el grupo ha sido reemplazado por un átomo de halógeno.
- 50 El término “que contiene heteroátomos” como en un “grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomos” hace referencia a una molécula o fragmento molecular en el que uno o más átomos de carbono está reemplazado por un átomo distinto al carbono, p.ej., nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, boro o silicio. De manera similar, el término “heteroalquilo” hace referencia a un sustituyente alquilo que contiene heteroátomos, el término “heterocíclico” hace referencia a un sustituyente cíclico que contiene heteroátomos, el término “heteroarilo” hace referencia a un sustituyente arilo que contiene heteroátomos, y similares. Cuando el término “que contiene heteroátomos” aparece antes de una lista de posibles grupos que contienen heteroátomos, se pretende que el término se aplique a cada miembro de ese grupo. Esto es, la frase “alquilo, alquenilo y alquinilo que contiene heteroátomos” es para ser interpretada como “alquilo que contiene heteroátomos, alquenilo que contiene heteroátomos y alquinilo que contiene heteroátomos”.
- 55

5 “Hidrocarbilo” hace referencia a radicales hidrocarbilo que contienen 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, específicamente 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, lo más específicamente 1 a aproximadamente 16 átomos de carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, tales como grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos arilo y similares. El término “hidrocarbilo inferior” hace referencia a un grupo hidrocarbilo de uno a seis átomos de carbono, específicamente uno a cuatro átomos de carbono. “Hidrocarbilo sustituido” hace referencia a hidrocarbilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos “hidrocarbilo que contiene heteroátomos” y “heterohidrocarbilo” hace referencia a hidrocarbilo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo.

10 “Sustituido”, como en “hidrocarbilo sustituido”, “arilo sustituido”, “alquilo sustituido”, “alquenilo sustituido” y similares, como se alude en algunas de las definiciones mencionadas anteriormente, significa que en el hidrocarbilo, hidrocarbilo, alquilo, alquenilo, 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 tales como hidroxilo, alcoxi, alquiltio, fosfino, amino, halo, sililo y similares. Cuando el término “sustituido” aparece antes de una lista de posibles grupos sustituidos, se pretende que el término se aplique a cada miembro de ese grupo. Esto es, la frase “alquilo, alquenilo y alquinilo sustituidos” es para ser interpretada como “alquilo sustituido, alquenilo sustituido y alquinilo sustituido”. De manera similar, “alquilo, alquenilo y alquinilo opcionalmente sustituidos” es para ser interpretada como “alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido y alquinilo opcionalmente sustituido”.

20 “Divalente”, como en “hidrocarbilo divalente”, “alquilo divalente”, “arilo divalente” y similares, significa que el resto hidrocarbilo, alquilo, arilo u otro está unido en dos puntos a átomos, moléculas o restos, siendo los dos puntos de unión enlaces covalentes. El término “aromático” se usa en su sentido habitual, que incluye la insaturación que está esencialmente deslocalizada a través de múltiples enlaces, tales como alrededor de un anillo.

25 Como se emplea en la presente memoria, el término “sililo” hace referencia al radical  $-SiZ^1Z^2Z^3$ , donde cada uno de  $Z^1$ ,  $Z^2$  y  $Z^3$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro y alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo, alquinilo, alquilo que contiene heteroátomos, alquenilo que contiene heteroátomos, alquinilo que contiene heteroátomos, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, amino, sililo y combinaciones de los mismos.

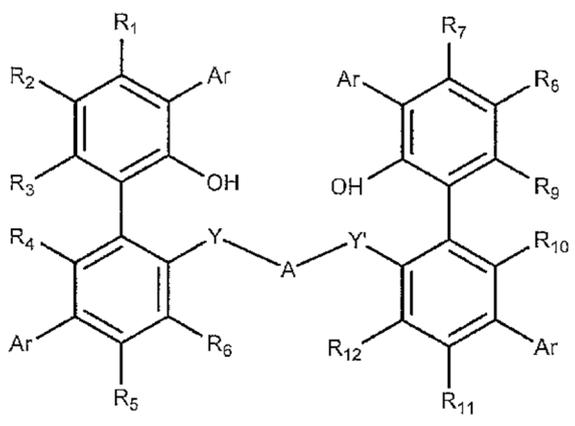
Como se emplea en la presente memoria, el término “borilo” hace referencia al grupo  $-BZ^1Z^2$ , donde cada uno de  $Z^1$  y  $Z^2$  es como se definió anteriormente.

30 Como se emplea en la presente memoria, el término “fosfino” hace referencia al grupo  $-PZ^1Z^2$ , donde cada uno de  $Z^1$  y  $Z^2$  es como se definió anteriormente. Como se emplea en la presente memoria, el término “fosfina” hace referencia al grupo  $PZ^1Z^2Z^3$ , donde cada uno de  $Z^1$ ,  $Z^2$  y  $Z^3$  es como se definió anteriormente. El término “amino” se emplea en la presente memoria para hacer referencia al grupo  $-NZ^1Z^2$ , donde cada uno de  $Z^1$  y  $Z^2$  es como se definió anteriormente. El término “amino” hace referencia al grupo  $NZ^1Z^2Z^3$ , donde cada uno de  $Z^1$ ,  $Z^2$  y  $Z^3$  es como se definió anteriormente.

35 El término “saturado” hace referencia a la ausencia de enlaces dobles y triples entre átomos de un grupo radical tal como etilo, ciclohexilo, pirrolidinilo y similares. El término “insaturado” hace referencia a la presencia de uno o más enlaces dobles y triples entre átomos de un grupo radical tal como vinilo, acetilida, oxazolinilo, ciclohexenilo, acetilo y similares.

Otras abreviaturas usadas en la presente memoria incluyen: “iPr” para hacer referencia a isopropilo; “tBu” para hacer referencia a terc-butilo; “Me” para hacer referencia a metilo; “Et” para hacer referencia a etilo; y “Ph” se refiere a fenilo.

40 Los ligandos bi-aromáticos con puente descritos en la presente memoria tienen la siguiente fórmula general (I):

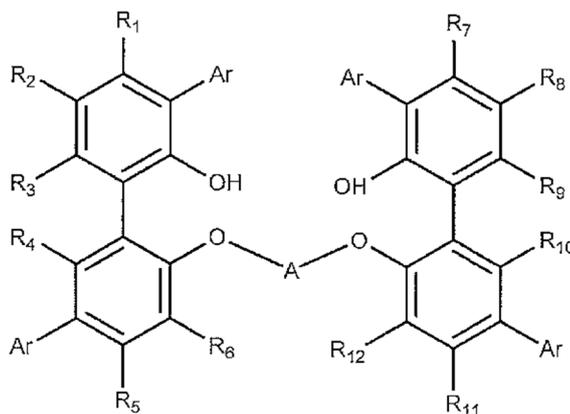


(I)

en donde cada uno de 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> y R<sup>12</sup> se selecciona independientemente del grupo

5 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 entre sí en estructuras anulares, teniendo tales estructuras anulares de 3 a 100 átomos no de hidrógeno en el anillo; A es un grupo formador de puente que tiene de uno a 50 átomos no de hidrógeno; Y y Y' se seleccionan independientemente de O, S, NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup>, en donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es, independientemente, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.

Los ligandos pueden tener también la siguiente fórmula (II):



(II)

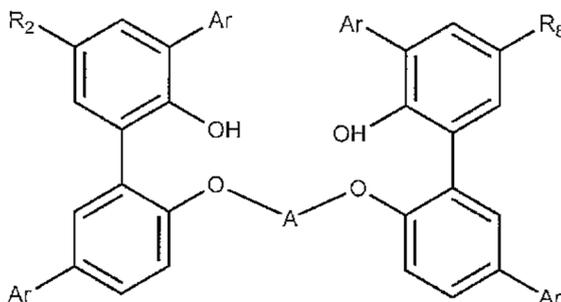
10 en donde cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente dos o más grupos R pueden combinarse entre sí en estructuras anulares, teniendo tales estructuras anulares de 3 a 100 átomos no de hidrógeno en el anillo; A es un grupo formador de puente que tiene de uno a 50 átomos no de hidrógeno; Ar es, independientemente, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.

15 Cada uno de 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> y R<sup>12</sup> puede ser hidruro o alquilo opcionalmente sustituido o arilo. R<sup>2</sup> y R<sup>8</sup> pueden ser alquilo opcionalmente sustituido y cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> puede ser hidruro.

El grupo A formador de puente puede ser alquilo opcionalmente sustituido.

20 Ar puede ser fenilo opcionalmente sustituido, naftilo, bifenilo, antraceno, fenantreno o tiofeno opcionalmente sustituido, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano, etc. o análogos benzocondensados. Los sustituyentes opcionales pueden ser grupos alquilo.

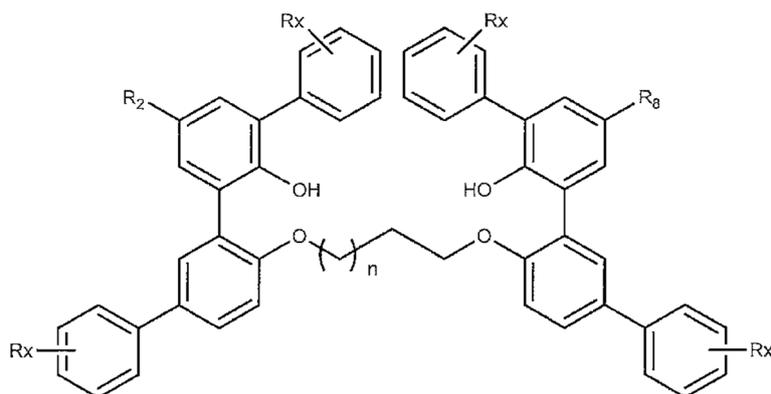
Los ligandos pueden tener la siguiente estructura:



25 en donde Ar puede ser fenilo opcionalmente sustituido, naftilo, bifenilo, antraceno, fenantreno o tiofeno opcionalmente sustituido, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano, etc. o análogos benzocondensados, y el grupo A formador de puente es un alquilo divalente.

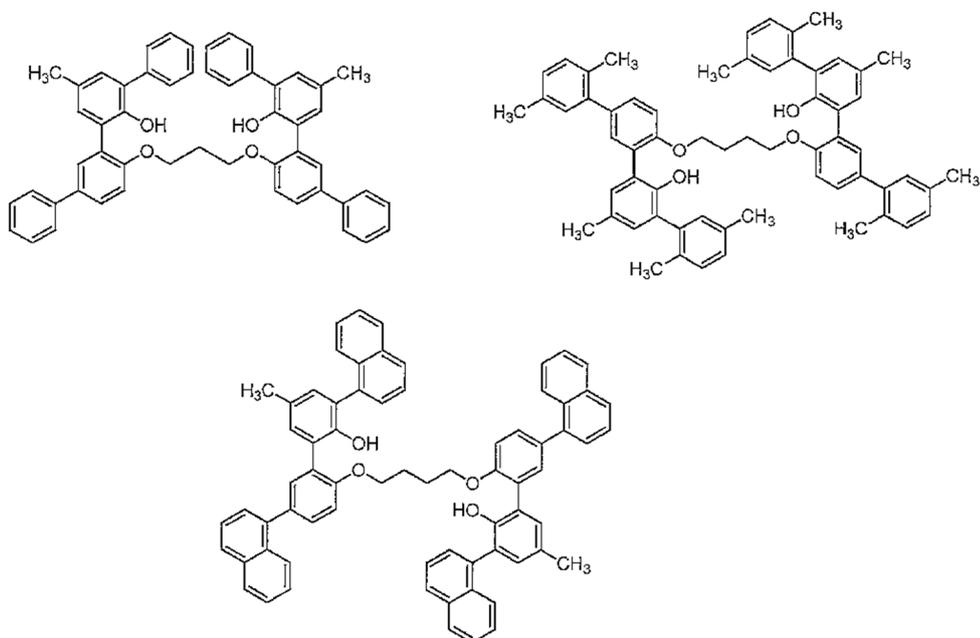
R<sub>2</sub> y R<sub>8</sub> pueden ser alquilo opcionalmente sustituido.

Los ligandos pueden tener la siguiente estructura:



en donde Rx, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son alquilo, y n = 0 a 6.

Los ligandos específicos descritos en la presente memoria incluyen:



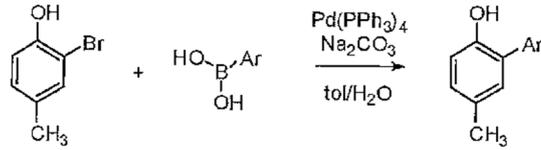
5

#### Síntesis de ligandos

Los ligandos descritos en la presente memoria pueden prepararse por diversos métodos. En general los ligandos pueden prepararse empleando una tetrabromación de un fenilfenol con puente y acoplamiento de arilo. El acoplamiento de arilo puede ser acoplamiento de Suzuki y/o acoplamiento de Negishi.

- 10 Una ventaja principal de los métodos descritos en la presente memoria es que el número de etapas de reacción para acceder a los ligandos es bajo. Por ejemplo, los ligandos descritos pueden prepararse a partir de un bromofenol en tres o cuatro etapas de reacción.

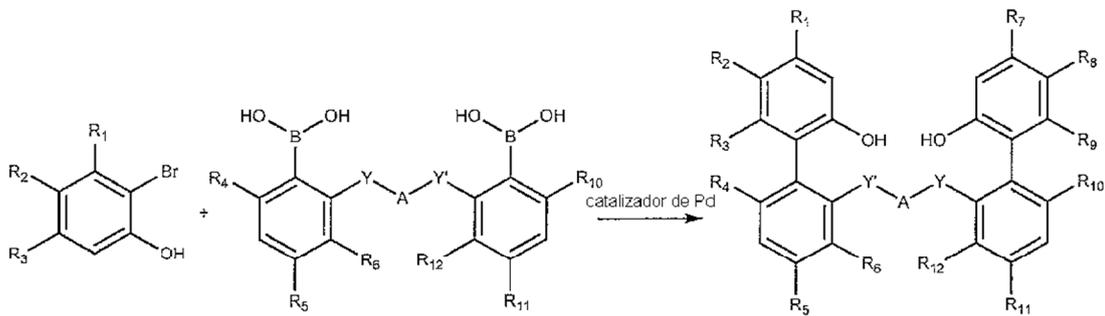
- 15 Las síntesis de ligandos bi-aromáticos con puente descritos en la solicitud de patente internacional WO 03/09162 sufren de una abundancia de etapas sintéticas que añaden tiempo y coste a una síntesis. Los acoplamientos de Suzuki descritos en la solicitud de patente internacional WO 03/09162 se realizaron sobre fenoles protegidos (THP, Bn, MOM, etc.), lo que añade etapas debido a las protecciones y desprotecciones requeridas. Sin embargo, dados los disolventes prácticos usados en estas reacciones, se planteó la hipótesis de que un fenol libre no interferiría con el acoplamiento. De hecho, un acoplamiento de Suzuki con bromocresol y ácido fenilborónico tuvo éxito y un alto rendimiento. También se acoplaron otros ácidos borónicos a bromocresol sin dificultad, como se muestra a
- 20 continuación:



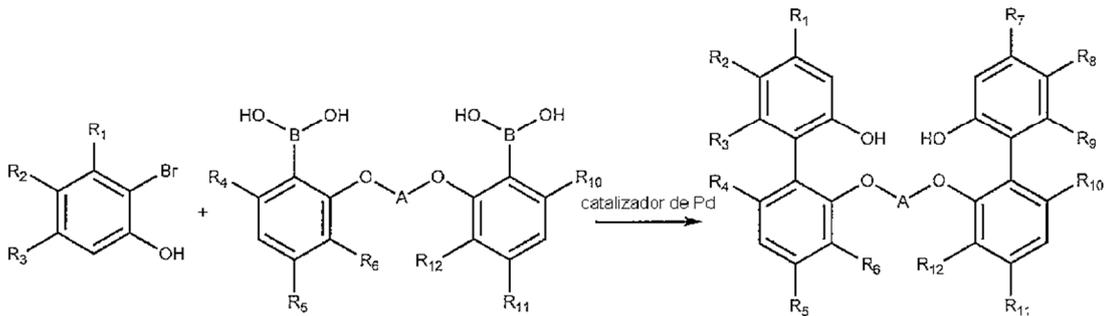
Grupo arilo	Rendimiento
Fenilo (1)	81%
2-metilfenilo (2)	75%
2,5-dimetilfenilo (3)	75%
3,5-dimetilfenilo (4)	80%
Naftilo (5)	77%
2-metilnaftilo* (6)	49%
*pinacolborano	

Los siguientes esquemas ilustran métodos generales para la preparación de los ligandos.

Los esquemas 1 y 2 ilustran el acoplamiento de Suzuki de un fenol bromado con un ácido diborónico con puente.

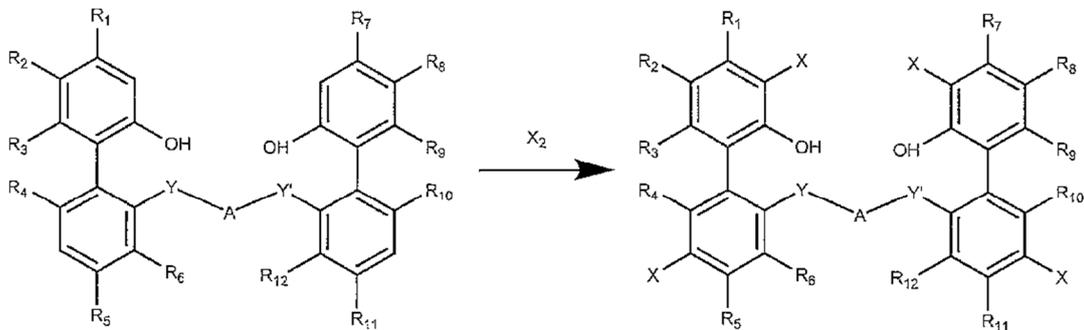


Esquema 1

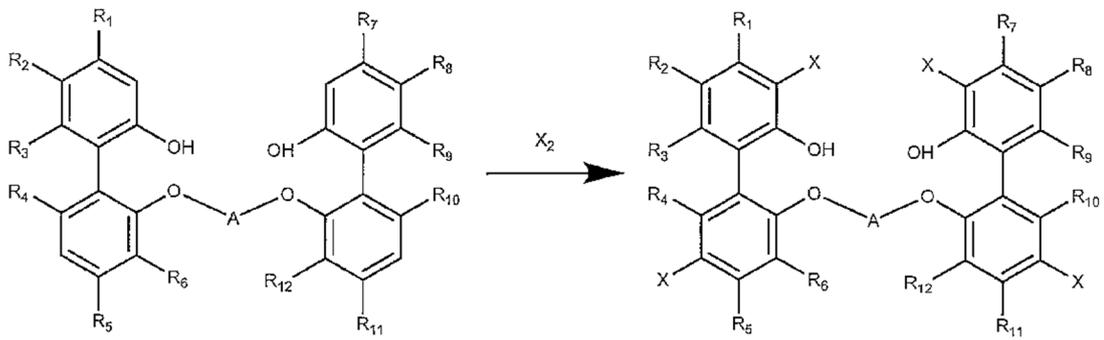


Esquema 2

5 Los esquemas 3 y 4 ilustran la tetrahalogenación de un fenol bi-aromático con puente.

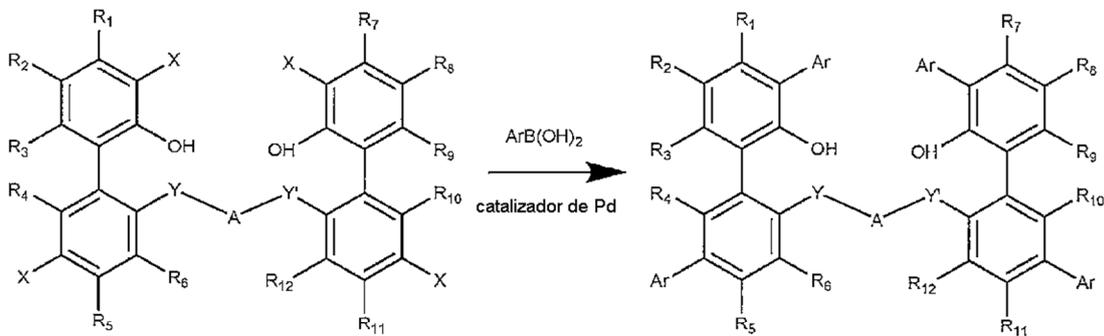


Esquema 3

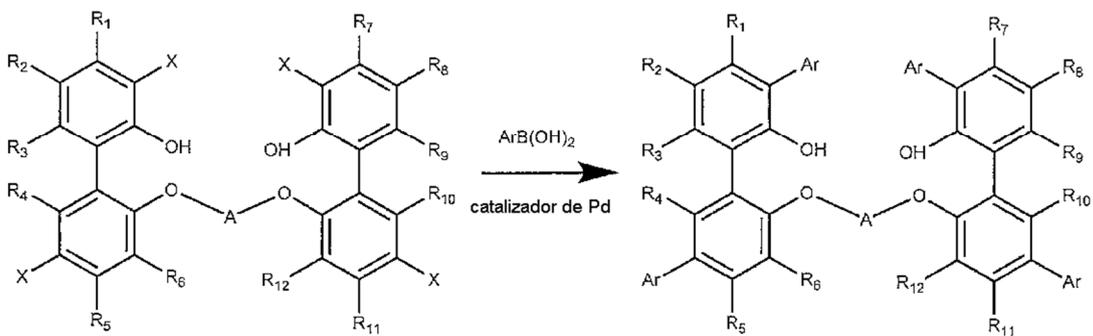


**Esquema 4**

Los esquemas 5 y 6 ilustran el acoplamiento de Suzuki de los fenoles tetrahalogenados con ácido arilborónico.



**Esquema 5**



**Esquema 6**

5 En cualquiera de los métodos anteriores cada uno de 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> y R<sup>12</sup> puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en hidruro y alquilo opcionalmente sustituido o arilo.

En cualquiera de los métodos anteriores Y y Y' pueden ser O.

En cualquiera de los métodos anteriores A puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilo divalente opcionalmente sustituido, alqueno, alquino, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, carbociclo, heterocarbociclo, arilo, heteroarilo y sililo.

10 En cualquiera de los métodos anteriores A puede ser alquilo opcionalmente sustituido.

En cualquiera de los métodos anteriores el catalizador de paladio puede comprender un compuesto de fosfina de

paladio, por ejemplo, bis(tri-terc-butilfosfina)paladio ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ), tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0) ( $\text{Pd}(\text{dppe})_2$ ), bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio(0) ( $\text{Pd}(\text{dppf})$ ), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno paladio, (2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilpaladio ( $\text{Pd}(\text{BINAP})$ ).

5 En 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) ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) y  $\text{Pd}(\text{Oac})_2$  y uno o más compuestos de fosfina.

En cualquiera de los métodos anteriores X puede ser bromo o cloro. La fuente de halógeno puede ser bromo o cloro.

En cualquiera de los métodos anteriores el compuesto de Ar-boro puede ser un ácido arilborónico opcionalmente sustituido o un ácido heteroarilborónico opcionalmente sustituido.

10 En cualquiera de los métodos anteriores el compuesto de Ar-boro puede ser un éster arilborónico opcionalmente sustituido o un éster heteroarilborónico opcionalmente sustituido.

En cualquiera de los métodos anteriores el compuesto de Ar-boro puede ser un trifluoroborato de arilo opcionalmente sustituido o un trifluoroborato de heteroarilo opcionalmente sustituido.

15 En cualquiera de los métodos anteriores el compuesto de Ar-boro puede ser un arilborano opcionalmente sustituido o un heteroarilborano opcionalmente sustituido.

En cualquiera de los métodos anteriores puede utilizarse una base junto con el catalizador de paladio.

En cualquiera de los métodos anteriores la base puede comprender un carbonato de metal alcalino, fosfato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, alcóxido de metal alcalino o una amina.

La base puede comprender carbonato de sodio o de potasio o fosfato de sodio o de potasio.

20 En una realización ilustrativa, y haciendo referencia a las estructuras en la Figura 1 y el esquema de reacción en la Figura 3: el tratamiento de 1,3-bis(2-bromofeno)propano con n-butil-litio seguido de borato de trimetilo y después HCl dio ácido (propano-1,3-diilbisoxi)bis(2,1-fenil)borónico (9). El ácido diborónico, 2-bromocresol, SPhos, y fosfato de potasio se disolvieron en THF desgasificado y agua, después se agitó a temperatura ambiente durante una noche para dar 2',2'''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(5-metil-[1,1'-bifenil]-2-ol) (10). El compuesto difenólico (10) se disolvió en diclorometano y se trató con bromo. La reacción se inactivó con bicarbonato de sodio saturado para dar 6',6'''-(propano-1,3-diilbisoxi)bis(3,3'-dibromo-5-metil-[1,1'-bifenil]-2-ol) (11). El compuesto bromado se combinó con ácido fenilborónico, SPhos y fosfato de potasio en THF/ $\text{H}_2\text{O}$  y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una noche para dar 6'',6''''-(propano-1,3-diilbisoxi)bis(5'-metil-[1,1':3',1'':3'',1''':3''',1''''-cuaterfenil]-2'-ol) (12).

Las Figuras 4 y 5 ilustran otros esquemas de reacción ilustrativos.

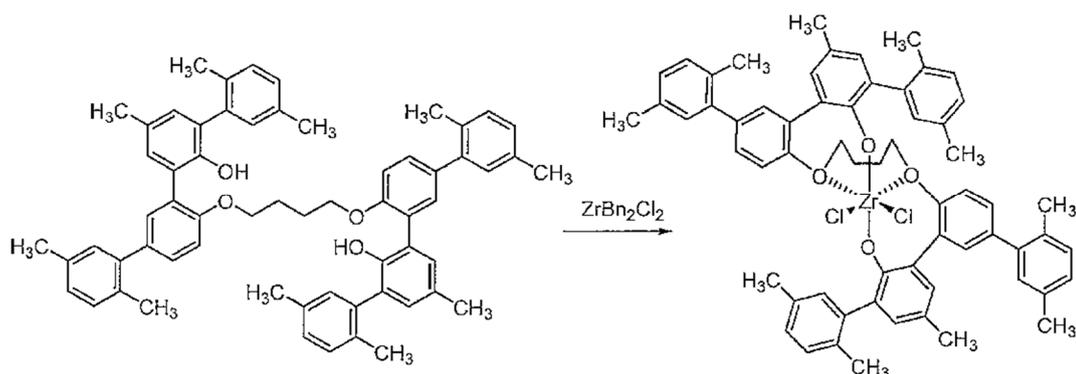
30 Compuestos de catalizador

Los compuestos de catalizador pueden prepararse por cualquier método de síntesis adecuado, y el método de síntesis no es crítico para la presente descripción. Un método útil para preparar los compuestos de catalizador de la presente descripción es hacer reaccionar un compuesto de metal adecuado, por ejemplo uno que tiene un ligando aniónico desplazable, con los ligandos bi-aromáticos con puente de esta descripción. Ejemplos no limitantes de compuestos de metal adecuados incluyen organometálicos, haluros de metal, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos, organoboratos (que incluyen los que contienen fluoro y otras subclases), acetonacetatos, sulfuros, sulfatos, tetrafluoroboratos, nitratos, percloratos, fenóxidos, alcóxidos, silicatos, arseniatos, borohidruros, naftenatos, ciclooctadienos, complejos conjugados de dieno, tiocianatos, cianatos, y los cianuros de metales. El compuesto de metal puede ser un organometálico o haluro de metal. El compuesto de metal puede ser un organometálico.

40 El metal del compuesto organometálico puede seleccionarse de los Grupos 1 a 16, o un metal de transición seleccionado de los elementos de los Grupos 3 a 13 y los elementos de la serie lantánida. El metal puede seleccionarse de los elementos de los Grupos 3 a 7. El metal puede ser un metal del Grupo 4, titanio, circonio o hafnio.

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

Se muestra una reacción ilustrativa a continuación:



Los ejemplos de compuestos de metal útiles y preferidos incluyen:

5 (i) tetrametilcirconio, tetraetilcirconio, circoniodicloruro( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno), bis(trietilfosfina) y circoniodicloruro( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno) bis(tri-n-propilfosfina), tetraquis[trimetilsililmetil]circonio, tetraquis[dimetilamino]circonio, diclorobencilcirconio, 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), tetraquis[trimetilsililmetil]titanio, tetraquis[dimetilamino]titanio, diclorobenciltitanio, clorotribenciltitanio, triclorobenciltitanio, bis[dimetilamino]bis[bencil]titanio y tetrabenciltitanio; y

10 (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), tetraquis[trimetilsililmetil]hafnio, tetraquis[dimetilamino]hafnio, diclorobencilhafnio, clorotribencilhafnio, triclorobencilhafnio, bis[dimetilamino]bis[bencil]hafnio y tetrabencilhafnio.

Composiciones de catalizador y de catalizador soportado

15 Las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria pueden comprender uno o más compuestos de catalizador descritos en la presente memoria y uno o más activadores descritos en la presente memoria.

Las composiciones de catalizador soportado descritas en la presente memoria pueden comprender uno o más soportes descritos en la presente memoria, uno o más compuestos de catalizador descritos en la presente memoria y uno o más activadores descritos en la presente memoria.

20 Las composiciones de catalizador y composiciones de catalizador soportado pueden comprender uno o más de los compuestos de catalizador descritos anteriormente junto con otro compuesto de catalizador, tal como un compuesto de catalizador de metalloceno o un compuesto de catalizador que contiene un átomo del Grupo V. Otros compuestos de catalizador adecuados incluyen, pero no se limitan a:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) $\text{MX}_2$ ,

(tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) $\text{MX}_2$ ,

25 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil) $\text{MX}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenil})_2\text{MX}_2$ ,

(n-propil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$ ,

(n-butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$ ,

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$ ,

30  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{fenil}))_2\text{MX}_2$ ,

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{fenil}))_2\text{MX}_2$ ,

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil) $\text{MX}_2$ ,

(butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$ ,

(propil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$ , y mezclas de los mismos,

35 en donde M es Zr o Hf, y X se selecciona de F, Cl, Br, I, Me, bencilo,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , y alquilos o alquenos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_5$ .

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

#### Compuestos activadores

5 Un activador se define en un sentido amplio como cualquier combinación de reactivos que aumenta la velocidad a la que un compuesto de metal de transición oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas. Los compuestos de catalizador pueden ser activados para catálisis de oligomerización y/o polimerización de cualquier manera suficiente para permitir la oligomerización y/o polimerización de coordinación o catiónica.

10 Adicionalmente, el activador puede ser una base de Lewis, tal como por ejemplo éter dietílico, éter dimetílico, etanol o metanol. Otros activadores que pueden usarse incluyen los descritos en la solicitud de patente internacional WO 98/07515, tal como fluoroaluminato de tris(2,2',2''-nonafluorobifenilo).

15 Pueden usarse combinaciones de activadores. Por ejemplo, pueden usarse alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase por ejemplo el documento EP-B1 0 573 120, la solicitud de patente internacional WO 94/07928 y la solicitud de patente internacional WO 95/14044, y las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.157 y 5.453.410. La solicitud de patente internacional WO 98/09996 describe activar compuestos de catalizadores de metaloceno con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. La solicitud de patente internacional WO 98/30602 y la solicitud de patente internacional WO 98/30603 describen el uso de (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato) de litio.4THF como activador para un compuesto de catalizador de metaloceno. La solicitud de patente internacional WO 99/18135 describe el uso de activadores de organo-boro-aluminio. El documento EP-B1-0 781 299 describe usar una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. La solicitud de patente internacional WO 2007/024773 sugiere el uso de activador-soportes que pueden comprender un óxido sólido tratado químicamente, mineral de arcilla, mineral de silicato, o cualquier combinación de los mismos. También, están contemplados métodos de activación tales como usar radiación (véase el documento EP-B1-0 615 981), oxidación electroquímica y similares como métodos de activación para los fines de convertir al compuesto de 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 de catalizador de metaloceno en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723, y el documento PCT WO 98/32775.

20 También pueden utilizarse alumoxanos como activador en la composición de catalizador. Los alumoxanos son generalmente 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 de catalizadores, particularmente cuando el ligando abstrahible es un haluro. También pueden usarse mezclas de diferentes alumoxanos y alumoxanos modificados. Para descripciones adicionales, véanse las patentes de EE.UU. Nos. 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 la solicitud de patente internacional WO 94/10180.

25 Los alumoxanos pueden producirse por la hidrólisis del compuesto de trialquilaluminio respectivo. Los MMAO pueden producirse por la hidrólisis de trimetilaluminio y un trialquilaluminio superior tal como triisobutilaluminio. Los MMAO son generalmente más solubles en disolventes alifáticos y más estables durante el almacenamiento. Hay diversos métodos para preparar alumoxano y alumoxanos modificados, cuyos ejemplos no limitantes se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 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, la solicitud de patente internacional WO 94/10180 y la solicitud de patente internacional WO 99/15534. Puede usarse un metilalumoxano visualmente transparente. Un alumoxano turbio o gelificado puede filtrarse para producir una disolución transparente, o puede decantarse el alumoxano transparente de la disolución turbia. Otro alumoxano es un cocatalizador de metilalumoxano modificado (MMAO) de tipo 3A (disponible en el mercado en Akzo Chemicals, Inc. bajo el nombre comercial Modified Methylalumoxane type 3A, descrito en la patente de EE.UU. N° 5.041.584).

30 También puede usarse un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri(n-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil)boro, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor metaloide de trisperfluoronaftilboro, aniones de heteroborano polihalogenados (véase, por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO 98/43983), ácido bórico (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 5.942.459) o combinaciones de los mismos. Los activadores neutros o iónicos pueden usarse en solitario o en combinación con activadores de alumoxano o alumoxano modificado.

35 Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituidos, o mezclas de los mismos. Cada uno de los tres grupos sustituyentes puede seleccionarse independientemente del grupo de alquilo, alquienilo, halógeno, alquilo sustituidos, arilos, arilhaluros, alcoxi y haluros. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse independientemente del grupo de halógeno, arilos mono- o multicíclicos

(incluyendo halosustituidos), alquilos, y compuestos de alqueno y mezclas de los mismos; o grupos alqueno que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Alternativamente, los tres grupos son alquilos que tienen 1 a 4 grupos carbono, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Los tres grupos pueden ser grupos arilo halogenados, por ejemplo fluorados. En aún otros ejemplos ilustrativos, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o sólo débilmente coordinado a, el ión restante del compuesto ionizante. Tales compuestos y similares se describen, por ejemplo, en 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 las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124.

#### Soportes

Los compuestos de 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 describe a continuación. Por ejemplo, el compuesto de catalizador puede usarse en una forma soportada, tal como depositado sobre, puesto en contacto con, o incorporado dentro de, adsorbido o absorbido en, o sobre el soporte.

Como se emplea en la presente memoria, el término "soporte" hace referencia a compuestos que comprenden óxidos y cloruros del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14. Los soportes adecuados incluyen, por ejemplo, sílice, magnesia, titania, circonia, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titania, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titania, circonia, montmorillonita, filosilicato y similares.

El soporte puede poseer un tamaño medio de partícula 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 medio de poro en el intervalo de 10 a 1.000 Å, o 50 a 500 Å, o 75 a 350 Å.

El soporte puede tener un área de superficie 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  $\text{cm}^3/\text{g}$ , o de 0,5 a 3,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , o de 0,8 a 3,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

El soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener un área de superficie 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  $\text{g}/\text{cm}^3$ , y un tamaño de partícula medio en el intervalo de 1 a 500  $\mu\text{m}$ . Alternativamente, el soporte puede tener un área de superficie en el intervalo de 50 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro de 0,5 a 3,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , y un tamaño medio de partícula de 10 a 200  $\mu\text{m}$ . El área de superficie 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  $\text{cm}^3/\text{g}$  y un tamaño medio de partícula de 5 a 100  $\mu\text{m}$ .

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

Hay diversos otros métodos en la técnica para soportar un compuesto de catalizador de polimerización. Por ejemplo, el compuesto de catalizador puede contener un ligando unido a un polímero como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 5.473.202 y 5.770.755; el catalizador puede estar liofilizado como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 5.648.310; el soporte usado con el catalizador puede estar funcionalizado como se describe en la publicación europea EP-A-0 802 203, o se selecciona al menos un sustituyente o grupo saliente como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.688.880.

#### Procedimientos de polimerización

Los procedimientos de polimerización pueden incluir un procedimiento en disolución, fase gaseosa, fase de suspensión y de alta presión, o una combinación de los mismos. 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 descritas anteriormente son adecuadas para el uso en cualquier procedimiento de prepolimerización y/o polimerización sobre un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Las temperaturas pueden estar en el intervalo de -60°C a 280°C, de 50°C a 200°C; de 60°C a 120°C, de 70°C a 100°C o de 80°C a 95°C.

El presente procedimiento puede dirigirse hacia un procedimiento de polimerización en disolución, 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 muy adecuado para la polimerización de dos o más olefinas o comonómeros tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-

penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o similares.

Otras olefinas útiles en el presente procedimiento incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas. Los monómeros útiles incluyen, pero no se limitan a, norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, 5 vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden-norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno. En una realización ilustrativa del presente procedimiento, se produce un copolímero de etileno, donde, con etileno, 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 lo más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, es polimerizado en un procedimiento en fase gaseosa. En otra realización del presente procedimiento, se polimeriza etileno o propileno con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

El presente procedimiento puede dirigirse a un procedimiento de polimerización, particularmente un procedimiento en fase gaseosa o fase de suspensión, para polimerizar propileno en solitario o con uno o más otros monómeros que incluyen etileno, y/o 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 catalizadores o composiciones de catalizadores soportados descritas anteriormente en un reactor en condiciones de polimerización para producir el polímero o copolímero de etileno.

Se describen procedimientos de polimerización en fase gaseosa adecuados, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 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.

Un procedimiento de polimerización en suspensión usa generalmente presiones en el intervalo de aproximadamente 101,3 kPa a aproximadamente 5.066 kPa (aproximadamente 1 a aproximadamente 50 atmósferas) e incluso mayores, y temperaturas en el intervalo de 0°C a 120°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero en partículas, sólido, en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden etileno y comonómeros y a menudo hidrógeno junto con un catalizador. La suspensión que incluye el diluyente es retirada de manera intermitente o continua del reactor, donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcano ramificado. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el procedimiento debe ser operado por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. Preferiblemente, se emplea un medio de hexano o de isobutano.

Un procedimiento de polimerización preferido se denomina polimerización en forma de partículas, o un procedimiento en suspensión donde la temperatura es mantenida por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en 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 suspensión incluyen los que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, paralelo, o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de procedimientos en suspensión incluyen procedimientos de bucle continuo o tanque agitado. También, se describen otros ejemplos de procedimientos en suspensión en la patente de EE.UU. N° 4.613.484. Se describen ejemplos de procedimientos en disolución en las patentes de EE.UU. Nos. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555.

## Ejemplos

Es de entender que, aunque la presente descripción se ha descrito junto con las realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior pretende ilustrar y no limitar el alcance de la descripción. Serán evidentes otros aspectos, ventajas y modificaciones para los expertos en la técnica a la que la descripción pertenece. Por lo tanto, los siguientes ejemplos se exponen para proporcionar a los expertos en la técnica una revelación y descripción completa de cómo preparar y usar las composiciones descritas, y no pretenden limitar el alcance de la descripción.

General: Todos los reactivos se adquirieron a vendedores comerciales y se usaron como se recibieron, a menos que se indique lo contrario. La cromatografía de capa fina (TLC) analítica se realizó en Placas Selecto (200  $\mu$ m) prerrevestidas con un indicador fluorescente. La visualización se efectuó usando luz ultravioleta (254 nm). La cromatografía en columna de desarrollo rápido se llevó a cabo con gel de sílice de Sigma Aldrich 60 Å (Malla 70 - 230). Los espectros de NMR se registraron en un Bruker 400 NMR con desplazamientos químicos referenciados a picos de disolvente residual (CDCl<sub>3</sub>: 7,27 ppm para <sup>1</sup>H, 77,29 ppm para <sup>13</sup>C; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 7,15 ppm para <sup>1</sup>H, 77,39 ppm para <sup>13</sup>C). Los puntos de fusión se reportan sin corregir. Abreviaturas: SPhos - Cloro(2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxi-1,1'-bifenil)[2-(2'-amino-1,1'-bifenil)]paladio(II); PTSA - ácido para-toluenosulfónico.

Procedimiento general para el acoplamiento de Suzuki: En un matraz de tamaño apropiado, se disolvieron 2-bromo-p-cresol (1 equiv), ácido arilborónico (1,5 equiv) y tetraquitrifenilfosfina de paladio (0,02 equiv) en tolueno desgasificado para preparar una disolución 0,2 M con respecto al cresol. Se añadió una disolución 2 M de carbonato de sodio (4 equiv) en H<sub>2</sub>O:MeOH (4:1) desgasificado y la mezcla se llevó a reflujo hasta completarse la reacción (habitualmente durante una noche). Se enfrió la reacción y se separaron las capas. La capa acuosa se extrajo dos

veces con acetato de etilo y las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron, y se concentraron a presión reducida.

- 5 5-Metil-[1,1'-bifenil]-2-ol (1): Usando el procedimiento general anterior, se aisló un sólido blanco por cromatografía en columna en 81% de rendimiento.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 2,10 (s, 3 H), 6,69 (m, 3 H), 7,12 (m, 2 H), 7,15 (m, 1 H), 7,35 (m, 2 H).
- 2',5-Dimetil-[1,1'-bifenil]-2-ol (2): Usando el procedimiento general anterior, se aisló un sólido blanco por cromatografía en columna (30:70 acetona:isohexano) en 75% de rendimiento:  $R_f = 0,25$  (30:70 acetona:isohexano);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2,20 (s, 3 H), 2,33 (s, 3 H), 4,65 (br s, 1 H), 6,70 (d,  $J = 6,8$  Hz, 1 H), 6,94 (s, 1 H), 7,10 (m, 1 H), 7,33 (m, 4 H).
- 10 3',5,5'-Trimetil-[1,1'-bifenil]-2-ol (3): Usando el procedimiento general anterior, se aisló un sólido blanco por cromatografía en columna (30:70 acetona:isohexano) en 75% de rendimiento:  $R_f = 0,32$  (20:80 acetona:isohexano);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2,34 (s, 3 H), 2,41 (s, 6 H), 5,19 (br s, 1 H), 6,91 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1 H), 7,08 (m, 5 H).
- 15 2',5,5'-Trimetil-[1,1'-bifenil]-2-ol (4): Usando el procedimiento general anterior, se aisló un sólido blanco por cromatografía en columna (10% acetona/isohexano) en 80% de rendimiento:  $R_f = 0,26$  (10:90 acetona:isohexano);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2,15 (s, 3 H), 2,32 (s, 3 H), 2,36 (s, 3 H), 4,66 (br s, 1 H), 6,89 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1 H), 6,93 (m, 1 H), 7,07 (m, 2 H), 7,21 (m, 1 H), 7,26 (m, 1 H).
- 20 4-Metil-2-(naftalen-1-il)fenol (5): Usando el procedimiento general anterior, el producto se aisló por cromatografía en columna (30% acetona:isohexano) en 77% de rendimiento como un aceite amarillo pálido:  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2,37 (s, 3 H), 4,67 (s, 1 H), 6,98 (d,  $J = 9$  Hz, 1 H), 7,09 (s, 1 H), 7,09 (m, 1 H), 7,56 (m, 4 H), 7,70 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H), 7,93 (m, 2 H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 20,8, 115,6, 126,0 - 134,5 (14 C), 151,2; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3.519, 3.045, 2.920, 1.590, 1.496, 1.333, 1.276, 1.183, 781.
- 25 4-Metil-2-(2-metilnaftalen-1-il)fenol (6): Siguiendo el procedimiento general anterior, sustituyendo 2-metilnaftilpinacol por el ácido arilborónico, el producto se purificó por cromatografía en gel de sílice (10% acetona/isohexano) en 49% de rendimiento como un aceite amarillo pálido que se solidificó tras el reposo.  $R_f = 0,32$  (30:70 acetona:isohexano);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2,29 (s, 3 H), 2,36 (s, 3 H), 4,42 (s, 1 H), 6,95 (s, 1 H), 7,00 (d,  $J = 4,0$  Hz, 1 H), 7,19 (d,  $J = 8$  Hz, 1 H), 7,44 (m, 4 H), 7,86 (t,  $J = 8,0$  Hz, 2 H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 20,7, 20,8, 115,4, 125,0, 125,5, 125,8, 126,8, 128,2, 128,7, 129,0, 130,1, 130,2, 131,5, 131,6, 132,5, 133,2, 135,8, 151,1; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3.498, 3.426, 3.050, 2.922, 2.860, 1.617, 1.594, 1.497, 1.335, 1.275, 1.228, 1.188, 814.
- 30 3-Bromo-3',5,5'-trimetil-[1,1'-bifenil]-2-ol (7): Se disolvió el fenol (3) (1 g, 4,7 mmol) en cloruro de metileno y se enfrió hasta  $-35$  °C. Se añadió lentamente bromo (0,3 ml, 5,6 mmol) y se agitó la disolución a temperatura ambiente durante una noche. La reacción se inactivó con disolución saturada de bicarbonato de sodio y se extrajo 3 veces con cloruro de metileno. Las porciones orgánicas combinadas se lavaron con metabisulfito de sodio y salmuera, después se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtraron y se concentraron.  $R_f = 0,30$  (10:90 acetato de etilo:isohexano);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2,33 (s, 3 H), 2,49 (s, 6 H), 5,07 (br s, 1 H), 6,87 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1 H), 7,03 (m, 2 H), 7,19 (s, 2 H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 24,7 (2 C), 25,2, 115,1, 127,4, 128,4, 129,1, 129,9, 130,3, 130,8, 131,6, 136,0, 139,4, 139,5, 150,3; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3.533, 2.921, 1.499, 1.464, 1.381, 1.237, 1.029, 814.
- 35 40 Ácido (butano-1,4-diilbis(oxi))bis(2,1-fenilen)diborónico (8): A 1,4-bis(2-bromofenoxi)butano (5 g, 12,5 mmol) disuelto en 40 ml de THF, se añadió n-butil-litio (11 ml de 2,5 M). La disolución marrón rojiza se agitó en frío durante 2 h. Se añadió borato de trimetilo (5,6 ml, 50 mmol) mientras la disolución se volvía lentamente incolora y se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La reacción se inactivó con HCl conc. y se condensó hasta un sólido blanco. El sólido se lavó con éter para dar el ácido diborónico en 68% de rendimiento.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 1,92 (br s ap, 4H), 4,10 (br s ap, 4 H), 6,93 (t,  $J = 8,0$  Hz, 2 H), 7,00 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2 H), 7,36 (m, 2 H), 7,55 (m, 2 H), 7,72 (s, 4 H).
- 45 50 Ácido (propano-1,3-diilbis(oxi))bis(2,1-fenilen)diborónico (9): Se preparó 1,3-bis(2-bromofenoxi)propano (3,1 g, 8 mmol) según procedimientos establecidos y se disolvió en 10 ml de THF, después se enfrió hasta  $-70$ °C. Se añadió n-butil-litio (6,4 ml de 2,5 M) y la reacción roja intensa se agitó durante 1 h. Se añadió borato de trimetilo (3,5 ml, 24 mmol) mientras la disolución se volvía lentamente incolora, y se calentó hasta la temperatura ambiente durante 1 h. La reacción se inactivó con HCl al 10% y se extrajo con tres porciones de éter. Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentraron. El producto se recristalizó en diclorometano, dando un polvo blanco.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 2,25 (m, 2 H), 4,19 (m, 4 H), 6,93 (m, 2 H), 6,99 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2 H), 7,36 (m, 2 H), 7,53 (m, 2 H), 7,74 (m, 2 H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 28,7, 64,1, 65,0, 111,2 (2 C), 114,5 (2 C), 120,5, 120,6, 131,5 (2 C), 138,4 (2 C).
- 55 2',2''-(Propano-1,3-diilbis(oxi))bis(5-metil-[1,1'-bifenil]-2-ol) (10): El ácido diborónico anterior (600 mg, 1,89 mmol), 2-bromocresol (800 mg, 4,2 mmol), SPhos (50 mg, 0,07 mmol) y fosfato de potasio (1,6 g, 7,56 mmol) se disolvieron en THF desgasificado y agua, después se agitaron a temperatura ambiente durante una noche. La mezcla de reacción se extrajo con 4 porciones de éter y las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se filtraron y se concentraron. La cromatografía en columna (eluyente 30% acetona/isohexano) dio el producto de acoplamiento cruzado en 74% de rendimiento como un aceite amarillo pálido:  $R_f = 0,37$  (acetona/isohexano 30:70);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2,11 (qn,  $J = 6,0$  Hz, 2 H), 2,33 (s, 6 H), 4,10 (t,  $J = 6,0$  Hz, 4 H), 6,02 (s, 2 H), 6,91 (m,

4 H), 7,05 (m, 2 H), 7,14 (m, 4 H), 7,35 (m, 4 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 20,7 (2 C), 28,9, 65,8 (2 C), 113,5 (2 C), 117,0 (2 C), 122,6 (2 C), 126,0 (2 C), 127,7 (2 C), 129,4 (2 C), 129,9 (2 C), 130,1 (2 C), 131,8 (2 C), 132,4 (2 C), 151,5 (2 C), 154,9 (2 C); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 4.307, 3.028, 2.923, 1.597, 1.499, 1.445, 1.270, 1.229, 1.113, 1.054, 909, 818.

5 6',6''''-(Propano-1,3-diilbisoxi)bis(3,3'-dibromo-5-metil-[1,1'-bifenil]-2-ol) (11): El compuesto difenólico anterior (620 mg, 1,38 mmol) se disolvió en 40 ml de diclorometano. Se añadió lentamente bromo (0,178 ml, 3,47 mmol) y se agitó la reacción a temperatura ambiente durante 1 h. La reacción se inactivó con bicarbonato de sodio saturado, y la capa orgánica se lavó con metabisulfito de sodio y salmuera, después se secó ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se filtró y se concentró. El compuesto tetrabromado se recrystalizó en éter.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2,05 (qn, J = 6,0 Hz, 2 H), 2,23 (s, 6 H), 4,00 (t, J = 6,0 Hz, 4 H), 5,72 (s, 2 H), 6,81 (d, J = 8,0 Hz, 2 H), 6,87 (d, J = 4 Hz, 2 H), 7,30 (d, J = 4,0 Hz, 2 H), 7,37 (d, J = 4,0 Hz, 2 H), 7,45 (m, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 20,5 (2 C), 28,6, 65,2 (2 C), 111,0 (2 C), 114,0 (2 C), 114,7 (2 C), 126,8 (2 C), 129,1 (2 C), 131,4 (4 C), 132,4 (2 C), 132,9 (2 C), 134,4 (2 C), 147,9 (2 C), 154,6 (2 C); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3.500, 2.924, 1.588, 1.472, 1.387, 1.280, 1.234, 1.127, 1.085, 808.

15 6'',6''''''-(Propano-1,3-diilbisoxi)bis(5'-metil-[1,1':3',1''':3'',1''''-cuaterfenil]-2'-ol) (12): El compuesto bromado anterior (420 mg, 0,55 mmol) se combinó con ácido fenilborónico (304 mg, 2,49 mmol), SPhos (40 mg, 0,055 mmol) y fosfato de potasio (583 mg, 2,75 mmol) en 40 ml de THF/ $\text{H}_2\text{O}$  desgasificado. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una noche, y después se extrajo con 2 porciones de éter. Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se filtraron y se concentraron. El residuo se purificó por cromatografía en columna dando el producto fenilado como un sólido amarillo pálido: pf = 82 - 89 °C;  $R_f$  = 0,44 (acetona/isohehexano 30:70);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 2,17 (m, 2 H), 2,34 (s, 6 H), 4,18 (t, J = 8,0 Hz, 4 H), 5,8 (s, 2 H),  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 20,8 (2 C), 29,4, 65,9 (2 C), 113,7 (2 C), 127,0 - 131,7 (36 C), 135,3 (2 C), 139,3 (2 C), 140,8 (2 C), 148,7 (2 C), 155,3 (2 C).

25 Complejo de Zr (13): El difenol anterior (200 mg, 0,268 mmol) se disolvió en 15 ml de tolueno y se enfrió hasta -35 °C. Se añadió dicloruro de dibencilcirconio (105 mg, 0,268 mmol) y se calentó la reacción a 60 °C hasta que se formó un precipitado (aprox. 3 h). Se retiró el tolueno y el sólido se lavó con hexano, dando el complejo de circonio como un polvo de color crema pálido:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 1,53 (m, 2 H), 2,34 (s, 3 H), 2,38 (s, 3 H), 3,76 (m, 2 H), 4,15 (m, 2 H), 7,14 - 7,89 (m, 30 H).

30 2',2''''-(Butano-1,4-diilbisoxi)bis(5-metil-[1,1'-bifenil]-2-ol) (14): Se disolvieron ácido diborónico (3 g, 9,1 mmol), 2-bromocresol (3,4 g, 18,1 mmol), SPhos (130 mg, 0,18 mmol) y fosfato de potasio (7,7 g, 36 mmol) en 200 ml de THF/ $\text{H}_2\text{O}$  y se agitaron a temperatura ambiente durante una noche. Se separaron las capas y la capa acuosa se extrajo dos veces con éter. Las capas orgánicas combinadas se lavaron con HCl al 10% y salmuera, después se secaron ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se filtraron y se concentraron. El residuo marrón se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice (30% acetato de etilo/isohehexano), dando el producto como un aceite amarillo pálido:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1,81 (m, 4 H), 2,31 (s, 6 H), 3,98 (m, 4 H), 6,22 (s, 2 H), 6,88 (m, 4 H), 7,03 (m, 6 H), 7,32 (m, 4 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 20,8 (2 C), 25,9 (2 C), 69,3 (2 C), 113,5 (2 C), 117,4 (2 C), 122,6 (2 C), 126,4 (2 C), 128,1 (2 C), 129,3 (2 C), 130,0 (2 C), 130,2 (2 C), 131,9 (2 C), 132,7 (2 C), 151,7 (2 C), 155,0 (2 C); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3.397, 3.027, 2.945, 1.597, 1.499, 1.444, 1.268, 1.229, 1.112, 818.

40 6',6''''-(Butano-1,4-diilbis(oxi))bis(3,3'-dibromo-5-metil-[1,1'-bifenil]-2-ol) (15): Se disolvieron el compuesto difenólico anterior (700 mg, 1,5 mmol) y trietilamina (0,30 ml, 2,2 mmol) en 10 ml de diclorometano. Se añadió lentamente bromo (0,095 ml, 1,84 mmol) y se agitó la reacción a temperatura ambiente durante una noche. La reacción se inactivó con bicarbonato de sodio saturado, y la capa orgánica se lavó con metabisulfito de sodio y salmuera, después se secó ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se filtró y se concentró. El polvo blanco resultante se obtuvo en 95% de rendimiento por recrystalización en éter:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 1,75 (m, 4 H), 2,27 (s, 6 H), 3,93 (m, 4 H), 5,99 (s, 2 H), 6,79 (d, J = 12,0 Hz, 2 H), 6,94 (m, 2 H), 7,40 (m, 2 H), 7,45 (m, 4 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 20,5 (2 C), 25,8 (2 C), 69,1 (2 C), 111,3 (2 C), 114,1 (2 C), 114,8 (2 C), 125,8 (2 C), 129,4 (2 C), 131,3 (2 C), 131,5 (2 C), 132,2 (2 C), 132,9 (2 C), 134,6 (2 C), 148,0 (2 C), 155,0 (2 C).

50 6'',6''''''''-(Butano-1,4-diilbisoxi)bis(2,2''',5,5',5''''-pentametil-[1,1':3',1''':3'',1''''-cuaterfenil]-2'-ol) (16): Se combinó el compuesto bromado anterior (700 mg, 0,908 mmol) con ácido 2,5-dimetilfenilborónico (613 mg, 4,1 mmol), SPhos (64 mg, 0,09 mmol) y fosfato de potasio (1,5 g, 7,2 mmol) en 80 ml de THF/ $\text{H}_2\text{O}$  desgasificado. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una noche, y después se extrajo con 2 porciones de éter. Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), se filtraron y se concentraron. El residuo se purificó por cromatografía en columna dando el producto fenilado como un sólido amarillo pálido:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1,83 (m, 4 H), 2,16 - 2,36 (m, 30 H), 4,03 (4 H), 5,96 (s, 2 H), 6,95 (m, 4 H), 7,07 (m, 10 H), 7,28 (m, 2 H), 7,36 (m, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 20,4 - 23,5 (10 C), 26,7 (2 C), 69,8 (2 C), 113,5 (2 C), 118,2 (2 C), 126,9 - 141,8 (42 C), 149,2 (2 C), 154,9 (2 C); IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3.539, 3.384, 3.015, 2.920, 1.609, 1.493, 1.461, 1.382, 1.228, 908, 811.

55 Complejo de Zr (17): Al compuesto (16) (200 mg, 0,23 mmol) disuelto en 15 ml de tolueno, se añadió dicloruro de dibencilcirconio (90 mg, 0,23 mmol) a -35 °C. Se calentó la mezcla a 70 °C durante 3 h, después se concentró hasta un aceite. Tras disolver el aceite en hexano, precipitó un sólido blanco, y se lavó con pentano:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 1,41 (m, 4 H), 2,26 - 2,47 (m, 30 H), 4,13 (m, 2 H), 4,54 (m, 2 H), 5,95 (d, J = 8,0 Hz, 2 H), 7,30 (m, 22 H).

6',6''''-(Butano-1,4-diilbisoxi)bis(5-metil-3,3'-di(naftalen-1-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol) (18): El compuesto bromado (15) (400

5 mg, 0,519 mmol) se combinó con ácido 2-naftilborónico (402 mg, 2,3 mmol), tetraquitrifenilfosfina de paladio (30 mg, 0,025 mmol) y carbonato de sodio (770 mg, 7,26 mmol) en 20 ml de tolueno/H<sub>2</sub>O desgasificado. Se calentó la mezcla a 90 °C durante una noche, y después se extrajo con 2 porciones de éter. Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se filtraron y se concentraron. El residuo se purificó por cromatografía en columna (20% acetona/isoheptano) dando el producto tetra-naftilado como un polvo blanco en 52% de rendimiento: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 1,9 (m, 4 H), 2,31 (s, 6 H), 4,04 (m, 4 H), 7,00 (m, 2 H), 7,10 (m, 2 H), 7,21 (m, 2 H), 7,50 (m, 16 H), 7,62 (m, 2 H), 7,91 (m, 10 H), 8,03 (d, J = 12,4 Hz, 2 H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 20,7 (2 C), 23,1, 26,2, 69,3 (2 C), 112,9 (2 C), 125,6 - 134,4 (52 C), 134,8 (2 C), 137,1 (2 C), 139,8 (2 C), 149,3 (2 C), 154,7 (2 C); IR (cm<sup>-1</sup>): 3.393, 3.043, 2.950, 1.710, 1.600, 1.497, 1.465, 1.226, 779.

10 Complejo de Zr (19): Se disolvió el ligando (18) (200 mg, 0,208 mmol) en 15 ml de tolueno, y se enfrió hasta -35 °C. Se añadió dicloruro de dibencilcirconio (82 mg, 0,208 mmol) y se calentó la reacción a 90 °C hasta que se formó un precipitado (aprox. 3 h). Se retiró el tolueno y el sólido se lavó con hexano, dando el complejo de circonio como un polvo blanco: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, tolueno-d<sub>8</sub>, 90 °C, δ): 1,64 (m, 4 H), 2,12 (s, 3 H), 2,17 (s, 3 H), 3,72 (m, 4 H), 5,51 (s, 1 H), 6,78 (d, J = 8,5 Hz, 2 H), 7,06 (m, 2 H), 7,30 (m, 19 H), 7,64 (m, 10 H), 7,87 (d, J = 8,5 Hz, 2 H), 8,06 (d, J = 8,5 Hz, 2 H).

15 Procedimiento general para soportar catalizadores: El complejo de circonio, típicamente entre 15 a 30 mg, se disolvió en tolueno y se añadió una disolución de metilalumoxano (MAO; Albemarle, 30% en peso en tolueno). Se añadió gel de sílice (Grace-Davison 757 pretratado a 600°C) y se agitó la suspensión hasta que se mezcló completamente (aproximadamente 5 minutos). Después se retiró el tolueno a vacío para dar un polvo seco de libre fluidez.

20 Ensayos de polimerización en laboratorio

Se cargó un autoclave de 2 l con cloruro de sodio granular fino en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. Se añadieron al reactor 5 g de sílice tratada con metilalumoxano presurizándola dentro con un impulso de N<sub>2</sub>. La temperatura del reactor se ajustó a 85 °C. El reactor se compuso con hidrógeno, 1-hexeno y etileno, de tal modo que la presión del reactor en el punto de ajuste fue 1,52 MPa (220 psig), y se ajustó la relación molar 1-hexeno/etileno. Se presurizó en el reactor una carga prepesada de catalizador, entre 10-15 mg. El punto de ajuste de la presión del reactor se ajustó a 1,52 MPa (220 psig). Se alimentó etileno al reactor para mantener este punto de ajuste. También se alimentaron al reactor H<sub>2</sub> y 1-hexeno, de tal modo que su concentración en el punto de ajuste y la relación C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>, respectivamente, fueron mantenidas. Después de una hora de tiempo de ejecución, el polímero producto se recuperó y se pesó.

La Tabla a continuación recoge los resultados de los ensayos de polimerización y la caracterización del polímero:

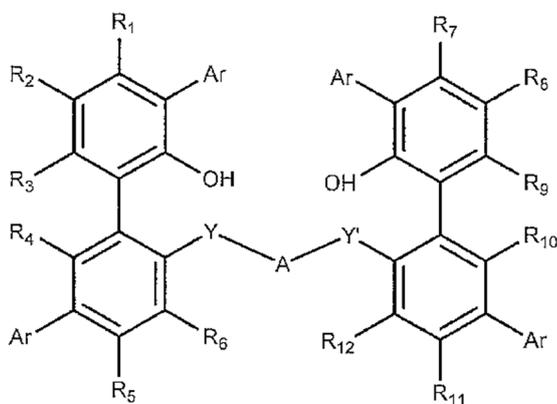
Compuesto de circonio	Relación C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	Productividad [g/g cat]	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	% de recuperación	Me
(13)	0,1000	2.061	214.020	642.307	1.414.075	3,0	81,4	21,5
(17)	0,0800	3.340	231.817	776.061	2.055.128	3,35	21,1	15,1
(17)	0,0150	1.665	648.027	1.279.746	2.135.760	1,97	100,8	2,2
(19)	0,1200	5.182	292.927	1.039.138	2.703.966	3,55	14	21,1
(19)	0,0200	3.302	799.696	1.524.295	2.427.565	1,91	49,6	4,1

30 Todos los catalizadores mostraron una buena productividad y prepararon copolímeros de etileno-1-hexeno de alto peso molecular. “% de recuperación” hace referencia al % de polímero recuperado del reactor. “Me” hace referencia al número de grupos terminales de cadena ramificada corta medidos por espectroscopía NMR.

35 Para fines de brevedad, solo se describen explícitamente ciertos intervalos en la presente memoria. Sin embargo, pueden combinarse intervalos de cualquier límite inferior con cualquier límite superior para recitar un intervalo no recitado explícitamente, así como pueden combinarse intervalos de cualquier límite inferior con cualquier otro límite inferior para recitar un intervalo no recitado explícitamente, de la misma manera, pueden combinarse intervalos de cualquier límite superior con cualquier otro límite superior para recitar un intervalo no recitado explícitamente.

## REIVINDICACIONES

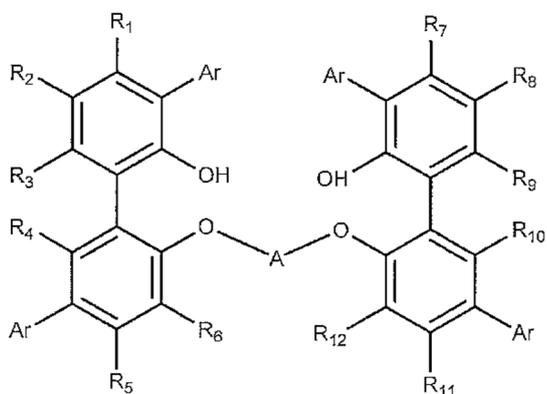
1. Un ligando de fenol bi-aromático con puente de fórmula (I);



(I)

5 en donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  se selecciona independientemente del 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 entre sí en estructuras anulares, teniendo tales estructuras anulares de 3 a 100 átomos no de hidrógeno en el anillo; A es un grupo formador de puente que tiene de uno a 50 átomos no de hidrógeno; Y y Y' se seleccionan independientemente de O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$ , en donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es, independientemente, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.

2. Un ligando de fenol bi-aromático con puente según la reivindicación 1, de fórmula (II):



(II)

15 en donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  se selecciona independientemente del 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 entre sí en estructuras anulares, teniendo tales estructuras anulares de 3 a 100 átomos no de hidrógeno en el anillo; A es un grupo formador de puente que tiene de uno a 50 átomos no de hidrógeno; Ar es, independientemente, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido.

20 3. Un ligando de fenol bi-aromático con puente según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, y alquilo opcionalmente sustituido, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxilo, ariloxilo, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; o

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

25 en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, y alquilo opcionalmente sustituido, heteroalquilo, arilo y heteroarilo; o

en donde el grupo A formador de puente se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilo divalente opcionalmente sustituido e hidrocarbilo divalente que contiene heteroátomos; o

en donde el grupo A formador de puente se selecciona del grupo que consiste en alquilo divalente opcionalmente sustituido, alqueno, alquino, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroalquino, arilo, heteroarilo y sililo; o

- 5 en donde el grupo A formador de puente se representa por la fórmula general  $-(QR^{13}_{2-z'})_{z''}$ , en donde cada Q es carbono o bien silicio, y cada  $R^{13}$  puede ser el mismo o diferente de los otros, de tal modo que cada  $R^{13}$  se selecciona del grupo que consiste en hidruro e hidrocarbilo opcionalmente sustituido e hidrocarbilo que contiene heteroátomos, y opcionalmente dos o más grupos  $R^{13}$  pueden unirse en una estructura anular que tiene de 3 a 50 átomos en la estructura anular sin contar los átomos de hidrógeno;  $z'$  es un número entero de 1 a 10; y  $z''$  es 0, 1 o 2.

- 10 4. Un ligando de fenol bi-aromático con puente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde Ar es, independientemente, un arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo; o

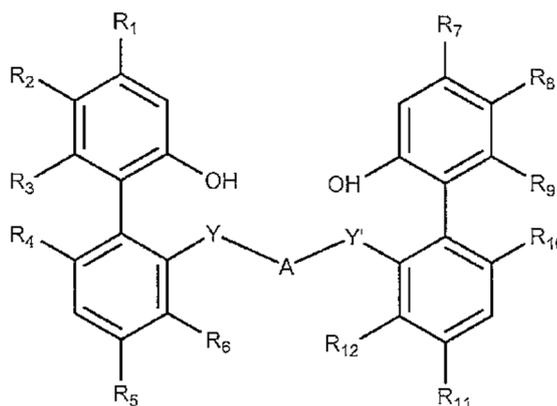
en donde Ar es, independientemente, un fenilo opcionalmente sustituido, naftilo, bifenilo, antraceno o fenantreno; o

en donde Ar es, independientemente, un tiofeno opcionalmente sustituido, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano o análogos benzocondensados de estos anillos; o

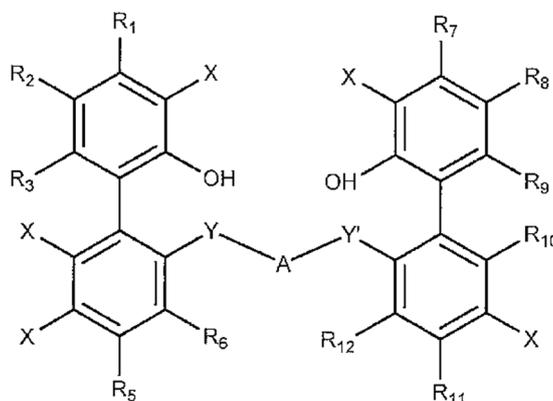
- 15 en donde cada caso de Ar es el mismo.

5. Un método para preparar un ligando de fenol bi-aromático con puente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de:

a) tratar un fenol bi-aromático con puente de fórmula (III) con una fuente de halógeno para dar un tetrahalofenol bi-aromático con puente de fórmula (IV); y



(III)



(IV)

b) tratar el tetrahalofenol bi-aromático con puente de fórmula (IV) con un compuesto de arilboro ( $\text{ArBR}^b_2$  o  $\text{ArBF}_3\text{M}^+$ ) en presencia de un catalizador, para dar el ligando de fenol bi-aromático con puente de fórmula (I);

5 en donde cada uno de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  se selecciona independientemente del 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 entre sí en estructuras anulares, teniendo tales estructuras anulares de 3 a 100 átomos no de hidrógeno en el anillo; A es un grupo formador de puente que tiene de uno a 50 átomos no de hidrógeno; Y y Y' se seleccionan independientemente de O, S,  $\text{NR}^a$  y  $\text{PR}^a$ , en donde  $\text{R}^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es, independientemente, arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido; X es halo;  $\text{R}^b$  se selecciona independientemente de hidruro, alquilo, hidroxilo y alcoxi, en donde cuando ambos de  $\text{R}^b$  son alcoxi, opcionalmente pueden combinarse para formar una estructura anular de fórmula  $\text{BO}_2\text{R}^b_2$ , y en donde  $\text{M}^+$  es un catión de metal alcalino.

6. Un método según la reivindicación 5, en donde el catalizador comprende paladio o níquel; o

en donde el catalizador es un catalizador de fosfina de paladio; o

en donde el catalizador comprende además una base; o

15 en donde el catalizador comprende además una base que es un carbonato de metal alcalino o fosfato de metal alcalino.

7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en donde X es bromo o cloro; o

20 en donde el compuesto de arilboro es un ácido arilborónico opcionalmente sustituido, un ácido heteroarilborónico opcionalmente sustituido, un éster arilborónico opcionalmente sustituido, un éster heteroarilborónico opcionalmente sustituido, un trifluoroborato de arilo opcionalmente sustituido, un trifluoroborato de heteroarilo opcionalmente sustituido, un arilborano opcionalmente sustituido o un heteroarilborano opcionalmente sustituido.

8. Un compuesto de metal de transición que comprende un ligando según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

9. Un compuesto de metal de transición según la reivindicación 8, que comprende un átomo de titanio, circonio o hafnio.

25 10. Una composición de catalizador que comprende uno o más compuestos de metales de transición según la reivindicación 8 o la reivindicación 9 y uno o más activadores.

11. Una composición de catalizador según la reivindicación 10, en donde el uno o más activadores es metilalumoxano.

12. Una composición de catalizador soportado que comprende uno o más compuestos de metales de transición según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, uno o más activadores y uno o más materiales de soporte.

30 13. Una composición de catalizador soportado según la reivindicación 12, en donde el uno o más activadores es metilalumoxano.

14. Una composición de catalizador o composición de catalizador soportado según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, que comprende además uno o más otros compuestos de metales de transición.

15. Un procedimiento para polimerizar olefinas, procedimiento que comprende:

35 poner en contacto olefinas con una o más composiciones de catalizadores o composiciones de catalizadores soportados según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 en un reactor en condiciones de polimerización para producir un polímero o copolímero de olefina.

FIGURA 1

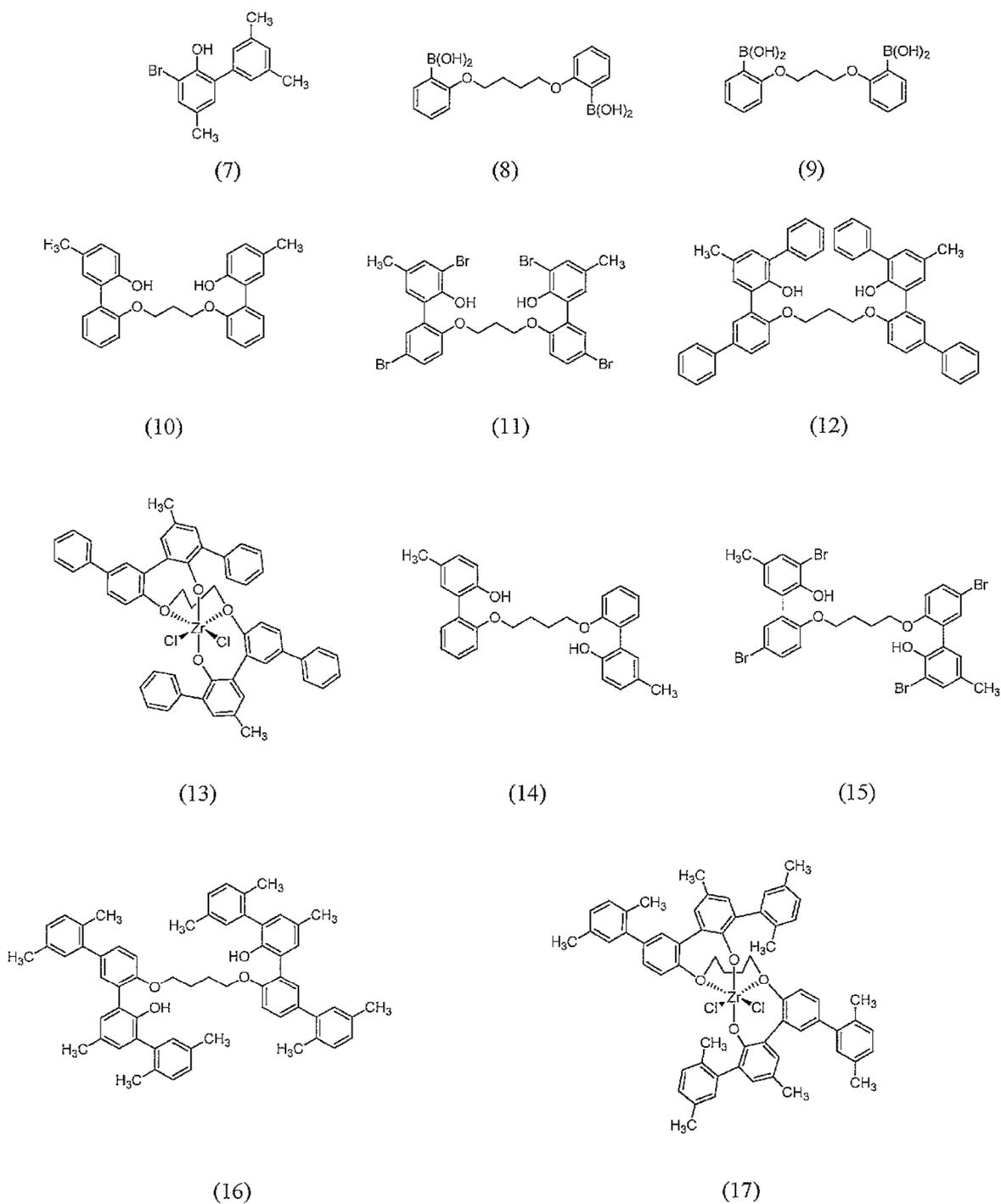
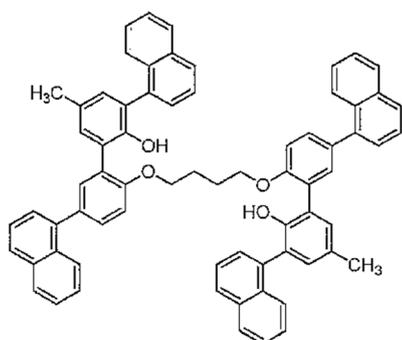
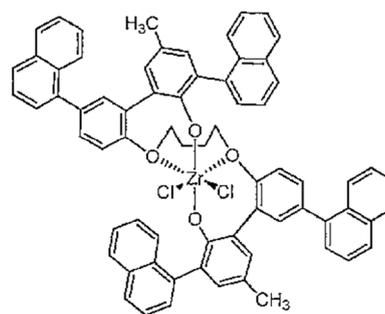


FIGURA 2



(18)



(19)

FIGURA 3

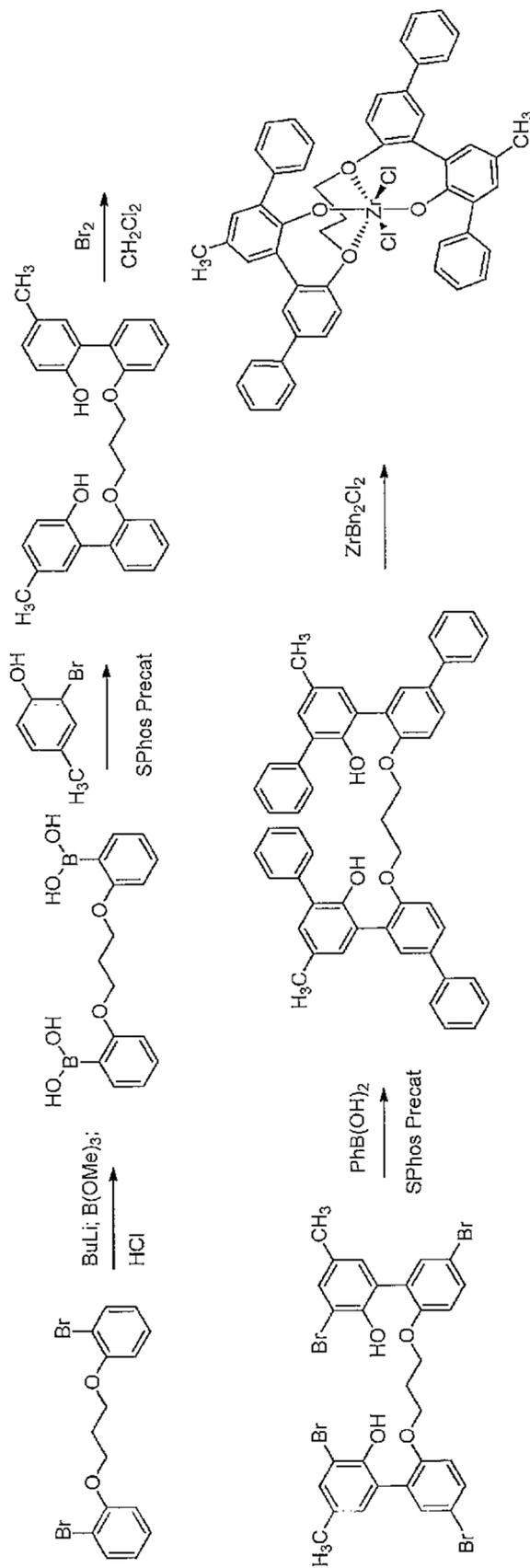


FIGURA 4

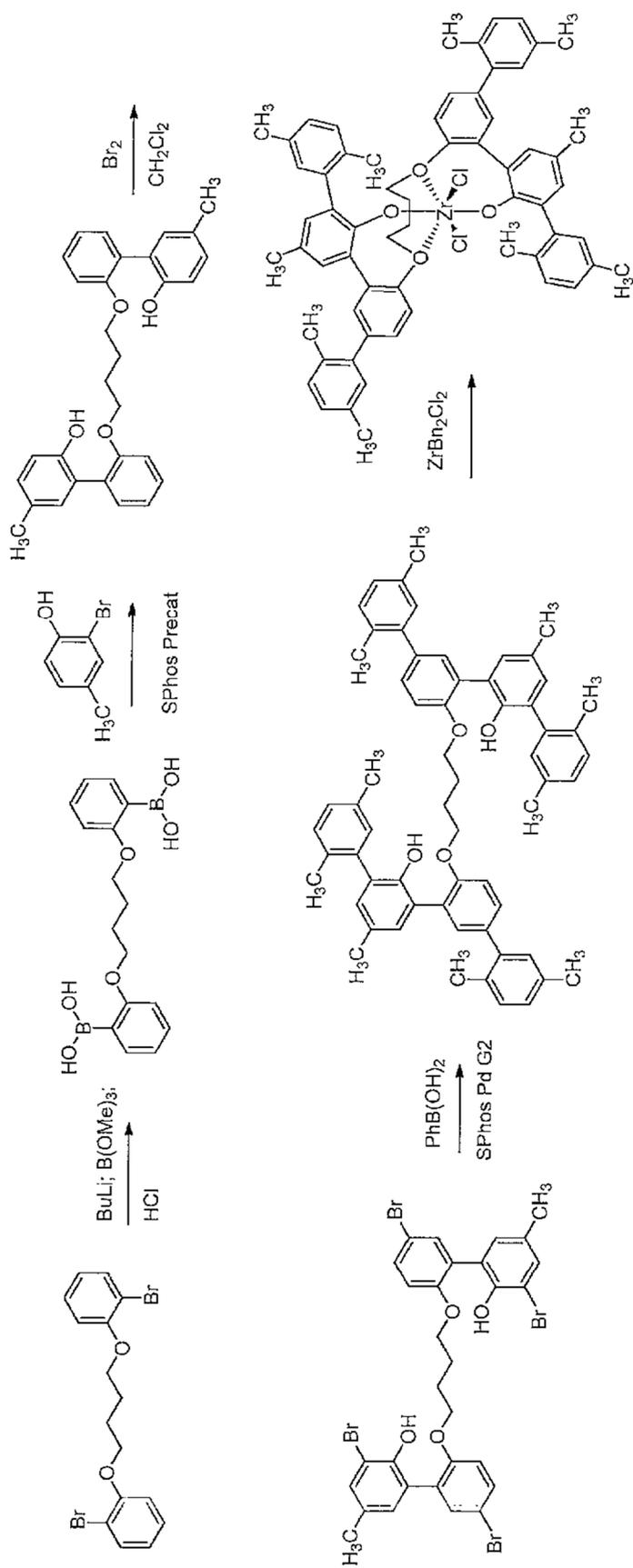


FIGURA 5

