

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 948**

51 Int. Cl.:

**C07C 41/26** (2006.01)

**C07C 43/23** (2006.01)

**C07D 309/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2016 PCT/US2016/028300**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016 WO16172114**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2016 E 16720019 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3286162**

54 Título: **Métodos para preparar ligandos biarmáticos con enlace puente**

30 Prioridad:

**20.04.2015 US 201562150134 P**

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

**11.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FALER, CATHERINE ANNE;  
HARLAN, C. JEFF y  
RAMIREZ, KEVIN P.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 765 948 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

Métodos para preparar ligandos biaromáticos con enlace puente

**Campo de la invención**

5 La presente descripción está dirigida a métodos mejorados para preparar ligandos biaromáticos con enlace puente que son útiles en la síntesis de catalizadores de polimerización de olefinas de metales de transición.

**Antecedentes de la invención**

10 Un importante objetivo de la industria de la poliolefina en los últimos años ha sido el desarrollo de nuevos catalizadores que ofrezcan nuevos y mejorados productos. Actualmente ligandos voluminosos de compuestos de metales de transición, por ejemplo, están siendo ampliamente utilizados en composiciones de catalizadores para producir polímeros de poliolefinas, tales como polímeros de polietileno.

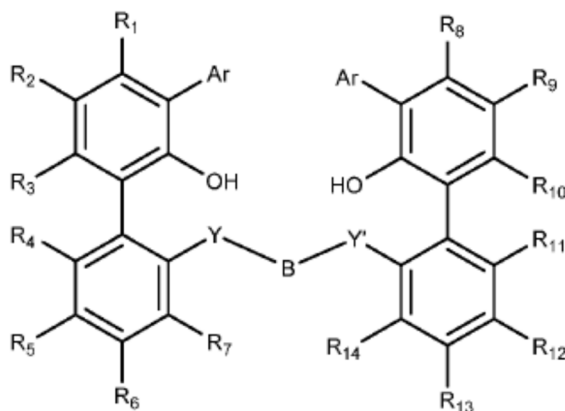
El documento de patente internacional WO 2005/108406 se refiere a ligandos, complejos, composiciones y/o catalizadores, así como a métodos de polimerización que emplean tales catalizadores y a los polímeros resultantes

15 El documento de patente internacional WO 03/091262 divulga ligandos biaromáticos con enlace puente, métodos para su preparación, compuestos de metales de transición derivados de los mismos y catalizadores para la polimerización de olefinas. Sin embargo, los métodos divulgados para sintetizar los ligandos implican muchos pasos de reacción y, por lo tanto, requieren mucho tiempo. Esto aumenta el costo de producción de los ligandos y afecta negativamente la economía de la fabricación del catalizador.

Por lo tanto, podría ser deseable proporcionar nuevas rutas para los ligandos biaromáticos con enlace puente que contengan un menor número de pasos y que sean más sencillas de realizar.

20 **Compendio de la invención**

En un aspecto de la invención se proporciona un método para la preparación de un ligando de fenol biaromático con enlace puente de fórmula (I) que comprende al menos un paso para di-orto litar directamente anillos aromáticos de un difenol bi-aromático con enlace puente protegido.



(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>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos opcionalmente sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y selerio; opcionalmente, dos o más grupos R pueden combinarse en estructuras de anillo y tales estructuras de anillo tienen de 3 a 100 átomos que no son de hidrógeno en el anillo; B es un grupo puente que tiene de uno a 50 átomos que no son de hidrógeno; Y e 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 arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido.

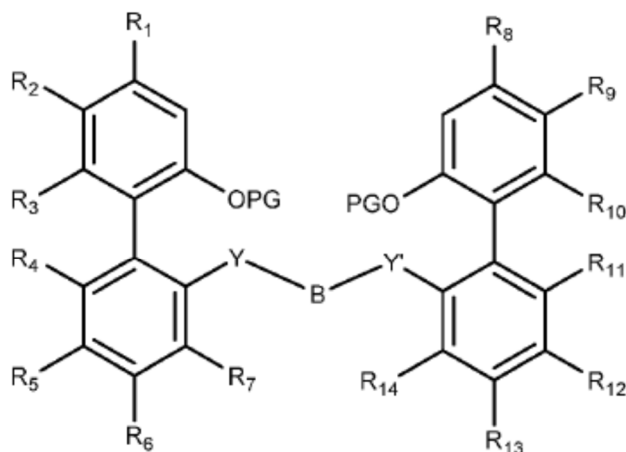
En donde el término "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado ramificado o no ramificado así como a grupos cicloalquilo.

35 Por "di-orto litar directamente anillos aromáticos de un difenol bi-aromático con enlace puente protegido" se quiere decir que las posiciones no sustituidas en los anillos aromáticos orto- a fenoles protegidos pueden ser litiadas en un solo paso y sin la necesidad de un intermedio, tal como un intermedio halogenado.

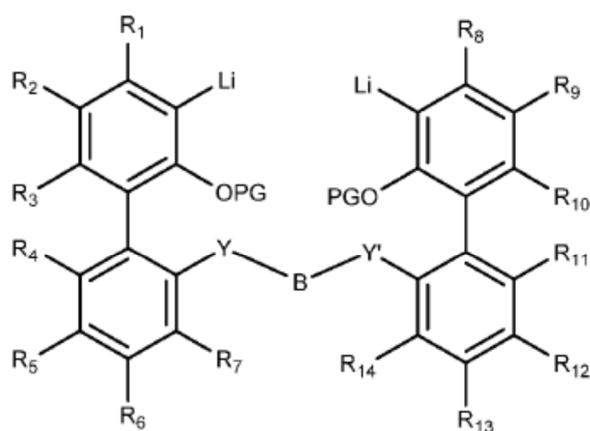
El método también puede comprender al menos un paso de acoplamiento de arilo. El método puede comprender al menos un paso de acoplamiento de Negishi.

El método puede comprender los pasos siguientes:

- 5 a) tratar un fenol biaromático protegido de fórmula (II) con un agente de litiación para producir un fenol biaromático protegido con dilio de fórmula (III);

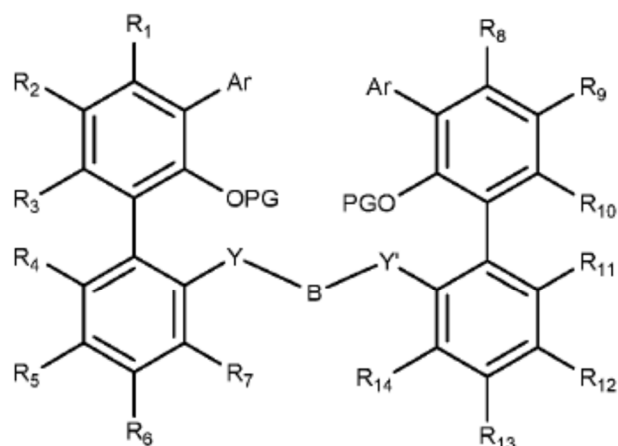


(II)



(III)

- b) tratar el fenol biaromático protegido con dilio de fórmula (III) con un compuesto de zinc y un compuesto de fórmula ArX en presencia de un catalizador de paladio o níquel, para producir un fenol biaromático protegido de fórmula (IV); y



(IV)

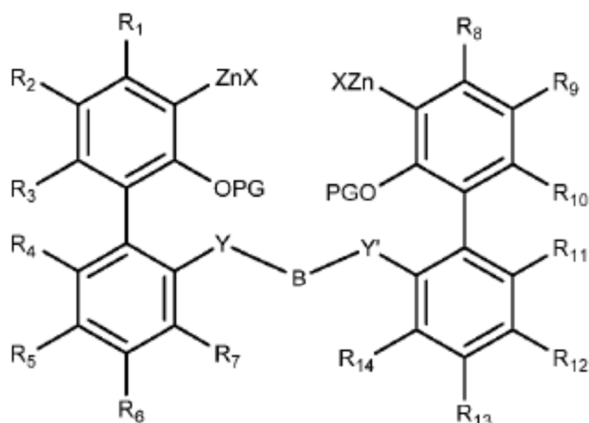
c) desproteger el compuesto de fórmula (IV) para producir el ligando fenólico biarmático de fórmula (I);

en donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos opcionalmente sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquil amino, alquiltio, ariltio y selerio; opcionalmente, dos o más grupos R pueden combinarse en estructuras de anillo y tales estructuras de anillo tienen de 3 a 100 átomos que no son de hidrógeno en el anillo; B es un grupo con enlace puente que tiene de uno a 50 átomos que no son de hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente de O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  en donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; X es haluro; PG es un grupo protector.

5

10 El método puede comprender los pasos de:

a) tratar el fenol biarmático protegido con diluto de fórmula (III) con un haluro de zinc para producir una sal de haluro de zinc del fenol biarmático protegido de fórmula (V); y



(V)

15

b) tratar la sal de haluro de zinc del fenol biarmático protegido de fórmula (V) con un compuesto de fórmula  $ArX$  en presencia de un catalizador de paladio o níquel para producir un compuesto de fórmula (IV).

En una cualquiera de las realizaciones anteriormente divulgadas en el presente documento cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en

hidruro, haluro, alquilo opcionalmente sustituido, heteroalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, sililo, dialquilamino, alquiltio y ariltio.

5 En una cualquiera de las realizaciones anteriormente divulgadas en el presente documento 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>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en hidruro, y alquilo y arilo opcionalmente sustituidos.

En una cualquiera de las realizaciones anteriormente divulgadas en el presente documento el grupo con enlace puente B se puede seleccionar del grupo que consiste en hidrocarbilo divalente e hidrocarbilo divalente que contiene heteroátomos opcionalmente sustituidos.

10 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en el presente documento, el grupo con enlace puente B puede seleccionarse del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, arilo, heteroarilo y sililo divalentes opcionalmente sustituidos.

15 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en el presente documento, el grupo con enlace puente B puede estar representado por la fórmula general  $-(QR^{15}_{2-z'})_z-$  en donde cada Q es carbono o silicio y cada R<sup>15</sup> puede ser el mismo o diferente de los otros de tal manera que cada R<sup>15</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidruro e hidrocarbilo y hidrocarbilo que contiene heteroátomos opcionalmente sustituidos, y opcionalmente dos o más grupos R<sup>15</sup> pueden estar unidos en una estructura de anillo que tiene de 3 a 50 átomos en la estructura del anillo sin contar átomos de hidrógeno; z' es un número entero de 1 a 10 y z" es 0, 1 o 2.

20 Una ventaja importante de los métodos descritos en el presente documento es que el número de pasos de reacción puede reducirse con relación a los métodos conocidos para la preparación de ligandos biaromáticos con enlace puente.

Una ventaja adicional de los métodos descritos en el presente documento es el uso de una di-orto litiación directa y selectiva de los anillos aromáticos de un fenol protegido.

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

25 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en el presente documento Ar puede ser tiofeno, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano o análogos benzo-condensados de estos anillos.

30 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en el presente documento, el grupo protector PG puede ser un grupo protector que incluye, pero no se limita a, metilo (Me), bencilo (Bn), bencilo sustituido, por ejemplo, 2-metoxifenilmetilo (MPM), alcoximetilo, por ejemplo, metoximetilo (MOM), tetrahidropiranilo (THP), sililo, por ejemplo, trimetilsililo (TMS) o terc-butildimetilsililo (TBS) y alilo (Allyl). PG puede ser tetrahidropiranilo (THP).

En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en el presente documento, la litiación se puede realizar con un compuesto de alquil- o aril-litio.

35 En una cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en el presente documento, cualquiera de los compuestos que contienen litio divulgados puede tener uno o más de sus átomos de litio coordinados con una o más bases de Lewis. Las bases de Lewis pueden ser un éter o un éter cíclico.

En una cualquiera de las realizaciones divulgadas anteriormente en el presente documento el compuesto de zinc puede ser un haluro de cinc o un alquilo de zinc.

En una cualquiera de las realizaciones divulgadas anteriormente en el presente documento el haluro de zinc puede ser el cloruro de cinc (II).

40 En una cualquiera de las realizaciones divulgadas anteriormente en el presente documento, el catalizador de paladio puede ser un catalizador de paladio fosfina. El catalizador de paladio puede comprender, por ejemplo, bis(tri-terc-butilfosfina)paladio, tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio(0) (Pd(dppe)<sub>2</sub>), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno paladio (Pd(dppf)), y (2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil paladio (Pd(BINAP)).

45 En una cualquiera de las realizaciones divulgadas anteriormente en el presente documento, el catalizador de paladio fosfina puede ser bis(tri-terc-butilfosfina)paladio.

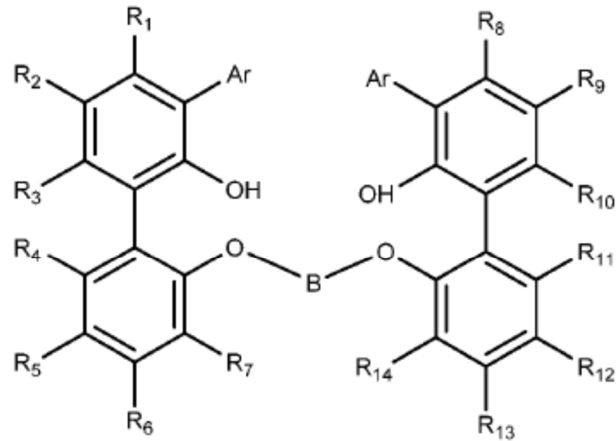
50 En una cualquiera de las realizaciones divulgadas anteriormente en el presente documento el grupo protector PG puede ser un grupo protector que incluye, pero no se limita a: metilo (Me), bencilo (Bn), bencilo sustituido, por ejemplo, 2-metoxifenilmetilo (MPM), alcoximetilo, por ejemplo, metoximetilo (MOM), tetrahidropiranilo (THP), sililo, por ejemplo, trimetilsililo (TMS) o terc-butildimetilsililo (TBS) y alilo (Allyl). PG puede ser tetrahidropiranilo (THP) o metoximetilo.

En una cualquiera de las realizaciones divulgadas anteriormente en el presente documento la desprotección puede comprender el tratamiento con un ácido. El ácido puede ser cualquier ácido prótico. Los ejemplos de ácidos incluyen

el ácido clorhídrico o ácido p-toluenosulfónico.

Los métodos divulgados en el presente documento pueden comprender cualquier combinación de las realizaciones anteriormente divulgadas.

En cualquiera de las realizaciones divulgadas anteriormente el ligando de fórmula (I) pueden tener la fórmula (XIV)



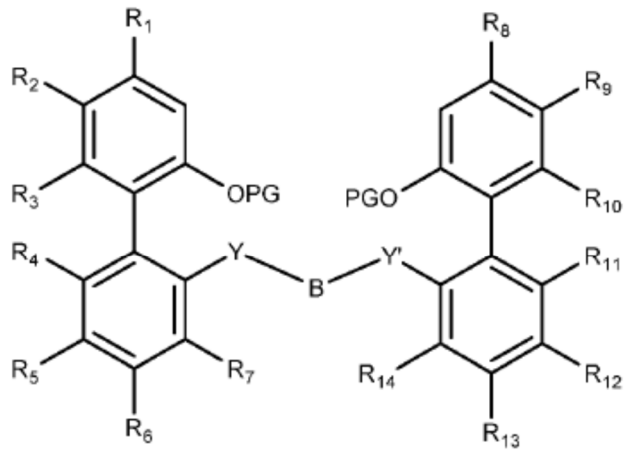
(XIV)

5

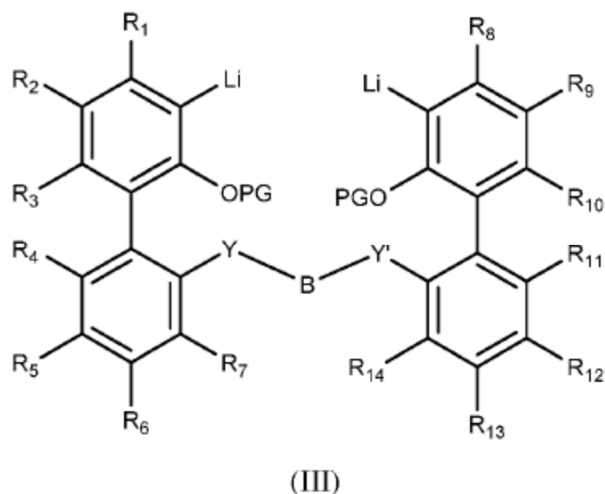
en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, Ar y B son como se definieron en el presente documento anteriormente.

En otro aspecto de la invención se proporciona un método para preparar un fenol biaromático protegido con dilio de fórmula (III), el método comprende tratar un fenol biaromático de fórmula (II) con un agente litiante para dar el fenol biaromático protegido con dilio de fórmula (III)

10



(II)



En donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos opcionalmente sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquilamino, alquiltio, ariltio y seleno; opcionalmente, dos o más grupos R pueden combinarse en estructuras de anillo y tales estructuras de anillo tienen de 3 a 100 átomos que no son de hidrógeno en el anillo; B es un grupo con enlace puente que tiene de uno a 50 átomos que no son de hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente de O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  en donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; PG es un grupo protector;

en donde el término "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado ramificado o no ramificado así como a grupos cicloalquilo.

### Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa las estructuras químicas de compuestos de ejemplo según esta divulgación.

La figura 2 representa un esquema de reacción de ejemplo según esta divulgación.

La figura 3 representa un esquema de reacción de ejemplo según esta divulgación.

### Descripción detallada de la invención

Antes de que se divulguen y describan los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, debe entenderse que, a menos que se indique lo contrario, esta invención no se limita a compuestos, componentes, composiciones, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno, o similares específicos, como tales pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También debe entenderse que la terminología utilizada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones particulares solamente y no pretende ser limitante. Se debe también señalar que, tal como se utiliza en la especificación y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el" incluyen los referentes plurales a menos que se especifique lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un átomo de halógeno" como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno" incluye más de un átomo de halógeno, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, referencia a "un sustituyente" incluye uno o más sustituyentes, la referencia a "un ligando" incluye uno o más ligandos, y similares.

Como se usa en el presente documento, toda referencia al Sistema Periódico de los Elementos y grupos del mismo es 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 se haga referencia al formulario IUPAC anterior anotado con números romanos (que también aparecen en el mismo), o a menos que se indique lo contrario.

Se divulgan en el presente documento métodos para la preparación de ligandos biaromático con enlace puente que son ventajosos en comparación con los de métodos de preparación conocidos. Los métodos divulgados hacen uso de di-orto litiación directa y selectiva de fenoles protegidos lo que reduce en gran medida el número de pasos de reacción requeridos. Los ligandos encuentran uso en la preparación de compuestos de metales de transición útiles como catalizadores en la polimerización de olefinas.

El término "independientemente seleccionado" se usa en el presente documento para indicar que los grupos R, por ejemplo,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , y  $R^5$  pueden ser idénticos o diferentes (por ejemplo,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , y  $R^5$  pueden todos ser alquilos sustituidos o  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser un alquilo sustituido y  $R^3$  pueden ser un arilo, etc.). El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa (por ejemplo, un disolvente de hexano incluye hexanos). Un grupo llamado R 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 utilizan generalmente de forma intercambiable en esta memoria descriptiva, pero aquellos con habilidad en la técnica pueden reconocer ciertos compuestos como complejos y viceversa. Para los propósitos de la ilustración, determinados grupos representativos se definen en el presente documento. Estas definiciones están destinadas a complementar e ilustrar, no a excluir, las definiciones conocidas para aquellos con habilidad en la técnica.

"Opcional" u "opcionalmente" significa que el evento o circunstancia posteriormente descrito puede o puede no ocurrir, y que la descripción incluye casos donde dicho evento o circunstancia se produce y casos en donde no. Por ejemplo, la frase "hidrocarbilo opcionalmente sustituido" significa que un resto de hidrocarbilo puede o no estar sustituido y que la descripción incluye tanto hidrocarbilo no sustituido como hidrocarbilo donde hay sustitución.

El término "alquilo" como se usa en el presente documento se refiere a un grupo hidrocarburo saturado ramificado o no ramificado típicamente aunque no necesariamente que contiene de 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, tal 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. Generalmente, aunque de nuevo no necesariamente, los grupos alquilo en el presente documento pueden contener de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término "alquilo inferior" se refiere a un grupo alquilo de uno a seis átomos de carbono, específicamente de uno a cuatro átomos de carbono. "Alquilo sustituido" se refiere a un alquilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes (por ejemplo, bencilo o clorometilo), y los términos "alquilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquilo" se refieren a un alquilo en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza con un heteroátomo (por ejemplo,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  es un ejemplo de un heteroalquilo).

El término "alqueno", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado típicamente aunque no necesariamente que contiene de 2 a aproximadamente 50 átomos de carbono y al menos un doble enlace, tal como etenilo, n-propenilo, iso-propenilo, n-butenilo, isobutenilo, octenilo, decenilo, y similares. Generalmente, aunque de nuevo no necesariamente, los grupos alqueno en el presente documento contienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término "alqueno inferior" se refiere a un grupo alqueno de dos a seis átomos de carbono, específicamente de dos a cuatro átomos de carbono. "Alqueno sustituido" se refiere a un alqueno sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "alqueno que contiene heteroátomos" y "heteroalqueno" se refieren a un alqueno en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza con un heteroátomo.

El término "alquino" como se usa en el presente documento se refiere a un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado típicamente aunque no necesariamente que contiene de 2 a aproximadamente 50 átomos de carbono y al menos un triple enlace, tal como etinilo, n-propinilo, iso-propinilo, n-butinilo, isobutinilo, octinilo, decinilo, y similares. Generalmente, aunque de nuevo no necesariamente, los grupos alquino de la presente invención pueden tener de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término "alquino inferior" se refiere a un grupo alquino de dos a seis átomos de carbono, específicamente tres o cuatro átomos de carbono. "Alquino sustituido" se refiere a un alquino sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "alquino que contiene heteroátomos" y "heteroalquino" se refieren a un alquino en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza con un heteroátomo.

El término "alcoxi" como se usa en el presente documento se refiere a un grupo alquilo unido a través de un enlace de éter terminal sencillo; es decir, un grupo "alcoxi" puede ser representado como  $-\text{O}-$ alquilo, donde alquilo es como se definió anteriormente. Un grupo "alcoxi inferior" se refiere a un grupo alcoxi que tiene de uno a seis, más específicamente de uno a cuatro, átomos de carbono. El término "ariloxi" se usa de manera similar, con un arilo como se define a continuación. El término "hidroxi" se refiere a  $-\text{OH}$ .

De manera similar, el término "alquiltio" como se usa en el presente documento se refiere a un grupo alquilo unido a través de un enlace de tioéter terminal sencillo; es decir, un grupo "alquiltio" puede ser representado como  $-\text{S}-$ alquilo donde alquilo es como se definió anteriormente. Un grupo "alquiltio inferior" se refiere a un grupo alquiltio que tiene de uno a seis, más específicamente de uno a cuatro, átomos de carbono. El término "ariltio" se usa de manera similar, con un arilo como se define a continuación. El término "tioxi" se refiere a  $-\text{SH}$ .

El término "alenilo" se usa en el presente documento en el sentido convencional para referirse a un segmento molecular que tiene la estructura  $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ . Un grupo "alenilo" puede estar no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes que no son hidrógeno.

El término "arilo", como se usa en el presente documento, y a menos que se especifique lo contrario, se refiere a un sustituyente aromático que contiene un único anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están fusionados, unidos covalentemente o unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Más específicamente los grupos arilo contienen un anillo aromático o dos o tres fusionados o anillos aromáticos enlazados, por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenilo, antraceno, fenantreno, y similares. Los sustituyentes arilo pueden tener de 1 a aproximadamente 200 átomos de carbono, típicamente de 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, y específicamente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. "Arilo sustituido" se refiere a un resto arilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes (por ejemplo, toliilo, mesitilo y perfluorofenilo) y los términos "arilo que contiene heteroátomos" y "heteroarilo" se refieren a un arilo en el que al menos un átomo de carbono es sustituido con un heteroátomo (por ejemplo, los 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 del presente documento, restos de anillos múltiples son sustituyentes y en dicha realización restos de anillos múltiples pueden estar unidos a un átomo apropiado. Por ejemplo, "naftilo" puede ser 1-naftilo o 2-naftilo; "antraceno" puede ser 1-antraceno, 2-antraceno o 9-antraceno; y "fenantreno" puede ser 1-fenantreno, 2-fenantreno, 3-fenantreno, 4-fenantreno o 9-fenantreno.

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

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

El término "que contiene heteroátomos" como en un "grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomos" se refiere a una molécula o fragmento molecular en el que uno o más átomos de carbono se reemplazan con un átomo distinto al carbono, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, boro o silicio. Del mismo modo, el término "heteroalquilo" se refiere a un alquilo sustituyente que contiene heteroátomos, el término "heterocíclico" se refiere a un sustituyente cíclico que contiene heteroátomos, el término "heteroarilo" se refiere a un sustituyente arilo que contiene heteroátomos, y similares. Cuando el término "que contiene heteroátomos" aparece antes de una lista de posibles grupos que contienen heteroátomos, se pretende que el término se aplique a cada miembro de ese grupo. Es decir, la frase "alquilo, alqueno y alquino que contienen heteroátomos" es para ser interpretada como "alquilo que contiene heteroátomos, alqueno que contiene heteroátomos y alquino que contiene heteroátomos".

"Hidrocarbilo" se refiere a radicales hidrocarbilo que contienen de 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, específicamente de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, más específicamente de 1 a aproximadamente 16 átomos de carbono, incluidas especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, tales como grupos alquilo, grupos alqueno, grupos arilo, y similares. El término "hidrocarbilo inferior" se refiere a un grupo hidrocarbilo de uno a seis átomos de carbono, específicamente de uno a cuatro átomos de carbono. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a un hidrocarbilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "hidrocarbilo que contiene heteroátomos" y "heterohidrocarbilo" se refieren a un hidrocarbilo en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza con un heteroátomo.

Por "sustituido" como en "hidrocarbilo sustituido", "arilo sustituido", "alquilo sustituido", "alqueno sustituido" y similares, como se ha aludido en algunas de las definiciones antes mencionadas, se entiende que en el hidrocarbilo, hidrocarbilo, alquilo, alqueno, arilo u otro resto, al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono está sustituido con uno o más sustituyentes que son grupos funcionales tales como hidroxilo, alcoxi, alquilo, fosfina, 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. Es decir, la frase "alquilo, alqueno y alquino sustituidos" es para ser interpretada como "alquilo sustituido, alqueno sustituido y alquino sustituido". Del mismo modo, "alquilo, alqueno y alquino opcionalmente sustituidos" es para ser interpretado como "alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido y alquino opcionalmente sustituido".

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

Como se usa en el presente documento el término "sililo" se refiere al radical  $-\text{SiZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$ , donde cada uno de  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$ , y  $\text{Z}^3$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro y alquilo, alqueno, alquino, alquilo que contiene heteroátomos, alqueno que contiene heteroátomos, alquino que contiene heteroátomos, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, amino, y sililo opcionalmente sustituidos y combinaciones de los mismos.

Como se usa en el presente documento, el término "borilo" se refiere al grupo  $-\text{BZ}^1\text{Z}^2$ , donde cada uno de  $\text{Z}^1$  y  $\text{Z}^2$  es como se definió anteriormente.

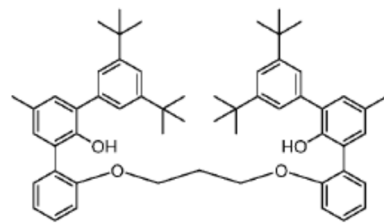
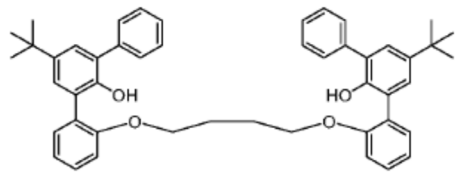
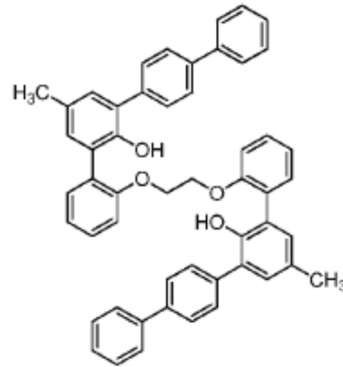
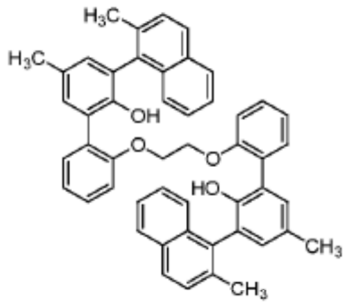
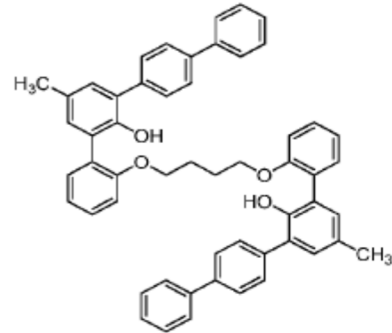
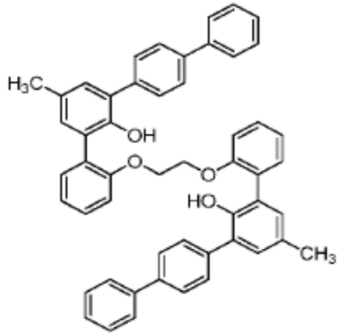
Como se usa en el presente documento, el término "fosfina" se refiere al grupo  $-\text{PZ}^1\text{Z}^2$ , donde cada uno de  $\text{Z}^1$  y  $\text{Z}^2$  es como se definió anteriormente. Como se usa en el presente documento, el término "fosfina" se refiere al grupo  $\text{PZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$ , donde cada uno de  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$  y  $\text{Z}^3$  es como se definió anteriormente. El término "amino" se usa en el presente documento para referirse al grupo  $-\text{NZ}^1\text{Z}^2$ , donde cada uno de  $\text{Z}^1$  y  $\text{Z}^2$  es como se definió anteriormente. El término "amina" se usa en el presente documento para referirse al grupo  $\text{NZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$ , donde cada uno de  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$  y  $\text{Z}^3$  es como se definió anteriormente.

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

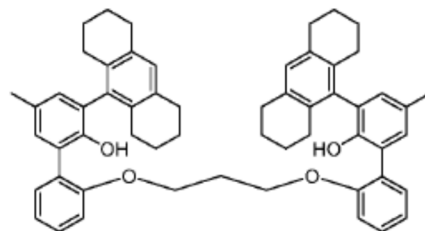
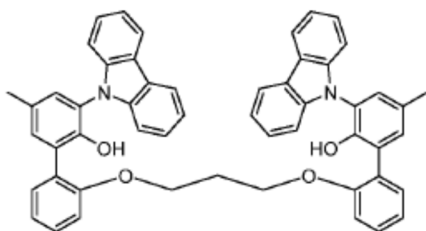
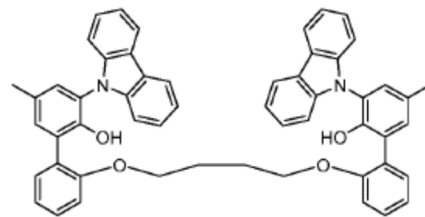
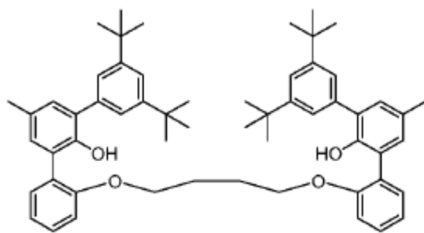
Otras abreviaturas utilizadas en el presente documento incluyen: "iPr" para referirse a isopropilo; "tBu" para referirse

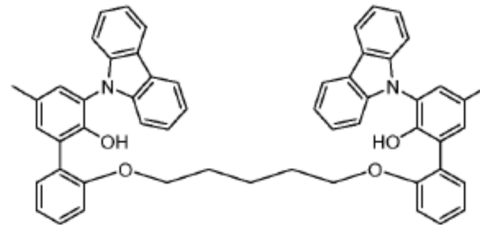
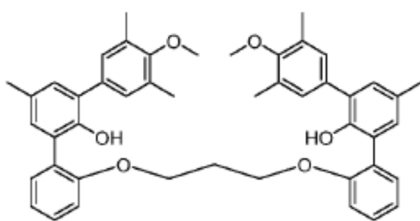
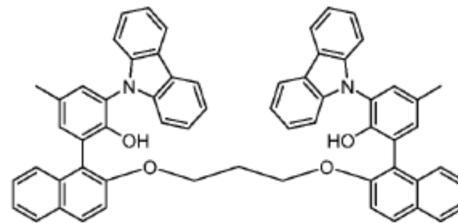
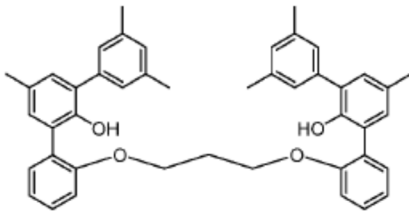
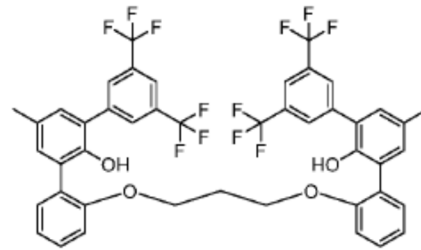
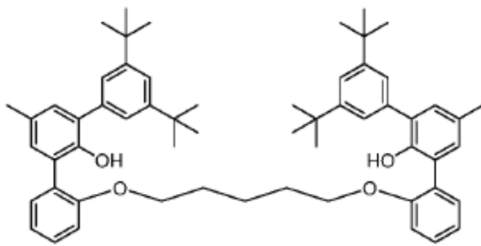
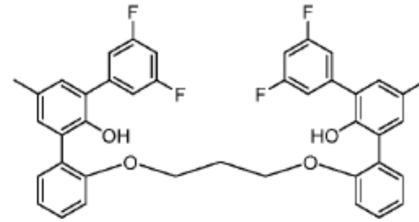
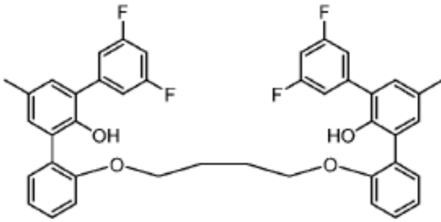
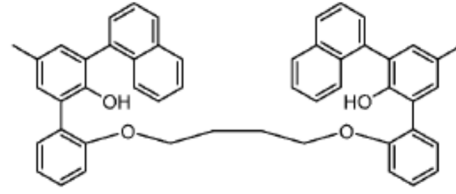
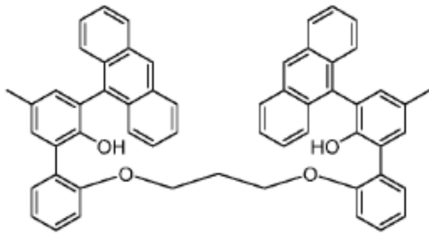
a tercbutilo; "Me" para referirse a metilo; "Et" para referirse a etilo; y "Ph" se refiere a fenilo.

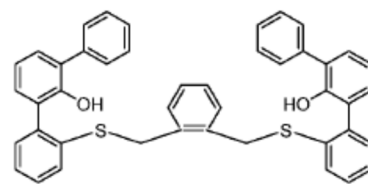
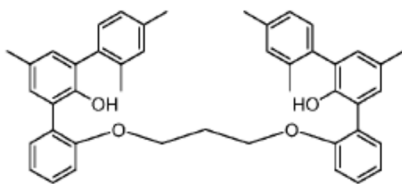
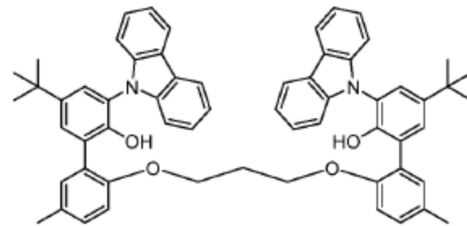
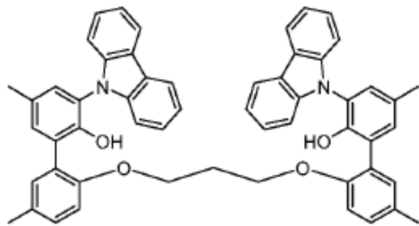
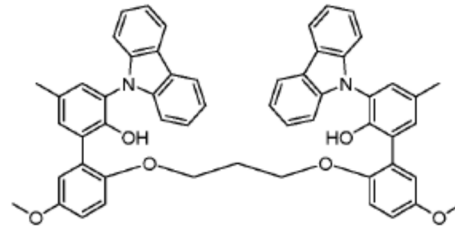
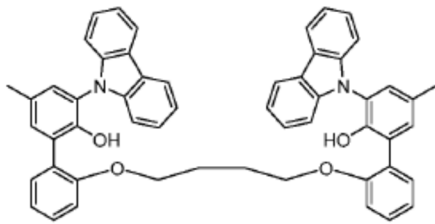
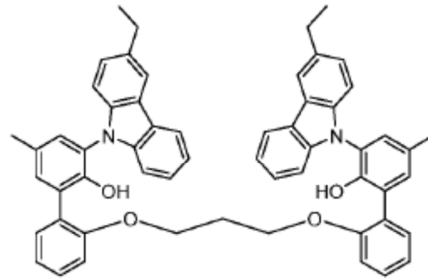
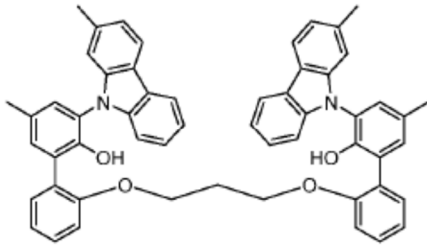
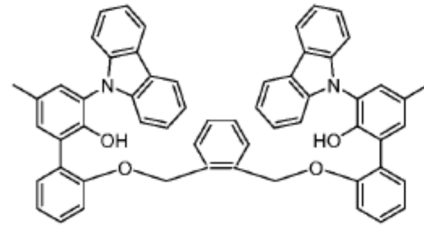
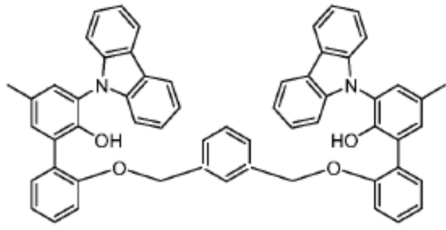
Los ligandos específicos que pueden ser preparados por los métodos divulgados en el presente documento incluyen:

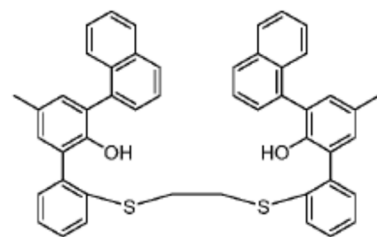
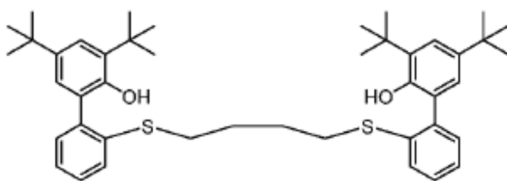
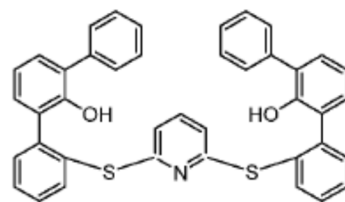
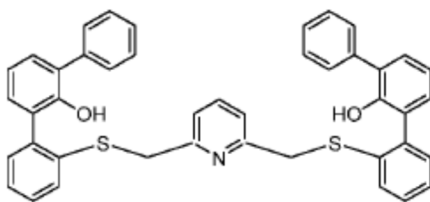
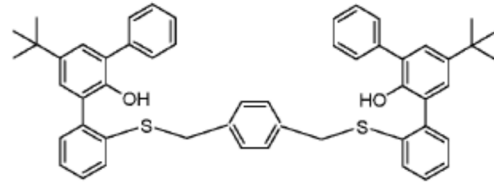
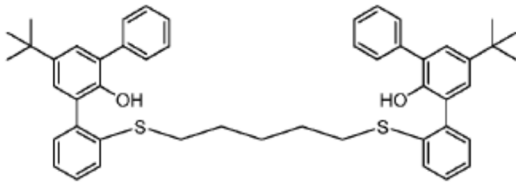
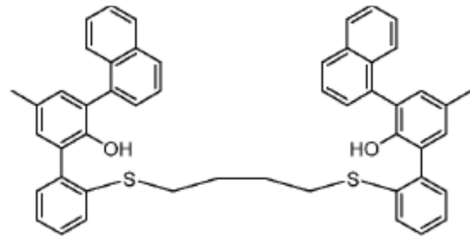
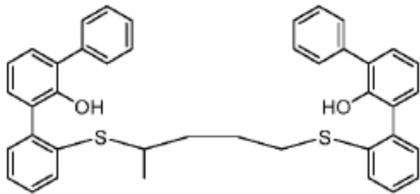
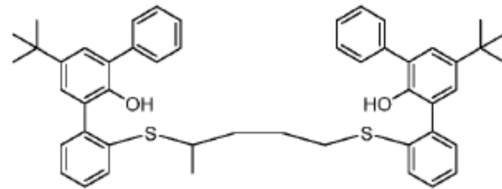
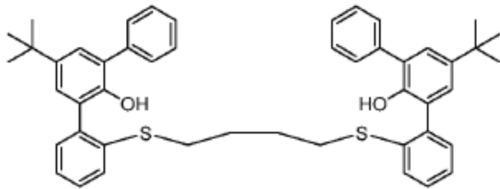
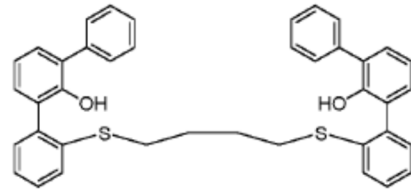
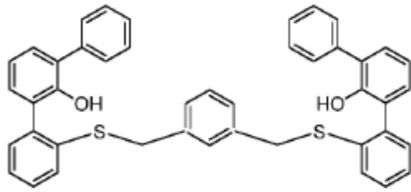


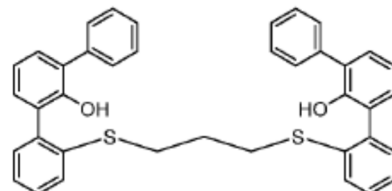
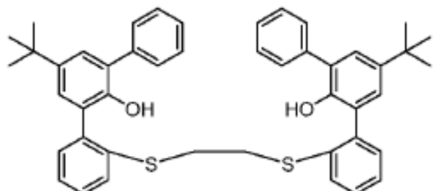
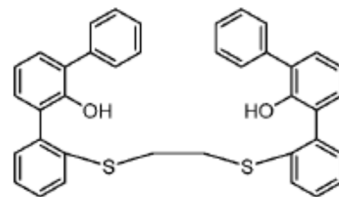
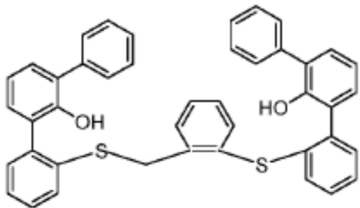
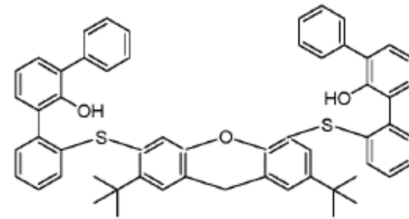
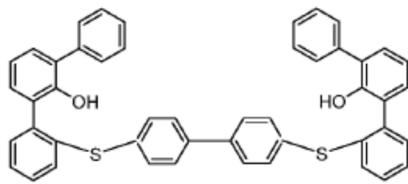
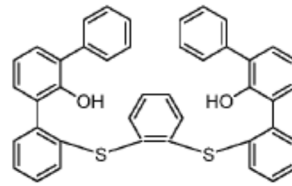
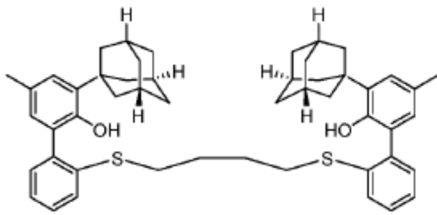
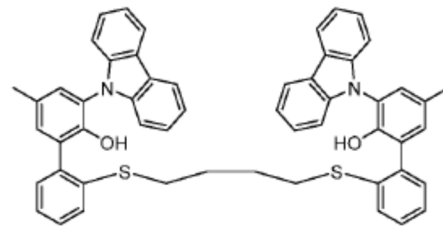
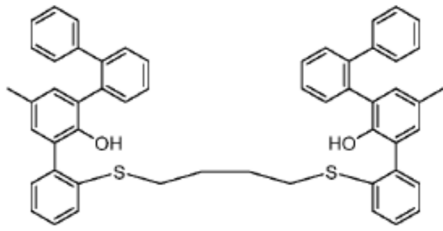
5

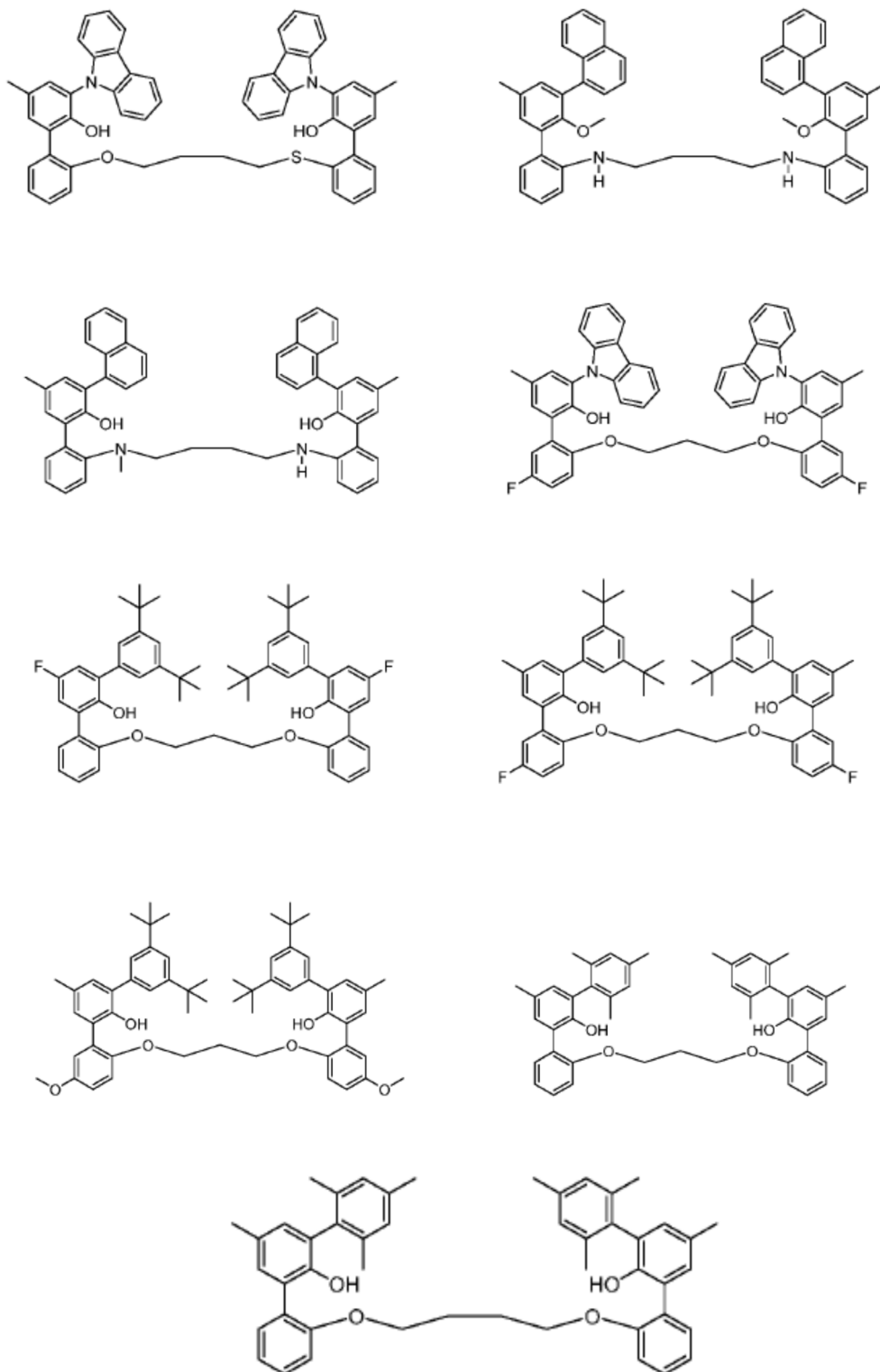








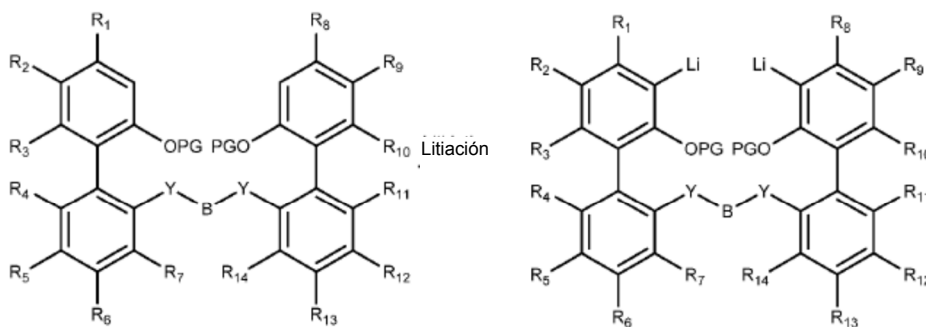




5

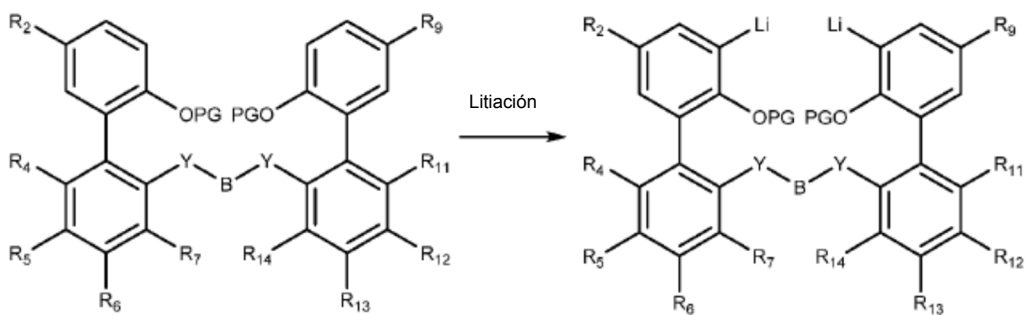
Los ligandos divulgados en el presente documento pueden ser preparados por una variedad de métodos. En general, los ligandos pueden ser preparados mediante el empleo de litiaciones di-orto dirigidas de los anillos aromáticos de difenoles con enlace puente protegidos y reacciones de acoplamiento de arilo. Los métodos pueden comprender el acoplamiento de Negishi.

10 Los siguientes esquemas ilustran métodos generales para la preparación de los ligandos. El esquema 1 ilustra la di-orto litiación de un di-fenol con enlace puente protegido.



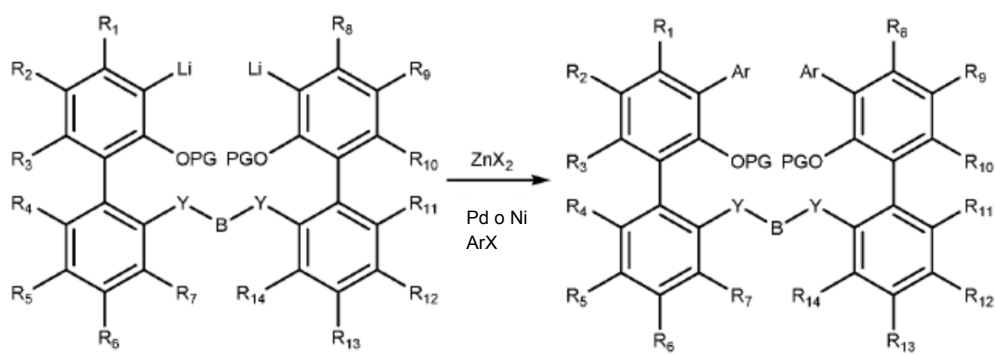
Esquema 1

El esquema 2 ilustra una di-orto litiación adicional



Esquema 2

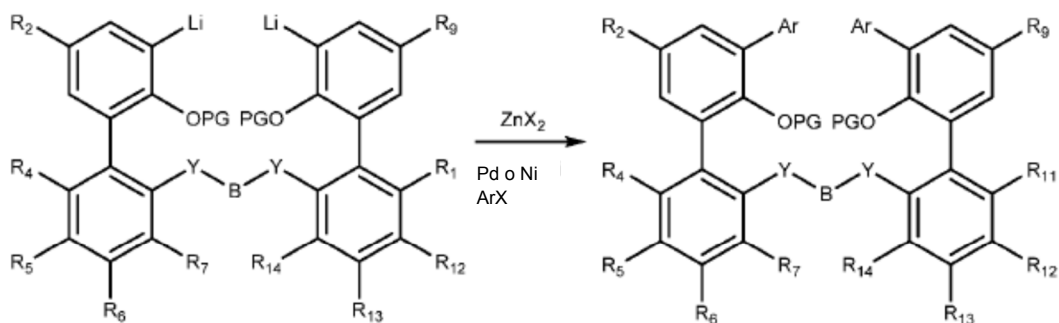
El esquema 3 ilustra la arilación a través del acoplamiento de Negishi.



Esquema 3

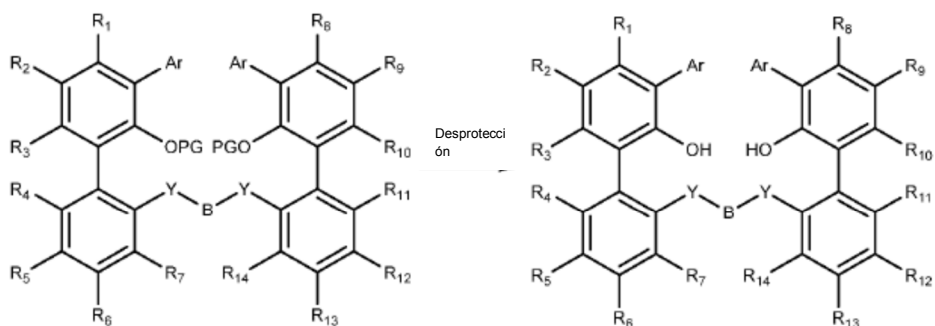


El esquema 4 ilustra la arilación a través del acoplamiento de Negishi.



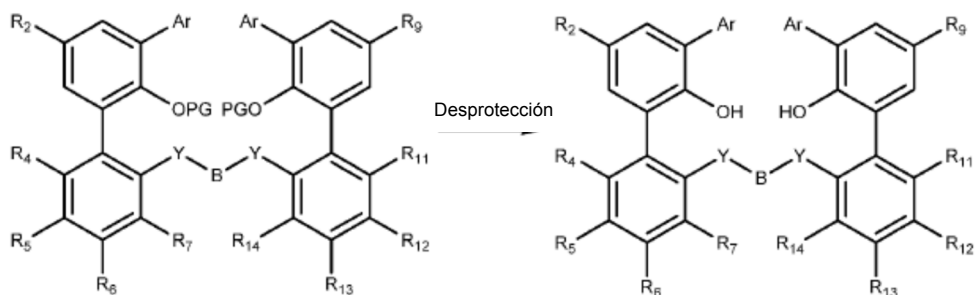
Esquema 4

El esquema 5 ilustra la desprotección.



Esquema 5

5 El esquema 6 ilustra la desprotección.



Esquema 6

en donde en uno cualquiera de los anteriores métodos 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>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos, alcoxi, ariloxi, sililo, borilo, dialquil amino, alquilito, arilitio y selenio; opcionalmente dos o más grupos R pueden combinarse juntos en estructuras de anillo y tales estructuras de anillo tienen de 3 a 100 átomos que no son átomos de hidrógeno en el anillo; B es un grupo con enlace puente que tiene de uno a 50 átomos que no son de hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente de O, S y

10

NR<sup>a</sup> en donde R<sup>a</sup> es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos; X es haluro; PG es un grupo protector.

En uno cualquiera de los anteriores métodos 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>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> puede ser independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidruro y arilo y heteroarilo opcionalmente sustituidos.

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

En cualquiera de los métodos anteriores B puede ser seleccionado del grupo que consiste en alquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, heteroalquenilo, heteroalquinilo, arilo, heteroarilo y sililo divalentes opcionalmente sustituidos.

En cualquiera de los métodos anteriores la litación puede ser realizada con un compuesto de alquilo o arilo de litio. Por ejemplo t-BuLi, litio bis(trimetilsilil)amida (LHMDS), litio diisopropilamida, y litio tetrametilpiperidina.

En cualquiera de los métodos anteriores, el catalizador de paladio puede comprender un compuesto de paladio fosfina, por ejemplo, bis(tri-terc-butilfosfina) paladio (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (Pd(dppe)<sub>2</sub>), bis[1,2-bis(difenilfosfino)etano] paladio(0) (Pd(dppf)), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno paladio, y (2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil paladio (Pd (BINAP)).

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) (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) y Pd(OAc)<sub>2</sub> y uno o más compuestos de fosfina.

En cualquiera de los métodos anteriores, el haluro de zinc puede ser cloruro de zinc (II).

En cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente la desprotección puede comprender el tratamiento con ácido. El ácido puede ser cualquier ácido prótico. Los ejemplos de ácidos incluyen el ácido clorhídrico o ácido p-tolueno sulfónico.

Una ventaja de los métodos divulgados anteriormente en el presente documento es el uso de la di-orto litación directa y selectiva del anillo aromático de un di-fenol con enlace puente protegido. Esto evita la necesidad de realizar múltiples halogenaciones de los anillos de fenol antes de la litación, lo que es una característica de los métodos divulgados anteriormente.

En una realización ilustrativa y haciendo referencia a las estructuras de la Figura 1 y al esquema de reacción en la Figura 2, la sal de litio de cresol protegido con THP se trató con cloruro de zinc. Posteriormente, se añadieron 1,2-bis(2-bromofenoxi)etano y bis(tri-terc-butilfosfina)paladio y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. El bisfenol (1) protegido con THP resultante se disolvió en THF y se enfrió a -20° C. Se añadió n-butil-litio y se permitió que la solución se calentara a temperatura ambiente. Se formó un precipitado y la sal de dilitio se aisló. A la sal de dilitio suspendida en THF se añadió dicloruro de zinc seguido de bromo-metil naftaleno y bis(tri-terc-butilfosfina)paladio y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Este producto se desprotegió por disolución en THF/MeOH con una cantidad catalítica de HCl para producir el ligando (2).

La Figura 3 ilustra un esquema de reacción similar para un ligando homólogo superior.

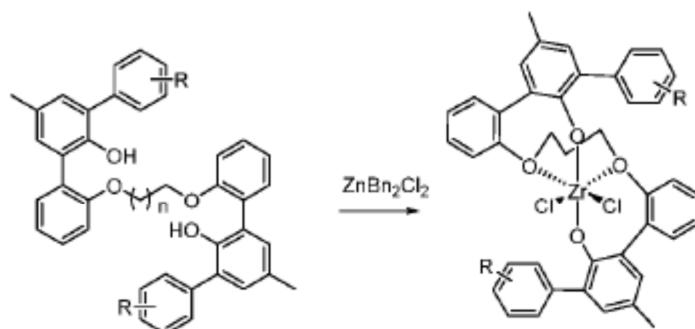
### Compuestos de ligando de metal de transición

Los compuestos de ligando de metal de transición pueden ser preparados por cualquier método de síntesis adecuada y el método de síntesis no es crítico para la presente divulgación. Un método útil de preparación de compuestos de ligando de metal de transición de la presente divulgación es por reacción de un compuesto de metal adecuado, por ejemplo uno que tenga un ligando aniónico desplazable, con los ligandos biaromáticos con enlace puente de esta divulgación. Los ejemplos no limitativos de compuestos metálicos adecuados incluyen los organometálicos, haluros metálicos, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos, organoboratos (incluidas las subclases que contienen flúor y otras), acetonaacetatos, sulfuros, sulfatos, tetrafluoroboratos, nitratos, percloratos, fenóxidos, alcóxidos, silicatos, arseniatos, borohidruros, naftenatos, ciclooctadienos, complejos conjugados de dieno, tiocianatos, cianatos y los cianuros metálicos. El compuesto metálico puede ser un haluro organometálico o haluro metálico. El compuesto metálico puede ser un organometálico.

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

El compuesto metálico, por ejemplo, puede ser 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 hafnio.

Una reacción de ejemplo se ilustra a continuación.



Los ejemplos de compuestos metálicos útiles incluyen:

5 (i) tetrametilzirconio, tetraetilzirconio, dicloruro de zirconio( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno), bis(trietilfosfina) y dicloruro de zirconio( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno) bis(tri-n-propilfosfina), tetrakis[trimetilsililmetil]zirconio, tetraquis[  
[dimetilsililmetil]zirconio, tetraquis[dimetilamino]zirconio, diclorodibencilzirconio(dietileterato), clorotribencilzirconio, triclوروبencilzirconio, bis[dimetilamino]bis[bencil]zirconio, y tetrabencilzirconio;

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

(iii) tetrametilhafnio, tetraetilhafnio, dicloruro de hafnio( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno), bis(trietilfosfina) y dicloruro de hafnio( $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno) bis(tri-n-propilfosfina), tetrakis[trimetilsililmetil]hafnio, tetrakis[dimetilamino]hafnio, diclorodibencilhafnio(dietileterato), clorotribencilhafnio, triclوروبencilhafnio, bis[dimetilamino]bis[bencil]hafnio y tetrabencilhafnio.

## 15 Ejemplos

Debe entenderse que si bien la presente divulgación se ha descrito junto con las realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior pretende ilustrar y no limitar el alcance de la divulgación. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la materia a la que pertenece la divulgación. Por lo tanto, los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la materia una divulgación completa y una descripción de cómo hacer y usar las composiciones divulgadas, y no están destinados a limitar el alcance de la divulgación.

25 Todos los reactivos fueron adquiridos de proveedores comerciales y se usaron tal como se recibieron a menos que se indique lo contrario. Los disolventes se purgaron con  $N_2$  y se secaron sobre tamices moleculares de 3 Å. La cromatografía de capa fina analítica (CCF) se realizó en Selecto Plates (200 $\mu$ m) previamente recubiertas con un indicador fluorescente. La visualización se realizó utilizando luz ultravioleta (254 nm). La cromatografía en columna ultrarrápida se realizó con gel de sílice Sigma Aldrich 60 Å (malla 70-230) usando los sistemas de disolvente especificados. Los espectros de RMN se registraron en un Bruker 400 o 500 RMN con desplazamientos químicos referidos a picos residuales de disolvente.

30 1,2-Bis((5'-metil-2'-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)etano (1): se suspendió la sal de litio de cresol protegido con THP (4,88 g, 18,1 mmol) en 60 ml de THF. Se añadió cloruro de zinc seco (3,04, 22,3 mmol, volviéndose la solución transparente. Después de 20 minutos, se añadió 1,2-bis(2-bromofenoxi)etano y bis(tri-terc-butilfosfina)paladio (250 mg, 0,55 mmol) y la solución naranja se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Se añadió agua y tolueno a la reacción y la capa orgánica se separó, se lavó con 2 porciones de agua, se secó ( $MgSO_4$ ), se filtró y se concentró.

35 2',2''-(Etano-1,2-diilbis(oxi))bis(5-metil-3-(2-metilnaftalen-1-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol) (2): el bisfenol (1) anterior protegido con THP (3,08 g, 5,1 mmol) se disolvió en 20 ml de THF y se enfrió a  $-20^\circ C$ . Se añadió n-butillitio (4,25 ml, 2,62 M en hexanos) y la solución se dejó calentar a temperatura ambiente. Se formó un precipitado después de 30 minutos y después la reacción se agitó durante 2,5 horas adicionales. El sólido se recogió por filtración y se lavó con THF dando 2,5 g de sal de dilitio. Se añadió a la sal de dilitio (1,24 g, 1,66 mmol) suspendida en 20 ml de THF, dicloruro de zinc (270 mg, 1,98 mmol). Después de 20 minutos, se añadió bromo-metilnaftaleno (740 mg, 3,35 mmol) y bis (tri-terc-butilfosfina)paladio (33 mg, 0,06 mmol) y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Se añadió

tolueno, se eliminó el THF al vacío, y la solución se lavó con 3 porciones de agua. Luego se secó ( $\text{MgSO}_4$ ), se filtró, y concentró a un aceite amarillo. Este aceite se desprotegió disolviéndolo en 30 ml de THF/MeOH (1:2) con una cantidad catalítica de HCl. La reacción se dejó agitar durante la noche, luego se concentró y se disolvió de nuevo en tolueno. Después de secar sobre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{MgSO}_4$  y eliminar el tolueno, el producto se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento del 25%.

5 Complejo de Zr (3): Se disolvió  $\text{ZrBn}_2\text{C}_2\text{Et}_2\text{O}$  (255 mg, 0,61 mmol) en aproximadamente 5 ml de tolueno y se combinó con una solución de tolueno del ligando (2) (450 mg, 0,64 mmol). La solución se calentó a  $85^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 2 horas a medida que se formaba un precipitado gris. El sólido se recogió por filtración y se lavó con tolueno y pentano.  $^1\text{H}$  RMN mostró el producto como 2 isómeros principales.

10 2,2'''-(Etano-1,2-diilbis(oxi))bis(5'-metil-[1,1':3',1'':4'',1'''-cuaterfenilo]-2'-ol) (4): Se añadió a la sal de dilitio del bisfenol protegido con THP (1) anterior (1,19 g, 1,59 mmol) suspendido en 20 ml de THF, dicloruro de zinc (440 mg, 3,22 mmol). Después de agitar durante 15 minutos, se añadió 4-bromobifenilo (750 mg, 3,22 mmol) y bis (tri-terc-butilfosfina)paladio (53 mg, 0,10 mmol) y la reacción se calentó a  $65^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Después de enfriar, se añadió tolueno y agua a la reacción y la mezcla se lavó con agua, se secó ( $\text{MgSO}_4$ ), se filtró y se concentró. El aceite se disolvió de nuevo en THF/MeOH (1:2) y se desprotegió con HCl catalítico como se describió anteriormente.

15 Complejo de Zr (5): Se disolvió  $\text{ZrBn}_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})$  (520 mg, 1,24 mmol) en aproximadamente 15 ml de tolueno y se combinó con una solución en tolueno del ligando (4) (912 mg, 1,25 mmol). La solución se calentó a  $85^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 2 horas, formando un precipitado blanco. El sólido se recogió por filtración y se lavó con pentano, dando 1,01 g de producto.

20 1,4-Bis((5'-metil-2'-(tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)butano (6): Se preparó siguiendo el procedimiento de acoplamiento de Negishi descrito anteriormente. Se hizo reaccionar una sal de litio de cresol protegido con THP (9,7 g, 34 mmol) y  $\text{ZnCl}_2$  (6,08 g, 42 mmol) durante 20 minutos antes de añadir bis(tri-terc-butilfosfina)paladio (360 mg, 0,68 mmol) y 1,4-bis(2-bromofenoxi)butano (7,24 g, 17 mmol), luego se agitó a temperatura ambiente durante la noche.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,39 - 1,81 (m, 10 H), 2,28 (s, 6 H), 3,47 (m, 2 H), 3,71 (m, 2 H), 3,83 (m, 4 H), 5,21 (m, 2 H), 6,85 (d,  $J=8,0$  Hz, 2 H), 6,96 (m, 2 H), 7,05 (m, 6 H), 7,25 (m, 4 H).

25 2,2'''-(butano-1,4-diilbis(oxi))bis(5'-metil-3-(2-metilnaftalen-1-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol) (7): El bisfenol (6) protegido anteriormente (12,9 g, 20,7 mmol) se diluyó con n-butil-litio (17,4 ml, 2,5 mmol en hexanos) y se acopló como se describió anteriormente. La sal de dilitio (3 g, 4,7 mmol) y dicloruro de zinc (770 mg, 5,6 mmol) se disolvieron en THF, luego se calentaron durante la noche con bromometilnaftaleno (1,47 ml, 9,5 mmol) y bis(tri-terc-butilfosfina)paladio (48 mg, 0,09 mmol). El producto resultante se desprotegió con una solución de p-TSA (aproximadamente 100 mg) en THF/EtOH (1:1).  $^1\text{H}$ RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,66 (s ancho, 4 H), 2,23 (s, 4 H), 2,26 (s, 2 H), 2,35 (s, 6 H), 3,79 (s ancho, 2 H), 6,85 (d,  $J=8,0$  Hz, 2 H), 6,94 (m, 2 H), 7,14 (m, 4 H), 7,39 (m, 12 H), 7,80 (m, 4 H).

30 Complejo de Zr (8): El ligando (7) (140 mg, 190 mmol) se disolvió en 5 ml de tolueno y se combinó con una solución de 5 ml en tolueno de  $\text{ZrBn}_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})$  (75 mg, 190 mmol). La solución se calentó a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 horas, luego se concentró hasta un sólido que se recristalizó en tolueno y hexano.

35 2,2'''-(butano-1,4-diilbis(oxi))bis(5'-metil-[1,1':3',1'':4'',1'''-cuaterfenil]-2'-ol) (9): el bisfenol protegido (6) anterior (12,9 g, 20,7 mmol) se diluyó con n-butil-litio (17,4 ml, 2,5 mmol en hexanos) y se acopló como se describió previamente. La sal de dilitio (3 g, 4,7 mmol) y dicloruro de zinc (770 mg, 5,6 mmol) se disolvieron en THF, luego se calentaron durante la noche con bromobifenilo (2,2 g, 9,5 mmol) y bis(tri-terc-butilfosfina)paladio (48 mg, 0,09 mmol). El producto resultante se desprotegió con una solución de p-TSA (aproximadamente 100 mg) en THF/EtOH (1:1).  $^1\text{H}$ RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,81 (m, 4 H), 2,33 (s, 6 H), 3,96 (m, 4 H), 6,91 (d,  $J=8,0$  Hz, 2 H), 7,03 (d,  $J=2,0$  Hz, 2 H), 7,11 (t,  $J=7,2$  Hz, 2 H), 7,17 (d,  $J=2,0$  Hz, 2 H), 7,37 (m, 6 H), 7,45 (m, 6 H), 7,56 (m, 2 H), 7,63 (m, 6 H).

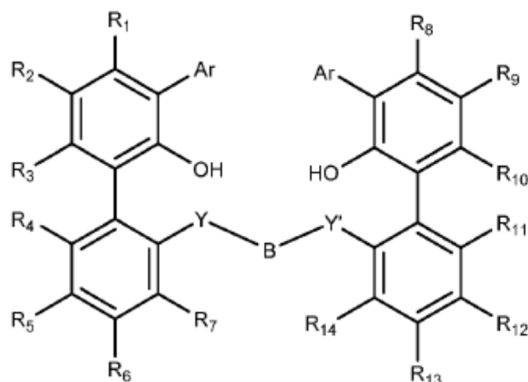
40 Complejo de Zr (10): El ligando (9) (122 mg, 160 mmol) se disolvió en 5 ml de tolueno y se combinó con una solución de 5 ml en tolueno de  $\text{ZrBn}_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})$  (63 mg, 160 mmol). La solución se calentó a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 horas, luego se concentró hasta un sólido que se recristalizó en tolueno y hexano. El lavado del polvo amarillo pálido dio el producto con un rendimiento del 83%.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  1,26 (m, 4 H), 2,38 (s, 6 H), 3,87 (m, 2 H), 4,44 (m, 2 H), 5,45 (m, 2 H), 6,80 (m, 2 H), 7,12 (m, 4 H), 7,37 (m, 10 H), 7,82 (m, 7 H), 7,93 (m, 4 H).

45 Por razones de brevedad, sólo ciertos intervalos se divulgan explícitamente en este documento. Sin embargo, los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para explicitar un intervalo no indicado explícitamente, así como, los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para explicitar un intervalo no indicado explícitamente, de esta manera, los intervalos de cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para explicitar un intervalo no indicado explícitamente.

50

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un ligando de fenol biaromático con enlace puente de fórmula (I) que comprende al menos una etapa de directamente di-orto litar los anillos aromáticos de un difenol biaromático con enlace puente protegido

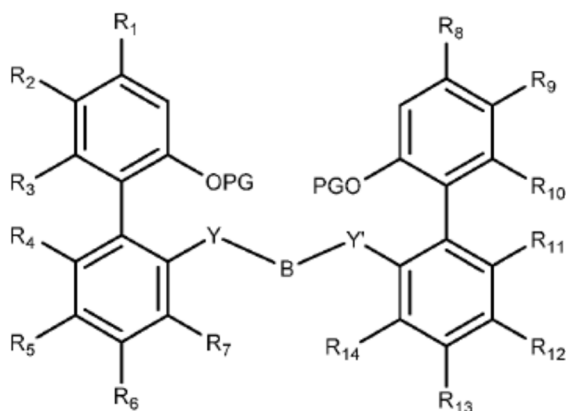


(I)

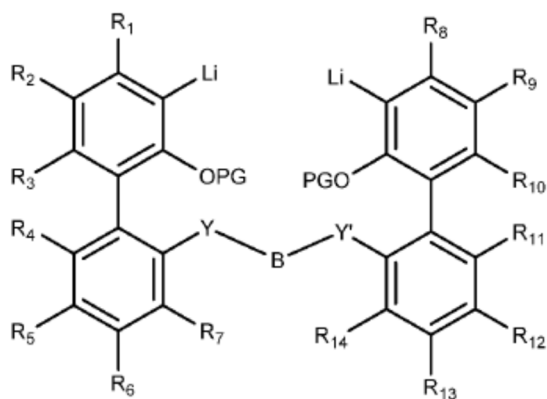
5 en donde cada  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, haluro, hidrocarbilo opcionalmente sustituido, hidrocarbilo opcionalmente sustituido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

en donde el término "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado ramificado o no ramificado así como a grupos cicloalquilo

15 2. Un método según la reivindicación 1 que comprende al menos un paso de acoplamiento de arilo.  
 3. Un método según la reivindicación 2, en donde el acoplamiento de arilo comprende al menos un paso de acoplamiento de Negishi.  
 4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende los pasos de:  
 a) tratar un fenol biaromático protegido de fórmula (II) con un agente de litiación para producir un fenol biaromático protegido con dilio de fórmula (III);

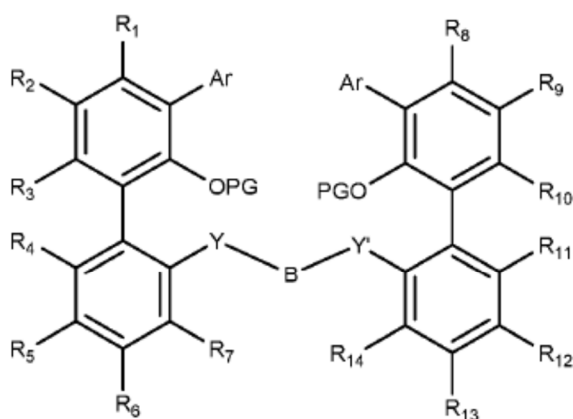


(II)



(III)

b) tratar el fenol biaromático protegido con dilio de fórmula (III) con un compuesto de zinc y un compuesto de fórmula ArX en presencia de un catalizador de paladio o níquel, para producir un fenol biaromático protegido de fórmula (IV); y



(IV)

5

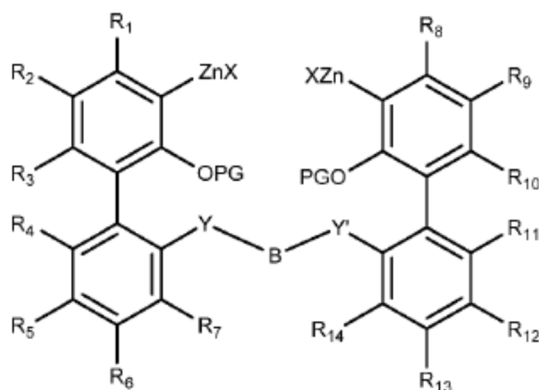
c) desproteger el compuesto de fórmula (IV) para dar el ligando de fenol biaromático de fórmula (I);

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>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</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 selenio; opcionalmente dos o más grupos R pueden combinarse juntos en estructuras de anillo y tales estructuras de anillo tienen de 3 a 100 átomos que no son átomos de hidrógeno en el anillo; B es un grupo con enlace puente que tiene de uno a 50 átomos que no son de hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente de O, S y NR<sup>a</sup> y PR<sup>a</sup> en donde R<sup>a</sup> es un hidrocarbilo opcionalmente sustituido; Ar es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos; X es haluro; PG es un grupo protector.

10

5. Un método según la reivindicación 4 que comprende los pasos de:

15 a) tratar el fenol biaromático protegido con dilio de fórmula (III) con un haluro de zinc para producir la sal de haluro de zinc de un fenol biaromático protegido de fórmula (V); y



(V)

b) tratar la sal de haluro de zinc del fenol biaromático protegido de fórmula (V) con un compuesto de fórmula ArX en presencia de un catalizador de paladio o de níquel para producir el compuesto de fórmula (IV).

6 Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el grupo con enlace puente B se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbilo divalente opcionalmente sustituido e hidrocarbilo divalente opcionalmente sustituido que contiene heteroátomos; o

en donde B se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alqueniilo, alquinilo, heteroalquilo, heteroalqueniilo, arilo, heteroarilo y sililo divalentes opcionalmente sustituidos; o

10 en donde B está representado por la fórmula general  $-(QR^{15}_{2-z})_z-$  en donde cada Q es o carbono o silicio y cada  $R^{15}$  puede ser el mismo o diferente de los otros de tal manera que cada  $R^{15}$  se selecciona del grupo que consiste en hidruro y hidrocarbilo que contiene heteroátomos opcionalmente sustituidos, y opcionalmente dos o más grupos  $R^{15}$  pueden estar unidos en una estructura de anillo que tiene de 3 a 50 átomos en la estructura del anillo sin contar átomos de hidrógeno; z' es un número entero de 1 a 10 y z" es 0, 1 o 2; o

en donde B comprende un alquilo divalente opcionalmente sustituido.

15 7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidruro, y opcionalmente alquilo y arilo sustituidos.

20 8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde Ar se selecciona independientemente del grupo que consiste en fenilo, naftilo, bifenilo, antraceniilo, y fenantreniilo opcionalmente sustituidos; o

en donde Ar se selecciona independientemente del grupo que consiste en tiofeno, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano o análogos de estos anillos fusionados al benceno.

9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en donde PG se selecciona de metilo, bencilo, bencilo sustituido, alcoximetilo, tetrahidropiranilo, sililo, y alilo.

25 10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la litiación se lleva a cabo con un compuesto de alquil-litio o aril-litio.

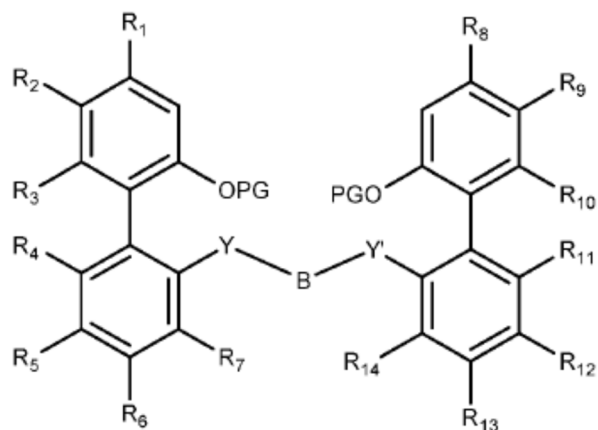
11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la litiación se lleva a cabo con  ${}^t\text{BuLi}$

30 12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en donde el compuesto de zinc o el haluro de zinc comprende cloruro de zinc(II).

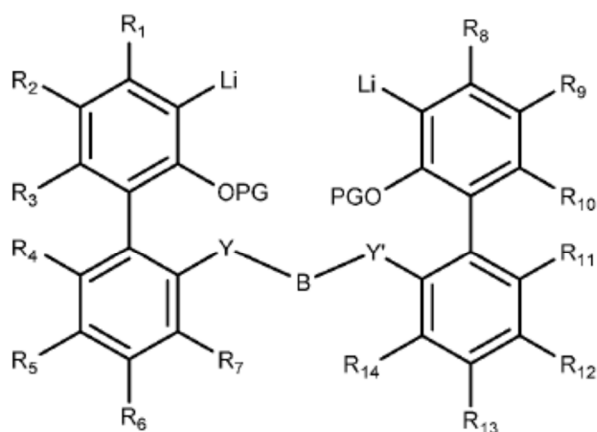
13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12, en donde el catalizador de paladio o el catalizador de níquel comprende un compuesto de fosfina de paladio o fosfina de níquel.

14. Un método según la reivindicación 13, en donde el compuesto de fosfina de paladio comprende bis(tri-terc-butilfosfina)paladio.

15. Un método para preparar un fenol biaromático protegido con dilio de fórmula (III), el método comprende tratar un fenol biaromático protegido (II) con un agente de litiación para rendir el fenol biaromático protegido con dilio de fórmula (III)



(II)



(III)

5

en donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ , y  $R^{14}$  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 selerio; opcionalmente, dos o más grupos R pueden combinarse en estructuras de anillo y tales estructuras de anillo tienen de 3 a 100 átomos que no son de hidrógeno en el anillo; B es un grupo con enlace puente que tiene de uno a 50 átomos que no son de hidrógeno; Y e Y' se seleccionan independientemente de O, S,  $NR^a$  y  $PR^a$  en donde  $R^a$  es hidrocarbilo opcionalmente sustituido; PG es un grupo protector;

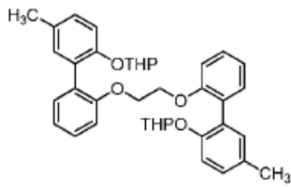
10

en donde el término "alquilo" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado ramificado o no ramificado así como a grupos cicloalquilo.

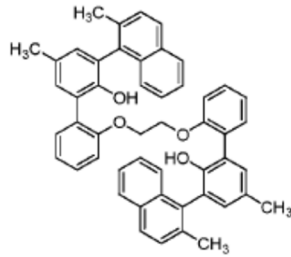
15



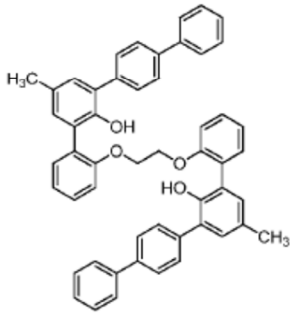
Figura 1



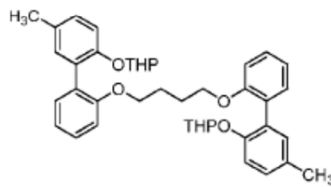
(1)



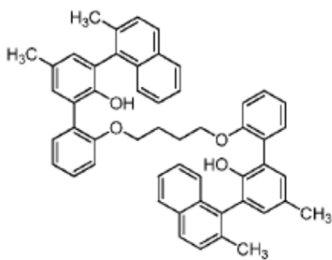
(2)



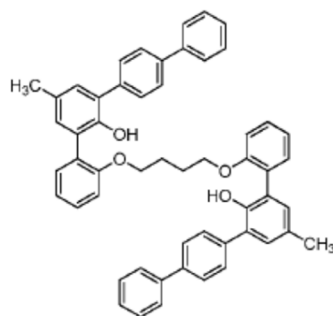
(4)



(6)



(7)



(9)

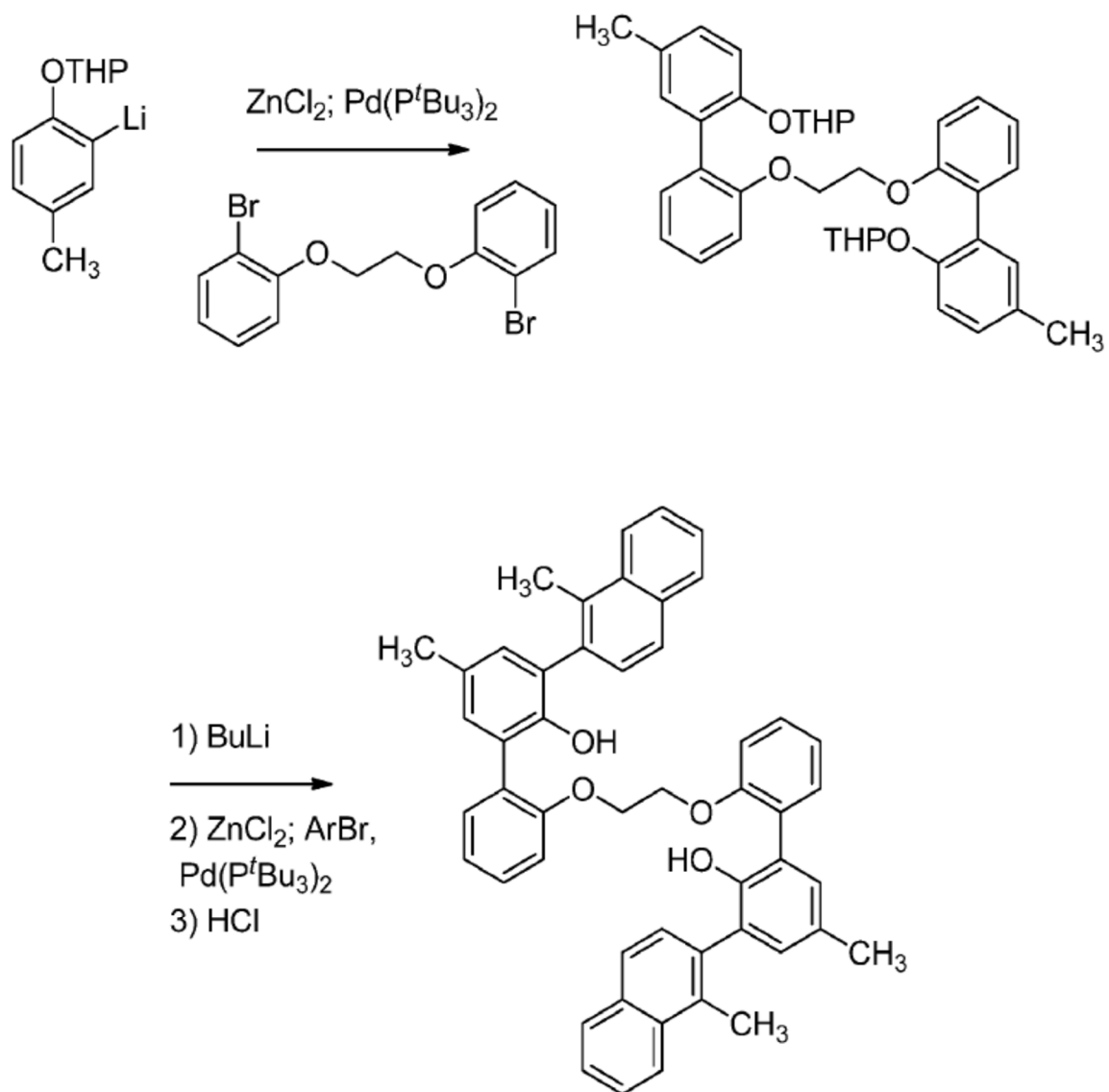


Figura 2

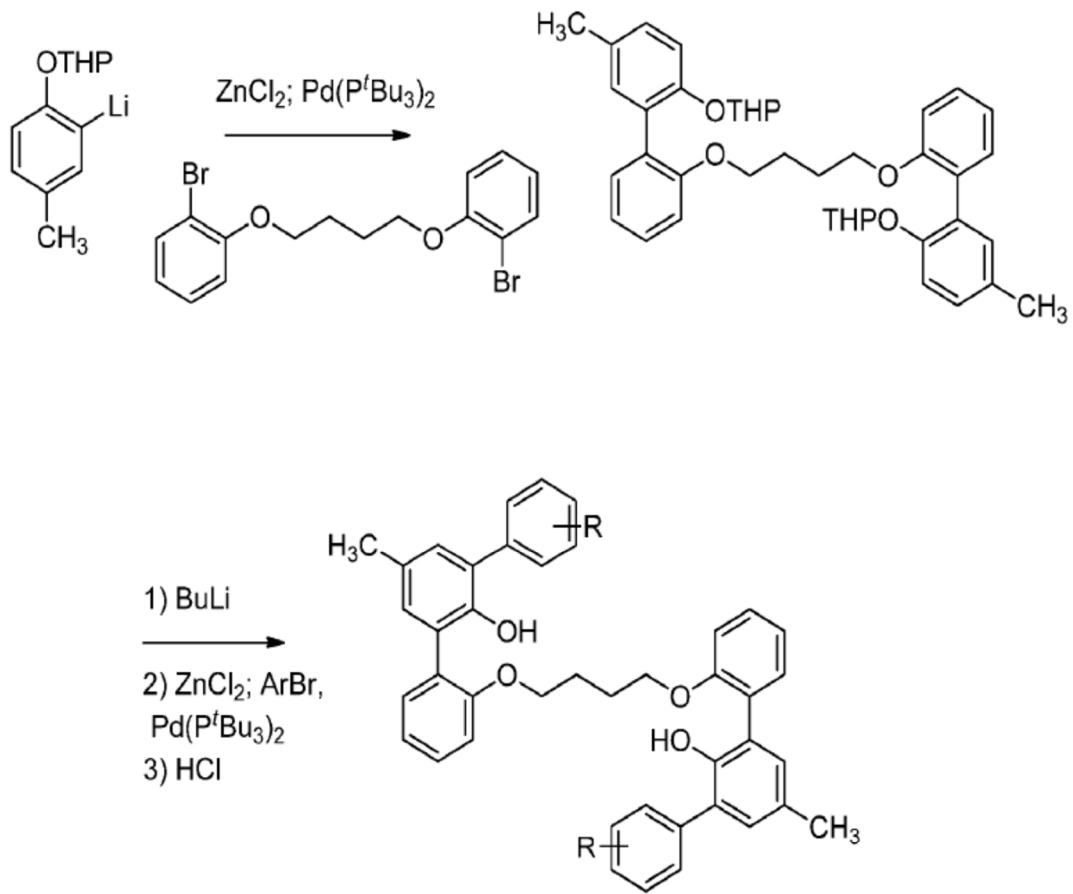


Figura 3