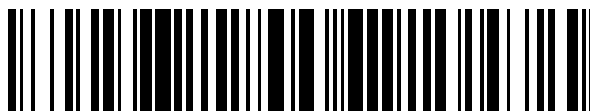


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 628**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/643 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2016 PCT/US2016/040577**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17004462**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2016 E 16739641 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3317313**

54 Título: **Un proceso de polimerización para producir polímeros basados en etileno**

30 Prioridad:

30.06.2015 US 201562187121 P

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

07.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FIGUEROA, RUTH;
KLOSIN, JERZY y
FONTAINE, PHILIP P.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 785 628 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

Un proceso de polimerización para producir polímeros basados en etileno

Campo de la invención

La presente descripción se refiere a un proceso de polimerización para producir polímeros basados en etileno.

5 Antecedentes de la invención

Los polímeros basados en olefinas tales como polietileno y/o polipropileno se producen a través de diversos sistemas catalíticos. La selección de tales sistemas catalíticos usados en el proceso de polimerización de los polímeros basados en olefina es un factor importante que contribuye a las características y propiedades de tales polímeros basados en olefina.

10 El polietileno es conocido para uso en la fabricación de una amplia variedad de artículos. El proceso de polimerización de polietileno se puede variar en varios aspectos para producir una amplia variedad de resinas de polietileno resultantes que tienen diferentes propiedades físicas que hacen que las diversas resinas sean adecuadas para uso en diferentes aplicaciones. En general, se sabe que el polietileno se puede producir en uno o más reactores convencionales, p. ej. reactores de circuito cerrado, reactores esféricos, reactores isotérmicos, reactores de fase
15 gaseosa de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos, en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. En los reactores de fase de disolución, los monómeros de etileno y uno o más comonómeros opcionales están presentes en un diluyente líquido, como un alcano o isoalcano, por ejemplo, isobutano.

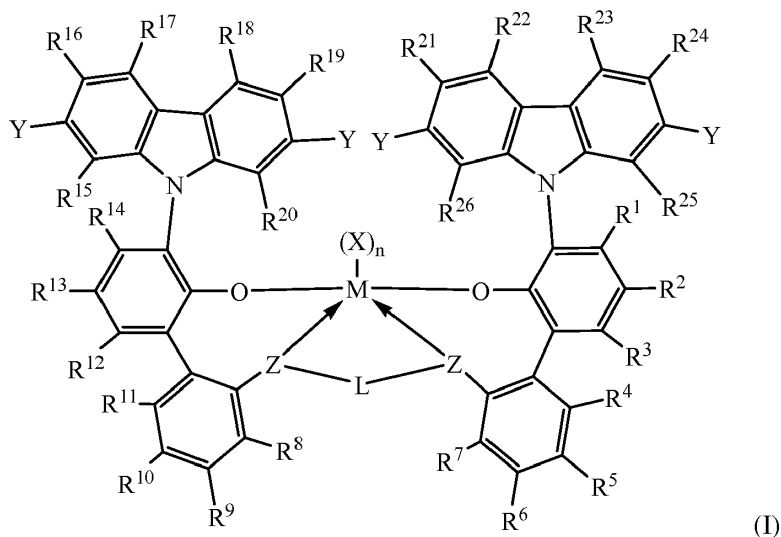
A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de sistemas catalíticos adecuados para la producción de poliolefinas, como la polimerización de polietileno y/o polipropileno, todavía existe la necesidad de un procatalizador y un sistema catalizador que exhiba una selectividad muy alta hacia el etileno durante las reacciones de copolimerización de etileno/ α -olefina y poder producir polímeros de mayor peso molecular a temperaturas de reacción relativamente más altas. Además, a pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de poliolefinas, tales como copolímeros a base de polietileno, con propiedades mejoradas, todavía existe una necesidad de un polietileno que tenga propiedades mejoradas.

25 Son deseables catalizadores de polimerización de olefinas a alta temperatura que polimericen etileno con una selectividad muy alta en presencia de α -olefinas (y particularmente, 1-octeno). El catalizador de este tipo puede usarse para producir polímeros a base de etileno con alto peso molecular y ramificación de cadena larga cero a altas temperaturas del reactor con muy alta eficiencia. Se espera que el desarrollo de resinas nuevas y mejoradas requiera catalizadores con una selectividad aún mayor hacia el etileno en presencia de α -olefinas (es decir, 1-octeno)
30 mientras mantiene una capacidad de alto peso molecular y eficiencia a al menos 190 °C de temperatura del reactor que los catalizadores disponibles actualmente.

Sumario de la invención

En una realización, la presente descripción proporciona un proceso de polimerización para producir polímeros basados en etileno que comprenden polimerizar etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de un sistema catalizador en un sistema de reactor que tiene uno o más reactores, en donde el sistema catalizador comprende;

uno o más procatalizadores que comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (I) a continuación:



en donde:

M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y

5 cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntas para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro; y

cada Z independientemente es O, S, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)N, o hidrocarbilo(C₁-C₄₀)P; y

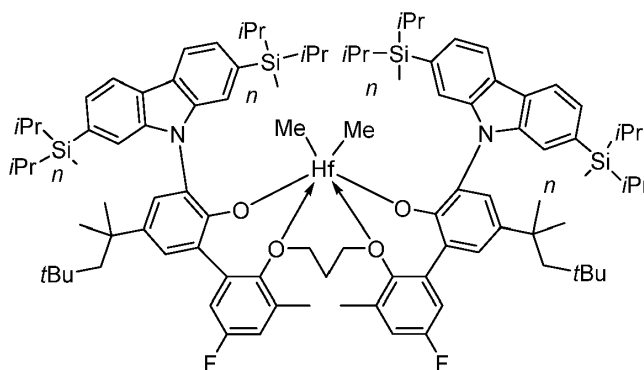
10 L es hidrocarbilenilo(C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilenilo(C₂-C₄₀), en donde el hidrocarbilenilo(C₂-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de enlazador de 2 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que enlaza los átomos Z en la fórmula (I) (a los que está unido L) y el heterohidrocarbilenilo(C₂-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de enlazador de 2 átomos a 10 átomos que enlaza los átomos Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 2 a 10 átomos de la cadena principal del enlazador de 2 átomos de 10 átomos del heterohidrocarbilenilo(C₂-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono o heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo(C₁-C₄₀), cada R^P es hidrocarbilo(C₁-C₄₀); y cada R^N es hidrocarbilo(C₁-C₄₀) o ausente; y

15 cada R¹⁻²⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un hidrocarbilo(C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y cualquier combinación de los mismos, cada uno de los grupos hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenilo y heterohidrocarbilenilo independientemente no están sustituidos o están sustituidos con uno o más sustituyentes R^S, cada R^S independientemente es un átomo de halógeno, sustitución de polifluoro, sustitución de perfluoro, alquilo(C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)- o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un hidrocarbilenilo(C₁-C₁₈) no sustituido, en donde cada R independientemente es un hidrocarbilo(C₁-C₁₈) no sustituido;

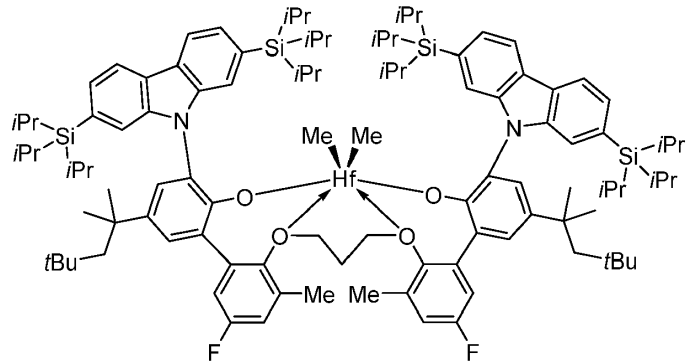
20 cuando R⁷ es H, R⁸ es un hidrocarbilo(C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; o cuando R⁸ es H, entonces R⁷ es un hidrocarbilo(C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

25 opcionalmente dos o más grupos R de los grupos R¹⁻²⁶ (por ejemplo, de R¹⁻⁷, R⁸⁻¹⁴, R⁸⁻¹¹, R¹⁻³, R⁴⁻⁷, R¹⁵⁻²⁰, R²¹⁻²⁶) pueden combinarse juntos en estructuras de anillo teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno; e

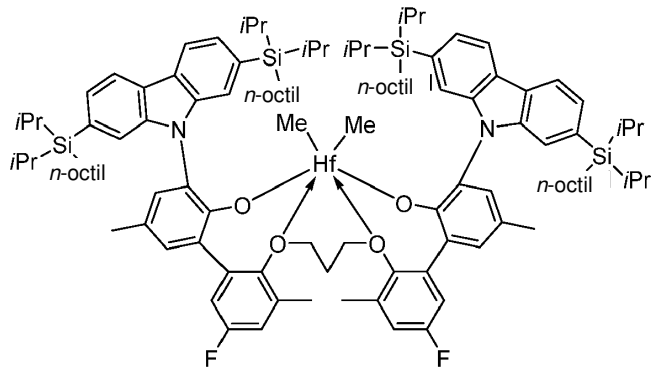
35 Y tiene la fórmula -T(R^d)_b y contiene más de cuatro átomos que no son de hidrógeno, en donde T, independientemente para cada aparición de Y, se selecciona del grupo que consiste en C, Si, Ge, N, O, S, P o una combinación de los mismos y en donde T está sustituido con sustituyentes R^d, siendo b un número entero de 1 a 3, dependiendo de la valencia de T y R^d, cada R^d es un sustituyente y se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo(C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomos de halógeno y cualquier combinación de los mismos, siempre que cuando T sea Si, el uno o más procatalizadores comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en



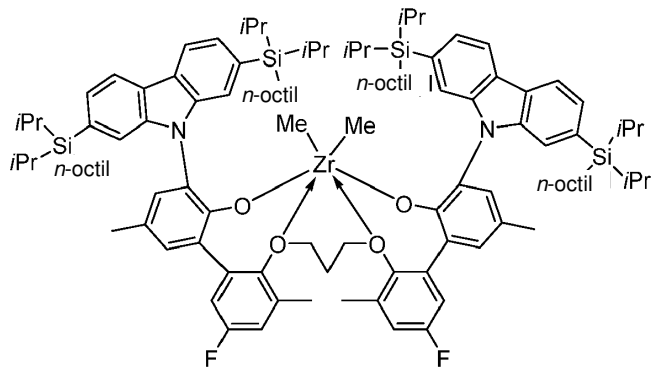
en donde Me es un grupo metilo y tBu es un grupo *terc*-butilo



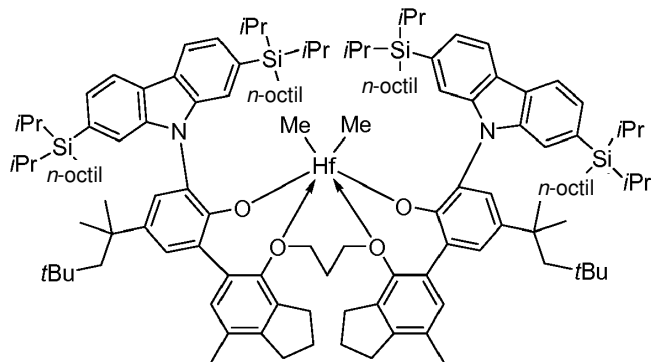
en donde Me es un grupo metilo, *iPr* es un grupo *iso*-propilo y *tBu* es un grupo *terc*-butilo



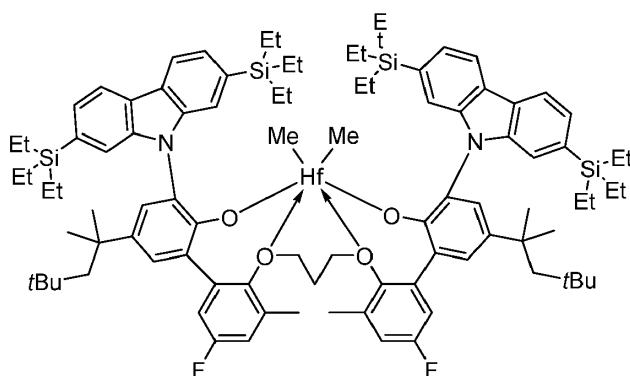
en donde Me es un grupo metilo, *iPr*,



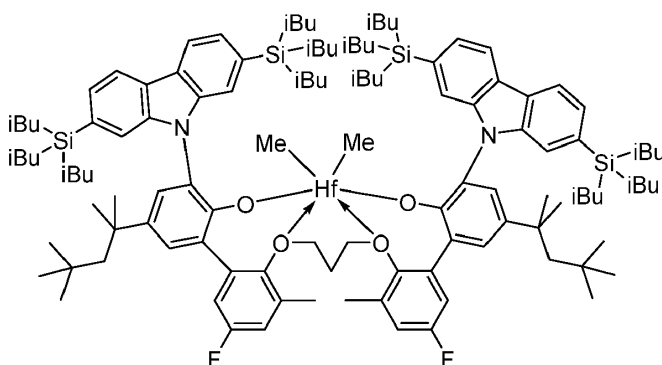
en donde Me es un grupo metilo, *iPr* es un grupo *iso*-propilo,



en donde Me es un grupo metilo, *iPr* es un grupo *iso*-propilo y *tBu* es un grupo *terc*-butilo



en donde Me es un grupo metilo, Et es un grupo etilo y tBu es un grupo *terc*-butilo



5 en donde Me es un grupo metilo, Et es un grupo etilo y tBu es un grupo *terc*-butilo; o cada R^d es un sustituyente y se selecciona del grupo que consiste en heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N), OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃ R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, o átomos de halógeno.

Breve descripción de los dibujos

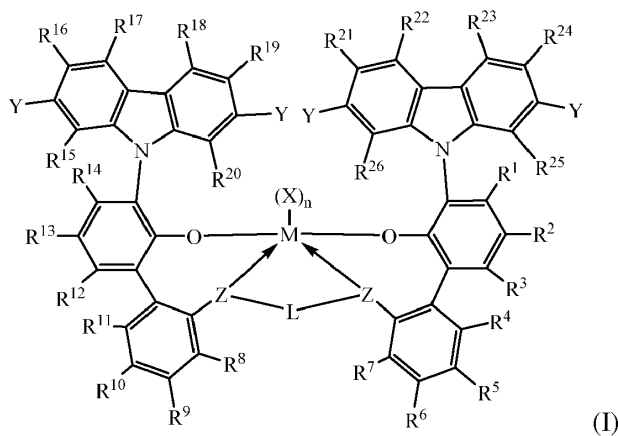
Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ilustrativa; sin embargo, se entiende que esta invención no se limita a los arreglos e instrumentos precisos mostrados.

10 Las **Figs. 1-20** ilustran las fórmulas 1-20, respectivamente.

Descripción detallada del invento

En una primera realización, la descripción proporciona un proceso de polimerización para producir polímeros basados en etileno que comprende polimerizar etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de un sistema catalizador en un sistema de reactor que tiene uno o más reactores, en el que el sistema catalizador comprende;

15 uno o más procatalizadores que comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (I) a continuación:



en donde:

M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y

cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntas para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro; y

cada Z independientemente es O, S, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)N, o hidrocarbilo(C₁-C₄₀)P; y

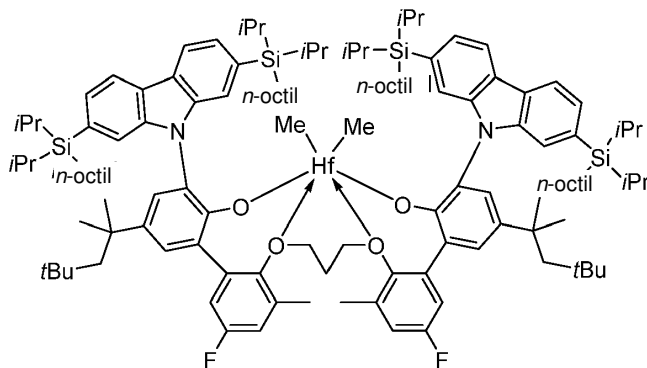
L es hidrocarbilenilo(C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilenilo(C₂-C₄₀), en donde el hidrocarbilenilo(C₂-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de enlazador de 2 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) (a la que está unido L) y el heterohidrocarbilenilo(C₂-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de enlazador de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal de enlazador de 3 átomos a 10 átomos de heterohidrocarbilenilo(C₂-C₄₀) independientemente es un átomo de carbono o heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo(C₁-C₄₀), cada R^P es hidrocarbilo(C₁-C₄₀); y cada R^N es hidrocarbilo(C₁-C₃₀) o ausente; y

cada uno de R¹⁻²⁶ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un hidrocarbilo(C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y cualquier combinación de los mismos, cada uno de los grupos hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, grupos hidrocarbilenilo y heterohidrocarbilenilo independientemente no están sustituidos o están sustituidos con uno o más sustituyentes R^S, cada R^S independientemente es un átomo de halógeno, sustitución de polifluoro, sustitución de perfluoro, alquilo(C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)- o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un hidrocarbilenilo(C₁-C₁₈) no sustituido, en donde cada R independientemente es un hidrocarbilo(C₁-C₁₈) no sustituido;

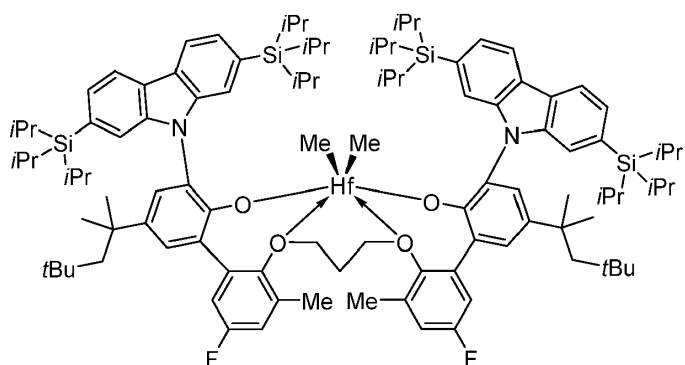
cuando R⁷ es H, R⁸ es un hidrocarbilo(C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; o cuando R⁸ es H, entonces R⁷ es un hidrocarbilo(C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

opcionalmente dos o más grupos R de los grupos R¹⁻²⁶ (por ejemplo, de R¹⁻⁷, R⁸⁻¹⁴, R⁸⁻¹¹, R¹⁻³, R⁴⁻⁷, R¹⁵⁻²⁰, R²¹⁻²⁶) pueden combinarse juntos en estructuras de anillo teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno; e

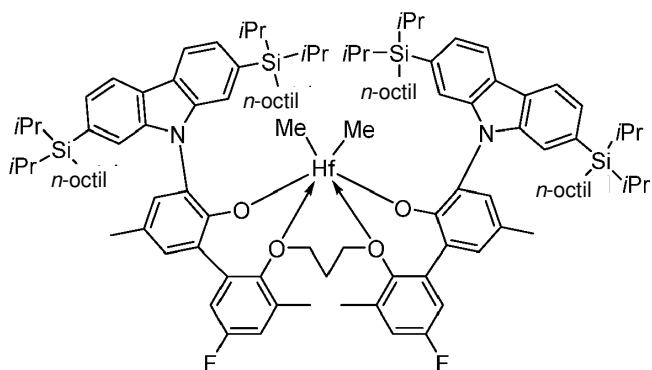
Y tiene la fórmula -T(R^d)_b y contiene más de cuatro átomos que no son de hidrógeno, en donde T, independientemente para cada aparición de Y, se selecciona del grupo que consiste en C, Si, Ge, N, O, S, P o una combinación de los mismos y en donde T está sustituido con sustituyentes R^d, siendo b un número entero de 1 a 3, dependiendo de la valencia de T y R^d, cada R^e es un sustituyente y se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo(C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomos de halógeno y cualquier combinación de los mismos, siempre que cuando T sea Si, el uno o más procatalizadores comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en



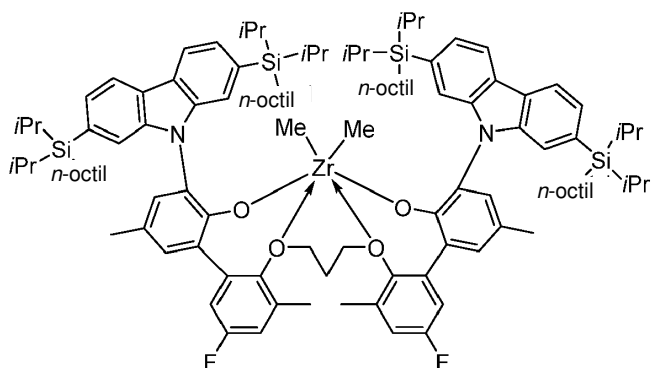
en donde Me es un grupo metilo y tBu es un grupo *terc*-butilo



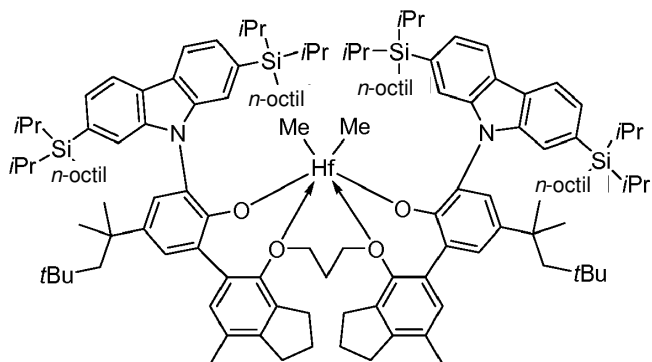
en donde Me es un grupo metilo, *iPr* es un grupo *iso*-propilo y *tBu* es un grupo *terc*-butilo



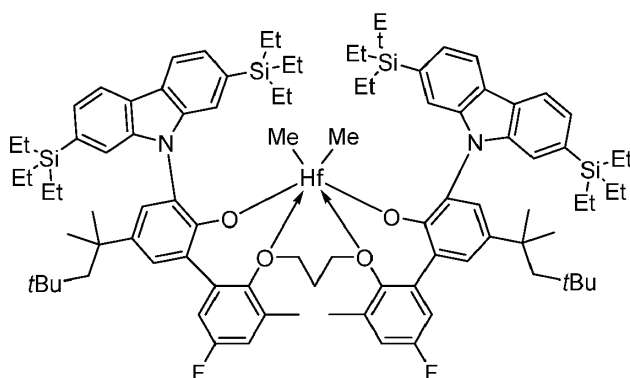
en donde Me es un grupo metilo, *iPr*,



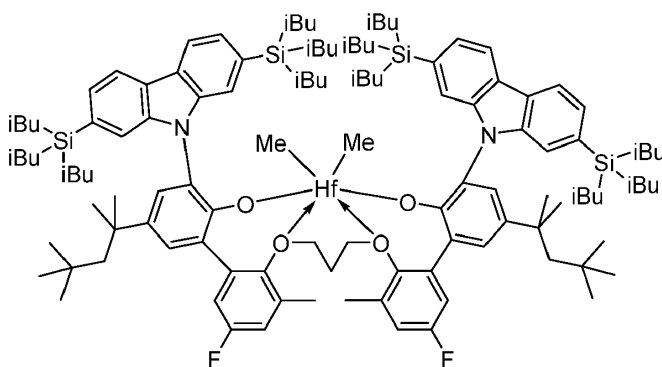
en donde Me es un grupo metilo, *iPr* es un grupo *iso*-propilo,



en donde Me es un grupo metilo, *iPr* es un grupo *iso*-propilo y *tBu* es un grupo *terc*-butilo



en donde Me es un grupo metilo, Et es un grupo etilo y *t*Bu es un grupo *terc*-butilo



en donde Me es un grupo metilo, Et es un grupo etilo y *t*Bu es un grupo *terc*-butilo; o cada R^d es un sustituyente y se selecciona del grupo que consiste en heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N), OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃ R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, o átomos de halógeno.

Como se usa en este documento, el término "hidrocarbilo(C₁-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y el término "hidrocarbilen(C₁-C₄₀)" significa un hidrocarburo diradical de 1 a 40 átomos de carbono, en el que cada radical y diradical hidrocarbonado independientemente es aromático (6 átomos de carbono o más) o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado incluido bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical hidrocarbonado y diradical independientemente es igual o diferente de otro radical y diradical hidrocarbonado, respectivamente, e independientemente no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S. Preferiblemente, a hidrocarbilo(C₁-C₄₀) independientemente es un alquilo(C₁-C₄₀) no sustituido o sustituido, cicloalquilo(C₃-C₄₀), cicloalquil(C₃-C₂₀)-alquilen(C₁-C₂₀), arilo(C₆-C₄₀) o aril(C₆-C₂₀)-alquilen(C₁-C₂₀). Más preferiblemente, cada uno de los grupos hidrocarbilo(C₁-C₄₀) mencionados anteriormente tienen independientemente un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo(C₁-C₂₀)), y aún más preferiblemente un máximo de 12 átomos de carbono.

Los términos "alquilo(C₁-C₄₀)" y "alquilo(C₁-C₁₈)" significan un radical hidrocarbonado saturado lineal o ramificado de 1 a 40 átomos de carbono o de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, que no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de alquilo(C₁-C₄₀) no sustituido son alquilo(C₁-C₂₀) no sustituido; alquilo(C₁-C₁₀) no sustituido; alquilo(C₁-C₅) sin sustituir; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Ejemplos de alquilo(C₁-C₄₀) sustituido son alquilo(C₁-C₂₀) sustituido, alquilo(C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo y alquilo(C₄₅). El alquilo(C₄₅) es, por ejemplo, un alquilo(C₂₇-C₄₀) sustituido con un R^S, que es un alquilo(C₁₈-C₅), respectivamente. Preferiblemente, cada alquilo(C₁-C₅) es independientemente metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo o 1,1-dimetiletilo.

El término "arilo(C₆-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado aromático mono, bi o tricíclico de 6 a 40 átomos de carbono no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), de los cuales al menos de 6 a 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del anillo aromático, y el radical mono, bi o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente; en donde el anillo 1 es aromático y los anillos 2 o 3 independientemente están condensados o no condensados y al menos uno de los anillos 2 o 3 es aromático. Ejemplos de arilo(C₆-C₄₀) no sustituido es arilo(C₆-C₂₀) no sustituido; arilo(C₆-C₁₈) sin sustituir; 2-alquil(C₁-C₅)-fenilo; 2,4-bisalquil(C₁-C₅)-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Ejemplos de arilo(C₆-C₄₀) sustituido son arilo(C₆-C₂₀) sustituido; arilo(C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis[alquil(C₂₀)]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.

El término "cicloalquilo(C₃-C₄₀)" significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S. Otros grupos cicloalquilo (p. ej., alquilo(C₃-C₁₂)) se definen de manera análoga. Ejemplos de cicloalquilo(C₃-C₄₀) no sustituido son cicloalquilo(C₃-C₂₀) no sustituido, cicloalquilo(C₃-C₁₀) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo y ciclodécilo.

5 Ejemplos de cicloalquilo(C₃-C₄₀) sustituido son cicloalquilo(C₃-C₂₀) sustituido, cicloalquilo(C₃-C₁₀) sustituido, ciclopentan-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.

Ejemplos de hidrocarbilenos(C₁-C₄₀) son arileno(C₆-C₄₀), cicloalquilenos(C₃-C₄₀), y alquilenos(C₁-C₄₀) sustituidos o sin sustituir (p. ej., alquilenos(C₁-C₂₀)). En algunas realizaciones, los diradicales están en un mismo átomo de carbono (por ejemplo, -CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-diradicales), o están separados por uno, dos o más átomos de carbono intervinientes (p. ej., 1,3-diradicales, 1,4-diradicales respectivos etc.). Se prefiere un dirradical 1,2-, 1,3-, 1,4- o alfa, omega, y más preferiblemente un dirradical 1,2-. El dirradical alfa, omega es un dirradical que tiene una separación máxima de la cadena principal de carbonos entre los carbonos radicales. Más preferida es una versión 1,2-dirradical, 1,3-dirradical o 1,4-dirradical de arileno(C₆-C₁₈), cicloalquilenos(C₃-C₂₀), o alquilenos(C₂-C₂₀).

10

El término "alquilenos(C₁-C₄₀)" significa un dirradical de cadena lineal o cadena ramificada saturado (es decir, los radicales no están en los átomos del anillo) de 1 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de alquilenos(C₁-C₄₀) no sustituido son alquilenos(C₁-C₂₀) no sustituido, que incluye 1,2-

15

(alquilenos(C₂-C₁₀)); 1,3-(alquilenos(C₃-C₁₀)); 1,4-(alquilenos(C₄-C₁₀)), -CH₂-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, ¹-CH₂CHCH₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈- y -(CH₂)₄C(H)(CH₃)- sin sustituir. Ejemplos de alquilenos(C₁-C₄₀) sustituido son alquilenos(C₁-C₂₀), -CF₂-, -C(O)- y -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- sustituidos (es decir, un 6,6-dimetil-1,20-eicosileno sustituido normal). Como se ha mencionado anteriormente dos R^S pueden tomarse juntos para formar un alquilenos(C₁-C₁₈), ejemplos de alquilenos(C₁-C₄₀) también incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano, 1,2-bis(metilen)ciclohexano, 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano, y 2, 3-bis(metilen) biciclo [2.2.2] octano.

20

El término "cicloalquilenos(C₃-C₄₀)" significa un dirradical cíclico (es decir, los radicales están en los átomos del anillo) de 3 a 40 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de cicloalquilenos(C₃-C₄₀) no sustituido son 1,3-ciclopropileno, 1,1-ciclopropileno y 1,2-ciclohexileno. Ejemplos de cicloalquilenos(C₃-C₄₀) sustituido son 2-oxo-1,3-ciclopropileno y 1,2-dimetil-1,2-ciclohexileno.

25

El término "heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀)" significa un radical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono y el término "heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀)" se refiere a un dirradical heterohidrocarbonado de 1 a 40 átomos de carbono, y cada heterohidrocarbilo tiene independientemente uno o más heteroátomos O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; P(R^P); y N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo(C₁-C₁₈) sin sustituir, cada R^P es hidrocarbilo(C₁-C₁₈) sin sustituir; y cada R^N es hidrocarbilo(C₁-C₁₈) sin sustituir o ausente (por ej., ausente cuando N comprende -N= o N sustituido con tres carbonos). El radical heterohidrocarbilo y cada uno de los radicales heterohidrocarbonados está independientemente en un átomo de carbono o heteroátomo del mismo, aunque preferiblemente está en un átomo de carbono cuando está unido a un heteroátomo en la fórmula (I) o a un heteroátomo de otro heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilenos. Cada heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) y heterohidrocarbilenos(C₁-C₄₀) independientemente no está sustituido o está sustituido (con uno o más R^S), aromáticos o no aromáticos, saturados o insaturados, de cadena lineal o de cadena ramificada, cíclicos (incluidos mono y policíclicos, policíclicos condensados y no condensados) o acíclicos, o una combinación de dos o más de ellos; y cada uno es, respectivamente, igual o diferente entre sí.

30

35

Preferiblemente, el heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) independientemente es heteroalquilo (C₁-C₄₀) sin sustituir o sustituido, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-O-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-S-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-S(O)-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-S(O)₂-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-N(R^N)-, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)-P(R^P)-, heterocicloalquilo(C₂-C₄₀), heterocicloalquilo(C₂-C₁₉)-alquilenos(C₁-C₂₀), cicloalquilo(C₃-C₂₀)-heteroalquilenos(C₁-C₁₉), heterocicloalquilo(C₂-C₁₉)-heteroalquilenos(C₁-C₂₀), heteroarilo(C₁-C₄₀), heteroarilo(C₁-C₁₉)-alquilenos(C₁-C₂₀), arilo(C₆-C₂₀)-heteroalquilenos(C₁-C₁₉), o heteroarilo(C₁-C₁₉)-heteroalquilenos(C₁-C₂₀). El término "heteroarilo(C₄-C₄₀)" significa radical hidrocarbonado no sustituido o sustituido (con uno o más R^S) heteroaromático mono, bi o tricíclico de 1 a 40 átomos de carbono totales y de 1 a 4 heteroátomos, y el radical mono, bi o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente, en donde los 2 o 3 anillos independientemente están condensados o no condensados y al menos uno de los 2 o 3 anillos es heteroaromático. Otros grupos heteroarilo (p. ej., heteroarilo(C₄-C₁₂)) se definen de manera análoga. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 o 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene de 1 a 4 átomos de carbono y de 4 a 1 heteroátomos, respectivamente, siendo cada heteroátomo O, S, N o P, y preferiblemente O, S o N. Ejemplos de radicales hidrocarbonados heteroaromáticos de anillo de 5 miembros son pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiufen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene 4 o 5 átomos de carbono y 2 o 1 heteroátomos, siendo los heteroátomos N o P, y preferiblemente N. Los ejemplos de radicales hidrocarbonados heteroaromáticos de anillo de 6 miembros son piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico es preferiblemente un sistema de anillo condensado 5,6- o 6,6-. Ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico del sistema de anillo condensado 5,6- son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico del sistema de anillo condensado 6,6- son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico es preferiblemente un sistema de anillo condensado 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6-; o 6,6,6-. Un ejemplo del sistema de anillo condensado 5,6,5- es 1,7-dihidropirrolo[3,2-*f*]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo condensado 5,6,6- es 1-*H*-benzo[*f*]indol-1-ilo. Un

40

45

50

55

60

ejemplo del sistema de anillo condensado 6,5,6- es 9*H*-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillo condensado 6,6,6- es acridin-9-ilo.

Los grupos heteroalquilo y heteroalquileo mencionados anteriormente son radicales o dirradicales saturados de cadena lineal o ramificada, respectivamente, que contienen (C₁-C₄₀) átomos de carbono, o menos átomos de carbono, según el caso, y uno o más de los heteroátomos Si(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), N, O, S, S(O) y S(O)₂ como se ha definido anteriormente, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileo independientemente no están sustituidos o están sustituidos con uno o más R^S.

Ejemplos de heterocicloalquilo(C₂-C₄₀) no sustituido son heterocicloalquilo(C₂-C₂₀) no sustituido, heterocicloalquilo(C₂-C₁₀) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahydrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tio-ciclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

El término "átomo de halógeno" significa un radical de átomo de flúor (F), de átomo de cloro (Cl), de átomo de bromo (Br) o de átomo de yodo (I). Preferiblemente, cada átomo de halógeno es independientemente el radical Br, F o Cl, y más preferiblemente el radical F o Cl. El término "haluro" significa anión fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻), o yoduro (I⁻).

A menos que se indique lo contrario en el presente documento, el término "heteroátomo" significa O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo(C₁-C₁₈) sin sustituir, cada R^P es hidrocarbilo(C₁-C₁₈) sin sustituir; y cada R^N es hidrocarbilo(C₁-C₁₈) sin sustituir o ausente (ausente cuando N comprende -N=). Preferiblemente, no hay enlaces O-O, S-S u O-S, que no sean enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo metal-ligando de fórmula (I). Más preferiblemente, no hay enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S u O-S, que no sean enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en el complejo metal-ligando de fórmula (I).

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

M es titanio, circonio o hafnio. En una realización, M es circonio o hafnio, y en otra realización M es hafnio. En algunas realizaciones, M está en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4. En algunas realizaciones, n es 0, 1, 2 o 3. Cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntas para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico. X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro. En algunas realizaciones, cada X es independientemente el ligando monodentado. En una realización, cuando hay dos o más ligandos monodentados X, cada X es igual. En algunas realizaciones, el ligando monodentado es el ligando monoaniónico. El ligando monoaniónico tiene un estado de oxidación formal neto de -1. Cada ligando monoaniónico puede ser independientemente hidruro, carbanión hidrocarbilo(C₁-C₄₀), carbanión heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀), haluro, nitrato, carbonato, fosfato, sulfato, HC(O)O⁻, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)C(O)O⁻, HC(O)N(H)⁻, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)C(O)N(H)⁻, hidrocarbilo(C₁-C₄₀)C(O)N(hidrocarbilo(C₁-C₂₀))⁻, R^KR^LB⁻, R^KR^LN⁻, R^KO⁻, R^KS⁻, R^KR^LP⁻ o R^MR^KR^LSi⁻, en donde cada R^K, R^L y R^M independientemente es hidrógeno, hidrocarbilo(C₁-C₄₀), o heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀), o R^K y R^L se toman juntas para formar un hidrocarbilen(C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilen(C₁-C₄₀) y R^M es como se ha definido anteriormente.

En algunas realizaciones, al menos un ligando monodentado de X independientemente es el ligando neutro. En una realización, el ligando neutro es un grupo base de Lewis neutro que es R^XNR^KR^L, R^KOR^L, R^KSR^L o R^XPR^KR^L, en donde cada R^X independientemente es hidrógeno, hidrocarbilo(C₁-C₄₀), [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)]₃Si, [hidrocarbilo(C₁-C₁₀)]₃Si-hidrocarbilo(C₁-C₁₀), o heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀) y cada R^K y R^L independientemente son como se han definido anteriormente.

En algunas realizaciones, cada X es un ligando monodentado que independientemente es un átomo de halógeno, hidrocarbilo(C₁-C₂₀) no sustituido, hidrocarbilo(C₁-C₂₀)C(O)O⁻ no sustituido o R^KR^LN⁻ en donde cada uno de R^K y R^L independientemente es un hidrocarbilo(C₁-C₂₀) no sustituido. En algunas realizaciones, cada ligando monodentado X es un átomo de cloro, hidrocarbilo(C₁-C₁₀) (p. ej., alquilo(C₁-C₆) o bencilo), hidrocarbilo(C₁-C₁₀)C(O)O⁻ no sustituido, o R^KR^LN⁻ en donde cada uno de R^K y R^L independientemente es un hidrocarbilo(C₁-C₁₀) no sustituido.

En algunas realizaciones hay al menos dos X y las dos X se toman juntas para formar el ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando bidentado neutro. En una realización, el ligando bidentado neutro es un dieno de fórmula (R^D)₂C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)₂, en donde cada R^D independientemente es H, alquilo(C₁-C₆) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando monoaniónico-mono(base de Lewis). El ligando monoaniónico-mono(base de Lewis) puede ser un 1,3-dionato de fórmula (D): R^F-C(O⁻)=CH-C(=O)-R^E (D), en donde cada R^D independientemente es H, alquilo(C₁-C₆) no sustituido, fenilo o naftilo. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es un ligando dianiónico. El ligando dianiónico tiene un estado de oxidación formal

neto de -2. En una realización, cada ligando dianiónico es independientemente carbonato, oxalato (es decir, $\text{O}_2\text{CC}(\text{O})\text{O}^-$), dicarbanión hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$), dicarbanión heterohidrocarbilenos ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), fosfato o sulfato.

Como se ha mencionado anteriormente, el número y la carga (neutro, monoaniónico, dianiónico) de X se seleccionan dependiendo del estado de oxidación formal de M, de modo que el complejo metal-ligando de fórmula (I) sea, en general, neutro.

5 En algunas realizaciones, cada X es igual, en donde cada X es metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2, dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo; o cloro. En algunas realizaciones, n es 2 y cada X es igual.

En algunas realizaciones, al menos dos X son diferentes. En algunas realizaciones, n es 2 y cada X es uno diferente de metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2,2, dimetilpropilo; trimetilsililmetilo; fenilo; bencilo; y cloro.

10 El número entero n indica el número de X. En una realización, n es 2 o 3 y al menos dos X son independientemente ligandos monodentados monoaniónicos y una tercera X, si está presente, es un ligando monodentado neutro. En algunas realizaciones, n es 2 y dos X se toman juntas para formar un ligando bidentado. En algunas realizaciones, el ligando bidentado es 2,2-dimetil-2-silapropano-1,3-diilo o 1,3-butadieno.

15 Cada Z independientemente es O, S, hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$)N, o hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$)P. En algunas realizaciones, cada Z es diferente. En algunas realizaciones, una Z es O y una Z es NCH_3 . En algunas realizaciones, una Z es O y una Z es S. En algunas realizaciones, una Z es S y una Z es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$)N (p. ej., NCH_3). En algunas realizaciones, cada Z es igual. En algunas realizaciones, cada Z es O. En algunas realizaciones, cada Z es S. En algunas realizaciones, cada Z es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$)N (p. ej., NCH_3). En algunas realizaciones, al menos uno, y en algunas realizaciones, cada Z es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$)P (p. ej., PCH_3).

20 L es hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) o heterohidrocarbilenos (2 a 40 átomos, en donde tal átomo no es H), en donde el hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) tiene una porción que comprende una cadena principal de enlazador de 2 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) (a la que está unido L) y el heterohidrocarbilenos (2 a 40 átomos, en donde tal átomo no es H) tiene una porción que comprende una cadena principal de enlazador de 2 átomos a 10 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 2 a 10 átomos de la cadena principal de enlazador de 2 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenos (2 a 40 átomos, en donde dicho átomo no es H) independientemente es un átomo de carbono o heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente $\text{C}(\text{R}^{\text{C}})_2$, O, S, $\text{S}(\text{O})_2$, $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_2$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$ o $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$, en donde independientemente cada R^{C} es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), cada R^{P} es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$); y cada R^{N} es hidrocarbilo ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$) o ausente.

30 En algunas realizaciones, L es hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$). Preferiblemente, la porción mencionada anteriormente que comprende una cadena principal de enlazador de 2 átomos de carbono a 10 átomos de carbono del hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) de L comprende una cadena principal de enlazador de 2 átomos de carbono a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente una cadena principal de enlazador de 2 átomos de carbono o de 4 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) a la que está unido L. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del enlazador de 3 átomos de carbono (por ejemplo, L es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; 1,3-ciclopentano-diilo; o 1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del enlazador de 4 átomos de carbono (p. ej., L es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; 1,2-bis(metilen)ciclohexano; o 2,3-bis(metilen)-biciclo[2.2.2]octano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del enlazador de 5 átomos de carbono (p. ej., L es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o 1,3-bis(metilen)ciclohexano). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del enlazador de 6 átomos de carbono (por ejemplo, L es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o 1,2-bis(etilen)ciclohexano).

40 En algunas realizaciones, L es el hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) y el hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) de L es un hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{12}$), y más preferiblemente hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_8$). En algunas realizaciones, el hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) es un alquilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) no sustituido. En algunas realizaciones, el hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) es alquilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) sustituido. En algunas realizaciones, el hidrocarbilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) es un cicloalquilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) no sustituido o cicloalquilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) sustituido, en el que cada sustituyente independientemente es R^{S} , en donde preferiblemente el R^{S} independientemente es alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$).

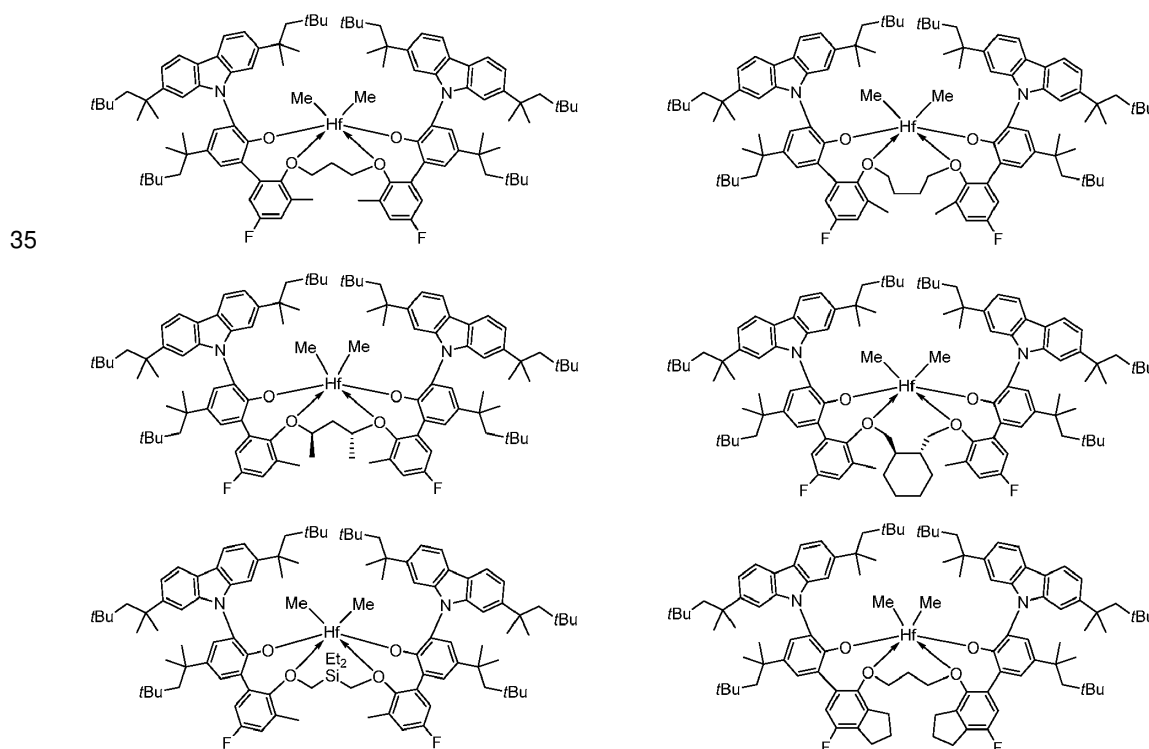
50 En algunas realizaciones, L es el alquilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) no sustituido, y en algunas otras realizaciones, L es un alquilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) acíclico no sustituido, y aún más preferiblemente el alquilenos ($\text{C}_2\text{-C}_{40}$) acíclico no sustituido es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, cis- $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, trans- $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$. En algunas realizaciones, L es trans-1,2-bis(metilen)ciclopentano, cis-1,2-bis(metilen)ciclopentano, trans-1,2-bis(metilen)ciclohexano o cis-1,2-bis(metilen)ciclohexano. En algunas realizaciones, el alquilenos ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$) sustituido con alquilenos ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$) es exo-2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano o exo-2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano. En algunas realizaciones, L es el cicloalquilenos ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$) no sustituido y en algunas otras realizaciones, L es cis-1,3-ciclopentano-diilo o cis-1,3-ciclohexano-diilo. En algunas realizaciones, L es el cicloalquilenos ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$) sustituido y más preferiblemente L es un cicloalquilenos ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$) sustituido con alquilenos ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$), y en algunas otras realizaciones, L es el cicloalquilenos ($\text{C}_3\text{-C}_{40}$) sustituido con alquilenos ($\text{C}_1\text{-C}_{40}$) que es exo-biciclo[2.2.2]octan-2,3-diilo.

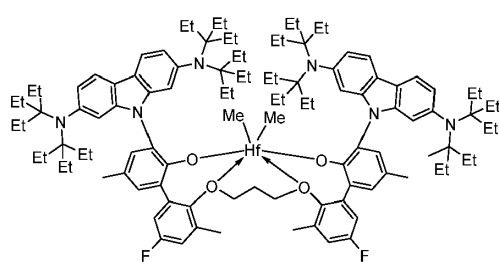
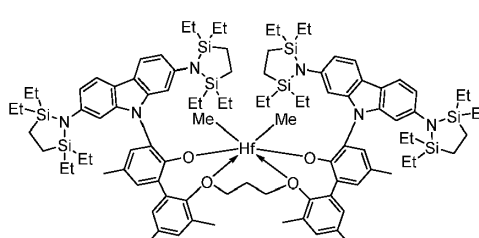
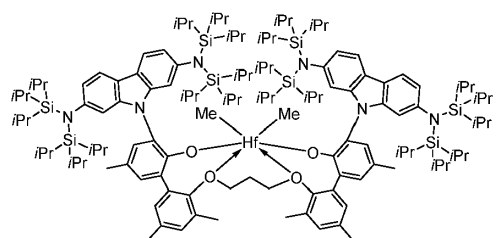
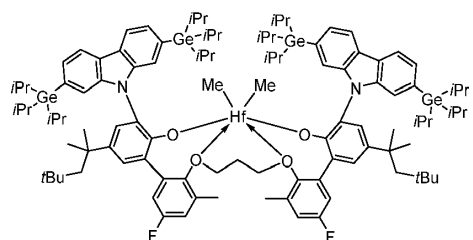
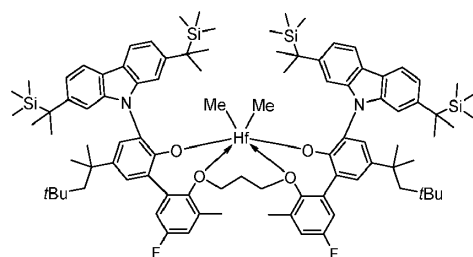
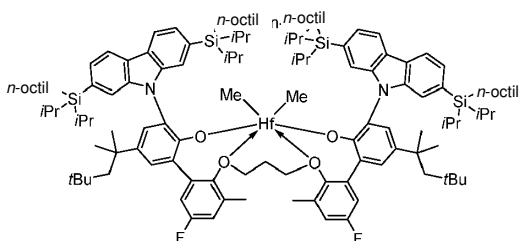
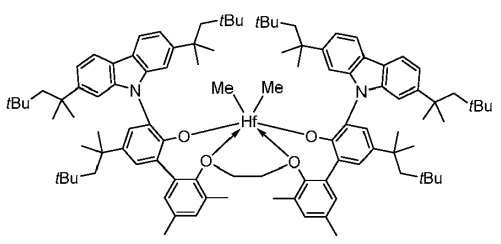
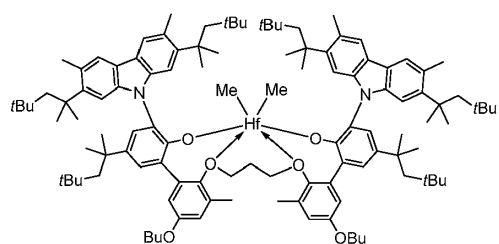
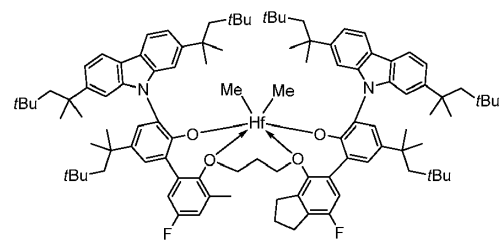
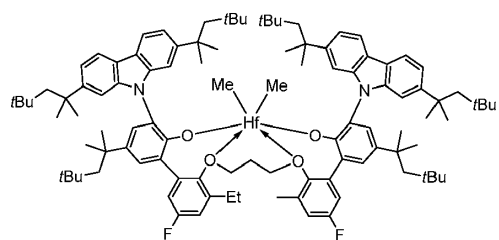
En algunas realizaciones, L es el heterohidrocarbilenos (2 a 40 átomos). En algunas realizaciones, la porción

mencionada anteriormente que comprende una cadena principal del enlazador de 2 átomos a 6 átomos del heterohidrocarbilenos (2 a 40 átomos) de L comprende una cadena principal del enlazador de 3 átomos a 5 átomos, y en algunas otras realizaciones un átomo de 3 átomos a 4 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (I) a la que está unido L. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del enlazador de 3 átomos (p. ej., L es -CH₂CH₂CH(OCH₃)-, -CH₂Si(CH₃)₂CH₂- o La CH₂Si(CH₃)₂CH₂- puede referirse en el presente documento como un 1,3-dirradical de 2,2-dimetil-2-silapropano. En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del enlazador de 4 átomos (p. ej., L es -CH₂CH₂OCH₂- o -CH₂P(CH₃)CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del enlazador de 5 átomos (p. ej., L es -CH₂CH₂OCH₂CH₂- o -CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, L comprende la cadena principal del enlazador de 6 átomos (por ejemplo, L es -CH₂CH₂C(OCH₃)₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂S(O)₂CH₂CH₂-, o -CH₂CH₂S(O)CH₂CH₂CH₂-). En algunas realizaciones, cada uno de los 2 a 6 átomos de la cadena principal del enlazador es un átomo de carbono. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el C(R^C)₂. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el Si(R^C)₂. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el O. En algunas realizaciones, al menos un heteroátomo es el N(R^N). En algunas realizaciones, no hay enlaces O-O, S-S u O-S que no sean enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en -Z-L-Z-. En algunas otras realizaciones, no hay enlaces O-O, N-N, P-P, N-P, S-S u O-S, que no sean enlaces O-S en un grupo funcional dirradical S(O) o S(O)₂, en -Z-L-Z-. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenos (2 a 40 átomos) es heterohidrocarbilenos (2 a 11 átomos, excluyendo H), y en algunas otras realizaciones heterohidrocarbilenos (2 a 7 átomos). En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenos (3 a 7 átomos) de L es -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, -CH₂CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, o CH₂Si(CH₃)₂CH₂CH₂-. En algunas realizaciones, el heterohidrocarbilenos (C₁-C₇) de L es -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, -CH₂Si(CH₂CH₃)₂CH₂-, -CH₂Si(isopropilo)₂CH₂-, -CH₂Si(tetrametileno)CH₂- o -CH₂Si(pentametileno)CH₂-. El CH₂Si(tetrametileno)CH₂- se llama 1-silaciclopentan-1,1-dimetileno. El CH₂Si(pentametileno)CH₂- se llama 1-silaciclohexan-1,1-dimetileno.

La descripción proporciona además un proceso de polimerización para producir polímeros basados en etileno de acuerdo con cualquier realización descrita en el presente documento excepto que L es hidrocarbilenos (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenos (C₃-C₄₀), en donde el hidrocarbilenos (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal del enlazador de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) (a la que está unido L) y el heterohidrocarbilenos (C₃-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal del enlazador de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal del enlazador de 3 átomos a 10 átomos de heterohidrocarbilenos (C₃-C₄₀) independientemente es un átomo de carbono o heteroátomo, en el que cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₃₀), cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₃₀); y cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o ausente.

En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando de fórmula (I) es un complejo metal-ligando de una cualquiera de las siguientes fórmulas:





Componente de cocatalizador

El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo, en algunas realizaciones, poniéndolo en contacto o combinándolo con el cocatalizador activador o usando una técnica de activación como las que se conocen en la técnica para uso con reacciones de polimerización de olefinas a base de metal. Los cocatalizadores activadores adecuados para uso en el presente documento incluyen alquil aluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos formadores de iones no poliméricos, no de coordinación (que incluye el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis en masa. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. El término "alquil aluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos (USPN) US 6,103,657. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

Los cocatalizadores activadores de ácido de Lewis ilustrativos son compuestos de metales del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en el presente documento. En algunas realizaciones, los compuestos de metal del Grupo 13 ilustrativos son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o de tri(hidrocarbilo)boro. En algunas otras realizaciones, los compuestos de metales del Grupo 13 ilustrativos son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o de tri(hidrocarbilo)boro son compuestos tri(alquil(C₁-C₁₀))aluminio o tri(aril(C₆-C₁₈))boro y derivados halogenados (incluidos perhalogenados) de los mismos. En algunas otras realizaciones, los compuestos de metales del Grupo 13 ilustrativos son tris(fenilo sustituido con flúor)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador activador es un tris(hidrocarbilo(C₁-C₂₀))borato (por ejemplo, tritil tetrafluoroborato) o un tri(hidrocarbilo(C₁-C₂₀))amonio tetra(hidrocarbilo(C₁-C₂₀))borano (p. ej., bis(octadecil)metilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borano). Como se usa en el presente documento, el término "amonio" significa un catión nitrógeno que es un (hidrocarbilo(C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo(C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo(C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, hidrocarbilo(C₁-C₂₀)N(H)₃⁺ o N(H)₄⁺, en donde cada hidrocarbilo(C₁-C₂₀) puede ser igual o diferente.

Las combinaciones ilustrativas de cocatalizadores neutros activadores de ácido de Lewis incluyen mezclas que comprenden una combinación de un compuesto de tri(alquil(C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(aril(C₆-C₁₈))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones ilustrativas son combinaciones de tales mezclas de ácido de Lewis neutro con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Realizaciones ejemplares de relaciones de números de moles de (complejo metal-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano) [p. ej., (complejo metal del Grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras realizaciones ilustrativas son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Muchos cocatalizadores de activación y técnicas de activación se han enseñado previamente con respecto a diferentes complejos de metal-ligando en las siguientes USPN: US 5,064,802; US 5,153,157; US 5,296,433; US 5,321,106; US 5,350,723; US 5,425,872; US 5,625,087; US 5,721,185; US 5,783,512; US 5,883,204; US 5,919,983; US 6,696,379; y US 7,163,907. Ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se describen en el documento US 5,296,433. Ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuadas para catalizadores de polimerización por adición se describen en los documentos US 5,064,802; US 5,919,983; US 5,783,512. Los ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no de coordinación como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5,321,106. Los ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5,350,723. Ejemplos de sales de sililio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US 5,625,087. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en el documento US 5,296,433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte del documento US 6,515,155 B1 comenzando en la columna 50, en la línea 39, y pasando por la columna 56, en la línea 55.

En algunas realizaciones, el procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) puede activarse para formar una composición catalítica activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores tales como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para uso incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminoxano, así como compuestos inertes, compatibles, no de coordinación, formadores de iones. Los cocatalizadores adecuados ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, metil aluminoxano modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina, trietil aluminio (TEA) y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, uno o más de los cocatalizadores activadores anteriores se usan en combinación entre sí. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un tri(hidrocarbilo(C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbilo(C₁-C₄))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

La relación del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles

de uno o más de los cocatalizadores activadores es de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como cocatalizador activador, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplea es al menos 100 veces el número de moles del complejo metal-ligando de fórmula (I).

5 Cuando el tris(pentafluorofenil)borano solo se usa como cocatalizador activador, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplea al número total de moles de uno o más complejos de ligandos metálicos de fórmula (I) de 0,5:1 a 10:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 6:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores activadores restantes se emplean generalmente en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos de ligando de metal de fórmula (I).

10

Condiciones del proceso de polimerización

Se puede emplear cualquier proceso de polimerización convencional para llevar a cabo el proceso inventivo. Tales procesos de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en disolución, proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase en suspensión y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, p. ej., reactores de circuito cerrado, reactores isotérmicos, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie y/o cualquier combinación de los mismos.

15

El proceso de la invención puede ocurrir en un proceso de polimerización en fase en disolución usando uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos.

20 En general, el proceso de polimerización en fase en disolución ocurre en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores de circuito cerrado o uno o más reactores isotérmicos esféricos a una temperatura en el intervalo de 120 a 300 °C; por ejemplo, de 160 a 215 °C, y a presiones en el intervalo de 300 a 1500 psi; por ejemplo, de 400 a 750 psi. El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase en disolución está típicamente en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. Etileno, uno o más disolventes, uno o más sistemas catalíticos, p.ej., un sistema catalítico inventivo, opcionalmente uno o más cocatalizadores, y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan de forma continua al uno o más reactores. Los disolventes ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Tejas. La mezcla resultante del polímero a base de etileno y el disolvente se retira después del reactor y se aísla el polímero a base de etileno. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de vapor líquido, y después se recicla de vuelta al sistema de polimerización.

25

30

En una realización, el proceso inventivo ocurre en un reactor de polimerización en disolución en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor esférico o de doble circuito, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico inventivo, como se describe en este documento, y opcionalmente uno o más cocatalizadores. En una realización, el polímero basado en etileno puede producirse mediante polimerización en disolución en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un reactor de circuito doble o sistema esférico dual, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico inventivo, como se describe en el presente documento, y opcionalmente uno o más otros catalizadores. El sistema catalítico de la invención, como se describe en el presente documento, se puede usar en el primer reactor, o en el segundo reactor, opcionalmente en combinación con uno o más otros catalizadores. En una realización, el polímero a base de etileno se puede producir mediante polimerización en disolución en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor esférico dual o de doble circuito, en donde el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico inventivo, como se describe en el presente documento, en ambos reactores.

35

40

45 En otra realización, el proceso inventivo ocurre en un reactor de polimerización en disolución en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor de circuito o esférico único, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico inventivo, como se describe en este documento, y opcionalmente uno o más cocatalizadores.

En otra realización, el proceso inventivo ocurre en una polimerización en disolución en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor esférico o de circuito único, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia del sistema catalítico inventivo, como se ha descrito en este documento, opcionalmente uno o más catalizadores, y opcionalmente uno o más cocatalizadores.

50

El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) puede activarse para formar una composición catalítica activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores, como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para uso incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminoxano, así como compuestos inertes, compatibles, no de coordinación, formadores de iones. Los cocatalizadores adecuados ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, metil aluminoxano modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina, trietil aluminio (TEA) y combinaciones de los

55

mismos.

En otra realización, el proceso inventivo puede ocurrir en un reactor de polimerización en disolución en un sistema de reactor dual, por ejemplo, un sistema de reactor de circuito doble, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos.

- 5 En otra realización, el proceso inventivo puede ocurrir en un reactor de polimerización en disolución en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor de circuito único, en el que el etileno y opcionalmente una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos.

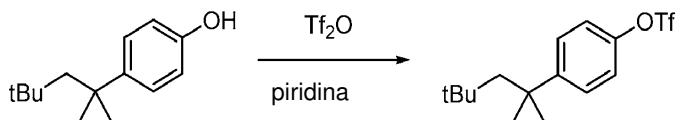
El proceso de la invención puede ocurrir además en presencia de uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores UV y combinaciones de los mismos.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención.

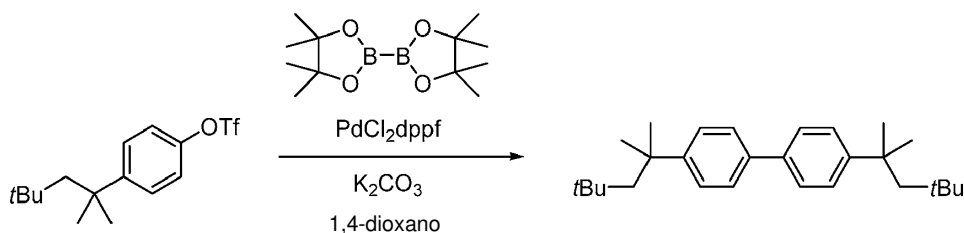
15 **Preparación del catalizador comparativo A (Comp. Cat. A):** El catalizador comparativo A se preparó como se describe en el documento WO 2014/105411 A1.

Preparación del catalizador inventivo 1 (Cat. Inv. 1):



20 **Preparación de trifluorometanosulfonato de 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il) fenilo (como se describe generalmente en ¹Han, Xiaoqing; Zhang, Yanzhong; Wang, Kung K. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 2406-2408):** Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética, septos y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se colocó en atmósfera de nitrógeno y se cargó con 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol (15,0 g, 68,1 mmol) y piridina secada sobre tamices moleculares (40 ml). La disolución se enfrió a 0 °C (baño de agua con hielo). Se añadió anhídrido trifluorometanosulfónico (20 ml, 119 mmol) gota a gota a la disolución. La formación de gas ocurrió con algo de precipitación sólida fuera de la disolución durante la adición. La reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Después de 19 horas, la reacción se monitorizó mediante ¹H RMN hasta que se completó. La reacción se vertió en un matraz que contenía una mezcla 1:1 de agua (150 ml) y éter dietílico (150 ml). La mezcla se transfirió a un embudo separador y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con agua (150 ml) y después con ácido clorhídrico al 5% (150 ml). La fase orgánica se secó después sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar 22,83 g (97,7%) del producto como un aceite amarillo bruto.

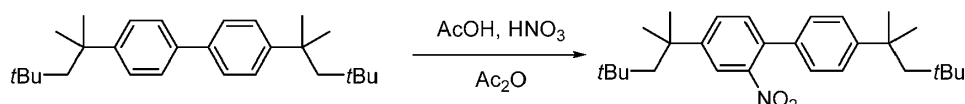
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,43 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 1,74 (s, 2H), 1,37 (s, 6H), 0,70 (s, 9H).
¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 150,82, 147,34, 127,91, 120,40, 56,99, 38,62, 32,35, 31,72, 31,42.



35 **Preparación 4,4'-di-*terc*-octil-1,1'-bifenilo:** En una caja de guantes, se cargó un matraz de fondo redondo de tres cuellos equipado con una barra de agitación magnética y septos con sulfonato de trifluorometano (23,4408 g, 69,2716 mmol), bis(pinacolato)diboro (8,7958 g, 34,637 mmol), carbonato de potasio anhidro (28,7 g, 207,8 mmol), [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaldio (II), aducto de diclorometano (2,2670 g, 2,7760 mmol) y 1,4-dioxano anhidro (360 ml). El matraz se llevó a la campana y se equipó con un condensador y una entrada de gas nitrógeno. La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno, se calentó a 80 °C. La reacción se monitorizó por GC/MS. Se añadió [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaldio (II), aducto de diclorometano adicional después de 24 horas (2,2670 g, 2,7760 mmoles) y después de 42 horas (2,2 g, 2,8 mmoles). Después de 66 horas en total, no se logró que se completara. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró por filtración al vacío. Los sólidos se lavaron con tres porciones de 50 ml de diclorometano. El filtrado se concentró por evaporación rotatoria y después se disolvió en acetato de etilo (250 ml). La disolución se transfirió a un embudo separador y se lavó con agua (360 ml). Se formó una emulsión. Se añadieron pequeñas cantidades de disolución acuosa de cloruro de sodio hasta que la emulsión finalmente se rompió. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con una disolución acuosa de hidróxido de

sodio al 25% (360 ml). Las fases se separaron. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido negro bruto. El sólido bruto se agitó en acetona durante aproximadamente 30 minutos y después se colocó en el congelador durante la noche. Los sólidos se filtraron por filtración a vacío y se lavaron con tres porciones de 15 ml de acetona fría. Los sólidos negros se disolvieron en cloroformo y se filtraron a través de una almohadilla de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos para eliminar cualquier producto que quedara. El filtrado se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido blanco roto. Para eliminar trazas de acetona, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido blanco roto (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 5,88 g (44,9%).

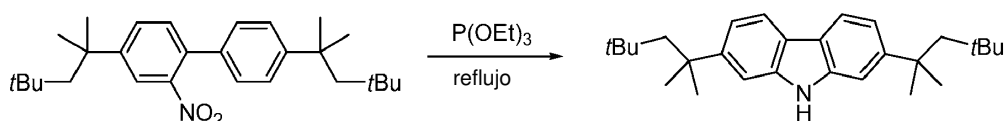
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,53 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H), 7,42 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H), 1,77 (s, 4H), 1,42-1,37 (m, 12H), 0,74 (s, 18H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 149,09, 137,83, 126,62, 126,28, 57,11, 38,57, 32,57, 32,00, 31,72.



Preparación de 4,4'-di-*tert*-octil-2-nitro-1,1'-bifenilo: Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética, un termopocillo, un embudo de adición, septos y una entrada de gas nitrógeno.

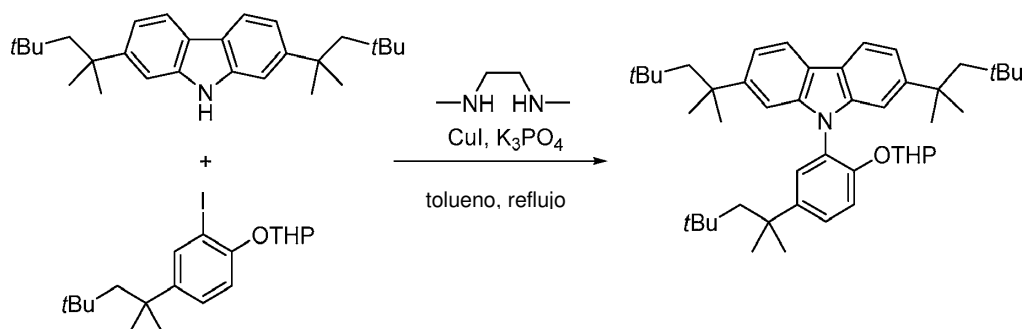
El matraz se colocó en atmósfera de nitrógeno y se cargó con 4,4'-di-*tert*-octil-1,1'-bifenilo (5,0 g, 13,2 mmol) y anhídrido acético (71 ml). A la mezcla agitada se le añadió cloroformo (30 ml). La reacción se enfrió usando un baño de agua con hielo (temperatura interna 5,3 °C). Se añadió gota a gota a la reacción enfriada una mezcla de ácido nítrico, 90% (1,4 ml, 30 mmol) y ácido acético (2,2 ml, 38 mmol) (la temperatura interna monitorizada no debe exceder 10°C). La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó a temperatura ambiente durante 3,5 horas. La reacción se monitorizó por GC/MS. Después de 3,5 horas, se determinó que la reacción se había completado. La reacción se añadió a un vaso de precipitados de agua con hielo (350 ml), principalmente hielo, y se agitó durante 1,5 horas. La mezcla se transfirió a un embudo separador para una separación de fases y se añadió cloroformo (30 ml). Las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con dos porciones de 55 ml de agua, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración a vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el producto bruto como un aceite amarillo. El aceite se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos y se purificó por cromatografía en columna en el sistema Isco CombiFlash usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de diclorometano al 5-10% en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un aceite amarillo. Para eliminar trazas de hexanos, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar aceite amarillo (repetido dos veces). El aceite se secó a alto vacío para proporcionar 4,80 g (85,7%).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 7,80 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H), 7,59 (dd, *J* = 8,1, 2,0 Hz, 1H), 7,41 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,35 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 7,23 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 1,80 (s, 2H), 1,76 (s, 2H), 1,42 (s, 6H), 1,39 (s, 6H), 0,77 (s, 9H), 0,74 (s, 9H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 151,03, 149,99, 149,12, 134,16, 133,14, 131,19, 129,93, 127,31, 126,40, 121,62, 57,05, 56,63, 38,73, 38,48, 32,39, 32,38, 31,86, 31,75, 31,39, 31,26.



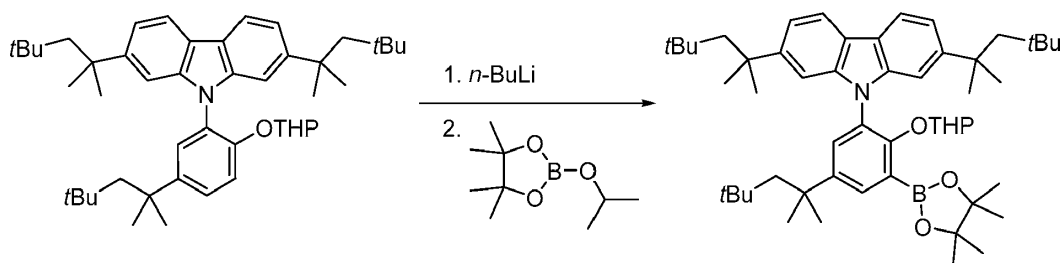
Preparación de 2,7-di-*tert*-octil-9H-carbazol: En una caja de guantes, un matraz de fondo redondo de tres cuellos equipado con una barra de agitación magnética se cargó con 4,4'-di-*tert*-octil-2-nitro-1,1'-bifenilo (7,4 g, 17,5 mmol) y fosfito de trietilo (21 ml, 0,12 mol). El matraz estaba equipado con septos y se transfirió a una campana donde estaba equipado con un condensador y una entrada de gas nitrógeno. La disolución amarilla se colocó en atmósfera de nitrógeno y se calentó a reflujo (175 °C) durante 4 horas. La reacción se monitorizó por análisis GC/MS. Después de 4 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La disolución amarilla se transfirió a un matraz de fondo redondo de un cuello equipado con una barra de agitación magnética y un cabezal de destilación de corto recorrido. El trietilfosfito en exceso se eliminó por destilación a alto vacío. La mezcla se calentó de 75 a 125°C hasta que no se produjo más destilación. La mezcla se dejó enfriar a temperatura templada y quedó un aceite amarillo espeso. Se añadió una disolución 1:1 de metanol (32 ml) y agua con hielo (32 ml) al aceite seguido de diclorometano (59 ml). Una vez que el aceite se disolvió, la mezcla se transfirió a un embudo separador para una separación de fases. Se formó una pequeña emulsión entre las dos fases, por lo tanto, se añadió diclorometano lentamente hasta que se separó la emulsión. Las fases se separaron. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el producto bruto como un aceite amarillo espeso. El aceite se disolvió en una pequeña cantidad de hexanos y acetato de etilo. La disolución amarilla se cargó en el sistema ISCO CombiFlash usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de diclorometano al 2-10% en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones brutas se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido blanco roto. Para eliminar trazas de hexanos, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un sólido blanquecino (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 4,43 g (64,7%).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 8,00 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,85 (s, 1H), 7,46 (d, $J = 1,2$ Hz, 1H), 7,35 (dd, $J = 8,3, 1,6$ Hz, 2H), 1,92 (s, 4H), 1,54 (s, 12H), 0,81 (s, 18H). ^{13}C RMN C (101 MHz, CDCl_3) δ 147,87, 139,93, 120,82, 119,14, 118,32, 107,93, 57,25, 38,94, 32,42, 32,04, 31,80.



- 5 **Preparación de 9-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-2,7-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol:** En una caja de guantes, un matraz de fondo redondo de tres cuellos equipado con una barra agitadora magnética y septos se cargó con 2,7-di-terc-octil-9H-carbazol (6,8 g, 17,3 mmol), 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahydro-2H-pirano (10,5480 g, 31,6871 mmol), fosfato de potasio tribásico (14,4365 g, 34,6748 mmol) y tolueno seco (44 ml). Una mezcla de CuI anhidro (0,1122 g, 0,5891 mmol), N,N'-dimetiletilendiamina (0,24 ml, 2,25 mmol), y se añadió tolueno seco (1 ml) al matraz. El matraz se sacó de la caja de guantes hacia la campana y se equipó con un condensador y una entrada de gas nitrógeno. La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno y se calentó a 125 °C durante 163 horas. La reacción se monitorizó mediante análisis UPLC durante todo ese tiempo: se añadieron reactivos adicionales después de 24 horas [CuI (0,1130 g, 0,5933 mmol) en suspensión en tolueno seco (1 ml) y N,N'-dimetiletilendiamina (0,2426 mL, 2,2537 mmol)]; después de 48 horas, [CuI (0,1114 g, 0,5849 mmol) en suspensión en tolueno seco (1 mL) y N,N'-dimetiletilendiamina (0,24 mL, 2,25 mmol)], y después de 72 horas [CuI (0,1098 g, 0,5765 mmol) en suspensión en tolueno seco (1 ml) y N,N'-dimetiletilendiamina (0,24 ml, 2,25 mmol)] debido al carbazol restante de partida. Después de 163 horas, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró por filtración al vacío a través de un pequeño tapón de sílice. El tapón se lavó con tres porciones de 20 ml de THF. El filtrado se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite bruto de color marrón rojizo. El aceite se agitó y se colocó al vacío durante 5-10 minutos para eliminar el exceso de tolueno. Los sólidos marrones resultantes (13,6690 g) se trituraron en acetonitrilo caliente y se agitaron durante 5-10 minutos. La suspensión se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó en el congelador. Los sólidos se rascaron por los lados del matraz, se filtraron por filtración al vacío y se lavaron con tres porciones de 10 ml de acetonitrilo frío. Para eliminar las trazas de acetonitrilo, los sólidos se disolvieron en diclorometano y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino marrón claro (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 11,53 g (97,8%) del producto.

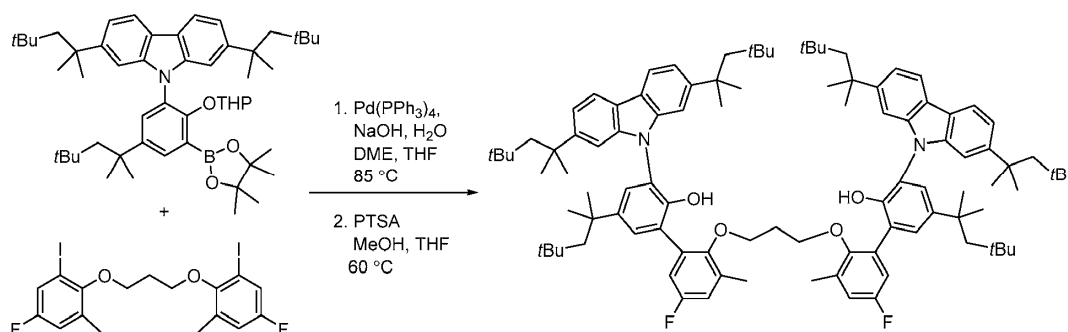
30 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7,99 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,50 (dd, $J = 8,6, 2,5$ Hz, 1H), 7,46 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H), 7,37 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 7,30 (dt, $J = 8,3, 1,4$ Hz, 2H), 7,14 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H), 7,07 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H), 5,26 (t, $J = 2,6$ Hz, 1H), 3,62 (td, $J = 11,0, 2,8$ Hz, 1H), 3,41 (dt, $J = 11,2, 3,9$ Hz, 1H), 1,86-1,73 (m, 6H), 1,43 (s, 6H), 1,41-1,38 (m, 12H), 1,26-1,17 (m, 2H), 1,13 (dp, $J = 8,7, 4,4, 3,9$ Hz, 2H), 0,82 (s, 9H), 0,71 (s, 9H), 0,70 (s, 9H). ^{13}C RMN C (101 MHz, CDCl_3) δ 151,33, 147,56, 147,39, 144,39, 142,09, 142,06, 128,13, 126,85, 126,84, 120,57, 120,52, 118,78, 118,76, 118,15, 118,10, 117,05, 107,51, 107,48, 97,04, 61,49, 57,23, 57,16, 57,08, 38,95, 38,92, 38,20, 32,54, 32,44, 32,37, 32,34, 31,84, 31,75, 31,74, 31,69, 31,66, 31,58, 31,52, 29,90, 24,93, 17,78.



- 35 **Preparación de 9-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-2,7-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol:** En una caja de guantes, un matraz de fondo redondo de tres cuellos equipado con una barra de agitación magnética y septos se cargó con 9-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-2,7-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol (11,1 g, 16,3 mmol) y tetrahydrofurano seco (105 ml). El matraz se transfirió a la campana y se equipó con una entrada de gas nitrógeno. La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno y se enfrió a 0-10°C (baño de agua con hielo) durante 15 minutos. Se añadió lentamente una disolución de n-BuLi 2,5 M en hexanos (16,8 ml, 42,0 mmol) mediante una jeringa. La disolución marrón se convirtió en una disolución turbia y después en una suspensión naranja. Después de agitar durante 4 horas a 0-10°C, se añadió lentamente 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (8,5 ml, 42 mmol) mediante una

jeringa. La suspensión naranja se convirtió en una disolución turbia naranja. La reacción se agitó durante 1 hora a 0-10 °C antes de permitir que la reacción se calentara a temperatura ambiente y continuó agitándose durante la noche. Se añadió una disolución fría de bicarbonato de sodio saturado (92 ml) a la disolución naranja resultante. La mezcla se transfirió a un embudo separador. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con tres porciones de 64 ml de diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso frío (242 ml) y después con salmuera (242 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el producto como un sólido bruto pegajoso naranja. El sólido bruto se secó a vacío durante de 30 minutos a 1 hora. Se añadió acetonitrilo (42 ml) al sólido pegajoso y se colocó en el congelador durante la noche. Los sólidos se rascaron por los lados del matraz y la suspensión resultante se agitó durante 30 minutos antes de aislar los sólidos naranja claro por filtración a vacío. Los sólidos en polvo se lavaron con cinco porciones de 10 ml de acetonitrilo frío. Para eliminar los restos de acetonitrilo, los sólidos blancos se disolvieron en diclorometano y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino naranja claro (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 11,52 g (87,8%).

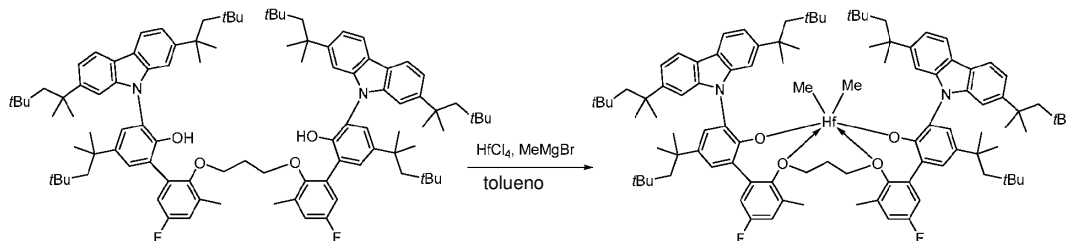
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7,97 (dd, $J = 8,2, 1,2$ Hz, 2H), 7,85 (d, $J = 2,6$ Hz, 1H), 7,50 (d, $J = 2,6$ Hz, 1H), 7,30 (ddd, $J = 8,3, 3,2, 1,6$ Hz, 2H), 7,23 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H), 7,18 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H), 5,01 (t, $J = 2,7$ Hz, 1H), 2,87 (td, $J = 10,8, 2,9$ Hz, 1H), 2,72 (dt, $J = 11,0, 3,7$ Hz, 1H), 1,81 (s, 3H), 1,78 (d, $J = 15,0$ Hz, 2H), 1,75 (d, $J = 15,0$ Hz, 2H), 1,42 (d, $J = 8,6$ Hz, 30 H), 0,81 (s, 9H), 0,74-0,70 (m, 21 H). ^{13}C RMN C (101 MHz, CDCl_3) δ 156,40, 147,56, 147,49, 145,59, 141,63, 133,44, 130,39, 129,39, 120,67, 120,39, 118,65, 118,62, 118,06, 118,01, 108,34, 107,97, 101,23, 83,52, 61,26, 57,09, 57,07, 57,06, 38,95, 38,34, 32,48, 32,36, 32,05, 32,01, 31,89, 31,80, 31,78, 31,74, 31,69, 31,11, 29,84, 25,01, 24,99, 24,89, 18,17.



Preparación de 2',2''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(2,7-di-terc-octil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol): Un matraz de fondo redondo de tres bocas se equipó con una barra de agitación magnética, septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con 9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-ilo)fenil)-2,7-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9H-carbazol (11,6 g, 14,3 mmol), 1,2-dimetoxietano (181 mL), una disolución de hidróxido de sodio (1,9051 g, 47,628 mmol) en agua (53 mL), tetrahidrofurano (60 mL) y 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano (3,7003 g, 6,8006 mmol, véase el documento WO 2014/105411 A1 para la preparación). La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno, se purgó con nitrógeno durante 45 minutos, y después se añadió tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0) (0,5658 g, 0,5896 mmol). La reacción se calentó a reflujo a 85 °C durante 22 horas. La reacción se monitorizó por HPLC. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se transfirió a un embudo separador. Las fases se separaron y la fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el producto protegido como un sólido cristalino marrón bruto. El sólido se disolvió en una mezcla 1:1 de THF (73 ml) y metanol (73 ml). La mezcla se calentó a 60 °C y se añadió monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico (PTSA) (0,2595 g, 1,364 mmol). La reacción se agitó a 60°C durante la noche y se monitorizó mediante ^{19}F RMN que mostró el producto protegido restante. Por lo tanto, se añadió PTSA adicional (0,2655 g, 1,396 mmol) a la reacción. La mezcla se agitó durante otras 4 horas a 60 °C. Después, se dejó enfriar a temperatura ambiente y la disolución se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar el producto desprotegido como un sólido bruto naranja pegajoso. El sólido se agitó en acetonitrilo caliente y se colocó en el congelador durante la noche. La disolución se separó por filtración mientras los sólidos permanecían a los lados del matraz. El sólido se lavó con tres porciones de 15 ml de acetonitrilo frío. El sólido se disolvió en diclorometano y se concentró hasta un sólido naranja rojizo. El sólido se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco. La mezcla en polvo se cargó en el sistema CombiFlash de ISCO y se procesó usando una columna RediSep High Performance de 330 g y un gradiente de cloroformo al 40-60% en hexanos hasta que el producto eluyó. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo claro. Para eliminar trazas de hexanos, el vendido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 6,29 g (62,4%).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 8,03 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H), 7,46 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H), 7,44 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H), 7,35 (dd, $J = 8,3, 1,6$ Hz, 4H), 7,13 (d, $J = 1,5$ Hz, 4H), 7,03 (dd, $J = 8,8, 3,1$ Hz, 2H), 6,90-6,84 (m, 2H), 6,08 (s, 2H), 3,71 (t, $J = 6,4$ Hz, 4H), 2,05 (s, 6H), 1,84-1,72 (m, 14H), 1,42 (s, 12H), 1,37 (s, 12H), 1,35 (s, 12H), 0,84 (s, 18H), 0,70 (s, 36H).

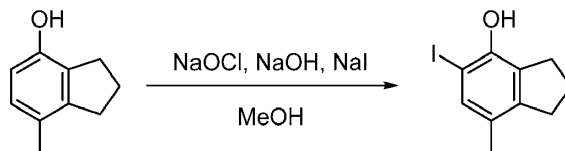
$^{13}\text{RMN C}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 159,93, 157,51, 150,31, 150,28, 148,04, 147,68, 142,75, 141,53, 133,44, 133,35, 132,83, 132,75, 128,99, 127,24, 126,21, 126,19, 124,89, 121,03, 119,19, 118,77, 117,26, 117,04, 116,23, 116,01, 107,32, 70,84, 57,27, 57,10, 38,96, 38,20, 32,51, 32,37, 32,09, 32,01, 31,95, 31,82, 31,78, 31,74, 31,69, 30,74, 16,61, 16,59 [La multiplicidad debido al acoplamiento de carbono-flúor no se identifica]. $^{19}\text{F RMN}$ (376 MHz, CDCl_3) δ -118,95 (t, J = 8,6 Hz).



Preparación de cat. inv. 1: La reacción se realizó en una caja de guantes en atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con HfCl_4 (0,2182 g, 0,6812 mmol) y tolueno (30 ml). La suspensión se enfrió a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ en el congelador de la caja de guantes durante 25 minutos. A la suspensión fría agitada se añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M en éter dietílico (0,97 ml, 2,9 mmol). La mezcla se agitó fuertemente durante 5 minutos. El sólido se disolvió, pero la disolución de reacción era turbia y amarillenta. A la mezcla se le añadió el ligando (1,0 g, 0,7 mmol) como un sólido. El matraz que contenía el sólido se enjuagó con tolueno (3,0 ml). El disolvente de enjuague se añadió a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción amarilla turbia resultante se agitó a temperatura ambiente durante 3,5 horas. A la mezcla amarilla se añadieron hexanos (6 ml) y se filtraron. La disolución transparente se dejó concentrar a vacío durante la noche para proporcionar 1,1202 (97,51%) g del complejo Hf.

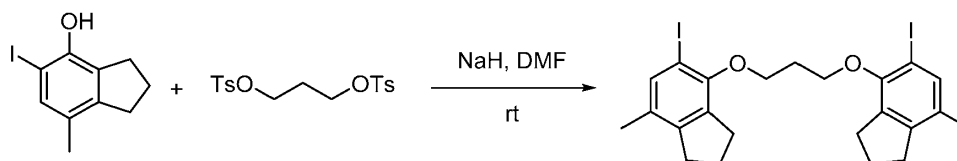
$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, C_6D_6) δ 8,17 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 8,06 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,87 (d, J = 1,5 Hz, 2H), 7,83 (d, J = 2,5 Hz, 2H), 7,76 (d, J = 1,5 Hz, 2H), 7,47 (dd, J = 8,3, 1,5 Hz, 2H), 7,39 (dd, J = 8,3, 1,5 Hz, 2H), 7,33 (d, J = 2,5 Hz, 2H), 6,90 (dd, J = 8,8, 3,2 Hz, 2H), 6,13 (dd, J = 8,1, 3,1 Hz, 2H), 3,53 (dt, J = 9,9, 4,8 Hz, 2H), 3,27 (dt, J = 10,6, 5,4 Hz, 2H), 2,02 (s, 4H), 1,90 (d, J = 14,7 Hz, 2H), 1,71 (d, J = 14,4 Hz, 2H), 1,63-1,65 (m, 16H), 1,43 (s, 6H), 1,41 (s, 6H), 1,39-1,29 (m, 2H), 1,28 (s, 6H), 1,24 (s, 6H), 1,22 (s, 6H), 0,99 (s, 18H), 0,87 (s, 18H), 0,65 (s, 18H), -0,69 (s, 6H).

Preparación del catalizador inventivo 2 (Cat. Inv. 2):



Preparación de 5-yodo-7-metil-2,3-dihidro-1H-inden-4-ol: Se cargó un matraz con una barra de agitación magnética, un embudo de adición y una entrada de gas nitrógeno y un septo con 7-metil-2,3-dihidro-1H-inden-4-ol (20,0 g 135,0 mmol), yoduro de sodio (25,3 g 168,7 mmol), hidróxido de sodio (6,8 g, 169 mmol) y metanol (150 ml). La mezcla se enfrió a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (metanol/baño de hielo). Lejía comercial (225 ml de un 6% en masa de NaOCl) se añadió lentamente gota a gota a la mezcla. La mezcla se agitó a $0-10\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora y la muestra por análisis GC/MS para su finalización. Después de agitar a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas más, la reacción se completó en $\sim 90\%$ y se inactivó con tiosulfato de sodio al 10% y se dejó agitar durante la noche. La reacción se acidificó con HCl acuoso 2 M. La mezcla de reacción se transfirió después a un embudo separador y se extrajo con dos porciones de 100 ml de diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron con agua (100 ml) y salmuera (100 ml). La fase orgánica se secó después sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El material bruto se purificó por cromatografía en columna usando un sistema de purificación ISCO para proporcionar 27,3 g (73,8%) del producto como un sólido blanco.

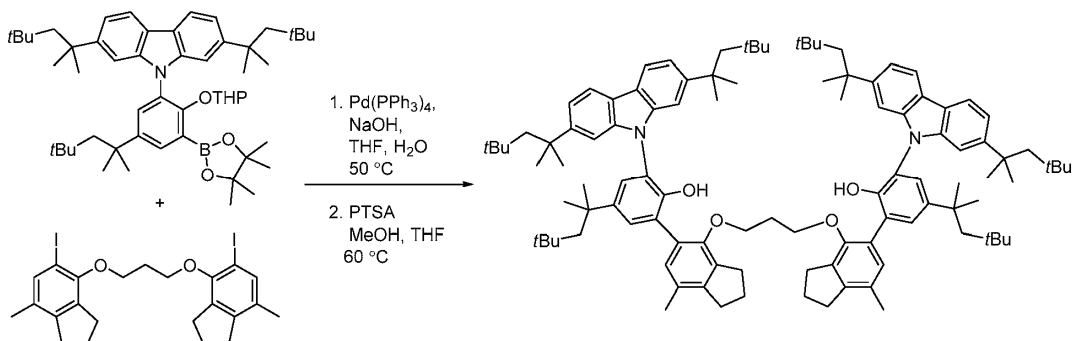
$^1\text{H RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7,25 (s, 1H), 5,07 (s, 1H), 2,93 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 2,81 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 2,16 (s, 3H), 2,10 (p, J = 7,5 Hz, 2H). $^{13}\text{RMN C}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 149,01, 146,25, 136,17, 129,45, 128,03, 82,13, 31,85, 30,38, 24,69, 18,03.



Preparación de 1,3-bis((5-yodo-7-metil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)oxi)propano: En una caja de guantes, se cargó un frasco con hidruro de sodio (0,81 g, 33,56 mmol) y anhidro *N,N*-dimetilformamida (50 ml) [DMF]. Una disolución de 5-yodo-7-metil-2,3-dihidro-1H-inden-4-ol (8,0 g, 29,2 mmol) en DMF anhidro (15 ml) se añadió lentamente usando una jeringa. La evolución de H_2 se observó y la mezcla de reacción se dejó agitar durante 30 minutos. Después se añadió

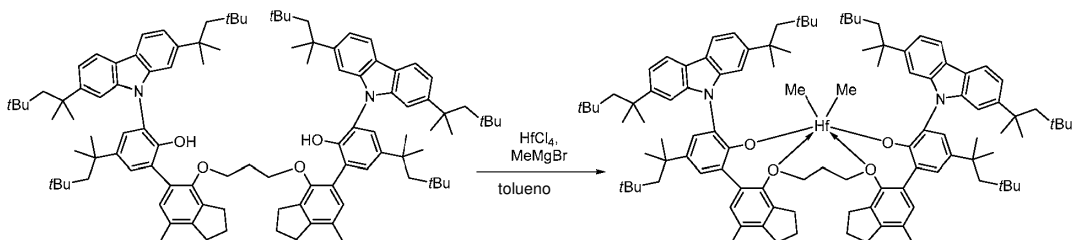
una jeringa a una disolución de propano-1,3-diilbis(4-metilbencenosulfonato) (5,6 g, 14,6 mmol) en DMF anhidro (5 ml). La reacción se calentó después a 60°C durante la noche. Después de calentar durante la noche, la mezcla se transfirió a un embudo separador que contenía una mezcla de acetato de etilo (100 ml) y agua (100 ml). La capa orgánica se separó. La capa acuosa se lavó con tres porciones de 50 ml de acetato de etilo. Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con hidróxido de sodio acuoso 1 M (20 ml) y después con salmuera (~75 ml). La disolución orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y después se filtró. El material bruto se purificó por cromatografía en columna usando una columna de sílice de 330 gramos y un gradiente de cloroformo en hexanos al 20-40% para proporcionar 7,1 g (83%) del producto como un sólido.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 7,38 (q, *J* = 0,8 Hz, 2H), 4,18 (t, *J* = 6,3 Hz, 4H), 3,01 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H), 2,79 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H), 2,34 (p, *J* = 6,3 Hz, 2H), 2,18 (d, *J* = 0,7 Hz, 6H), 2,07 (p, *J* = 7,5 Hz, 4H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 152,98, 146,13, 137,58, 135,96, 131,27, 88,18, 69,80, 31,64, 31,27, 31,14, 24,90, 18,26.



Preparación de ligando cat. inv. 2: Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba equipado con una barra de agitación magnética, dos septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con 9-(2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-ilo)fenil)-2,7-bis(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-9*H*-carbazol (2,3 g, 2,85 mmol), 1,3-bis((5-yodo-7-metil-2,3-dihidro-1*H*-inden-4-il)oxi)propano (0,8 g, 1,4 mmol), un hidróxido de sodio acuoso 1 M (16 ml, 16 mmol) y tetrahidrofurano (~50 ml). La disolución se agitó y purgó con nitrógeno durante aproximadamente 45 minutos, después se añadió Pd (PPh₃)₄ (0,1 g, 0,1 mmol). La mezcla se calentó a 50°C durante 2 días. La reacción se dejó enfriar y después se añadió a un embudo separador. A la mezcla se le añadió salmuera (150 ml) y acetato de etilo (~100 ml). La fase orgánica se separó. La fase acuosa se extrajo con dos porciones de 100 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un líquido viscoso marrón (3,14 g). El líquido se disolvió en THF (30 ml) y metanol (30 ml), y se calentó a 60 °C. A la mezcla se le añadió monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico (0,0517 g, 0,27 mmol) y se dejó agitar durante la noche. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida. El material bruto se recogió en cloruro de metileno y se añadió gel de sílice seguido de concentración a presión reducida. La mezcla se cargó en estado sólido en una columna de gel de sílice de 120 gramos y se purificó usando un gradiente de acetato de etilo en hexanos para proporcionar 1,75 g (84,5%) del producto como un sólido.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,05 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H), 7,49 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,40 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H), 7,35 (dd, *J* = 8,3, 1,5 Hz, 4H), 7,18 (d, *J* = 1,5 Hz, 4H), 7,12 (s, 2H), 6,29 (s, 2H), 3,83 (t, *J* = 6,2 Hz, 4H), 2,81 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H), 2,66 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H), 2,34 (s, 6H), 1,90 (p, *J* = 7,6 Hz, 4H), 1,86-1,72 (m, 14H), 1,44 (s, 12H), 1,40 (s, 12H), 1,37 (s, 12H), 0,86 (s, 18H), 0,72 (s, 36H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 150,37, 148,08, 147,87, 145,61, 142,34, 141,87, 136,41, 131,22, 130,07, 129,34, 128,93, 127,62, 126,76, 124,84, 121,01, 119,14, 118,56, 107,64, 70,36, 57,42, 57,24, 39,07, 38,27, 32,62, 32,50, 32,15, 32,07, 32,02, 31,86, 31,82, 31,02, 30,38, 24,87, 18,92.

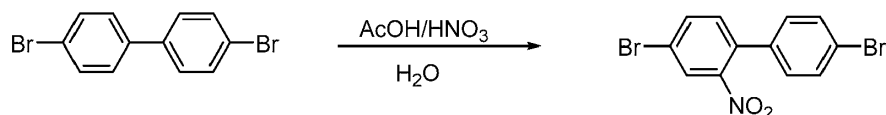


Preparación de cat. inv. 2: La reacción se realizó en una caja de guantes en atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con HfCl₄ (0,0776 g, 0,2423 mmol) y tolueno (15 ml). A la suspensión agitada se añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M en éter dietílico (0,34 ml, 1,02 mmol). La mezcla se agitó fuertemente durante 3 minutos. La mezcla de reacción estaba turbia y marrón. A la mezcla se le añadió el ligando (0,3506 g, 0,2300 mmol) como un sólido. El matraz que contenía el sólido se enjuagó con tolueno (3 ml). El disolvente de enjuague se añadió a la mezcla de reacción. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. A la mezcla marrón se añadieron hexanos (15 ml) y se filtró. La mezcla se concentró al vacío para proporcionar 0,4312 g del producto bruto como un

sólido blanco roto contaminado con tolueno. El sólido se suspendió en hexanos (25 ml) y se agitó durante la noche. La disolución era marrón. El sólido blanco se recogió por filtración y se secó a alto vacío.

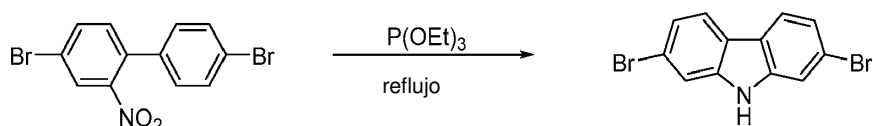
¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) δ 8,08 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 8,01 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 7,96 (d, *J* = 1,6 Hz, 2H), 7,90 (d, *J* = 1,5 Hz, 2H), 7,78 (d, *J* = 2,6 Hz, 2H), 7,50 (d, *J* = 2,6 Hz, 2H), 7,40 (dd, *J* = 8,3, 1,5 Hz, 2H), 7,33 (dd, *J* = 8,3, 1,6 Hz, 2H), 6,99 (s, 2H), 3,90 (dt, *J* = 10,3, 5,1 Hz, 2H), 3,38 (dt, *J* = 10,7, 5,5 Hz, 2H), 2,34-1,99 (m, 10H), 1,92 (d, *J* = 14,4 Hz, 2H), 1,81 (d, *J* = 14,7 Hz, 2H), 1,812 (s, 6H), 1,72 (d, *J* = 14,4 Hz, 2H), 1,67-1,53 (m, 16H), 1,37 (d, *J* = 1,9 Hz, 14H), 1,28 (d, *J* = 4,3 Hz, 12H), 0,96 (s, 18H), 0,86 (s, 18H), 0,60 (s, 18H), -0,61 (s, 6H).

Preparación del catalizador inventivo 3 (Inv. Cat. 3):



10 **Preparación de 4,4'-dibromo-2-nitro-1,1'-bifenilo:** Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética, un condensador, un embudo de adición tapado y un septo. El condensador estaba equipado con una entrada de gas en la parte superior con una división en Y conectada al nitrógeno y el depurador con hidróxido de sodio acuoso 1M. El matraz se colocó en atmósfera de nitrógeno y se cargó con 4,4'-dibromobifenilo (30,0 g, 96,2 mmol) y ácido acético (452 ml, 7,9 mol). El embudo de adición se cargó con ácido nítrico (113 ml, 2,4 mol). La suspensión se calentó a 100 °C. El ácido nítrico se añadió lentamente mientras se monitorizaba la temperatura interna (no superior a 120 °C). La reacción se agitó a 100°C durante 6 horas mientras se muestreaba la reacción para análisis GC/MS para su finalización. Después de 6 horas, se determinó que la reacción se había completado. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente durante la noche. Quedó un sólido amarillo después de permanecer a temperatura ambiente durante la noche. El sólido se disolvió en diclorometano (296 ml) y se transfirió a un embudo separador para una separación de fases. Las fases se separaron. La fase orgánica se lavó con dos porciones de 296 ml de agua y después dos porciones de 296 ml de hidróxido de sodio acuoso 1M. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido amarillo bruto (33,0394 g). El sólido se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco. La mezcla se dividió en tres partes. Cada parte se cargó en el sistema ISCO CombiFlash y se ejecutó usando una columna Grace de 330 g y un gradiente entre 15-100% de diclorometano en hexanos hasta que el producto eluyó. Todas las fracciones que contenían el producto se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido amarillo. Para eliminar trazas de hexanos, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido amarillo (repetido dos veces). El sólido se analizó por ¹H RMN que mostró impurezas presentes que se llevaron a la siguiente reacción. El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 30,4 g (88,5%).

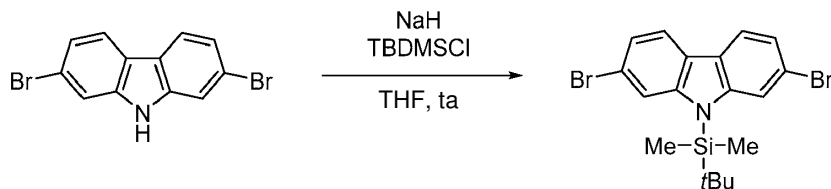
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,02 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H), 7,75 (dd, *J* = 8,2, 2,0 Hz, 1H), 7,58-7,53 (m, 2H), 7,28 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,19-7,11 (m, 2H).



35 **Preparación de 2,7-dibromo-9H-carbazol:** En una caja de guantes de nitrógeno, se cargó un matraz de fondo redondo de tres cuellos equipado con una barra de agitación magnética y septos con 4,4'-dibromo-2-nitro-1,1'-bifenilo (15,9 g, 44,5 mmol) y fosfato de trietilo (54 ml, 0,31 mol). El matraz se sacó de la caja de guantes y se colocó en atmósfera de nitrógeno. La suspensión amarilla se calentó a reflujo (temperatura de manto calefactor de 175 °C). La suspensión eventualmente cambió a una disolución marrón mientras se calentaba a reflujo. La reacción se agitó a reflujo durante 4 horas mientras se muestreaba la reacción para análisis GC/MS para su finalización. Después de 4 horas, se determinó que la reacción se había completado. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente durante la noche. La reacción se transfirió a un matraz de fondo redondo de un cuello equipado con una barra de agitación magnética y un cabezal de destilación de corto recorrido. La reacción se destiló a alto vacío para eliminar el exceso de fosfato de trietilo. El matraz se calentó lentamente (75-125 °C) mientras estaba al vacío hasta que no se produjo más destilación. Quedó un aceite espeso marrón pegajoso. El aceite se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se añadió una disolución 1:1 de metanol (82 ml) y agua con hielo (82 ml) al aceite y después se añadió diclorometano (150 ml). Una vez que el aceite se disolvió, la mezcla se transfirió a un embudo separador. Las fases se separaron. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite marrón bruto (18,3162 g). El aceite se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco. La mezcla en polvo se dividió en dos partes. Cada parte se cargó en el sistema ISCO CombiFlash y se ejecutó usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de 2-5% de acetato de etilo en hexanos para la primera parte y 2-10% de acetato de etilo en hexanos para la segunda parte hasta que el producto eluyó. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido amarillo claro. Para eliminar trazas de hexanos, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido amarillo claro (repetido

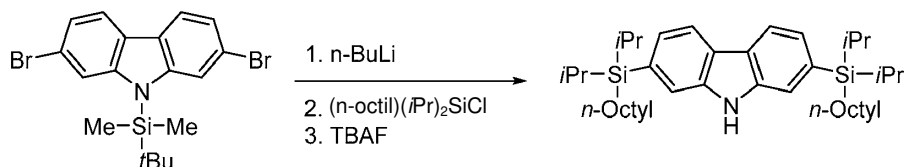
dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 7,75 g (53,6%).

^1H RMN (500 MHz, acetona- d_6) δ 10,58 (s, 1H), 8,02 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,72 (d, $J = 1,7$ Hz, 2H), 7,33 (dd, $J = 8,3, 1,7$ Hz, 2H). ^{13}RMN C (126 MHz, acetona- d_6) δ 142,06, 123,35, 122,62, 122,55, 120,00, 114,95.



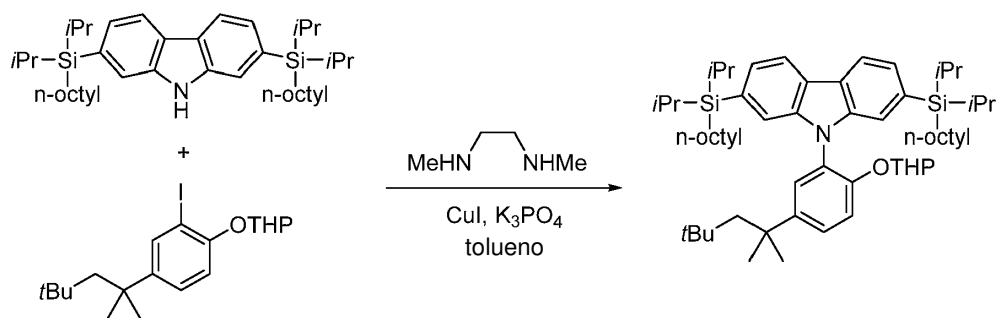
5 **Preparación de 2,7-dibromo-9-(*tert*-butildimetilsilil)-9H-carbazol:** Se cargó un frasco de vidrio con una barra agitadora en una caja de guantes con 2,7-dibromo-9H-carbazol (2,0 g, 6,2 mmol) seguido de THF seco (50 ml). El polvo de hidruro de sodio (0,2 g, 7,5 mmol) se añadió lentamente en porciones a la disolución durante un período de 20 min. Después de dejar agitar a temperatura ambiente durante 60 minutos, se añadió cloruro de *t*-butildimetilsililo (1,4 g, 8,96 mmol) a la mezcla de reacción. La disolución se agitó 17 horas a temperatura ambiente, seguido de filtración y concentración a vacío. El producto bruto resultante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con hexanos al 100%. Las fracciones que contenían el producto se concentraron para proporcionar 2,25 g (83,2%) como un sólido blanco.

10 ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 7,86 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,73 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H), 7,35 (dd, $J = 8,3, 1,5$ Hz, 2H), 1,05 (s, 10H), 0,76 (s, 6H). ^{13}RMN C (126 MHz, CDCl_3) δ 145,98, 124,59, 123,22, 120,80, 119,18, 117,13, 26,49, 20,46, -1,28.



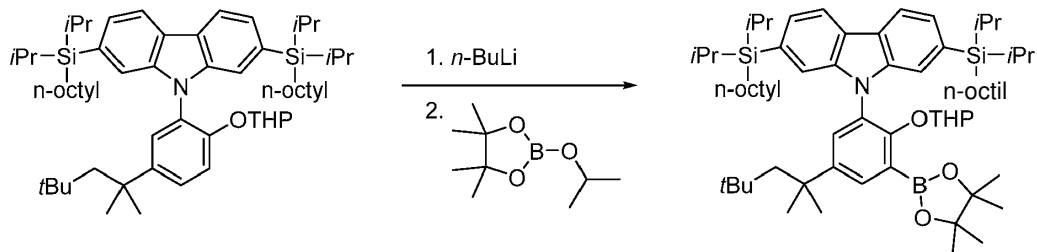
15 **Preparación de 9-(*tert*-butildimetilsilil)-2,7-bis(diisopropil octil) silil)-9H-carbazol:** Una disolución de 2,7-dibromo-9-(*tert*-butildimetilsilil)-9H-carbazol (11,0 g, 25,0 mmol) en éter dietílico seco (150 ml) se enfriaron a 0°C en un matraz schlenk bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió lentamente una disolución 1,6 M de n-BuLi en hexanos (37,5 ml, 60,0 mmol) durante 60 minutos, dando como resultado la formación de un precipitado blanco. El progreso de la litación se controló mediante GC/MS de alícuotas enfriadas con metanol. La disolución se dejó agitar con enfriamiento durante 17 horas. El recipiente de reacción se selló y se trasladó a una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno. Se añadieron hexanos (200 ml) al matraz y los precipitados se dejaron sedimentar. El precipitado se recogió por filtración al vacío y se transfirió a un matraz de fondo redondo. Se añadió THF seco (200 ml) dando como resultado una suspensión, seguido de la adición lenta de *N*-octildiisopropilclorosilano (11,5 g, 43,9 mmol). La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 17 h seguido de extracción a una campana de extracción donde se inactivó con disolución saturada de bicarbonato de sodio (25 ml). El producto se extrajo con acetato de etilo (100 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se condensó para proporcionar el intermedio bruto. El material bruto se recogió en diclorometano (75 ml) y la disolución se enfrió a 0°C con un baño de hielo. Después se añadió una disolución de fluoruro de tetrabutamonio (6,9 g, 26,3 mmol) en THF (30 ml) mediante un embudo de adición durante un período de 30 minutos. Después de 30 minutos adicionales, se añadió disolución saturada de bicarbonato de sodio (50 ml) a la mezcla de reacción. La capa orgánica se aisló en un embudo de sep, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se condensó al vacío. El producto bruto resultante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con hexanos al 100%. Las fracciones que contenían el producto se combinaron y se condensaron al vacío para proporcionar 7,92 g (51,1%) del producto como un aceite viscoso transparente.

35 ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 8,08 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,98 (s, 1H), 7,58 (d, $J = 0,9$ Hz, 2H), 7,37 (dd, $J = 7,7, 0,8$ Hz, 2H), 1,54 – 1,46 (m, 4H), 1,46 – 1,39 (m, 4H), 1,39 – 1,26 (m, 20H), 1,10 (d, $J = 7,4$ Hz, 12 H), 1,06 (d, $J = 7,4$ Hz, 12H), 1,04-0,98 (m, 4H), 0,96-0,89 (m, 6H). ^{13}RMN C (126 MHz, CDCl_3) δ 139,21, 133,37, 125,64, 123,65, 119,41, 116,95, 34,44, 31,98, 29,35, 29,26, 24,38, 22,71, 18,32, 18,23, 14,13, 11,24, 9,72.



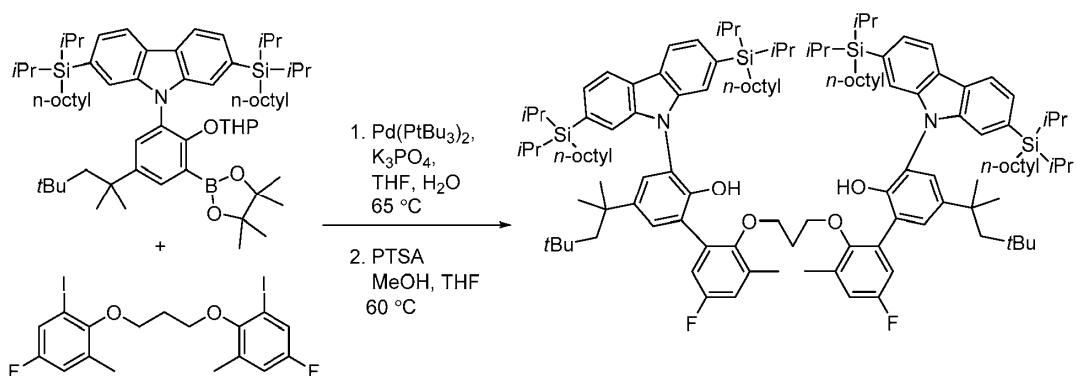
Preparación de 2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol: Se cargó un matraz de fondo redondo de dos cuellos equipado con una barra de agitación magnética, septo de goma y condensador con entrada de nitrógeno unida (en una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno) con 2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9H-carbazol (6,1 g, 9,8 mmol), 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi) tetrahidro-2H-pirano (5,74 g, 13,8 mmol), tolueno (20 ml), yoduro de cobre (0,4 g, 2,2 mmol) y fosfato de potasio (6,4 g, 30,1 mmol). El recipiente se trasladó a una campana extractora y se colocó debajo de una capa de nitrógeno. La disolución heterogénea se agitó durante 17 horas a 105 °C. La disolución se filtró, se condensó al vacío y se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con hexanos al 100%. Las fracciones que contenían el producto se combinaron y se condensaron al vacío. Este residuo se agitó después con acetonitrilo caliente seguido de enfriamiento en un congelador (-28 °C). El acetonitrilo cargado de impurezas se decantó para producir 7,01 g (79,7%) del producto como un aceite viscoso transparente que se solidificó lentamente a un sólido ceroso después de días de estar sentado.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,11 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,50-7,44 (m, 2H), 7,37 (dd, *J* = 7,7, 1,0 Hz, 2H), 7,35-7,31 (m, 2H), 7,23 (s, 1H), 5,20 (t, *J* = 2,9 Hz, 1H), 3,46 (td, *J* = 11,1, 2,7 Hz, 1H), 3,31 (dt, *J* = 11,3, 3,6 Hz, 1H), 1,75 (s, 2H), 1,46-1,371 (m, 9H), 1,37-1,04 (m, 32H), 1,04-0,94 (m, 24H), 0,92-0,86 (m, 9H), 0,77 (s, 9H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 151,13, 144,42, 141,19, 141,12, 133,04, 132,87, 127,79, 126,93, 126,72, 125,52, 125,47, 123,39, 123,33, 119,05, 119,04, 117,10, 116,57, 116,46, 97,09, 61,42, 56,95, 38,18, 34,37, 32,38, 31,96, 31,82, 31,77, 31,52, 29,90, 29,35, 29,21, 24,93, 24,35, 22,70, 18,34, 18,25, 18,24, 18,21, 18,19, 17,73, 14,14, 11,22, 11,21, 11,15, 9,64, 9,62.



Preparación de 2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol: Un matraz de fondo redondo con una tapa de septo, una barra de agitación magnética y un condensador con entrada de nitrógeno unida se cargó con 2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9H-carbazol (6,95 g, 7,65 mmol) y THF seco (25 ml) que se había filtrado a través de alúmina básica. La disolución se enfrió a -78°C (baño de hielo seco/acetona), seguido de la adición de una disolución de n-BuLi 1,6 M en hexanos (9,2 ml, 23 mmol) durante 25 minutos. La disolución se calentó después a 0°C y se dejó agitar durante 4 horas con enfriamiento, tiempo durante el cual el color pasó de incoloro a amarillo claro, a naranja /marrón pálido. A la mezcla de reacción se le añadió 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (4,7 ml, 23 mmol), dando como resultado la formación de un precipitado blanco. La disolución se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente durante 17 h. La disolución se inactivó con una disolución de bicarbonato de sodio saturado frío (10 ml) seguido de extracción con THF adicional. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se condensó al vacío. El material bruto resultante se agitó con acetonitrilo caliente seguido de enfriamiento en un congelador (-28 °C). El acetonitrilo cargado de impurezas se decantó para producir 7,531 g (95,17%) del producto como un aceite viscoso transparente.

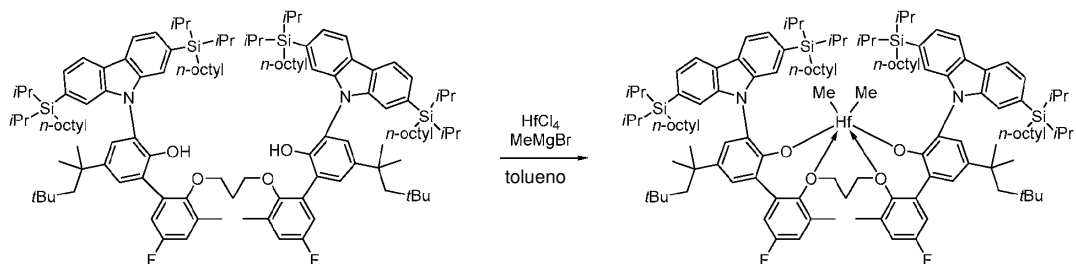
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,07 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,84 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H), 7,53 (d, *J* = 2,6 Hz, 1H), 7,44 (s, 1H), 7,38-7,31 (m, 3H), 5,00 (t, *J* = 2,8 Hz, 1H), 2,50 (dt, *J* = 11,4, 3,8 Hz, 1H), 2,40 (td, *J* = 11,2, 2,7 Hz, 1H), 1,79-1,67 (m, 2H), 1,67-1,59 (m, 1H), 1,44-1,16 (m, 54H), 1,05-0,94 (m, 21H), 0,94-0,83 (m, 11H), 0,73 (s, 9H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 156,25, 145,56, 140,31, 140,29, 133,94, 132,95, 132,75, 129,69, 129,47, 125,52, 125,47, 123,57, 123,01, 118,93, 118,79, 117,76, 116,66, 101,58, 83,45, 60,85, 56,97, 38,32, 34,35, 32,42, 31,95, 31,92, 31,78, 30,96, 29,73, 29,34, 29,22, 29,20, 25,05, 24,93, 24,86, 24,35, 24,31, 22,70, 18,35, 18,29, 18,28, 18,26, 18,23, 18,20, 18,17, 17,98, 14,13, 11,26, 11,13, 11,11, 11,08, 9,81, 9,67.



Preparación del ligando ICE-3 [2',2'''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9*H*-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)]]:

5 Un matraz de fondo redondo de dos cuellos con una barra de agitación magnética, septos de caucho y entrada de nitrógeno unida se cargó con 2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9-(2-((tetrahydro-2*H*-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-9*H*-carbazol (11,7 g, 11,3 mmol), 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano (2,8 g, 5,1 mmol), THF (24 ml), agua (2,5 ml) y potasio fosfato (4,2 g, 19,97 mmol). La disolución se desgasificó después durante 30 minutos a través de una corriente constante de nitrógeno burbujeado a través de la disolución. Se añadió a la disolución una disolución de bis(tri-*tert*-butilfosfina)paladio (0,2 g, 0,3 mmol) en THF (2,5 ml), seguido de calentamiento a 65°C, donde se mantuvo constante hasta que se completó la reacción. Después de 18 h, la mezcla de reacción se transfirió a un embudo separador y el producto se extrajo con diclorometano. La capa orgánica se aisló, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se condensó a vacío para proporcionar el intermedio bruto. El intermedio se purificó por cromatografía de fase inversa en medio C18. Se empleó un gradiente de 55 a 100% de THF en agua. El intermedio protegido con THP purificado se disolvió en MeOH/THF (1:1) (30 ml), seguido de la adición de ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (0,3570 g, 1,88 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 60°C. Después de 3 h, la disolución de reacción se trató con bicarbonato de sodio saturado (30 ml). La capa orgánica se aisló, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se condensó a vacío para proporcionar el producto bruto como un aceite viscoso amarillo. El producto se purificó por cromatografía de fase inversa en medio C18 eluyendo con un gradiente de 55 a 100% de THF en agua. Las fracciones que contenían el producto deseado se combinaron y se condensaron al vacío para proporcionar 10,21 g (54%) del producto como un aceite viscoso transparente.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,10 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H), 7,43 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,40 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H), 7,35 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H), 7,25 (s, 4H), 6,91 (dd, *J* = 8,8, 3,1 Hz, 2H), 6,79 (dd, *J* = 8,6, 3,1 Hz, 2H), 3,59 (t, *J* = 6,3 Hz, 4H), 2,16 (s, 6H), 1,89 (s, 6H), 1,71 (s, 4H), 1,63 (p, *J* = 5,9 Hz, 2H), 1,52 (s, 3H), 1,43 (s, 3H), 1,41-1,06 (m, 64H), 0,96-0,79 (m, 60H), 0,74 (s, 18H). ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -118,56 (t, *J* = 8,8 Hz).

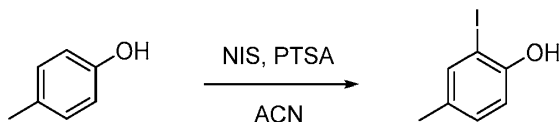


25 **Preparación de cat. inv. 3:** La reacción se realizó en una caja de guantes en atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con HfCl₄ (0,5 g, 1,7 mmol) y tolueno (70 ml). A la suspensión agitada se añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M en éter dietílico (2,5 ml, 7,5 mmol). La mezcla se agitó fuertemente durante 5 minutos. El sólido entró en disolución, pero la disolución de reacción estaba turbia y parduzca. A la mezcla se le añadió el ligando (3,3 g, 1,7 mmol) como una disolución de tolueno (7 ml). La mezcla marrón resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2,5 horas. A la mezcla se le añadieron hexanos (80 ml) y se filtraron. La disolución marrón se concentró al vacío para proporcionar 3,4 g del complejo Hf bruto como un sólido marrón. El sólido se purificó por recristalización usando el siguiente procedimiento: El sólido se disolvió principalmente en una mezcla de hexanos (14 ml) y tolueno (1 ml). La mezcla se filtró y la disolución se colocó en el congelador a -25 °C durante la noche. Las aguas madres se separaron del sólido vertiéndolas inmediatamente en un embudo de filtro. El sólido se lavó con una pequeña porción de hexanos fríos (almacenados en el congelador a -25 °C). El sólido se colocó a alto vacío para secar para proporcionar 1,8018 g (49,43%) del complejo puro. Las aguas madres se concentraron al vacío. El sólido se redisolvió en hexanos (8 ml) y la disolución se colocó en el congelador durante la noche. Sin embargo, solo se observaron trazas de sólidos.

40 ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) δ 8,26 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 8,13 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 8,04 (s, 2H), 7,92 (s, 2H), 7,69 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 7,64 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,54 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,36 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 7,01 (dd, *J* = 8,7, 3,3 Hz, 2H), 6,20 (dd, *J* = 8,1, 3,2 Hz, 2H), 3,80 (dt, *J* = 9,8, 4,7 Hz, 2H), 3,56 (dt, *J* = 10,5, 5,3 Hz, 2H), 1,74-1,41 (m, 17H), 1,41-

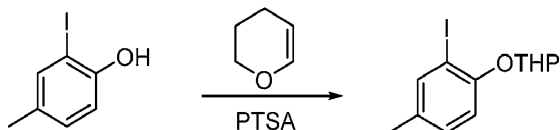
1,12 (m, 104H), 1,07 (d, $J = 7,3$ Hz, 6H), 1,04-0,86 (m, 21H), 0,79 (s, 18H), -0,69 (s, 6H). $^{13}\text{RMN C}$ (126 MHz, C_6D_6) δ 161,60, 159,63, 154,24, 149,20, 149,18, 141,92, 141,44, 140,72, 136,19, 136,12, 135,31, 135,23, 134,98, 131,96, 130,55, 126,72, 126,45, 126,38, 123,89, 120,39, 119,69, 119,39, 117,54, 117,30, 117,12, 76,17, 57,22, 51,22, 38,09, 34,92, 34,59, 33,21, 32,52, 32,36, 32,33, 31,98, 30,56, 30,45, 30,19, 29,98, 29,81, 29,79, 29,68, 29,58, 25,11, 24,67, 23,16, 23,06, 19,15, 18,93, 18,82, 18,69, 18,66, 18,56, 17,01, 14,44, 14,34, 11,92, 11,81, 11,74, 11,69, 10,50, 9,66. $^{19}\text{F RMN}$ (376 MHz, C_6D_6) δ -114,98 (t, $J = 8,4$ Hz).

Preparación del catalizador inventivo 4 (cat. inv. 4):



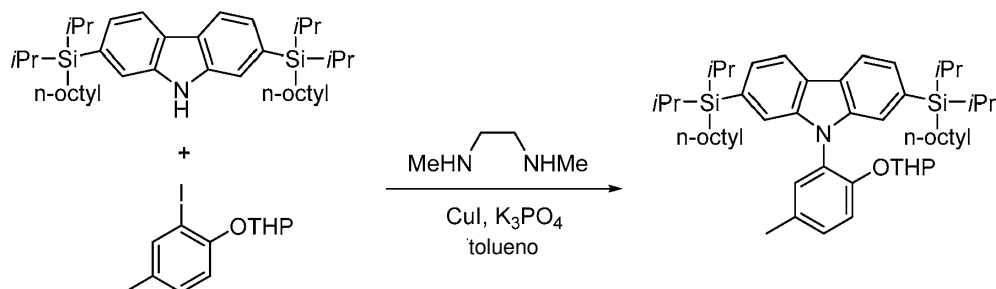
Procedimiento tomado de: Bovonsombat, P.; Leykajakarakul, J.; Khan, C.; Pla-on, K.; Krause, M. M.; Khanthapura, P.; Doowa, N.; Ali, R. *Tetrahedron* 2009, 50, 2664-2667.

Preparación de 2-yodo-4-metilfenol: Se cargó un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml con *p*-cresol (9,98 g, 92,3 mmol), PTSA monohidratado (18,5 g 82,3 mmol) y CH_3CN (90 ml). El matraz se enfrió usando un baño de hielo. La temperatura interna se controló usando un termopar. Se añadió lentamente NIS (21,8 g, 96,9 mmol) de modo que la temperatura interna de la reacción no excediera 5°C . Después de la adición final de NIS, la reacción se retiró del baño de hielo y se dejó calentar a temperatura ambiente. Después de 1 hora, la reacción se controló por GC/MS y no se completó. Después de 2 horas, se tomó otra GC/MS y la reacción no era completa. La reacción se interrumpió con 20% en peso de tiosulfato de sodio acuoso. La mezcla de reacción se extrajo después con CH_2Cl_2 , se lavó con tiosulfato de sodio y después con una disolución de bicarbonato de sodio. El residuo bruto se purificó por cromatografía en columna instantánea (330 g de SiO_2 , 0% CH_2Cl_2 a 50% CH_2Cl_2 en hexanos) para proporcionar 12,6 g (58%) del compuesto deseado como un sólido: $^1\text{H RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7,45 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H), 7,01 (dd, $J = 8,3, 1,8$ Hz, 1H), 6,86 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 5,17 (s, 1H), 2,23 (s, 3H). $^{13}\text{RMN C}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 152,66, 138,37, 132,04, 130,92, 114,80, 85,52, 20,07.



Preparación de 2-(2-yodo-4-metilfenoxi) tetrahidro-2H-pirano: Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con dos septos, una barra de agitación y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con 2-yodo-4-metilfenol (12,6 g, 53,8 mmol) y 3,4-dihidro-2H-pirano (13,7 ml, 161,5 mmol) después se enfrió a 0°C usando un baño de hielo. A la mezcla se le añadió PTSA (0,1 g, 0,6 mmol) y la disolución se agitó durante 30 min. Después de 30 minutos, la reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se añadió Et_2O y NaOH 1M al día siguiente. La capa acuosa se extrajo con Et_2O (X2). Los orgánicos combinados se lavaron con salmuera y se secaron sobre MgSO_4 anhidro. La capa orgánica se secó después a presión reducida. El producto bruto se purificó por cromatografía instantánea en columna (240 g de Al_2O_3 pH = 7, EtOAc al 5% a EtOAc al 8% y después a EtOAc al 50% en hexanos). Se realizó una segunda purificación usando cromatografía de columna instantánea (240 g de Al_2O_3 pH = 7, EtOAc al 0% a EtOAc al 2%, después a 50% EtOAc en hexanos). Las fracciones puras se combinaron para proporcionar 8,95 g (67%) del compuesto deseado como un aceite.

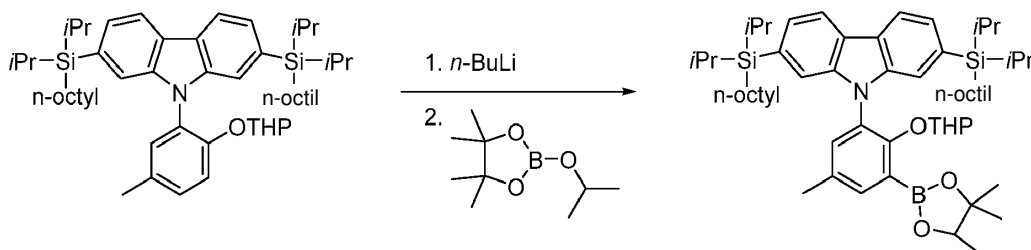
$^1\text{H RMN}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7,60 (dq, $J = 1,3, 0,7$ Hz, 1H), 7,07 (ddq, $J = 8,3, 2,2, 0,7$ Hz, 1H), 6,96 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 5,48 (t, $J = 3,0$ Hz, 1H), 3,89 (td, $J = 11,1, 2,9$ Hz, 1H), 3,59 (dddd, $J = 11,4, 4,5, 3,1, 1,6$ Hz, 1H), 2,26 (d, $J = 0,7$ Hz, 3H), 2,21-2,09 (m, 1H), 1,98 (dddd, $J = 15,7, 6,6, 3,3, 1,9$ Hz, 1H), 1,90-1,85 (m, 1H), 1,78-1,59 (m, 3H). $^{13}\text{RMN C}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 153,44, 139,52, 132,93, 129,88, 115,10, 96,65, 87,39, 61,68, 30,22, 25,28, 20,03, 18,33.



Preparación de 2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)-9H-carbazol: En una caja de guantes, se cargó un matraz de fondo redondo de tres cuellos equipado con una barra agitadora magnética y septos con 2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9H-carbazol (1,5 g, 2,4 mmol), 2-(2-yodo-4-metilfenoxi)tetrahidro-2H-pirano

(1,2 g, 3,9 mmol), fosfato de potasio tribásico (1,7482 g, 8,2357 mmol) y tolueno seco (9 ml). Se añadió al matraz una mezcla de yoduro de cobre anhidro (1) (0,04 g, 0,20 mmol), N,N'-dimetiletilendiamina (0,03 ml, 0,31 mmol) y tolueno seco (1 ml). El matraz se sacó de la caja de guantes a la campana y se equipó con un condensador y una entrada de gas nitrógeno. La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno y se calentó a 125 °C. La reacción se muestreó para el análisis de HRMS para su finalización. Después de 4 horas, el análisis de HRMS mostró la formación del producto deseado con el carbazol inicial aún restante. Después de 22 horas, el análisis de HRMS todavía mostró que quedaba algo de carbazol inicial. Por lo tanto, se añadió yoduro de cobre (1) anhidro adicional (0,02 g, 0,1 mmol) en suspensión en tolueno seco (1 ml) y N,N'-dimetiletilendiamina (0,03 ml, 0,31 mmol) y la reacción continuó agitando a 125 °C durante un 22,5 horas adicionales. Después de 44,5 horas, el análisis de HRMS mostró el consumo de carbazol inicial. Por lo tanto, se determinó que la reacción estaba completa. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con tetrahidrofurano (10 ml) y se filtró por filtración al vacío a través de un pequeño tapón de sílice. El tapón se lavó con tetrahidrofurano (3 porciones de 10 ml). El filtrado se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite de naranja bruto. Se añadió acetonitrilo al aceite y la mezcla se agitó vigorosamente sobre el rotavapor a 50°C durante 30 minutos. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó en el congelador. El disolvente se decantó. El sólido pegajoso se lavó con acetonitrilo frío (3 porciones de 10 ml) y se decantó después de cada lavado. Para eliminar trazas de acetonitrilo, el sólido pegajoso se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite naranja rojizo (repetido dos veces). El aceite se analizó por ¹H RMN. Para eliminar más impurezas, se añadió acetonitrilo al aceite y se añadió una barra de agitación magnética. La mezcla se agitó vigorosamente a 55°C durante 1 hora. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó en el congelador. El disolvente se decantó. El sólido pegajoso se lavó con acetonitrilo frío (3 porciones de 10 ml) y se decantó después de cada lavado. Para eliminar los restos de acetonitrilo, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite naranja rojizo (repetido dos veces). El aceite se analizó por ¹H RMN. El aceite se secó a alto vacío para proporcionar 1,7869 g (91,2%) del producto como un aceite naranja rojizo.

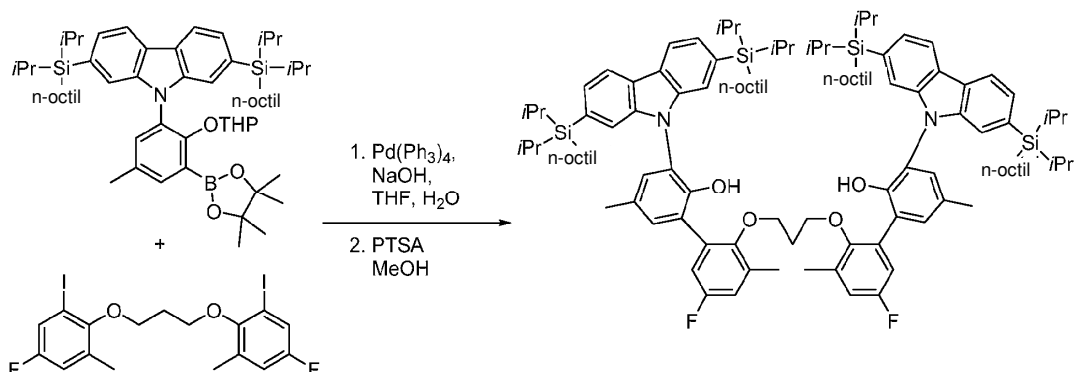
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,08 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,37 (s, 1H), 7,35 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,31-7,29 (m, 3H), 7,25 (dd, *J* = 8,4, 2,1 Hz, 1H), 5,15-5,11 (m, 1H), 3,39 (td, *J* = 11,1, 2,7 Hz, 1H), 3,25 (dt, *J* = 11,2, 3,9 Hz, 1H), 2,39 (s, 3H), 1,49-0,79 (m, 68H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 151,13, 141,11, 141,00, 133,19, 133,06, 132,39, 130,07, 129,69, 127,80, 125,79, 125,76, 123,70, 123,64, 119,18, 119,17, 118,61, 117,07, 116,97, 97,55, 61,52, 34,54, 34,53, 32,13, 30,02, 29,88, 29,50, 29,39, 25,08, 24,54, 22,86, 20,74, 18,51, 18,49, 18,46, 18,38, 17,88, 14,29, 11,49, 11,46, 9,80, 9,75.



Preparación de 2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-9H-carbazol: En una caja de guantes, se cargó un matraz de fondo redondo de tres cuellos equipado con una barra de agitación magnética y septos con 2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)-9H-carbazol (1,7 g, 2,1 mmol) y tetrahidrofurano seco (13,5 ml). El matraz se sacó de la caja de guantes hacia la campana y se equipó con una entrada de gas nitrógeno. La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno y se enfrió a 0-10°C (baño de agua con hielo) durante 15 minutos. Se añadió lentamente mediante una jeringa una disolución de n-butil litio 2,5 M en hexanos (2,2 ml, 5,5 mmol). La disolución naranja rojiza se convirtió en una disolución naranja parduzco. Después de agitar durante 4 horas a 0-10 °C, se añadió lentamente 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (1,1 ml, 5,4 mmol) mediante una jeringa. La reacción se agitó durante 1 hora a 0-10°C antes de permitir que la reacción se calentara a temperatura ambiente. La reacción continuó agitándose a temperatura ambiente durante la noche. Se añadió una disolución fría de bicarbonato de sodio acuoso saturado (11,5 ml) a la disolución naranja turbia. La mezcla se transfirió a un embudo separador para una separación de fases. Las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con diclorometano (3 porciones de 8,5 ml). Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (31,5 ml) y después con salmuera (31,5 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido bruto naranja pegajoso. Para eliminar las impurezas, se añadió acetonitrilo al sólido pegajoso y la mezcla se colocó en el congelador. El disolvente se decantó. El sólido pegajoso se lavó con acetonitrilo frío (3 porciones de 10 ml) y se decantó después de cada lavado. Para eliminar trazas de acetonitrilo, el sólido pegajoso se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite naranja rojizo (repetido dos veces). El aceite se secó a alto vacío para proporcionar 1,8051 g (91,1%) del producto como un aceite naranja espeso contaminado con una pequeña cantidad de material de partida.

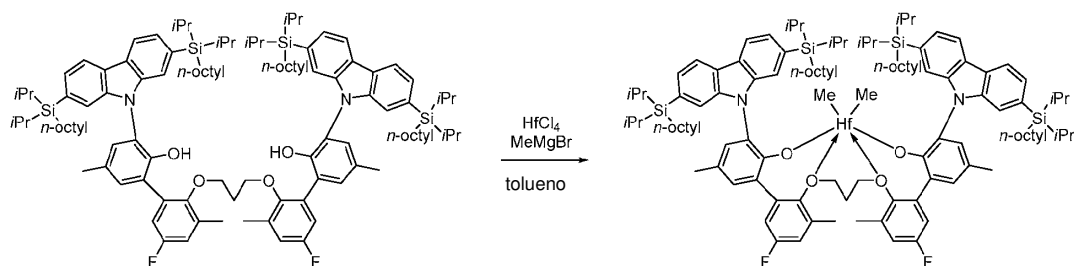
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,06 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 7,69 (d, *J* = 2,1 Hz, 1H), 7,52 (s, 1H), 7,44-7,39 (m, 2H), 7,35 (dd, *J* = 7,9, 3,1 Hz, 2H), 5,05 (t, *J* = 2,5 Hz, 1H), 2,54 (dt, *J* = 11,8, 3,1 Hz, 1H), 2,41-2,35 (m con una s en 2,37, 4H), 1,75-1,63 (m, 1H), 1,43-1,21 (m, 42H), 1,17-0,77 (m, 38H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 156,30, 140,27, 140,25,

136,83, 133,41, 133,10, 132,97, 132,16, 130,39, 125,78, 123,88, 123,34, 119,12, 118,94, 118,15, 117,06, 101,91, 83,73, 61,01, 34,52, 34,50, 32,12, 29,87, 29,84, 29,49, 29,47, 29,41, 29,38, 25,19, 25,07, 24,56, 24,48, 22,85, 20,63, 18,55, 18,50, 18,47, 18,44, 18,40, 18,37, 18,36, 18,11, 14,28, 11,57, 11,45, 11,34, 9,98, 9,80.



5 **Preparación de 2',2'''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3',5-dimetil-[1,1'-bifenil]-2-ol):** Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética, septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con 2,7-bis(diisopropil(octil)silil)-9-(5-metil-2-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-9H-carbazol (8,0128 g, 8,5573 mmol), una disolución de hidróxido de sodio 2,0M (11,7 mL, 23,4 mmol), tetrahidrofurano (34 mL) y 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano (2,1164 g, 3,8896 mmol). La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno, se purgó con nitrógeno durante 45 minutos y después se añadió una disolución de tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (0,45 g, 0,39 mmol) en tetrahidrofurano (5 ml). La reacción se calentó a reflujo a 65 C y se muestreó para análisis de HRMS para su finalización. Después de 2 horas, el análisis HRMS mostró la formación del producto protegido bis-acoplado deseado con el producto protegido mono-acoplado y el fragmento superior restante. Después de 19 horas, el análisis de HRMS mostró el fragmento superior desborolado y el producto protegido monoacoplado restante. Por lo tanto, se determinó que la reacción se había completado y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La reacción se transfirió a un embudo separador y las fases se separaron. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró a través de un tapón de sílice y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite bruto de color naranja amarillento (10,8986 g). El aceite se disolvió en tetrahidrofurano y se añadió celite. La suspensión se concentró hasta una mezcla en polvo. La mezcla se dividió en tres partes. Cada mezcla en polvo se cargó en el sistema ISCO CombiFlash y se ejecutó usando una columna Gold C18 de 415 g y un gradiente lento de 70-100% de THF en agua. Las fracciones fueron analizadas por HRMS. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de agua y producto. Se añadió diclorometano para disolver el producto y la mezcla se transfirió a un embudo separador para una separación de fases. Las fases se separaron. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite naranja parduzco (6,8003 g). El aceite se disolvió en una mezcla de cloroformo (19 ml) y metanol (19 ml). La reacción se calentó a reflujo 60°C () y se añadió ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (0,0784 g, 0,4122 mmol). La reacción se muestreó para análisis de ¹⁹F RMN para su finalización. Después de 3 horas, el análisis ¹⁹F RMN mostró la formación del ligando desprotegido sin que quedara ligando protegido. Por lo tanto, se determinó que la reacción se había completado y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Para extinguir cualquier ácido restante, se añadió bicarbonato de sodio acuoso (19 ml) a la reacción. La reacción se transfirió a un embudo separador para una separación de fases. Las fases se separaron. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración a vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite bruto de color naranja-parduzco (6,7631 g). El aceite se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla en polvo. La mezcla se cargó en el sistema ISCO CombiFlash y se ejecutó usando una columna de alto rendimiento Gold RediSep de 330 g y un gradiente de acetato de etilo al 0-10% en hexanos. Las fracciones fueron analizadas por TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite naranja espeso. El aceite espeso se colocó a alto vacío para proporcionar 4,5900 g (67,8%) del producto como un sólido pegajoso naranja.

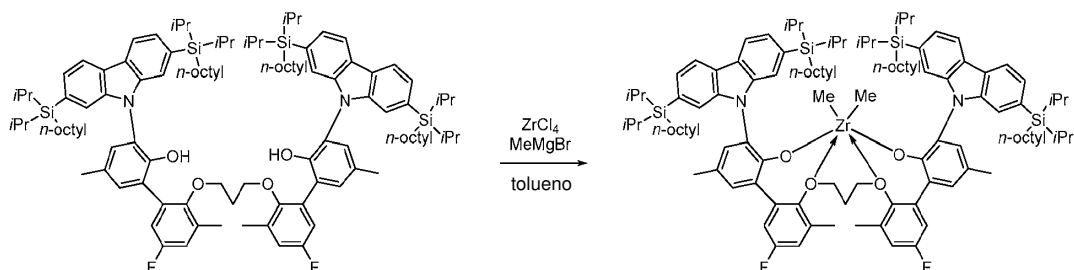
40 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,15 (dd, *J* = 7,7, 0,7 Hz, 4H), 7,41 (dd, *J* = 7,7, 0,8 Hz, 4H), 7,36 (s, 4H), 7,33 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H), 7,25 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H), 7,01 (dd, *J* = 8,8, 3,1 Hz, 2H), 6,86 (dd, *J* = 8,9, 3,0 Hz, 2H), 6,23 (s, 2H), 3,63 (t, *J* = 6,2 Hz, 4H), 2,38 (s, 6H), 2,04 (s, 6H), 1,67 (p, *J* = 6,3 Hz, 2H), 1,47-1,37 (m, 8H), 1,35-1,17 (m, 48H), 1,05-0,85 (m, 68H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 160,12, 157,70, 150,38, 150,36, 147,51, 140,51, 133,50, 133,48, 133,40, 132,46, 132,37, 131,36, 130,39, 129,49, 127,08, 127,07, 126,32, 125,55, 124,04, 119,53, 117,44, 117,22, 116,69, 116,23, 116,00, 71,05, 34,48, 32,12, 30,76, 29,45, 29,35, 24,46, 22,85, 20,61, 18,42, 18,30, 16,63, 16,62, 14,28, 11,42, 11,37, 9,82. Las multiplicidades debidas al acoplamiento carbono-flúor no se identificaron.



Preparación de cat. inv. 4: Se cargó un frasco con HfCl_4 (0,0691 g, 0,2157 mmol) y tolueno (10 ml). A la suspensión agitada se añadió bromuro de metilmagnesio en éter dietílico 3,0 M (0,3 ml, 0,96 mmol). La mezcla se agitó fuertemente durante 5 minutos. El sólido se disolvió, pero la disolución de reacción estaba turbia y amarilla. A la mezcla se le añadió una disolución del ligando (aceite incoloro, 0,37 g, 0,21 mmol) en tolueno (5 ml). La mezcla de reacción marrón resultante se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. A la mezcla marrón resultante se añadieron hexanos (15 ml) y se filtraron. La disolución marrón se concentró al vacío durante la noche para proporcionar 0,4167 del producto bruto como un sólido gris. La ^1H -RMN del sólido mostró el producto deseado contaminado con disolventes, así como también impurezas potenciales. Región alquilo debido a la mayor integración. Al sólido se le añadieron hexanos (12 ml) y se agitó hasta que la mayoría del sólido se disolvió. La mezcla turbia se filtró (filtro de jeringa). El filtrado, una disolución marrón transparente, se concentró a alto vacío para proporcionar 0,3904 g (94,45%) del producto como un sólido gris blanquecino claro.

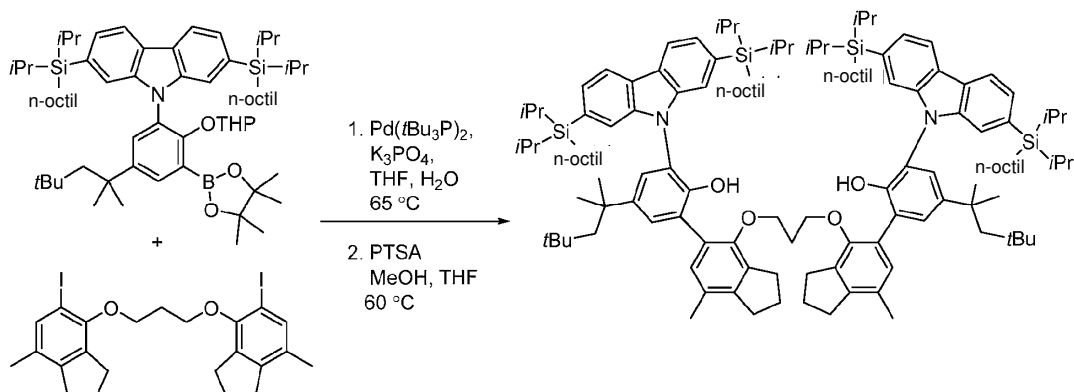
^1H RMN (500 MHz, C_6D_6) δ 8,27 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 8,17 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,99 (s, 2H), 7,95 (s, 2H), 7,62 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,56 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,16 (m, 2H), 6,91 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H), 6,76 (dd, $J = 8,8, 3,2$ Hz, 2H), 6,10 (dd, $J = 8,2, 3,2$ Hz, 2H), 3,62 (dt, $J = 9,7, 4,6$ Hz, 2H), 3,32 (dt, $J = 10,5, 5,4$ Hz, 2H), 2,12 (s, 6H), 1,72-1,59 (m, 4H), 1,56-0,97 (m, 111H), 0,94 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H), 0,93-0,82 (m, 6H), -0,65 (s, 6H). ^{13}C RMN C (126 MHz, C_6D_6) δ 161,50, 159,54, 154,32, 149,21, 149,19, 142,11, 141,71, 135,65, 135,58, 135,07, 135,02, 134,95, 131,80, 131,20, 131,04, 130,13, 128,32, 126,84, 126,53, 126,35, 124,18, 120,29, 119,68, 119,59, 118,23, 117,56, 117,37, 117,30, 117,12, 76,22, 51,25, 34,92, 34,65, 32,40, 32,39, 30,43, 29,88, 29,78, 29,74, 29,69, 25,12, 24,79, 23,21, 23,13, 20,32, 19,24, 19,05, 18,92, 18,79, 18,77, 18,74, 18,65, 18,61, 16,96, 14,51, 14,38, 12,04, 11,96, 11,90, 11,78, 10,55, 9,71. ^{19}F RMN (470 MHz, C_6D_6) δ -115,27 (t, $J = 8,7$ Hz).

Preparación del catalizador inventivo 5 (cat. inv. 5):



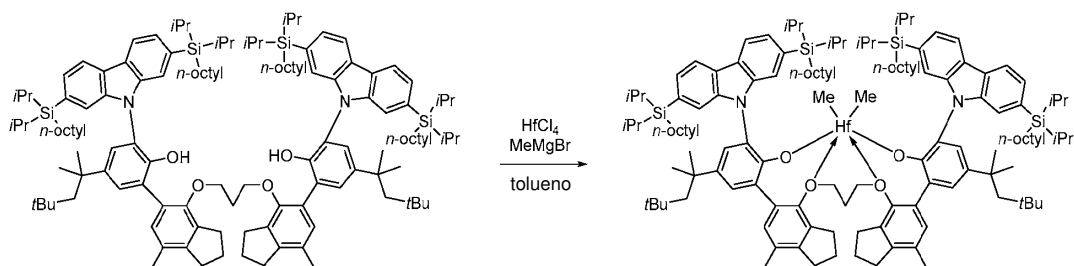
Preparación de inv. cat. 5: La reacción se realizó en una caja de guantes en atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con ZrCl_4 (0,14 g, 0,59 mmol) y tolueno (30 ml). La mezcla resultante se enfrió en el congelador de la caja de guantes a aproximadamente -25°C . A la suspensión fría agitada se añadió bromuro de metilmagnesio en éter dietílico 3,0 M (0,86 ml, 2,58 mmol). La mezcla se agitó fuertemente durante aproximadamente 3 minutos. El sólido se disolvió y se volvió marrón claro. A la mezcla se le añadió una disolución fría (congelador de caja de guantes a -25°C) del ligando (1,0013 g, 0,5757 mmol) en tolueno (4 ml). La mezcla marrón resultante se agitó durante 3 horas. Después se añadió hexano (30 ml) a la mezcla y se filtró. La disolución marrón clara se muestreó para análisis de RMN (se eliminaron aproximadamente 2 ml y se concentraron a sequedad a alta presión) lo que mostró la formación del producto deseado. La mayor parte de la disolución se concentró al vacío. El sólido se redisolvió en hexano (25 ml) y se filtró a través de un filtro de jeringa. El filtrado se concentró a presión reducida durante la noche para proporcionar 0,9361 g (87,55%) del producto como un sólido de color blanco roto.

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) δ 8,27 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 8,16 (dd, $J = 7,8, 0,7$ Hz, 2H), 8,05 (d, $J = 0,9$ Hz, 2H), 7,96 (d, $J = 0,9$ Hz, 2H), 7,63 (dd, $J = 7,7, 0,8$ Hz, 2H), 7,56 (dd, $J = 7,7, 0,8$ Hz, 2H), 7,16 (m, 2H), 6,92 (dd, $J = 2,4, 0,8$ Hz, 2H), 6,78 (dd, $J = 8,8, 3,2$ Hz, 2H), 6,15-6,07 (m, 2H), 3,54 (dt, $J = 9,8, 4,7$ Hz, 2H), 3,30 (dt, $J = 10,4, 5,2$ Hz, 2H), 2,13 (s, 6H), 1,72-0,83 (m, 136H), -0,43 (s, 6H).

Preparación del catalizador inventivo 6 (cat. inv. 6):

Preparación de ligando de cat. inv. 6: Un matraz de fondo redondo de dos cuellos con una barra de agitación magnética, septos de goma y entrada de nitrógeno unida se cargó con 2,7-bis((diisopropil(octil)silil)-9-(2-((tetrahydro-2*H*-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-ilo)fenil)-9*H*-carbazol) (4,06 g, 3,92 mmol), 1,3-bis((5-yodo-7-metil-2,3-dihidro-1*H*-inden-4-il)oxi)propano (1,1 g, 1,8 mmol), tetrahidrofurano (6,0 ml), agua (1,0 ml) y fosfato de potasio (1,6 g, 7,5 mmol). El recipiente se colocó debajo de una manta de N₂ seguido de burbujeo de N₂ gas a través de la disolución de agitación durante 30 minutos para desgasificar la disolución. Se añadió a la disolución una disolución de Pd(*t*-Bu₃P)₂ (0,0480 g, 0,09 mmol) en tetrahidrofurano (2,0 ml-preparado en la caja de guantes), seguido de calentamiento a 65 °C. Después se dejó agitar la mezcla de reacción con calentamiento mientras se controlaba por LC/MS para su finalización. Después de 23 horas, se eliminó la fuente de calor y la disolución se transfirió a un embudo separador donde se aisló la capa orgánica, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se condensó para proporcionar el producto intermedio protegido bruto como un aceite marrón viscoso. El material intermedio se purificó después mediante cromatografía de fase inversa en un instrumento de cromatografía automatizada ISCO Rf200i, eluyendo en tetrahidrofurano: agua 90:10. El intermedio purificado se aisló como un aceite viscoso transparente que después se disolvió en una mezcla de metanol/tetrahidrofurano (1:1, 10 ml) seguido de la adición de ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (0,076 g, 0,40 mmol). La disolución se calentó después durante 17 horas a 55 °C, después de lo cual la reacción se completó como se observó por análisis de HPLC. La disolución después se condensó y se purificó mediante cromatografía de fase inversa, eluyendo en tetrahidrofurano al 100%. El producto aislado era un aceite viscoso transparente/semisólido. Rendimiento: 0,67 g (18,6%)

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,12 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H), 7,42 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,39 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H), 7,36 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H), 7,31 (s, 4H), 6,99 (s, 2H), 6,29 (s, 2H), 3,70 (t, *J* = 6,1 Hz, 4H), 2,73 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H), 2,55 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H), 2,26 (s, 6H), 1,78 (p, *J* = 7,7 Hz, 4H), 1,73 (s, 4H), 1,63 (p, *J* = 5,9 Hz, 2H), 1,45 (s, 3H), 1,42-1,11 (m, 69H), 1,02-0,82 (m, 64H), 0,78 (s, 18H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 150,42, 147,80, 145,59, 142,33, 140,88, 136,41, 133,22, 131,08, 130,02, 129,27, 128,74, 127,63, 126,38, 125,93, 125,67, 124,62, 123,80, 119,39, 116,68, 70,32, 57,10, 38,27, 34,45, 32,55, 32,12, 31,98, 31,89, 31,84, 30,49, 30,41, 29,45, 29,32, 24,82, 24,42, 22,85, 18,91, 18,46, 18,38, 18,31, 14,28, 11,32, 11,26, 9,82.

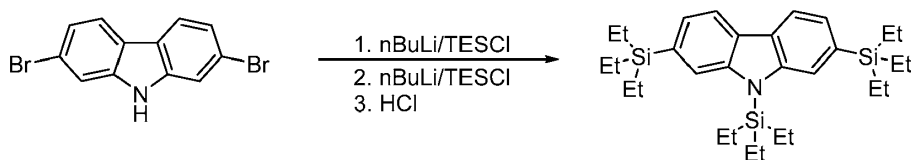


Preparación de cat. inv. 6: La reacción se realizó en una caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno. Se cargó un frasco con HfCl₄ (0,06 g, 0,20 mmol) y tolueno (10 ml). A la suspensión agitada se añadió bromuro de metilmagnesio 3,0 M en éter dietílico (0,24 ml, 0,72 mmol). La mezcla se agitó fuertemente durante 7 minutos. El sólido se disolvió, pero la disolución de reacción estaba turbia y parduzca. A la mezcla se le añadió una disolución del ligando (0,33 g, 0,16 mmol) en tolueno (3 ml). La mezcla parduzca resultante se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. A la mezcla se le añadieron hexanos (13 ml) y se filtraron. El filtrado incoloro se concentró a alto vacío para proporcionar 0,3276 g del complejo de Hf como un sólido blanco.

¹H RMN (500 MHz, C₆D₆) δ 8,23 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 8,18 (s, 2H), 8,17 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 8,10 (s, 2H), 7,67 (d, *J* = 2,6 Hz, 2H), 7,60 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,56 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,52 (d, *J* = 2,6 Hz, 2H), 7,10 (s, 2H), 4,11 (dt, *J* = 9,9, 4,8 Hz, 2H), 3,75 (dt, *J* = 10,7, 5,6 Hz, 2H), 2,44-2,30 (m, 4H), 2,23 (ddt, *J* = 19,5, 16,3, 6,3 Hz, 4H), 2,05 (s, 6H), 1,77-0,86 (series de m y d, 144H), 0,83 (s, 18H), -0,59 (s, 6H). ¹³RMN C (126 MHz, C₆D₆) δ 154,21, 148,77, 145,48, 142,09,

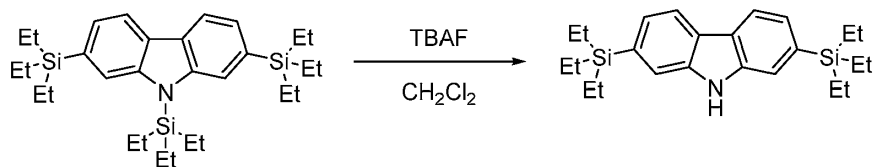
141,91, 139,54, 137,55, 134,57, 132,36, 132,19, 131,82, 131,72, 131,62, 128,91, 128,71, 126,70, 126,31, 125,99, 125,62, 125,27, 123,88, 120,32, 119,75, 119,03, 118,11, 75,34, 56,91, 50,02, 37,73, 34,54, 34,13, 32,89, 32,18, 31,98, 31,64, 30,95, 30,79, 30,23, 29,82, 29,78, 29,44, 29,40, 29,35, 29,22, 24,74, 24,72, 24,27, 22,76, 22,69, 18,82, 18,67, 18,59, 18,51, 18,39, 18,37, 18,34, 18,29, 18,23, 14,05, 13,98, 11,69, 11,48, 11,37, 10,16, 9,31.

5 Preparación del catalizador inventivo 7 (Inv. Cat. 7):



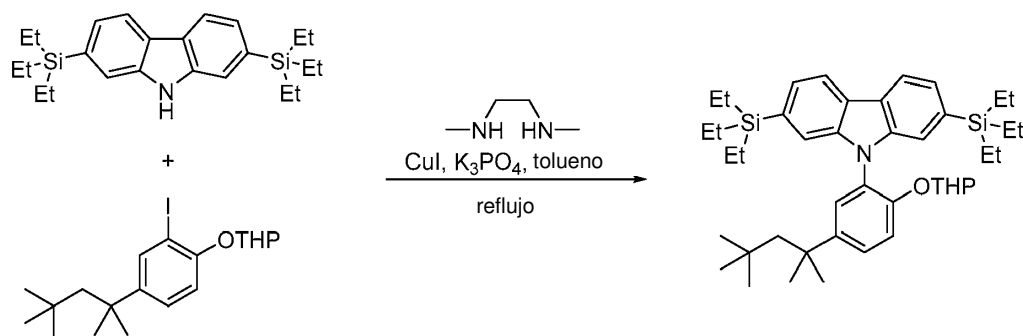
10 **Preparación de 2,7,9-tris(trietilsilil)-9H-carbazol:** La cristalería se secó en horno. Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética y septos. En una caja de guantes, el matraz se cargó con 2,7-dibromo-9H-carbazol (3,20 g, 9,85 mmol) y THF seco (100 ml). El matraz se sacó de la caja de guantes a una campana extractora, equipado con una entrada de gas nitrógeno, y se colocó bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución amarilla clara agitada se enfrió a -78°C (baño de hielo seco/acetona) y se añadió lentamente una disolución de *n*-butillitio en hexanos 2,5 M (4,4 ml, 11,0 mmol) mediante una jeringa. La disolución amarilla oscura resultante se agitó durante 30 minutos a -78°C y después se añadió clortrietilsilano (1,9 ml, 11,3 mmol) lentamente mediante una jeringa. El baño se retiró y la disolución se agitó durante 2,5 horas. Después de este tiempo, se muestreó la reacción para el análisis GC/MS que mostró la formación del grupo sililo en la posición de hidrógeno, así como algo de 2,7-dibromo-9H-carbazol inicial restante. La disolución amarilla clara resultante se enfrió a -78°C (baño de hielo seco/acetona) y se añadió lentamente una disolución de *n*-butil litio en hexanos 1,6 M (31,0 ml, 49,6 mmol) mediante una jeringa. Mientras se añadía la disolución de *n*-butillitio, precipitados sólidos amarillos se separaron de la disolución. La mezcla se agitó durante 2 horas a -78°C y después se añadió lentamente clortrietilsilano (9,1 ml, 54,2 mmol) mediante una jeringa. La mezcla se agitó a -78°C y se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente durante la noche (no eliminando el baño). Después de agitar durante la noche, se muestreó la reacción para análisis GC/MS que mostró la introducción de los grupos sililo en las posiciones bromo y el consumo del 2,7-dibromo-9H-carbazol. La disolución amarilla resultante se enfrió a 0°C (baño de agua con hielo) y se añadió lentamente una disolución al 3% de ácido clorhídrico (35 ml) mientras se agitaba vigorosamente para apagar la reacción. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con una disolución saturada de cloruro de amonio (35 ml). Las fases se separaron. Las fases acuosas se combinaron y se extrajeron con acetato de etilo (porciones de 3 x 35 ml). Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron por filtración al vacío y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite amarillo oscuro (11,5469 g). El aceite se cargó en el sistema ISCO CombiFlash y se ejecutó usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de 100% de hexanos. Las fracciones fueron analizadas por TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite transparente. Para eliminar trazas de hexanos, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite transparente (repetido dos veces). El aceite se secó a alto vacío para proporcionar 4,1039 g (81,7%) del producto como un aceite transparente.

35 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 8,05 (dd, $J = 7,6, 0,7$ Hz, 2H), 7,79 (s, 2H), 7,35 (dd, $J = 7,6, 0,7$ Hz, 2H), 1,24 (qd, $J = 7,7, 1,0$ Hz, 6H), 1,02 (m, 27H), 0,88 (m, 12H). ^{13}C RMN C (101 MHz, CDCl_3) δ 144,71, 134,24, 126,86, 125,07, 119,57, 118,99, 7,67, 7,24, 5,94, 3,90.



40 **Preparación de 2,7-bis(trietilsilil)-9H-carbazol:** Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética, septos y una entrada de gas nitrógeno. Se añadió lentamente una disolución de fluoruro de tetrabutylamonio en tetrahidrofurano 1 M (0,97 ml, 0,97 mmol) a una disolución de 2,7,9-tris(trietilsililo)-9H-carbazol (0,99 ml, 1,9 mmol) en diclorometano (32 ml) a temperatura ambiente. La reacción se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente y se muestreó para análisis GC/MS que mostró la conversión completa del material de partida al producto deseado. La reacción se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido amarillo (1,35 g). El sólido se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco. La mezcla en polvo se cargó en el sistema ISCO CombiFlash y se ejecutó usando una columna Grace de 120 g y un gradiente de diclorometano al 0-5% en hexanos. Las fracciones fueron analizadas por TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite marrón claro. Para eliminar trazas de hexanos, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite marrón claro (repetido dos veces). El aceite se secó a alto vacío para proporcionar 0,6764 g (88,1%) del producto como un sólido marrón claro.

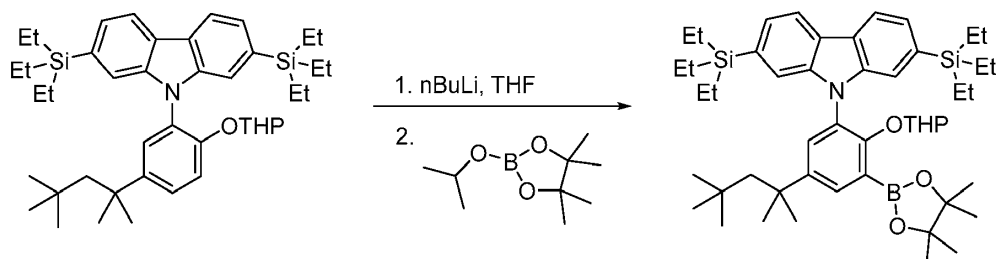
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 8.04 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,82 (s, 1H), 7,53 (s, 2H), 7,34 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 0,99 (t, $J = 7,8$ Hz, 18H), 0,86 (q, $J = 8,7, 8,2$ Hz, 12H). ^{13}C RMN C (101 MHz, CDCl_3) δ 139,47, 135,06, 125,00, 123,94, 119,81, 116,43, 7,65, 3,80.



5 Preparación de 9-(2-((tetrahydro-2H-pirano-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-2,7-bis(trietilsilil)-9H-carbazol:

En una caja de guantes, el matraz se cargó con 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahydro-2H-pirano (2,8216 g, 6,777 mmol), 2,7-bis(trietilsilil)-9H-carbazol (1,63 g, 4,1 mmol), fosfato de potasio tribásico (3,07 g, 14,02 mmol), yoduro de cobre anhidro (1) (0,035 g, 0,18 mmol), *N,N'*-dimetiletilendiamina (0,06 ml, 0,541 mmol) y tolueno seco (11 ml). El matraz se sacó de la caja de guantes a una campana extractora y se equipó con una entrada de gas nitrógeno y un condensador. La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno, se calentó a 125 °C (temperatura del manto calefactor) y se muestreó para análisis GC/MS para su finalización. Después de 96 horas, el análisis GC/MS mostró la formación del producto deseado con 2,7-bis(trietilsilil)-9H-carbazol remanente. Por lo tanto, se añadió yoduro de cobre (1) anhidro adicional (0,0274 g, 0,1438 mmol) suspendido en tolueno seco (1 ml) y *N,N'*-dimetiletilendiamina (0,0530 ml, 0,4928 mmol) y la reacción continuó agitándose a 125 °C durante 24 horas adicionales. Después de 120 horas, el análisis por GC mostró 2,7-bis(trietilsilil)-9H-carbazol todavía remanente. Por lo tanto, se añadió yoduro de cobre (1) anhidro adicional (0,0339 g, 0,1779 mmol) suspendido en tolueno seco (1 mL) y *N,N'*-dimetiletilendiamina (0,0576 ml, 0,5351 mmol) y la reacción continuó agitándose a 125 °C durante 24 horas adicionales. Después de 144 horas, el análisis por GC mostró pocos cambios en la cantidad de 2,7-bis(trietilsilil)-9H-carbazol todavía restante, por lo tanto, se determinó que la reacción se había completado. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró a través de un pequeño tapón de sílice, se lavó con tetrahydrofurano (3 x 40 ml) y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite marrón oscuro bruto (3,9212 g). El aceite se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión resultante se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco. La mezcla se cargó en el sistema ISCO CombiFlash y se procesó usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de diclorometano al 0-20% en hexano. Las fracciones fueron analizadas por TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco. Para eliminar trazas de hexanos, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 1,5495 g (55,1%) del producto como un sólido cristalino blanco.

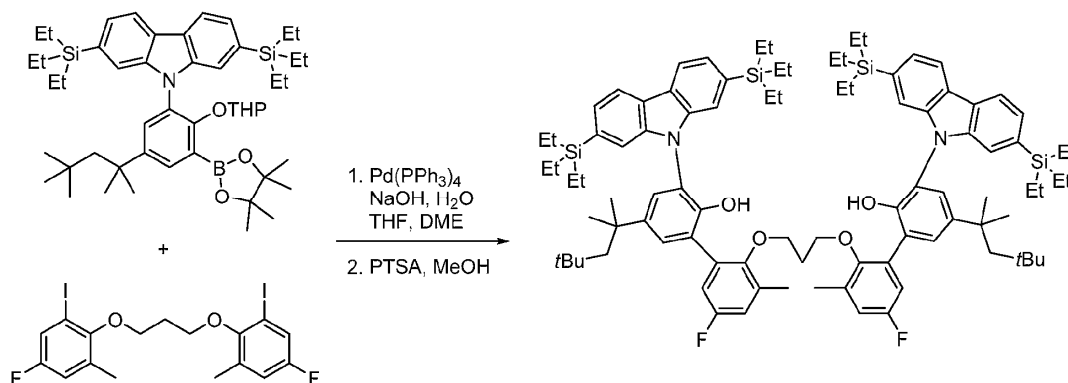
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 8,11 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,48-7,45 (m, 2H), 7,40-7,34 (m, 3H), 7,32 (s, 1H), 7,24 (s, 1H), 5,24 (t, $J = 2,9$ Hz, 1H), 3,57 (td, $J = 11,0, 2,8$ Hz, 1H), 3,39 (dt, $J = 11,2, 3,9$ Hz, 1H), 1,74 (s, 2H), 1,40 (s, 6H), 1,44-1,32 (m, 2H), 1,23-1,03 (m, 4H), 0,93 (t, $J = 7,8$ Hz, 18H), 0,83-0,73 (m, 21H). ^{13}C RMN C (101 MHz, CDCl_3) δ 151,27, 144,46, 141,34, 134,59, 134,50, 127,82, 127,03, 126,49, 124,94, 124,89, 123,73, 123,71, 119,48, 119,44, 116,77, 116,09, 115,99, 97,22, 61,72, 57,15, 38,35, 32,57, 31,95, 31,75, 30,17, 25,15, 17,97, 7,62, 3,74, 3,73.



Preparación de 9-(2-((tetrahydro-2H-pirano-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-2,7-bis(trietilsilil)-9H-carbazol: Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética, septos y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con 9-(2-((tetrahydro-2H-pirano-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-2,7-bis(trietilsilil)-9H-carbazol (0,51 g, 0,75 mmol) y tetrahydrofurano seco (5 ml). Esta disolución se enfrió a 0-10 °C usando un baño de agua con hielo durante aproximadamente 15 minutos y 2,5 M. Se añadió lentamente *n*-butil litio en hexanos (0,78 ml, 1,95 mmol). La disolución cambió de una disolución transparente a una suspensión amarilla. Después de agitar durante 4 horas, se añadió

lentamente 2-iso-propoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (0,39 ml, 1,9 mmol). La disolución cambió de una suspensión amarilla a una disolución helada blanca turbia. La mezcla se agitó durante una hora a 0-10°C antes de permitir que la reacción se calentara a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. A la mezcla de reacción se le añadió bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (5 ml). La fase acuosa se extrajo con diclorometano (4 x 5 ml). Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (11,5 ml) y después con salmuera (11,5 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido amarillo bruto de bajo punto de fusión (0,5766 g). Al sólido se le añadió acetonitrilo frío (5 ml) y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y después se colocó en el congelador durante la noche. El acetonitrilo se decantó. El sólido pegajoso resultante se lavó con acetonitrilo frío (porciones de 2 x 5 ml) y se decantó. Para eliminar trazas de acetonitrilo, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 0,4558 g (75,2%) del producto como un sólido cristalino blanco.

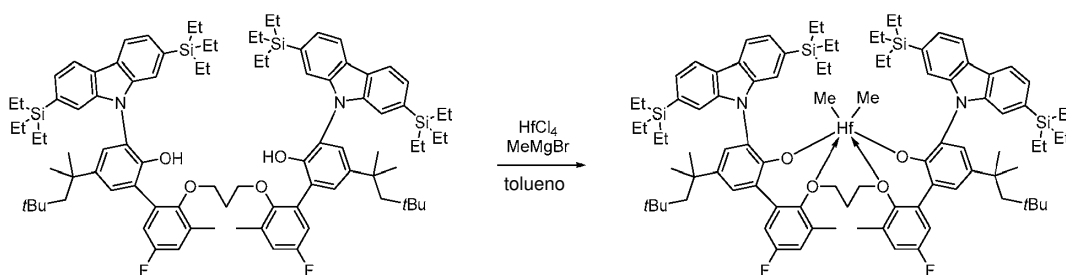
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,09 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,84 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H), 7,55 (d, *J* = 2,1 Hz, 1H), 7,45 (s, 1H), 7,40-7,33 (m, 3H), 5,02 (t, *J* = 2,8 Hz, 1H), 2,59-2,48 (m, 2H), 1,77 (d, *J* = 14,7 Hz, 1H), 1,72 (d, *J* = 14,6 Hz, H), 1,66-1,56 (m, 1H), 1,42 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 1,37 (s, 12H), 1,29-1,19 (m, 2H), 1,15-1,01 (m, 3H), 0,99-0,93 (m, 18H), 0,83-0,80 (m, 21H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 156,20, 145,90, 140,71, 140,65, 134,60, 134,41, 133,88, 129,97, 129,47, 124,93, 124,88, 123,90, 123,43, 119,36, 119,22, 117,31, 116,35, 101,45, 83,66, 61,05, 57,23, 38,55, 32,62, 32,01, 31,83, 31,11, 29,97, 25,21, 25,09, 25,02, 18,07, 7,62, 3,86, 3,78.



Preparación de 2',2'''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(2,7-bis(trietilsilil)-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol): Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba equipado con una barra de agitación magnética, septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con 9-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-ilo)fenil)-2,7-bis(trietilsilil)-9H-carbazol (1,72 g, 2,13 mmol), 1,2-dimetoxietano (27 mL), una disolución de hidróxido de sodio (0,2842 g, 7,105 mmol) en agua (8 mL), tetrahidrofurano (9 mL) y 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano (0,55 g, 1,02 mmol). La mezcla se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 45 minutos, después se añadió tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) (0,0958 g, 0,0829 mmol). La mezcla se calentó a reflujo a 85°C (temperatura del manto calefactor) durante 48 horas y se muestreó para análisis de HPLC para su finalización. Después de 24 horas, el análisis por HPLC mostró la presencia de un pico desconocido con el consumo del fragmento del fondo. Después de 48 horas, no hubo cambios en el pico desconocido. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se transfirió a un embudo separador para una separación de fases. Las fases se separaron. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío, y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido pegajoso de color naranja dorado (2,7634 g). El sólido se analizó por ¹H RMN. El sólido se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (11,5 ml) y metanol (11,5 ml) y después se calentó a 60°C (temperatura del manto calefactor). A la disolución se agregó ácido *p*-toluenosulfónico, monohidrato (0,0408 g, 0,2144 mmol). La reacción se agitó a 60 °C durante la noche y se muestreó para análisis de ¹⁹F RMN para su finalización que mostró la formación del producto deseado con algo de material protegido restante. La reacción se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido pegajoso de color naranja dorado (2,3863 g). El sólido se analizó por ¹H RMN. El sólido se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla en polvo. La mezcla se cargó en el sistema Isco CombiFlash usando y se ejecutó usando una columna Grace de 330 g y un gradiente de cloroformo al 40-50% en hexanos. Las fracciones se analizaron por análisis TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanquecino. Para eliminar trazas de hexanos, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco roto (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 0,8765 g (58,0 %) del producto como un sólido cristalino blanco roto.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,13 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H), 7,43-7,41 (m, 4H), 7,38 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H), 7,25 (s, 4H), 6,96 (dd, *J* = 8,8, 3,2 Hz, 2H), 6,81 (dd, *J* = 8,5, 3,3 Hz, 2H), 6,23 (s, 2H), 3,63 (t, *J* = 6,3 Hz, 4H), 1,91 (s, 6H), 1,73 (s, 4H), 1,72-1,66 (m, 2H), 1,37 (s, 12H), 0,87 (t, *J* = 7,8 Hz, 36 H), 0,78 (s, 18 H), 0,75-0,69 (m, 24H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 160,18, 157,76, 150,26, 150,23, 147,73, 143,06, 140,97, 135,18, 133,69, 133,60, 132,98, 132,89, 129,12, 127,38, 126,44, 126,42, 125,47, 125,07, 124,08, 119,77, 117,44, 117,21, 116,30, 116,07, 115,66, 71,08, 57,18, 38,38,

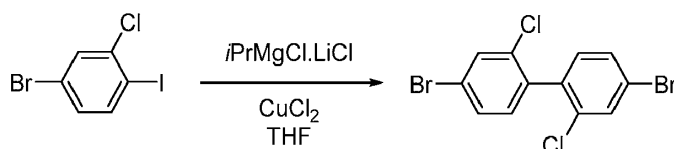
32,60, 32,00, 31,79, 30,81, 30,13, 16,55, 16,53, 7,57, 3,74. No se identificaron las multiplicidades debidas al acoplamiento carbono-flúor.



5 **Preparación de cat. inv. 7:** A HfCl₄ (0,085 mg 0,27 mmol) suspendido en tolueno (8 ml) se añadió disolución de bromuro de metilmagnesio en éter dietílico 3 M (0,37 ml, 1,11 mmol). Después de 2 minutos de agitación a temperatura ambiente, se añadió el ligando (0,4, 0,3 mmol). Después de agitar durante 1 h a temperatura ambiente, se añadieron 15 ml de hexano y la suspensión se filtró dando una disolución incolora. El disolvente se eliminó a presión reducida dando 0,383 g de un sólido blanco. El espectro de RMN muestra la formación de un complejo bastante transparente. El producto se disolvió en 3 ml de tolueno caliente seguido de la adición de 20 ml de hexano. La disolución se puso en el congelador (-30 °C) durante una semana, lo que condujo a la formación de un sólido altamente cristalino (pequeños cristales visibles). El sólido se recogió sobre la frita, se lavó con 2 ml de hexano y se secó a presión reducida para dar 0,1999 g (44,3%) de producto.

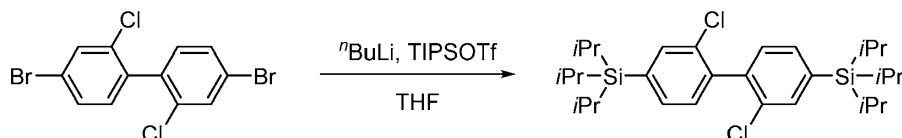
15 ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) δ 8,28 (dd, *J* = 7,7, 0,7 Hz, 2H), 8,16 (dd, *J* = 7,7, 0,7 Hz, 2H), 8,04 (s, 2H), 7,93 (s, 2H), 7,74 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 7,61 (dd, *J* = 7,7, 0,8 Hz, 2H), 7,51 (dd, *J* = 7,7, 0,8 Hz, 2H), 7,31 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 6,90 (dd, *J* = 8,8, 3,2 Hz, 2H), 6,07 (ddd, *J* = 8,1, 3,2, 0,8 Hz, 2H), 3,65 (dt, *J* = 9,9, 4,8 Hz, 2H), 3,38 (dt, *J* = 10,5, 5,4 Hz, 2H), 1,67 (d, *J* = 14,5 Hz, 2H), 1,53 (d, *J* = 14,5 Hz, 2H), 1,40 (p, *J* = 4,8 Hz, 2H), 1,24 (s, 6H), 1,24 (s, 6H), 1,18 (s, 6H), 1,17-1,12 (m, 18H), 1,11-0,96 (m, 12H), 0,98-0,92 (m, 18H), 0,93 (s, 18H), 0,81-0,74 (m, 12H), -0,74 (s, 6H). ¹³RMN C (101 MHz, C₆D₆) δ 160,53 (d, *J* = 246,5 Hz), 153,92, 149,23, 149,20, 141,73, 141,19, 140,77, 135,94 (d, *J* = 8,4 Hz), 135,09, 135,05 (d, *J* = 8,5 Hz), 130,57, 128,57, 126,83, 126,48, 126,16, 125,61, 123,99, 120,56, 119,74, 119,08, 117,38, 117,16, 116,84, 76,14, 57,44, 50,80, 38,15, 33,35, 32,60, 32,00, 30,33, 29,66, 16,63, 7,92, 7,90, 7,85, 4,22, 4,08. ¹⁹F RMN (376 MHz, C₆D₆) δ -115,24 (t, *J* = 8,2 Hz).

Preparación del catalizador inventivo 8 (cat. inv. 8):



25 **Preparación de 4,4'-dibromo-2,2'-dicloro-1,1'-bifenilo:** Un matraz de 1 L secado al horno equipado con una barra de agitación se cargó con 4-bromo-2-clorodobenceno (40,0 g, 126,0 mmol) y THF (320 ml). La mezcla de reacción se enfrió a -78°C y se añadió *i*-PrMgCl·LiCl en THF 1,3 M (122 ml, 157,6 mmol) en atmósfera de nitrógeno usando una bomba de jeringa en 90 minutos. La entrada de nitrógeno se reemplazó con aire y se añadió cloruro de cobre (II) sólido (18,64 g, 138,7 mmol) a -78 °C y la agitación continuó a la misma temperatura durante 1 hora antes de permitir que la reacción se calentara a temperatura ambiente y se agitara durante la noche. El disolvente se eliminó en un evaporador rotatorio, la mezcla resultante se extrajo con diclorometano (3 x 100 ml). Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtraron. El disolvente se eliminó en un evaporador rotatorio. El sólido se envasó en seco sobre gel de sílice y se purificó en un instrumento ISCO con una columna Redi Sep de 300 g usando hexanos al 100% hasta que el compuesto del título eluyó. Las fracciones puras se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido blanco, 16,90 g (70%).

35 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 7,64 (dt, *J* = 2,0, 0,4 Hz, 2H), 7,45 (ddd, *J* = 8,2, 2,0, 0,6 Hz, 2H), 7,10 (dt, *J* = 8,2, 0,3 Hz, 2H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 136,21, 134,40, 132,08, 129,92, 122,55.

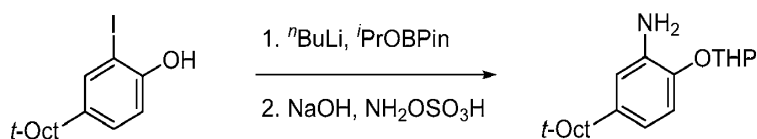


40 **Preparación de 2,2'-dicloro-[1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(triisopropilsilano):** Un matraz de fondo redondo de 250 ml secado al horno equipado con una barra de agitación magnética se cargó con 4,4'-dibromo-2,2'-dicloro-1,1'-bifenilo (10,60 g, 27,8 mmol) y THF (50 ml). La mezcla de reacción se enfrió a -78°C usando un baño de hielo seco con acetona. Se añadió gota a gota una disolución de *n*-butillitio en THF 1,6 M (40 ml, 66,8 mmol) y se agitó durante 20 minutos. Se añadió trifluorometanosulfonato de triisopropilsililo (18,0 ml, 66,8 mmol) gota a gota a la mezcla de

reacción -78°C y la agitación se continuó a la misma temperatura durante 1 hora antes de permitir que la reacción se calentara a temperatura ambiente y se agitara durante la noche. El disolvente se eliminó en un evaporador rotatorio, la mezcla resultante se extrajo con diclorometano (3 x 100 ml). Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtraron. El disolvente se eliminó en un evaporador rotativo. El sólido se envasó en seco sobre gel de sílice y se purificó en un instrumento ISCO con una columna Redi Sep de 300 g usando hexanos al 100% hasta que el compuesto del título eluyó. Las fracciones puras se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido blanco, 9,0 g (60%).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,56 (d, *J* = 1,0 Hz, 2H), 7,41 (dd, *J* = 7,4, 1,1 Hz, 2H), 7,27 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H), 1,43 (hept, *J* = 7,5 Hz, 6H), 1,12 (d, *J* = 7,5 Hz, 36H). ¹³RMN C (126 MHz, CDCl₃) δ 138,27, 137,24, 135,59, 133,04, 132,99, 130,31, 18,54, 10,80.

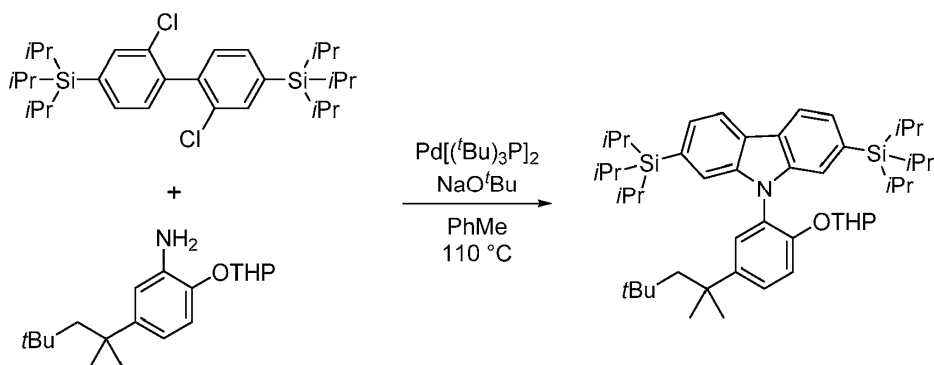
HRMS (ESI, [M-Cl]⁺), *m/z* calculado para C₃₀H₄₈ClSi₂ (500,31), encontrado 500,30



Preparación de 2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il) anilina: Un matraz de fondo redondo de 250 ml secado al horno equipado con una barra de agitación se cargó con 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi) tetrahydro-2H-pirano (10,50 g, 25,2 mmol) y tetrahydrofurano seco (30 ml). La disolución se enfrió a -78°C usando un baño de hielo seco con acetona y se añadió lentamente *n*-butil litio en hexanos 1,6 M (18,9 ml, 30,3 mmol). Después de agitar durante 30 minutos, se añadió lentamente 2-iso-propoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (0,5 ml, 2,5 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante una hora a 0-10 °C antes de permitir que la reacción se calentara a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. El disolvente se eliminó en un evaporador rotativo. La mezcla resultante se extrajo con diclorometano (3 x 100 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtraron. El disolvente se eliminó en un evaporador rotativo. El aceite rojo resultante se redisolvió en THF (126 ml). La disolución se enfrió a 0 °C y se añadió ácido hidroxilamin-o-sulfónico (8,55 g, 75,7 g) en dos porciones iguales con el intervalo de 3 horas. La mezcla de reacción se agitó durante una hora a 0-10 °C antes de permitir que la reacción se calentara a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. El disolvente se eliminó en un evaporador rotativo. La mezcla resultante se extrajo con diclorometano (3 x 100 ml). Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtraron. El disolvente se eliminó en un evaporador rotativo. El aceite bruto se envasó en seco sobre gel de sílice y se purificó en un instrumento ISCO con una columna Redi Sep de 300 g usando un gradiente de acetato de etilo-hexanos al 0-15% hasta que el compuesto del título eluyó. Las fracciones puras se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar aceite de color rojo, 4,8 g (62%).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 6,94 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 6,75 (d, *J* = 2,3 Hz, 1H), 6,69 (dd, *J* = 8,5, 2,3 Hz, 1H), 5,32 (t, *J* = 3,5 Hz, 1H), 3,97 (ddd, *J* = 11,8, 9,0, 3,3 Hz, 1H), 3,76 (s, 2H), 3,64-3,59 (m, *J* =, 1H), 2,09-1,94 (m, 1H), 1,95-1,83 (m, 2H), 1,73-1,56 (m, 5H), 1,31 (s, 6H), 0,75 (s, 9H). ¹³RMN C (126 MHz, CDCl₃) δ 144,26, 142,51, 135,87, 116,47, 114,62, 113,96, 97,56, 62,35, 56,95, 37,99, 32,35, 31,76, 31,56, 30,75, 25,24, 19,25.

HRMS [ESI, (M + H)⁺], *m/z* calculado para C₁₉H₃₂NO₂ (306,243), encontrado 306,242.

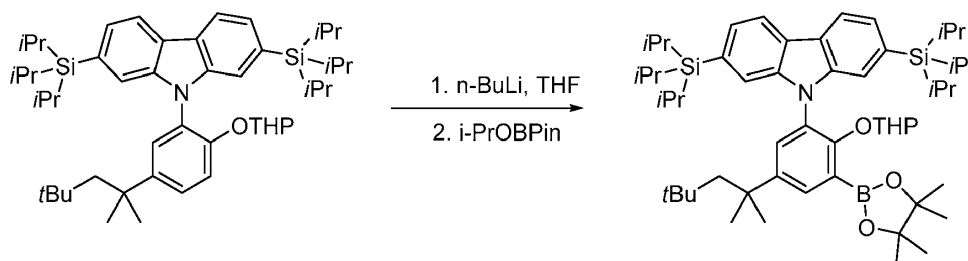


Preparación de 9-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-2,7-bis(triisopropilsilil)-9H-carbazol: Un matraz de 100 ml secado al horno se cargó con 2,2'-dicloro-[1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(triisopropilsilano) (7,3 g, 13,6 mmol), 2-(2-(2-(4-(tert-octyl)phenyl)phenoxy)tetrahydro-2H-pirano)anilina (4,27 g, 14,2 mmol), *tert*-butóxido de sodio (3,92 g, 40,9 mmol) y tolueno anhidro (60 ml) dentro de la caja de guantes. Se añadió bis(tri-*tert*-butilfosfina)paladio (0) (0,7 g, 1,4 mmol) y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 20 horas. La disolución de color marrón se filtró a través de una almohadilla de sílice usando diclorometano y el disolvente se eliminó en un evaporador rotatorio para producir un sólido blanco. El aceite bruto se envasó en seco sobre gel de sílice y se purificó en un instrumento ISCO con una columna Redi Sep de 300 g usando un gradiente de acetato de etilo-hexano al 0-

20% hasta que el compuesto del título eluyó. Las fracciones puras se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido blanco, 7,8 g (74%).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8,12 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,50-7,44 (m, 2H), 7,37 (dd, *J* = 7,7, 1,0 Hz, 2H), 7,31 (dd, *J* = 5,1, 4,2 Hz, 2H), 7,23 (d, *J* = 0,9 Hz, 1H), 5,18 (t, *J* = 3,0 Hz, 1H), 3,41-3,32 (m, 1H), 3,24 (dt, *J* = 11,0, 3,9 Hz, 1H), 1,75 (s, 2H), 1,43-1,35 (m, 12H), 1,20-0,96 (m, 42H), 0,74 (s, 9H). ¹³RMN C (126 MHz, CDCl₃) δ 151,11, 144,56, 141,24, 141,14, 132,01, 131,85, 127,80, 127,04, 126,90, 125,88, 125,83, 123,27, 123,19, 119,00, 117,37, 116,94, 116,73, 97,06, 61,32, 56,94, 38,17, 32,34, 31,89, 31,74, 31,42, 29,79, 24,87, 18,65, 18,63, 18,60, 18,59, 17,66, 10,96.

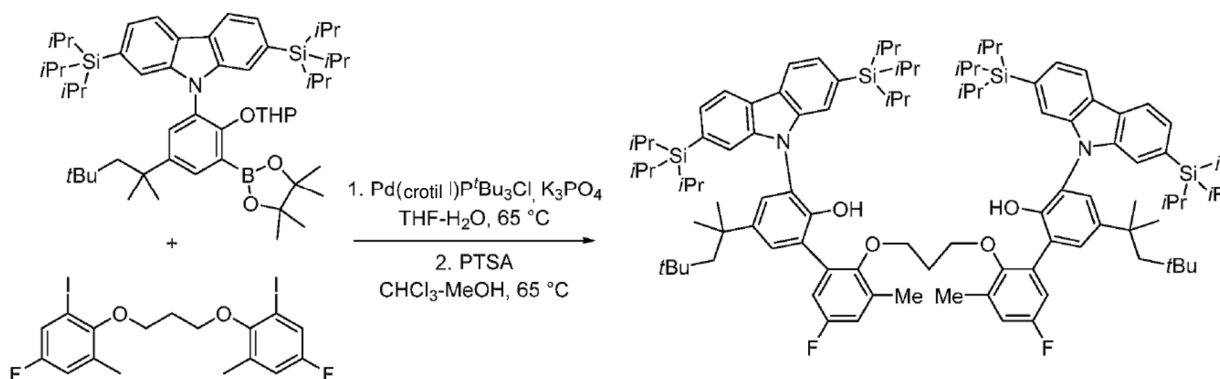
HRMS (ESI, M⁺), *m/z* calculado para C₄₉H₇₇NO₂Si₂ (768,557), encontrado 768,557.



10 **Preparación de 9-(2-((tetrahydro-2H-piran-3-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-ilo)fenil)-2,7-bis(triisopropilsilil)-9H-carbazol:** Un matraz de fondo redondo de 250 ml secado al
 15 horno equipado con una barra de agitación se cargó con 9-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il) fenil)-2,7-bis(triisopropilsilil)-9H-carbazol (7,8 g, 10,2 mmol) y tetrahidrofurano seco (50 ml). Esta disolución se enfrió a 0-10 °C usando un baño de agua con hielo y se añadió lentamente *n*-butil litio en hexanos 2,5 M (16,4 ml, 26,2 mmol). Después de agitar durante 4 horas, se añadió lentamente 2-iso-propoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (5,3 ml, 25,7 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante una hora a 0-10 °C antes de permitir que la reacción se calentara a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. A la mezcla de reacción se le añadió agua (50 ml). La fase acuosa se extrajo con diclorometano (3 x 100 ml) y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se filtró por filtración al vacío. El filtrado se concentró por evaporación rotatoria y se colocó a alto vacío para proporcionar una
 20 espuma naranja brillante, que se trituró en acetonitrilo. El sólido naranja resultante se usó directamente en la reacción de acoplamiento de Suzuki sin purificación adicional (9,1 g, 100%)

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8,09 (dd, *J* = 7,8, 1,9 Hz, 2H), 7,86 (d, *J* = 2,6 Hz, 1H), 7,57 (d, *J* = 2,6 Hz, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,37 (d, *J* = 7,0 Hz, 3H), 5,03 (t, *J* = 2,7 Hz, 1H), 2,54-2,44 (m, 1H), 2,39-2,27 (m, 1H), 1,79-1,69 (m, 2H), 1,44-1,37 (m, 12H), 1,35 (d, *J* = 1,4 Hz, 12H), 1,14-1,02 (m, 42H), 0,74 (s, 9H). ¹³RMN C (126 MHz, CDCl₃) δ 156,30, 145,56, 140,24, 134,07, 131,85, 131,74, 129,53, 129,51, 125,88, 125,80, 123,48, 122,84, 118,91, 118,73, 118,23, 116,98, 101,73, 83,46, 60,78, 57,00, 38,31, 32,38, 32,00, 31,74, 30,87, 29,67, 25,07, 24,91, 24,86, 18,69, 18,64, 18,56, 17,90, 11,03, 10,93.

HRMS [ESI, (M + H)⁺], *m/z* calculado para C₅₅H₈₉BNO₄Si₂ (894,642), encontrado 893,641.



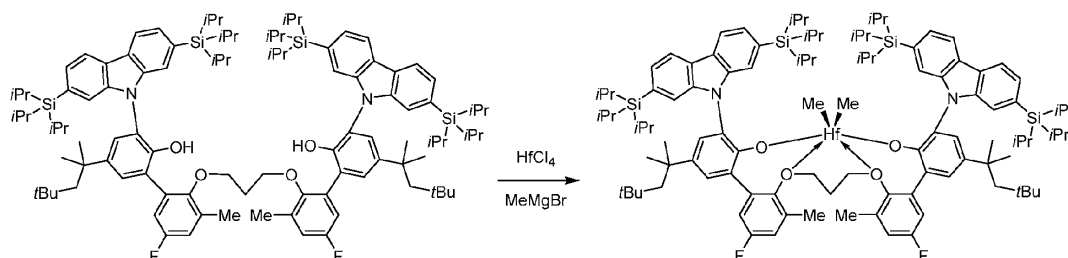
30 **Preparación de 3-(2,7-bis(triisopropilsilil)-9H-carbazol-9-il)-2'-3-((3'-(2,7-bis(triisopropilsilil)-9H-carbazol-9-il)-6-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-3-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol:** Un matraz de fondo redondo de dos bocas de 100 ml equipado con una barra
 35 de agitación se cargó con 9-(2-((tetrahydro-2H-piran-3-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-ilo)fenil)-2,7-bis(triisopropilsilil)-9H-carbazol (3,45 g, 3,86 mmol), 3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano (1,0 g, 1,84 mmol), fosfato de potasio tribásico (1,56 g, 7,35 mmol) y cloro(crotill)(tri-*tert*-butilfosfina)paladio (II) (0,051 g, 0,13 mmol). El matraz de reacción se conectó a un condensador de reflujo y se llevaron a cabo tres ciclos de evacuación y relleno con nitrógeno. A la mezcla se le añadió tetrahidrofurano desgasificado (10

ml) y agua desgasificada (1 ml) secuencialmente. La mezcla de reacción se agitó a 65°C durante 24 horas y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite rojizo como un ligando de THP bruto protegido. El producto bruto se empaquetó en seco sobre celite y se purificó en un instrumento ISCO de fase inversa con una columna Redi Sep de 415 g HP C18 usando 70-90% de gradiente de tetrahidrofurano en agua hasta que el compuesto del título eluyó. Las fracciones puras se combinaron y la fase acuosa se extrajo con diclorometano (3 x 100 ml). Las fases combinadas se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtraron por filtración al vacío. El filtrado se concentró por evaporación rotativa y se colocó a alto vacío para proporcionar un sólido rojo claro. El ligando protegido con THP se disolvió en una mezcla de cloroformo (5 ml) y metanol (5 ml). Después de añadir monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico (0,035 g, 0,18 mmol), la mezcla de reacción se calentó a 65°C y se agitó durante 2,5 horas y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se concentró y el sólido se empaquetó en seco sobre gel de sílice y se purificó en un instrumento ISCO con una columna Redi Sep de 80 g usando cloroformo al 20-50% en gradiente de hexanos hasta que el compuesto del título eluyó como un sólido rosa claro. Rendimiento: 1,8 g, 55%.

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8,13 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H), 7,49-7,35 (m, 8H), 7,29 (s, 4H), 6,92 (dd, *J* = 8,9, 3,2 Hz, 2H), 6,82 (dd, *J* = 8,7, 3,1 Hz, 2H), 6,18 (s, 2H), 3,60 (t, *J* = 6,3 Hz, 4H), 1,96 (s, 6H), 1,63 (p, *J* = 6,4 Hz, 2H), 1,39-1,26 (m, 24H), 0,98 (dd, *J* = 7,5, 2,3 Hz, 72H), 0,75 (s, 18H). ¹³RMN C (126 MHz, CDCl₃) δ 159,65, 157,72, 150,12, 147,30, 142,74, 140,41, 133,37, 132,61, 132,35, 128,80, 126,84, 126,42, 126,20, 124,72, 123,63, 119,33, 117,17, 116,99, 116,69, 116,08, 115,94, 70,71, 56,95, 38,15, 32,36, 31,76, 31,65, 30,62, 18,56, 18,51, 16,52, 10,88. (Todos los picos listados en ¹³C-RMN. Constantes de acoplamiento ¹⁹F ¹³C no determinadas.)

¹⁹F RMN (470 MHz, CDCl₃) δ -118,81.

EMAR (ESI, M + 2H), *m/z* calculado para C₁₀₅H₁₅₄F₂N₂O₄Si₄ (1567,095), encontrado 1567,095.



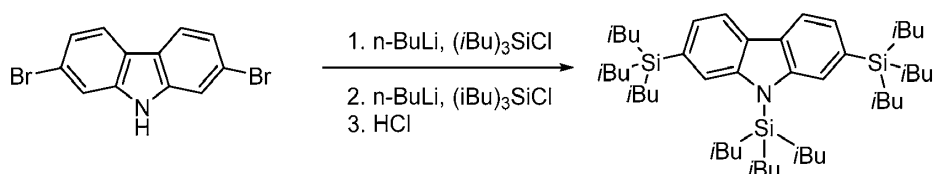
Preparación de cat. inv. 8: Se cargó un frasco seco en horno con tetracloruro de hafnio (0,047 g, 0,15 mmol) y tolueno (5 ml). A la suspensión agitada se añadió bromuro de metilmagnesio en éter dietílico 3,0 M (0,22 ml, 0,65 mmol). La mezcla heterogénea, que al agitar vigorosamente durante 5 minutos se volvió turbia y de color marrón claro. A la mezcla se le añadió una disolución del ligando (0,25 g, 0,15 mmol) en tolueno (5 ml). La mezcla marrón resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se diluyó con hexanos (10 ml) y se filtró para obtener una disolución transparente. La disolución se concentró para proporcionar el complejo Hf. El sólido bruto se trituró usando una mezcla de tolueno-hexanos (10 ml). La suspensión se filtró y se colocó para concentrar a alto vacío para proporcionar el producto como un sólido blanco roto (0,22 g, 78%).

¹H RMN (500 MHz, Tolueno-*d*₈) δ 8,25 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 8,11 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,98 (s, 2H), 7,93 (s, 2H), 7,62 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 7,57 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,50 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,31-7,30 (m, 2H), 6,93 (dd, *J* = 8,6, 3,2 Hz, 2H), 6,10 (dd, *J* = 8,2, 3,1 Hz, 2H), 3,81 (dt, *J* = 9,8, 4,6 Hz, 2H), 3,61 (dt, *J* = 10,3, 5,3 Hz, 2H), 1,62-1,56-(m, 10H), 1,43-0,99 (m, 98H), 0,75 (s, 18H), -0,76 (s, 6H).

¹³RMN C (126 MHz, tolueno-*d*₈) δ 161,21, 159,25, 153,90, 148,74, 141,64, 141,16, 140,38, 137,38, 137,25, 136,81, 135,85, 135,78, 134,97, 134,90, 134,22, 130,45, 130,36, 127,09, 126,74, 126,69, 126,34, 126,03, 125,23, 123,41, 120,04, 119,32, 119,20, 117,55, 117,54, 116,84, 116,77, 116,64, 116,61, 75,89, 56,76, 50,97, 37,67, 37,21, 32,81, 32,10, 31,70, 31,54, 30,36, 29,96, 29,57, 20,98, 19,11, 19,02, 18,72, 18,58, 16,78, 13,98, 11,55, 11,32, 11,20. (Todos los picos listados en ¹³C-RMN. Constantes de acoplamiento ¹⁹F ¹³C no determinadas.)

¹⁹F RMN (376 MHz, tolueno-*d*₈) δ -114,88.

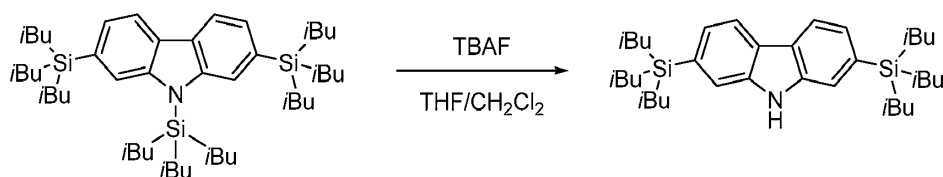
Preparación del catalizador inventivo 9 (Inv. Cat. 9):



Preparación de 2,7,9-Tris(trimethylsilyl)-9H-carbazol: Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética y septos. En una caja de guantes, el matraz se cargó con 2,7-dibromo-9H-

carbazol (0,25 g, 0,77 mmol) y THF seco (7,5 mL). El matraz se sacó de la caja de guantes a una campana extractora, equipado con una entrada de gas nitrógeno, y se colocó bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución marrón claro agitada se enfrió a -78°C (baño de hielo seco/acetona) y se añadió lentamente una disolución de *n*-butil litio en hexano 1,6 M (0,53 ml, 0,85 mmol) mediante una jeringa. La disolución marrón resultante se agitó durante 30 minutos a -78°C y después se añadió lentamente cloruro de triisobutilsililo (0,23 ml, 0,86 mmol) a través de una jeringa. El baño se retiró y la disolución se agitó durante 2,5 horas. Después de este tiempo, se muestreó la reacción para el análisis de HRMS que mostró la protección del nitrógeno con el grupo sililo. La disolución amarilla resultante se enfrió a -78°C (baño de hielo seco/acetona) y se añadió lentamente una disolución de *n*-butil litio en hexano 1,6 M (2,6 ml, 3,8 mmol) mediante una jeringa. La disolución se agitó durante 2 horas a -78°C y después se añadió lentamente cloruro de triisobutilsililo (1,1 ml, 4,1 mmol) mediante una jeringa a la disolución marrón resultante. La reacción se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente durante la noche (no retirando el baño). Después de agitar durante la noche, la reacción se muestreó para análisis HRMS que mostró la formación del producto deseado. La disolución amarilla turbia resultante se enfrió a 0°C (baño de agua con hielo) y se añadió lentamente una disolución al 3% de ácido clorhídrico (2,7 ml) mientras se agitaba vigorosamente para apagar la reacción. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con una disolución saturada de cloruro de amonio (2,7 ml). Las fases se separaron. Las fases acuosas se combinaron y se extrajeron con acetato de etilo (porciones de 3 x 5 ml). Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron por filtración al vacío y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite amarillo oscuro (1,1187 g). El aceite se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice y la suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla en polvo. La mezcla se cargó en el sistema ISCO CombiFlash y se ejecutó utilizando una columna RediSep High Performance de 220 g y un gradiente de 100% de hexanos. Las fracciones fueron analizadas por HRMS y TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo claro. Para eliminar trazas de hexanos, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo claro (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 0,1857 g (31,7%) del producto como un sólido cristalino amarillo claro.

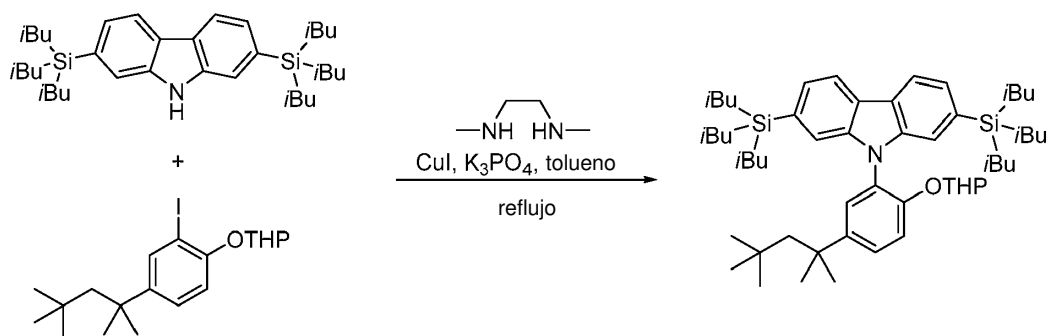
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 8,08 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,91 (s, 2H), 7,42 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 1,97-1,80 (m, 9H), 1,41 (d, $J = 6,9$ Hz, 6H), 1,01 (d, $J = 6,9$ Hz, 12 H), 0,97 (d, $J = 6,6$ Hz, 36H), 0,93 (d, $J = 6,6$ Hz, 18H). ^{13}C RMN C (101 MHz, CDCl_3) δ 144,63, 136,07, 126,77, 125,06, 119,43, 119,40, 26,79, 26,29, 25,95, 25,16, 24,94, 24,75.



30 **Procedimiento modificado a partir de la siguiente referencia: WO2009003919 (A1)**

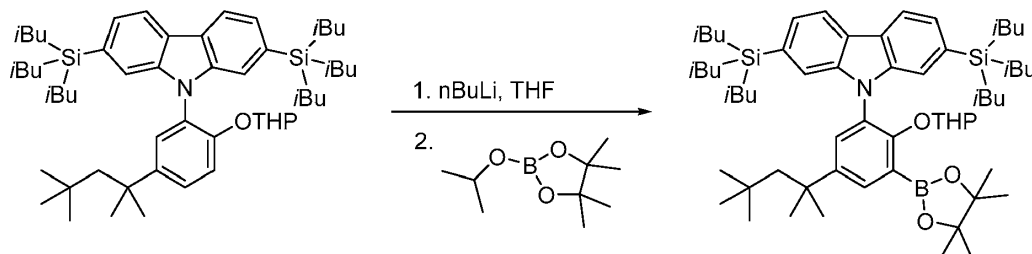
Preparación de 2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol: Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética, septos y una entrada de gas nitrógeno. Se agregó lentamente una disolución de fluoruro de tetrabutilamonio en tetrahidrofurano 1 M (0,23 mL, 0,23 mmol) a una disolución de 2,7,9-tris(triisobutilsilil)-9H-carbazol (0,18 ml, 0,23 mmol) en diclorometano (0,6 ml) a temperatura ambiente. La disolución amarilla resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Después de 1 hora, la reacción se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite amarillo bruto (0,1769 g). El aceite se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco. La mezcla en polvo se cargó en el sistema ISCO CombiFlash y se ejecutó usando una columna RediSep High Performance de 40 g y un gradiente de 100% de hexanos. Las fracciones fueron analizadas por TLC. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido blanco. Para eliminar trazas de hexanos, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido blanco (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 0,1057 g (81,6%) del producto como un sólido blanco.

45 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 8,11 (dt, $J = 7,7, 0,7$ Hz, 2H), 7,98 (s, 1H), 7,66 (d, $J = 0,9$ Hz, 2H), 7,45 (dd, $J = 7,7, 0,9$ Hz, 2H), 1,97-1,81 (m, $J = 6,7$ Hz, 6H), 1,01 (d, $J = 6,9$ Hz, 12 H), 0,97 (d, $J = 6,6$ Hz, 36H). ^{13}C RMN C (101 MHz, CDCl_3) δ 139,42, 136,98, 125,22, 123,72, 119,64, 116,36, 26,77, 25,09, 24,58.



Preparación de 9-(2-((tetrahydro-2H-pirano-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol:

Un matraz de fondo redondo de tres cuellos estaba equipado con una barra de agitación magnética y septos. En una caja de guantes, el matraz se cargó con 2-(2-yodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenoxi)tetrahydro-2H-pirano (4,8685 g, 11,6936 mmol), 2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol (4,1 g, 7,25 mmol), fosfato de potasio tribásico (5,2589 g, 24,7746 mmol) y tolueno seco (19 ml). Se añadió al matraz una mezcla de yoduro de cobre (I) anhidro (0,0556 g, 0,2919 mmol), *N,N'*-dimetiletildiamina (0,1016 ml, 0,9440 mmol) y tolueno seco (1 ml). El matraz se sacó de la caja de guantes a una campana extractora y se equipó con una entrada de gas nitrógeno y un condensador. La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno y se calentó a 125 °C (temperatura del manto calefactor). La reacción se muestreó para análisis de TLC para su finalización. Después de 17 horas, el análisis de TLC mostró la formación de una nueva mancha que era el producto deseado con algo de 2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol restante. Por lo tanto, se añadió yoduro de cobre anhidro adicional (I) (0,0589 g, 0,3092 mmol) suspendido en tolueno seco (1 mL) y *N,N'*-dimetiletildiamina (0,1016 ml, 0,9440 mmol) y la reacción continuó agitándose a 125 °C durante 22 horas adicionales. Después de 39 horas, el análisis de TLC mostró 2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol todavía restante. Por lo tanto, se añadió yoduro de cobre anhidro adicional (I) (0,0531 g, 0,2788 mmol) suspendido en tolueno seco (1 mL) y *N,N'*-dimetiletildiamina (0,1016 ml, 0,9440 mmol) y la reacción continuó agitándose a 125 °C durante 26 horas adicionales. Después de 65 horas, el análisis de TLC mostró 2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol todavía restante. Por lo tanto, se añadió yoduro de cobre anhidro adicional (I) (0,0531 g, 0,2788 mmol) suspendido en tolueno seco (1 mL) y *N,N'*-dimetiletildiamina (0,1016 ml, 0,9440 mmol) y la reacción continuó agitándose a 125 °C durante 72 horas adicionales. Después de 137 horas, el análisis de TLC mostró que quedaba una cantidad insignificante de 2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol, por lo que se determinó que la reacción se había completado. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. La reacción se diluyó con tetrahidrofurano (20 ml) y se filtró por filtración al vacío a través de un pequeño tapón de sílice. El tapón se lavó con tetrahidrofurano (3 porciones de 10 ml). El filtrado se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite bruto de color marrón rojizo (8,4084 g). El aceite se analizó por ¹H RMN. El aceite se colocó al vacío durante aproximadamente 1 hora para eliminar el exceso de tolueno. Se añadió acetonitrilo al aceite y la mezcla se agitó vigorosamente a 55°C durante 1 hora. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó en el congelador. El disolvente se decantó. El sólido marrón pegajoso se lavó con acetonitrilo frío (porciones de 3 x 15 ml) y se decantó después de cada lavado. Para eliminar trazas de acetonitrilo, el aceite se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un aceite marrón (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 6,2249 g (conversión total-100,7%) del producto como un aceite marrón espeso. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,09 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,52-7,43 (m, 2H), 7,43-7,35 (m, 2H), 7,35 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,32 (s, 1H), 7,24 (s, 1H), 5,21 (m, 1H), 3,50 (td, *J* = 11,1, 2,7 Hz, 1H), 3,34 (dt, *J* = 11,3, 3,8 Hz, 1H), 1,75 (m, 8H), 1,41 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 1,37-1,28 (m, 1H), 1,20-0,97 (m, 4H), 0,84 (re, *J* = 6,7 Hz, 48H), 0,78 (s, H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 151,47, 144,53, 141,49, 141,46, 136,55, 136,37, 128,17, 127,16, 126,89, 125,11, 125,04, 123,44, 123,41, 119,29, 119,27, 117,14, 116,02, 115,89, 97,18, 61,57, 57,11, 38,38, 32,61, 32,06, 32,00, 31,80, 30,07, 26,72, 26,70, 25,11, 25,01, 24,53, 24,49, 17,94.

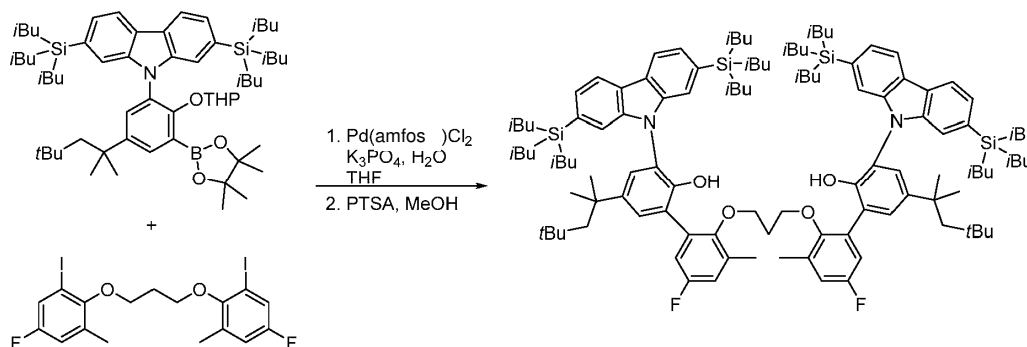


Preparación de 9-(2-((tetrahydro-2H-pirano-2-il)oxi)-3-(4,4,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol:

En una caja de guantes, se cargó un matraz de fondo redondo de tres cuellos equipado con una barra de agitación magnética y septos con 9-(2-((tetrahydro-2H-pirano-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenil)-2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol (6,13 g, 7,19 mmol) y tetrahidrofurano seco (45 ml). El matraz se sacó de la caja de guantes hacia la campana y se equipó con una entrada de gas nitrógeno. La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno y se enfrió a 0-10°C (baño de agua con hielo) durante 15 minutos. Se añadió lentamente una disolución de *n*-BuLi en hexanos 2,5 M (7,5 ml, 18,8 mmol) mediante una jeringa. La disolución

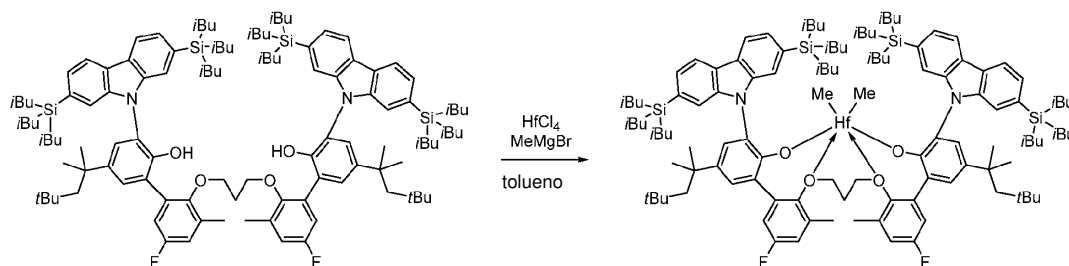
marrón se convirtió en una disolución turbia de color marrón anaranjado. Después de agitar durante 4 horas a 0-10 °C, se añadió lentamente 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (3,8 ml, 18,6 mmol) por medio de una jeringa a la disolución naranja rojiza. La reacción se agitó durante 1 hora a 0-10°C antes de permitir que la reacción se calentara a temperatura ambiente. La reacción continuó agitándose a temperatura ambiente durante la noche. Se añadió una disolución fría de bicarbonato de sodio acuoso saturado (40 ml) a la disolución turbia de color naranja rojizo. La mezcla se transfirió a un embudo separador para una separación de fases. Las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con diclorometano (3 porciones de 30 ml). Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso saturado frío (105 ml) y después con salmuera (105 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido pegajoso marrón bruto. El sólido se analizó por ¹H RMN. Para eliminar las impurezas, se añadió acetonitrilo al sólido pegajoso y la mezcla se agitó vigorosamente a 55 °C durante 1 hora. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó en el congelador. Los sólidos se filtraron por filtración al vacío y se lavaron con acetonitrilo frío (porciones de 3 x 10 ml) y se decantaron después de cada lavado. Para eliminar las trazas de acetonitrilo, los sólidos marrones claros se disolvieron en diclorometano y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino marrón claro (repetido dos veces). El sólido se analizó por ¹H RMN. El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 6,3590 g (90,4%) del producto como un sólido cristalino marrón claro.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 8,06 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,87 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H), 7,51 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H), 7,45 (s, 1H), 7,42-7,35 (m, 3H), 5,01 (t, *J* = 2,9 Hz, 1H), 2,55-2,53 (m, 2H), 1,85-1,70 (m, 8H), 1,69-1,60 (m, 1H), 1,44 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 1,36 (d, *J* = 3,5 Hz, 12H), 1,29-1,18 (m, 2H), 1,16-0,96 (m, 3H), 0,92-0,79 (m, 48H), 0,75 (s, 9H). ¹³RMN C (101 MHz, CDCl₃) δ 156,65, 145,67, 140,83, 140,80, 136,67, 136,30, 134,11, 130,35, 129,77, 125,04, 123,62, 123,17, 119,16, 119,06, 117,08, 116,21, 101,83, 83,68, 61,17, 57,06, 38,52, 32,62, 32,13, 32,06, 31,34, 30,03, 26,79, 26,74, 26,71, 26,68, 25,22, 25,05, 25,01, 24,96, 24,69, 24,46, 18,29.



Preparación de 2',2'''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol): Un matraz de fondo redondo de tres bocas estaba equipado con una barra de agitación magnética, septos, un condensador y una entrada de gas nitrógeno. El matraz se cargó con 9-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-3-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-ilo)fenil)-2,7-bis(triisobutilsilil)-9H-carbazol (5,2312 g, 5,4364 mmol), una disolución de fosfato de potasio tribásico (3,24 g, 15,29 mmol) en agua (20 ml), tetrahidrofurano (90 ml) y 1,3-bis(4-fluoro-2-yodo-6-metilfenoxi)propano (1,3853 g, 2,5459 mmol). La reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno, se purgó con nitrógeno durante 45 minutos y después se añadió bis(di-*tert*-butil(4-dimetilaminofenil)fosfina)dicloropaldio (II) (0,1268 g, 0,1791 mmol). La reacción se calentó a reflujo a 60°C y se muestreó para análisis de HPLC para su finalización. Después de 2 horas, la HPLC mostró la formación del ligando protegido deseado con el fragmento superior (ácido borónico y éster borónico) restante, lo que podría ser el producto monoacoplado restante y lo que parecía ser el fragmento inferior restante. Después de 21 horas, la HPLC mostró el fragmento superior (posiblemente descolado) y lo que podría ser el producto monoacoplado restante. Por lo tanto, se determinó que la reacción se había completado y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La reacción se transfirió a un embudo separador para una separación de fases. Las fases se separaron. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró a través de un tapón de sílice y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido pegajoso rojo parduzco (6,4404 g). El sólido pegajoso se disolvió en tetrahidrofurano y se añadió Celite. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco. La mezcla en polvo se dividió por la mitad. Ambas mitades se cargaron en el sistema ISCO CombiFlash y se ejecutaron usando una columna de oro C18 de 415 g y un gradiente lento de 70-100% de THF en agua. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de agua y producto. Se añadió diclorometano para disolver el producto y la mezcla se transfirió a un embudo separador para una separación de fases. Las fases se separaron. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino amarillo claro (2,6818 g). El sólido se disolvió en una mezcla de cloroformo (25 ml) y metanol (25 ml). La reacción se calentó a reflujo a 60°C y se añadió monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico (0,0486 g, 0,2555 mmol). La reacción se muestreó para análisis de ¹⁹F RMN para su finalización. Después de 3 horas, el análisis ¹⁹F RMN mostró la formación del ligando desprotegido con el consumo del ligando protegido. Por lo tanto, se determinó que la reacción se había completado y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Para extinguir cualquier ácido restante, se añadió bicarbonato de sodio (25 ml) a la reacción. La reacción se transfirió a un embudo separador para una separación de fases. Las fases se separaron. La fase orgánica se secó

sobre sulfato de magnesio, se filtró por filtración al vacío y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido pegajoso naranja bruto. El sólido se analizó por ^1H RMN. El sólido se disolvió en cloroformo y se añadió gel de sílice. La suspensión se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar una mezcla de polvo seco. La mezcla en polvo se cargó en el sistema ISCO CombiFlash y se procesó usando una columna de alto rendimiento Gold RediSep de 330 g y un gradiente de diclorometano al 0-20% en hexanos. Las fracciones puras se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco. Para eliminar trazas de hexanos, el sólido se disolvió en diclorometano y se concentró por evaporación rotatoria para proporcionar un sólido cristalino blanco (repetido dos veces). El sólido se secó a alto vacío para proporcionar 2,6519 g (57,1%) del producto como un sólido cristalino blanco. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 8,11 (dd, $J = 7,7, 0,7$ Hz, 4H), 7,44 (s, 4H), 7,42 (dd, $J = 7,7, 0,8$ Hz, 4H), 7,32 (s, 4H), 6,95 (dd, $J = 8,8, 3,1$ Hz, 2H), 6,79 (dd, $J = 8,9, 3,0$ Hz, 2H), 6,39 (s, 2H), 3,69 (t, $J = 6,2$ Hz, 4H), 1,89 (s, 6H), 1,72 (th, $J = 13,2, 6,6$ Hz, 19H), 1,39 (s, 12H), 0,78 (q, $J = 6,2$ Hz, 118H). ^{13}C RMN C (101 MHz, CDCl_3) δ 160,20, 157,78, 150,22, 150,19, 147,64, 142,93, 140,81, 137,00, 133,74, 133,66, 132,97, 132,89, 128,92, 127,24, 126,48, 126,47, 125,62, 125,23, 123,90, 119,59, 117,40, 117,17, 116,41, 116,18, 115,85. (Todos los picos listados en ^{13}C -RMN. Constantes de acoplamiento ^{19}F ^{13}C no determinadas).



Preparación de cat. inv. 9: Se cargó un frasco con HfCl_4 (0,0647 g, 0,2020 mmol) y tolueno (15 ml). A la suspensión agitada se añadió bromuro de metilmagnesio en éter dietílico 3,0 M (0,30 ml, 0,99 mmol). La mezcla se agitó fuertemente durante 5 minutos. El sólido se disolvió, pero la disolución de reacción estaba turbia y amarilla. A la mezcla se le añadió el ligando (0,35 g, 0,19 mmol) como un sólido. El matraz que contenía el ligando se enjuagó con tolueno (5 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. La mezcla amarilla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. A la mezcla marrón resultante se añadieron hexanos (20 ml) y se filtraron. La disolución marrón se concentró al vacío. Al residuo se le añadieron otros 20 ml de hexanos y se dejó concentrar al vacío durante la noche para proporcionar 0,3900 g de un sólido blanco. La muestra fue analizada por ^1H y ^{19}F RMN para mostrar que se obtuvo el producto deseado, pero estaba contaminado con posibles sales de magnesio (la muestra de RMN estaba turbia, otra indicación potencial de sales de magnesio) y otras pequeñas impurezas. Al sólido se le añadieron hexanos (20 ml) y la disolución turbia se filtró. La disolución transparente se concentró al vacío para proporcionar 0,3491 g (89,14%) del producto deseado como un sólido blanco.

^1H RMN (500 MHz, C_6D_6) δ 8,29 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 8,17 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 8,07 (s, 4H), 7,70 (d, $J = 2,6$ Hz, 2H), 7,66 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,63 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,32 (d, $J = 2,6$ Hz, 2H), 7,02 (dd, $J = 8,7, 3,2$ Hz, 2H), 6,00 (dd, $J = 8,3, 3,2$ Hz, 2H), 3,88 (dt, $J = 9,7, 4,6$ Hz, 2H), 3,62 (dt, $J = 10,5, 5,4$ Hz, 2H), 2,01 (hept, $J = 6,7$ Hz, 6H), 1,90 (hept, $J = 6,6$ Hz, 6H), 1,63-1,47 (m, 6H), 1,38 (s, 6H), 1,22 (s, 6H), 1,18 (s, 6H), 1,16-1,06 (m, 12H), 1,05 (d, $J = 6,6$ Hz, 18H), 1,02 (d, $J = 6,5$ Hz, 18H), 0,96 (dd, $J = 6,6, 4,4$ Hz, 48H), 0,78 (s, 18H). ^{13}C RMN C (126 MHz, C_6D_6) δ 161,28, 159,32, 153,91, 148,87, 148,85, 141,87, 141,50, 140,48, 137,47, 135,84, 135,77, 135,10, 135,09, 135,03, 130,49, 128,59, 127,97, 127,81, 127,76, 126,98, δ 126,17, 123,71, 126,54, 125,70, 120,08, 119,30, 118,53, 117,11, 117,05, 116,96, 75,89, 56,79, 51,31, 37,78, 32,90, 32,25, 30,34, 31,81, 29,76, 26,85, 26,78, 26,62, 26,58, 26,54, 25,10, 24,85, 24,67, 24,38, 16,83. (Todos los picos listados en ^{13}C -RMN-C. Constantes de acoplamiento ^{19}F ^{13}C no determinadas.)

^{19}F RMN (470 MHz, C_6D_6) δ -114,95 (t, $J = 8,4$ Hz).

Polimerización

El catalizador comparativo A (cat. comp. A) y el catalizador inventivo 1-3 (cat. inv. 1-3) se usaron para polimerizar etileno y 1-octeno en un reactor de polimerización discontinuo Parr de 2 litros. Todas las alimentaciones se pasaron a través de columnas de alúmina y catalizador Q-5 (disponible de Engelhard Chemicals Inc.) antes de la introducción en el reactor de polimerización. Las disoluciones de procatalizador y activador se manejaron en una caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno antes de la adición al reactor de polimerización.

La Tabla 1 ilustra los resultados de las polimerizaciones discontinuas en las siguientes condiciones: temperatura del reactor: 190 $^\circ\text{C}$; ISOPAR-E: 520 g; 1-octeno: 300 g; presión de etileno: 400 psi; Tiempo de ejecución: 10 minutos. bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina: 1,2 equiv; MMAO-3A: 10 μmol . ISOPAR-E es un disolvente isoparafínico que está disponible comercialmente en ExxonMobil Chemical Company (Bayport TX). La Tabla 1 proporciona los resultados de polimerización para dicha polimerización discontinua.

Tabla 1

Ejemplo de polimerización discontinuo	Catalizador		Rendimiento de polímero (sol)	Eficiencia (gpoli/gMetal)	Tm (°C)	Mw (g/mole)	Mw/Mn
		µmoles					
Proceso-A discontinuo Comp.	Cat. Inv. A	0,03	17,8	3.324.182	118,7	202.571	2,85
Proceso 1 discontinuo inv.	Cat. Inv. 1	0,025	10,6	2.375.483	121,6	232.290	2,60
Proceso 2 discontinuo inv.	Cat. Inv. 2	0,02	17,8	4.986.274	123,8	171.413	2,44
Proceso 3 discontinuo inv.	Cat. Inv. 3	0,065	28,4	2.447.885	121,7	171.229	2,08
Proceso 4 discontinuo inv.	Cat. Inv. 4	0,05	19,2	2.151.381	121,6	195.427	2,17
Proceso 5 discontinuo inv.	Cat. Inv. 5	0,04	14,8	4.055.950	121,0	108.408	2,32
Proceso 6 discontinuo inv.	Cat. Inv. 6	0,02	7,7	2.156.984	123,0	163.202	2,52
Proceso 7 discontinuo inv.	Cat. Inv. 7	0,02	15,2	4.257.942	120,2	198.283	2,33
Proceso 8 discontinuo inv.	Cat. Inv. 8	0,02	7,2	2.016.920	122,1	186.515	2,43
Proceso 9 discontinuo inv.	Cat. Inv. 9	0,04	18,7	2.619.194	120,1	133.669	2,51

5 Se llevaron a cabo polimerizaciones discontinuas adicionales con el catalizador comparativo A y los catalizadores inventivos 1-5 y 7-9 con presiones de etileno variables. Las condiciones de polimerización discontinua restantes fueron las siguientes: reactor discontinuo Parr de 2 L, temperatura: 190 °C; ISOPAR-E: 520 g; 1-octeno: 300 g; tiempo de ejecución: 10 minutos. tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina: 1,2 equiv; MMAO-3A: 10 µmol. Las tablas 2 y 3 proporcionan las condiciones y resultados de la polimerización discontinua adicional.

Tabla 2

Ejemplo de proceso discontinuo	Prensa (psi)	Catalizador		Rendimiento (sol)	Eficiencia (gpoli/gMetal)
			µmoles		
Comp. Proceso B discontinuo	415	Comp. Cat. A	0,025	11	2.465.124
Comp. Proceso C discontinuo	275	Comp. Cat. A	0,045	24,8	3.087.630
Comp. Proceso D discontinuo	185	Comp. Cat. A	0,1	15,7	879.601
Proceso 10 discontinuo inv.	415	Cat. Inv. 1	0,02	11,7	3.277.495
Proceso 11 discontinuo inv.	275	Cat. Inv. 1	0,025	9,5	2.128.971
Proceso 12 discontinuo inv.	185	Cat. Inv. 1	0,1	18,6	1.042.075
Proceso 13 discontinuo inv.	415	Cat. Inv. 2	0,015	10,1	3.772.387
Proceso 14 discontinuo inv.	275	Cat. Inv. 2	0,03	15,1	2.819.953

Ejemplo de proceso discontinuo	Prensa	Catalizador		Rendimiento	Eficiencia
			μmoles		
	(psi)				
Proceso 15 discontinuo inv.	185	Cat. Inv. 2	0,1	12,3	689.114
Proceso 16 discontinuo inv.	415	Cat. Inv. 3	0,04	11,2	1.568.715
Proceso 17 discontinuo inv.	275	Cat. Inv. 3	0,1	20,5	1.148.524
Proceso 18 discontinuo inv.	185	Cat. Inv. 3	0,3	16,4	306.273
Proceso 19 discontinuo inv.	415	Cat. Inv. 4	0,03	16,4	3.062.730
Proceso 20 discontinuo inv.	275	Cat. Inv. 4	0,05	8,8	986.050
Proceso 21 discontinuo inv.	185	Cat. Inv. 4	0,275	11	224.102
Proceso 22 discontinuo inv.	415	Cat. Inv. 5	0,03	12,3	4.494.431
Proceso 23 discontinuo inv.	275	Cat. Inv. 5	0,05	5,3	1.161.975
Proceso 24 discontinuo inv.	185	Cat. Inv. 5	0,3	5,7	208.279
Proceso 25 discontinuo inv.	415	Cat. Inv. 7	0,035	28	4.482.044
Proceso 26 discontinuo inv.	275	Cat. Inv. 7	0,045	20,1	2.502.474
Proceso 27 discontinuo inv.	185	Cat. Inv. 7	0,1	14,6	817.973
Proceso 28 discontinuo inv.	415	Cat. Inv. 8	0,015	3,4	1.269.912
Proceso 29 discontinuo inv.	275	Cat. Inv. 8	0,03	5,6	1.045.810
Proceso 30 discontinuo inv.	185	Cat. Inv. 8	0,095	5,9	347.948
Proceso 31 discontinuo inv.	415	Cat. Inv. 9	0,03	7,6	1.419.314
Proceso 32 discontinuo inv.	275	Cat. Inv. 9	0,06	11,3	1.055.148
Proceso 33 discontinuo inv.	185	Cat. Inv. 9	0,25	17,3	387.697

Tabla 3

Ejemplo de proceso discontinuo	Catalizador	μmoles	Tm	Mw	Mw/Mn
			(°C)	g/mole	
Comp. Proceso B discontinuo	Comp. Cat. A	0,025	120,4	217.475	2,81
Comp. Proceso C discontinuo	Comp. Cat. A	0,045	113,8	93.815	2,24
Comp. Proceso D discontinuo	Comp. Cat. A	0,1	103,8	29.307	2,20
Proceso 10 discontinuo inv.	Cat. Inv. 1	0,02	121,1	250.158	2,02
Proceso 11 discontinuo inv.	Cat. Inv. 1	0,025	115,0	116.206	2,25
Proceso 12 discontinuo inv.	Cat. Inv. 1	0,1	105,3	29.894	2,18
Proceso 13 discontinuo inv.	Cat. Inv. 2	0,015	122,8	193.070	2,46
Proceso 14 discontinuo inv.	Cat. Inv. 2	0,03	116,8	70.140	2,18

Ejemplo de proceso discontinuo	Catalizador		Tm	Mw	Mw/Mn
		μmoles	(°C)	g/mole	
Proceso 15 discontinuo inv.	Cat. Inv. 2	0,1	108,2	20.040	2,17
Proceso 16 discontinuo inv.	Cat. Inv. 3	0,04	121,8	193.537	2,20
Proceso 17 discontinuo inv.	Cat. Inv. 3	0,1	116,8	75.587	2,24
Proceso 18 discontinuo inv.	Cat. Inv. 3	0,3	107,9	25.916	3,68
Proceso 19 discontinuo inv.	Cat. Inv. 4	0,03	121,9	205.662	2,09
Proceso 20 discontinuo inv.	Cat. Inv. 4	0,05	116,1	78.584	2,22
Proceso 21 discontinuo inv.	Cat. Inv. 4	0,275	106,4	18.902	2,75
Proceso 22 discontinuo inv.	Cat. Inv. 5	0,03	121,3	114.768	2,27
Proceso 23 discontinuo inv.	Cat. Inv. 5	0,05	117,6	56.096	2,20
Proceso 24 discontinuo inv.	Cat. Inv. 5	0,3	109,9	18.926-	2,38
Proceso 25 discontinuo inv.	Cat. Inv. 7	0,035	121,2	217.512	1,97
Proceso 26 discontinuo inv.	Cat. Inv. 7	0,045	115,9	89.539	2,05
Proceso 27 discontinuo inv.	Cat. Inv. 7	0,1	107,2	26.496	2,20
Proceso 28 discontinuo inv.	Cat. Inv. 8	0,015	122,2	206.840	2,27
Proceso 29 discontinuo inv.	Cat. Inv. 8	0,03	117,2	95.829	2,70
Proceso 30 discontinuo inv.	Cat. Inv. 8	0,095	109,9	35.845	4,31
Proceso 31 discontinuo inv.	Cat. Inv. 9	0,03	122,3	172.612	2,54
Proceso 32 discontinuo inv.	Cat. Inv. 9	0,06	116,7	62.709	2,32
Proceso 33 discontinuo inv.	Cat. Inv. 9	0,25	105,2	13.813	2,31

Se realizaron reacciones de polimerización adicionales en un proceso continuo en las siguientes condiciones:

5 Las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho con la marca registrada Isopar E disponible comercialmente de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como un grado de alta pureza y no se purifica más. La corriente de alimentación del monómero del reactor (etileno) se presuriza mediante un compresor mecánico a la presión de reacción anterior a 525 psig. La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión de reacción superior a 525 psig. El metilaluminoxano modificado (MMAO), 10 comercializado por AkzoNobel, se utiliza como un eliminador de impurezas. Los componentes catalíticos individuales (cocatalizador procatalizador) se diluyen manualmente de forma discontinua a las concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan a la presión de reacción anterior a 525 psig. El cocatalizador es $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, disponible comercialmente de Boulder Scientific, y se utiliza en una 15 relación molar de 1,2 en relación con el procatalizador. Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan independientemente con sistemas de control de válvula automatizados por computadora.

20 Las polimerizaciones en disolución continua se llevan a cabo en un reactor de tanque con agitación continua (CSTR) de 1 galón (3,78 L). La alimentación combinada al reactor de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno tiene una temperatura controlada entre 5 °C y 30 °C y es típicamente de 15 °C. Todos estos materiales se alimentan al reactor de polimerización con la alimentación de disolvente. El catalizador se alimenta al reactor para alcanzar una conversión especificada de etileno. El cocatalizador se alimenta por separado en base a una relación molar especificada calculada (1,2 equivalentes molares) al componente catalítico. El MMAO comparte la misma línea que el

cocatalizador y el flujo se basa en una concentración de Al en el reactor o en una relación molar especificada al componente del catalizador. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero fundido) sale del reactor y se pone en contacto con agua para terminar la polimerización. Además, se pueden añadir en este punto diversos aditivos, como antioxidantes.

5 La corriente después pasa a través de un mezclador estático para dispersar uniformemente la eliminación del catalizador y los aditivos.

Después de la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de bajo punto de ebullición. La corriente después pasa a través de la válvula de control de presión del reactor, a través de la cual la presión se reduce considerablemente. A partir de ahí, entra a un sistema de separación de dos etapas que consiste en un desvolatizador y una extrusora de vacío, donde el disolvente y el hidrógeno, el monómero, el comonómero y el agua sin reaccionar se eliminan del polímero. A la salida de la extrusora, la hebra de polímero fundido formada pasa a través de un baño de agua fría, donde se solidifica. Después, la hebra se alimenta a través de un troceador de hebra,

10 donde el polímero se corta en gránulos después de secarse al aire.

Las tablas 4 a 5 proporcionan las condiciones y resultados del proceso para los procesos E y F continuos comparativos y los procesos 34 y 35 continuos inventivos.

Tabla 4

Ejemplo de proceso	Proceso E continuo comp.	Proceso 34 continuo inv.
Catalizador	Comp. A Catalizador	Catalizador 1 Inv.
Temperatura del reactor (°C)	190	190
Conversión C2 (%)	87,3	89,7
Eficiencia^a	15,0	16,1
MI (dg/min)	1,20	1,00
I₁₀/I₂	5,30	5,94
% mol H₂	1,25	0,77
Mw	108.821	113.375
MWD	1,94	2,05
Densidad (g/cc)	0,9496	0,9501
C8/olefina^b	9,6	9,9

a. Eficiencia en unidades de 10⁶ g de polímero por gramo de metal b. C8/olefina se define como: (masa 1-octeno/(masa total 1-octeno y etileno)) X 100, donde los valores de masa se toman de las velocidades de alimentación respectivas.

20 **Tabla 5**

Ejemplo de proceso	Proceso F continuo comp.	Proceso 35 continuo inv.
Catalizador	Comp. Cat. A	Cat. Inv. 1
Temperatura (°C)	190	188
Conversión C2 (%)	87,7	89,2
Eficiencia^{un}	11,3	8,6
MI (dg/min)	11,8	11,6

Ejemplo de proceso	Proceso F continuo comp.	Proceso 35 continuo inv.
I ₁₀ /I ₂	5,45	5,47
H ₂ % mol	0,36	0,40
Mw	55.328	55.698
MWD	1,95	1,98
Densidad (g/cc)	0,9229	0,9259
Tm (°C)	115	117
Pico CEF (°C)	87	88
C8 incorp. (% mol)	2,0	1,7
a. Eficiencia en unidades de 10 ⁶ g de polímero por gramo de metal		

Se realizaron reacciones de polimerización adicionales en un proceso continuo en las siguientes condiciones:

Las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho con la marca registrada Isopar E disponible comercialmente de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como un grado de alta pureza y no se purifica más. La corriente de alimentación del monómero del reactor (etileno) se presuriza mediante un compresor mecánico a la presión de reacción anterior a 525 psig. La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión de reacción superior a 525 psig. El metilaluminoxano modificado (MMAO-3A), disponible comercialmente de AkzoNobel, se utiliza como un eliminador de impurezas. Los componentes catalíticos individuales (cocatalizador de procatalizador) se diluyen manualmente discontinuo a las concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan una presión de reacción superior a 525 psig. El cocatalizador es bis(alquil de sebo hidrogenado) metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato (1-) amina, disponible comercialmente de Boulder Scientific, y se usa en una relación molar de 1,2 en relación con el procatalizador. Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan independientemente con sistemas de control de válvula automatizados por computadora.

Las polimerizaciones en disolución continua se llevan a cabo en un reactor de tanque agitado (CSTR) de 5 L de forma continua. El reactor tiene control independiente de todas las alimentaciones recién preparadas de disolventes, monómeros, comonómeros, hidrógeno y catalizadores. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno al reactor se controla a temperatura en cualquier lugar entre 5 °C a 50 °C y típicamente 25 °C. La alimentación de comonómero recién preparado al reactor de polimerización se alimenta con la alimentación de disolvente. La alimentación de disolvente recién preparado se controla típicamente con cada inyector que recibe la mitad del flujo de masa total de alimentación recién preparada. El cocatalizador se alimenta en base a una relación molar especificada calculada (1,2 equivalentes molares) al componente procatalizador. Inmediatamente después de cada nueva ubicación de inyección de componente recién preparado, las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) sale del primer circuito del reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor en un objetivo específico). Cuando la corriente sale del reactor, se pone en contacto con agua para detener la reacción. Además, se pueden añadir varios aditivos, como antioxidantes, en este punto. La corriente después pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos para dispersar uniformemente la eliminación del catalizador y los aditivos.

Después de la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de punto de ebullición inferior. Después, la corriente ingresa en un sistema de dos etapas de separación y desvolatilización donde el polímero se elimina del disolvente, el hidrógeno y el monómero y el comonómero sin reaccionar. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada se bombea a través de un troquel especialmente diseñado para la granulación bajo el agua, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca y se transfiere a una caja para su almacenamiento.

Las tablas 6 a 7 proporcionan las condiciones y resultados del proceso para los procesos E y F continuos comparativos y los procesos 36 y 37 continuos inventivos.

Tabla 6

Ejemplo de proceso	Comp. Proceso continuo G	Inv. Proceso continuo 36
Catalizador	Catalizador comparativo A	Inv. Catalizador 3
Temperatura del reactor (°C)	190	190
Conversión C2 (%)	90,3	88,4
Eficiencia ^a	11,3	9,8
MI (dg/min)	1,08	0,90
I ₁₀ /I ₂	5,4	5,4
H ₂ % mol	1,51	0,50
Densidad (g/cc)	0,9498	0,9514
C8/olefina ^b	1,2	1,8

a. Eficiencia en unidades de 10⁶ g de polímero por gramo de metal b. C8/olefina se define como: (masa 1-octeno/(masa total 1-octeno y etileno)) X 100, donde los valores de masa se toman de las velocidades de alimentación respectivas.

Tabla 7

Ejemplo de proceso	Proceso H comp. continuo	Proceso 37 inv. continuo
Catalizador	Catalizador comparativo A	Inv. Catalizador 3
Temperatura del reactor (°C)	190	190
Conversión C2 (%)	90,1	89,0
Eficiencia ^b	8,0	4,6
MI (dg/min)	11,5	8,9
I ₁₀ /I ₂	5,3	6,1
H ₂ % mol	0,27	0,04
Densidad (g/cc)	0,9219	0,9244
C8/olefina ^b	69,6	69,6

a. Eficiencia en unidades de 10⁶ g de polímero por gramo de metal b. C8/olefina se define como: (masa 1-octeno/(masa total 1-octeno y etileno)) X 100, donde los valores de masa se toman de las velocidades de alimentación respectivas.

5 Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

Densidad

Las muestras que se miden para la densidad se preparan de acuerdo con ASTM D-1928. Las mediciones se realizan dentro de una hora de prensado de la muestra utilizando ASTM D-792, Método B.

10 Índice de fusión

Índice de fusión (I₂) se mide de acuerdo con ASTM-D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg, y se informa en gramos eluidos

por 10 minutos. El caudal de flujo en estado fundido (I_{10}) se mide de acuerdo con ASTM-D 1238, Condición 190 °C/10 kg, y se informa en gramos eluidos por 10 minutos.

Cristalinidad DSC

5 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede utilizar para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, para realizar este análisis se utiliza Q1000 DSC de TA Instruments, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un inyector automático. Durante el ensayo, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se presiona por fusión en una película delgada a aproximadamente 175 °C; la muestra derretida se enfría después a temperatura ambiente (-25 °C).
10 Una muestra de 3-10 mg, 6 mm de diámetro, se extrae del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una bandeja de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) y se cierra por presión. Después se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determina variando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un flujo de calor frente a un perfil de temperatura. Primero, la muestra se calienta rápidamente a 180 °C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría a -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y se mantiene isotérmica a -40 °C durante 3 minutos. La muestra se calienta después a 150 °C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva fría se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde el comienzo de la cristalización a -20 °C. La curva de calor se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde -20 °C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura de fusión máxima (T_m), temperatura máxima de cristalización (T_c), el calor de fusión (ΔH_f) (en julios por gramo) y el % de cristalinidad calculado para las muestras usando la ecuación apropiada, por ejemplo para el interpolímero de etileno/alfa-olefina usando la Ecuación 1, como se muestra en la Figura 1.

El calor de fusión (ΔH_f) y la temperatura de fusión máxima se informan de la segunda curva de calor. La temperatura máxima de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

25 Barrido de frecuencia de espectroscopía mecánica dinámica (DMS)

La reología de fusión, barridos de frecuencia de temperatura constante, se realizaron usando un reómetro Advanced Rheometrics Expansion System (ARES) de TA Instruments equipado con placas paralelas de 25 mm bajo una purga de nitrógeno. Se realizaron barridos de frecuencia a 190 °C para todas las muestras con un espacio de 2,0 mm y una tensión constante del 10%. El intervalo de frecuencia fue de 0,1 a 100 radianes/segundo. La respuesta al estrés se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de la cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la viscosidad en estado fundido dinámica (η^*).

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Los interpolímeros de etileno/alfa-olefina se ensayaron por sus propiedades mediante GPC, de acuerdo con el siguiente procedimiento. El sistema GPC consiste en un cromatógrafo de alta temperatura Waters (Milford, MA) a 150 °C (otros instrumentos GPC de alta temperatura adecuados incluyen el Modelo 210 y Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido)) equipados con un refractómetro diferencial a bordo (RI). Los detectores adicionales pueden incluir un detector infrarrojo IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Precision Detectors (Amherst, MA) Modelo 2040 y un viscosímetro de disolución de 4 capilares Viscotek 150R (Houston, TX). Un GPC con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores a veces se denomina "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo se refiere generalmente a GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usa el ángulo de 15 grados o el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de luz para fines de cálculo. La recopilación de datos se realiza utilizando el software Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se pueden usar columnas GPC de alta temperatura adecuadas, como cuatro columnas Shodex HT803 de 30 cm de largo y 13 micras, o cuatro columnas de 30 cm de Polymer Labs de empaquetado de tamaño de poro mixto de 20 micrones (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestras funciona a 140 °C y el compartimento de la columna funciona a 150 °C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestra contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través del GPC se fija en 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas GPC se calibra antes de ejecutar los Ejemplos ejecutando veintiún patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular. El peso molecular (MW) de los patrones varía de 580 a 8.400.000 gramos por mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se compran en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 gramos por mol y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 gramos por mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación

suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones de distribución estrecha se ejecutan primero y en orden decreciente del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convierten en polietileno M_w utilizando los valores Mark-Houwink K y valores a (a veces denominados como a) mencionados más adelante para poliestireno y polietileno. Véase la sección de Ejemplos para una demostración de este procedimiento.

Con 3D-GPC, el peso molecular promedio en peso absoluto (" M_{wi} Abs ") y la viscosidad intrínseca también se obtienen independientemente de los patrones adecuados de polietileno de distribución estrecha utilizando las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Estos patrones lineales de polietileno de distribución estrecha se pueden obtener de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido; Parte No. PL2650-0101 y PL2650-0102)

El enfoque sistemático para la determinación de las compensaciones de detectores múltiples se realiza de una manera consistente con lo publicado por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), los resultados de la optimización del registro del detector triple (M_w y viscosidad intrínseca) del poliestireno de distribución ancha Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a los resultados de calibración de columna patrón de distribución estrecha de la curva de calibración de patrones de poliestireno de distribución estrecha. Los datos de peso molecular, que representan la determinación de la compensación del volumen del detector, se obtienen de manera coherente con lo publicado por Zimm (Zimm, B.H./ *Chem Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering of Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración global inyectada utilizada en la determinación del peso molecular se obtiene del área del detector de masas y la constante del detector de masas derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen utilizando una constante de dispersión de la luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0,104. En general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz deberían determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro se puede lograr utilizando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, utilizando los valores publicados de patrones lineales adecuados, tales como Standard Reference Materials (SRM) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas como para eliminar los efectos del coeficiente viral del 2º direccionamiento (efectos de concentración sobre el peso molecular),

***g'* mediante 3D-GPC**

El índice (g') para el polímero de muestra se determina calibrando primero los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración descritos en el método de cromatografía de permeación de gel anterior con polietileno de homopolímero SRM 1475a (o una referencia equivalente). La dispersión de la luz y las compensaciones del detector del viscosímetro se determinan en relación con el detector de concentración como se describe en la calibración. Las líneas de base se restan de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración, y después se establecen ventanas de integración asegurándose de integrar todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable del cromatograma de índice de refracción. Se utiliza un polietileno de homopolímero lineal para establecer una línea de referencia lineal de Mark-Houwink (MH) inyectando una referencia de polietileno de peso molecular amplio, como el patrón SRM1475a, calculando el archivo de datos y registrando la viscosidad intrínseca (IV) y el peso molecular (M_w), cada uno derivado de los detectores de dispersión de luz y viscosidad respectivamente y la concentración determinada a partir de la constante de masa del detector RI para cada corte cromatográfico. Para el análisis de muestras, se repite el procedimiento para cada corte cromatográfico para obtener una línea de Mark-Houwink de muestra. Se debe señalar que, para algunas muestras, los datos de pesos moleculares más bajos, de viscosidad intrínseca y de peso molecular pueden necesitar extrapolarse de modo que el peso molecular y la viscosidad intrínseca medidos se aproximen asintóticamente a una curva de calibración GPC de homopolímero lineal. Con este fin, muchas muestras de polímeros basados en etileno altamente ramificados requieren que la línea de referencia lineal se desplace ligeramente para tener en cuenta la contribución de la ramificación de cadena corta antes de proceder con el cálculo del índice (g') de ramificación de cadena larga.

Se calcula una g' prima (g') para cada corte cromatográfico de muestra ramificada (i) y se mide el peso molecular (M_i) de acuerdo con la Ecuación 2, como se muestra en la Figura 2, donde el cálculo utiliza la referencia j del IV_{lineal} a peso molecular equivalente, M_j , en la muestra de referencia lineal. En otras palabras, el corte IV (i) de muestra y el corte IV (j) de referencia tienen el mismo peso molecular ($M_i=M_j$). Por simplicidad, los cortes referencia.j IV_{lineal} se calculan a partir de un ajuste polinomial de quinto orden de la referencia de la presentación Mark-Houwink. La relación IV, o g' , solo se obtiene a pesos moleculares superiores a 3.500 debido a las limitaciones de señal-a-ruido en los datos de dispersión de luz. El número de ramificaciones a lo largo del polímero de muestra (B_n) en cada corte de datos (i) puede determinarse utilizando la Ecuación 3, como se muestra en la Figura 3, asumiendo un factor épsilon de protección de viscosidad de 0,75.

Finalmente, la cantidad promedio de LCBf por 1000 carbonos en el polímero en todos los cortes (i) se puede determinar usando la Ecuación 4, como se muestra en la Figura 4.

Índice de ramificación gpcBR por 3D-GPC

En la configuración 3D-GPC, se pueden usar los patrones de polietileno y poliestireno para medir las constantes K y a de Mark-Houwink, independientemente para cada uno de los dos tipos de polímeros, poliestireno y polietileno. Estos pueden usarse para refinar los pesos moleculares equivalentes de polietileno de Williams y Ward en la aplicación de los siguientes métodos.

El índice de ramificación de gpcBR se determina calibrando primero los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración como se ha descrito anteriormente. Las líneas de base se restan de los cromatogramas de dispersión de luz, viscosímetro y concentración. Las ventanas de integración se configuran después para garantizar la integración de todo el intervalo de volumen de retención de bajo peso molecular en los cromatogramas de dispersión de luz y viscosímetro que indican la presencia de polímero detectable del cromatograma de índice de refracción. Los patrones de polietileno lineal se utilizan entonces para establecer las constantes de Mark-Houwink de polietileno y poliestireno como se ha descrito anteriormente. Al obtener las constantes, los dos valores se utilizan para construir dos calibraciones convencionales de referencia lineal ("cc") para el peso molecular del polietileno y la viscosidad intrínseca del polietileno en función del volumen de elución, como se muestra en las Ecuaciones 5 y 6, Figuras 5 y 6, respectivamente.

El índice de ramificación gpcBR es un método robusto para la caracterización de ramificación de cadena larga. Véase Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization", *Macromol. Symp.*, 2007, 257, 29-45. El índice evita los cálculos 3D-GPC corte por corte utilizados tradicionalmente en la determinación de los valores de g' y los cálculos de frecuencia de ramificación a favor de áreas de detectores de polímeros completos y productos de puntos de área. A partir de los datos de 3D-GPC, se puede obtener el volumen de muestra M_w mediante el detector de dispersión de luz (LS) utilizando el método de área de pico. El método evita la relación corte por corte de la señal de la señal del detector de dispersión de luz sobre la señal del detector de concentración como se requiere en la determinación de g'.

El cálculo del área en la Ecuación 7, que se muestra en la Figura 7, ofrece más precisión porque, como área de muestra general es mucho menos sensible a la variación causada por el ruido del detector y la configuración de GPC en los límites de línea de base e integración. Más importante aún, el cálculo del área de pico no se ve afectado por las compensaciones de volumen del detector. De forma similar, la viscosidad intrínseca (IV) de la muestra de alta precisión se obtiene mediante el método de área que se muestra en la Ecuación 8, como se muestra en la Figura 8, donde DP; representa la señal de presión diferencial monitorizada directamente desde el viscosímetro en línea.

Para determinar el índice de ramificación de gpcBR, se usa el área de elución de dispersión de luz para el polímero de muestra para determinar el peso molecular de la muestra. El área de elución del detector de viscosidad para el polímero de muestra se usa para determinar la viscosidad intrínseca (IV o $[\eta]$) de la muestra. Inicialmente, el peso molecular y la viscosidad intrínseca para una muestra estándar de polietileno lineal, como SRM1475a o un equivalente, se determinan utilizando las calibraciones convencionales para el peso molecular y la viscosidad intrínseca en función del volumen de elución, según las Ecuaciones 9 y 10, como se muestra en las Figuras 9 y 10, respectivamente.

La ecuación 11, como se muestra en la Figura 11, se utiliza para determinar el índice de ramificación gpcBR, donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ es la viscosidad intrínseca de la calibración convencional, M_w es el peso molecular promedio en peso medido, y $M_{w,cc}$ es el peso molecular promedio en peso de la calibración convencional. El M_w por dispersión de luz (LS) usando la Ecuación 7, como se muestra en la Figura 7, se conoce comúnmente como el M_w absoluto; mientras que el M_w, cc de la Ecuación 9, como se muestra en la Figura 9, que usa la curva de calibración de peso molecular GPC convencional a menudo se denomina M_w de cadena polimérica. Todos los valores estadísticos con el subíndice "cc" se determinan utilizando sus respectivos volúmenes de elución, la calibración convencional correspondiente como se ha descrito anteriormente y la concentración (CO derivada de la respuesta del detector de masas. Los valores sin subíndice son valores medidos basados en el detector de masas, LALLS y áreas de viscosímetro. El valor de KPE se ajusta iterativamente hasta que la muestra de referencia lineal tenga un valor medido de gpcBR de cero. Por ejemplo, los valores finales para a y Log K para la determinación de gpcBR en este caso particular son 0,725 y -3,355, respectivamente, para polietileno, y 0,722 y -3,993 para poliestireno, respectivamente.

Una vez que se han determinado los valores de K y a, el procedimiento se repite usando las muestras ramificadas. Las muestras ramificadas se analizan utilizando las constantes finales de Mark-Houwink como los mejores valores de calibración "cc" y aplicando las Ecuaciones 7-11, como se muestra en las Figuras 7-11, respectivamente.

La interpretación de gpcBR es directa. Para los polímeros lineales, el gpcBR calculado a partir de la Ecuación 11, como se muestra en la Figura 11, estará cerca de cero ya que los valores medidos por LS y la viscosimetría estarán cerca del patrón de calibración convencional. Para polímeros ramificados, gpcBR será mayor que cero, especialmente en altos niveles de LCB, porque el M_w medido del polímero será mayor que el $M_{w,cc}$ calculado y la IV_{cc} calculada será mayor que la viscosidad intrínseca (IV) medida del polímero. De hecho, el valor de gpcBR representa el cambio de IV fraccional debido al efecto de contracción del tamaño molecular como resultado de la ramificación del polímero. Un valor de gpcBR de 0,5 o 2,0 significaría un efecto de contracción del tamaño molecular de IV al nivel de 50% y 200%, respectivamente, frente a una molécula de polímero lineal de peso equivalente.

Para estos ejemplos particulares, la ventaja de usar gpcBR en comparación con el índice g' y los cálculos de frecuencia de ramificación se debe a la mayor precisión de gpcBR. Todos los parámetros utilizados en la determinación del índice gpcBR se obtienen con buena precisión y no se ven perjudicados por la baja respuesta del detector 3D-GPC a alto peso molecular del detector de concentración. Los errores en la alineación del volumen del detector tampoco afectan a la precisión de la determinación del índice gpcBR. En otros casos particulares, otros métodos para determinar momentos M_w pueden ser preferibles a la técnica antes mencionada.

Método CEF

El análisis de distribución de comonomeros se realiza con el fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al., Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)). El orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de hidroxitolueno butilado antioxidante (BHT) se usa como disolvente. La preparación de la muestra se realiza con muestreador automático a 160 °C durante 2 horas con agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es de 300 μ l. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3 °C/min de 110 °C a 30 °C, el equilibrio térmico a 30 °C durante 5 minutos, elución a 3 °C/min de 30 °C a 140 °C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos se recopilan en un punto de datos/segundo.

La columna CEF está empaquetada por Dow Chemical Company con perlas de vidrio a 125 μ m + 6% (MO-SCI Specialty Products) con tubos inoxidable de 1/8 de pulgada (0,32 cm). Las cuentas de vidrio se lavan con ácido por MO-SCI Specialty con la solicitud de Dow Chemical Company. El volumen de la columna es de 2,06 ml. La calibración de la temperatura de la columna se realiza usando una mezcla de material de referencia patrón NIST Polietileno lineal 1475a (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de modo que el polietileno lineal NIST 1475a tenga una temperatura máxima de 101,0 °C y Eicosano tenga una temperatura máxima de 30,0 °C. La resolución de la columna CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal NIST 1475a (1,0mg/ml) y hexacontano (Fluka, purum, > 97,0, 1 mg/ml). Se logra una separación basal de hexacontano y polietileno NIST 1475a. El área de hexacontano (de 35,0 a 67,0 °C) al área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0 °C es 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0 °C es <1,8 peso. La resolución de la columna CEF se define en la Ecuación 12, como se muestra en la Figura 12, donde la resolución de la columna es 6,0.

Método CDC

La constante de distribución de comonomero (CDC) se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por CEF. La CDC se define como el índice de distribución de comonomero dividido por el factor de forma de distribución de comonomeros multiplicado por 100 como se muestra en la Ecuación 13, Figura 13.

El índice de distribución de comonomero representa la fracción de peso total de las cadenas de polímero con un contenido de comonomero que oscila entre 0,5 del contenido medio de comonomero (C_{medio}) y 1,5 de C_{medio} de 35,0 a 119,0 °C. El factor de forma de distribución de comonomero se define como una relación de la mitad del ancho del perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero desde la temperatura del pico (T_p).

Las CDC se calculan a partir del perfil de distribución de comonomeros mediante CEF, y las CDC se definen como el índice de distribución de comonomero dividido por el factor de forma de distribución de comonomero multiplicado por 100 como se muestra en la Ecuación 13, Figura 13, y en donde el índice de distribución de comonomero representa la fracción de peso total de las cadenas de polímeros con el contenido de comonomero que oscila de 0,5 del contenido medio de comonomero (C_{medio}) y 1,5 de C_{medio} de 35,0 a 119,0 °C, y en donde el factor de forma de distribución de comonomero se define como una relación de la mitad del ancho del perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero de la temperatura pico (T_p). Las CDC se calculan de acuerdo con las siguientes etapas:

(A) Obtener una fracción en peso a cada temperatura (T) ($WT(T)$) de 35,0 °C a 119,0 °C con un aumento de la etapa de temperatura de 0.200 °C de CEF de acuerdo con la Ecuación 14, como se muestra en la Figura 14;

(B) Calcular la temperatura media (T_{media}) a una fracción de peso acumulativa de 0,500, de acuerdo con la Ecuación 15, como se muestra en la Figura 15;

(C) Calcular el contenido de comonomero correspondiente medio en % en moles (C_{medio}) a la temperatura media (T_{media}) usando la curva de calibración de contenido de comonomero de acuerdo con la Ecuación 16, como se muestra en la Figura 16;

(D) Construir una curva de calibración de contenido de comonomero utilizando una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida de contenido de comonomero, es decir, once materiales de referencia con distribución de comonomero estrecha (distribución de comonomero monomodal en CEF de 35,0 a 119,0 °C) con M_w medio ponderal de 35.000 a 115.000 (medido mediante GPC convencional) a un contenido de comonomero que varía de 0,0 moles a 7,0 moles analizado CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales de CEF;

(E) Calcular la calibración del contenido de comonomero utilizando la temperatura máxima (T_p) de cada material de referencia y su contenido de comonomero; La calibración se calcula a partir de cada material de referencia como se muestra en la Fórmula 16, Figura 16, en donde: R^2 es la constante de correlación;

5 (F) Calcular el índice de distribución de comonomero a partir de la fracción de peso total con un contenido de comonomero que varía de $0,5 \cdot i_{an}$ a $1,5 \cdot C_{medio}$, y si T_{media} es superior a $98,0$ °C, el índice de distribución de comonomero se define como 0,95;

10 (G) Obtener la altura máxima de pico del perfil de distribución de comonomero GEF buscando en cada punto de datos el pico más alto de $35,0$ °C a $119,0$ °C (si los dos picos son idénticos, entonces se selecciona el pico de temperatura más baja); la mitad del ancho se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura hacia delante y la temperatura hacia atrás a la mitad de la altura máxima del pico, la temperatura hacia delante a la mitad del pico máximo se busca hacia adelante desde $35,0$ °C, mientras que la temperatura hacia atrás a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás desde $119,0$ °C, en el caso de una distribución bimodal bien definida donde la diferencia en las temperaturas máximas es igual a o mayor que 1,1 veces la suma de la mitad del ancho de cada pico, la mitad del ancho de la composición de polímero a base de etileno inventiva se calcula como el promedio aritmético de la mitad del ancho de cada pico; y

(H) Calcular la desviación estándar de temperatura ($Stdev$) según la ecuación 17, como se muestra en la figura 17.

Método de fluencia de viscosidad a cizallamiento cero

20 Las viscosidades a cizallamiento cero se obtienen mediante ensayos de fluencia que se llevan a cabo en un reómetro de esfuerzo controlado AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190 °C. El horno reómetro está configurado para ensayar la temperatura durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los accesorios. A la temperatura de ensayo se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que alcance el equilibrio durante 5 minutos. La placa superior se baja después hasta 50 μ m por encima del espacio de ensayo deseado ($1,5$ mm). Cualquier material superfluo se recorta y la placa superior se baja al espacio deseado. Las mediciones se realizan con purga de nitrógeno a un caudal de 5 L/min. El tiempo de fluencia predeterminado se fija en 2 horas.

30 Se aplica un esfuerzo de cizalla bajo constante de 20 Pa para todas las muestras para garantizar que la velocidad de cizalla en estado estable sea lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las velocidades de cizalla resultantes en estado estacionario son del orden de 10^{-3} s^{-1} para las muestras en este estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo del 10% de la gráfica de $\log(J(t))$ frente a $\log(t)$, donde $J(t)$ es cumplimiento de la fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio, la pendiente cumple el criterio dentro de los 30 minutos. La velocidad de cizalla en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana de tiempo del 10% de la gráfica de ϵ vs. t , donde ϵ es la deformación.

35 La viscosidad a cizalla cero se determina a partir de la relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de cizalla en estado estacionario.

40 Para determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se realiza un ensayo de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores complejos de viscosidad de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor que 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia y el resultado se descarta.

Relación de viscosidad a cizallamiento cero

45 La relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del polímero inventivo con respecto al ZSV de un material de polietileno lineal con el peso molecular promedio ponderal equivalente (M_{w_gpc}) como se muestra en la Ecuación 18, como se muestra en la Figura 18.

50 El valor de $r|_0$ (en Pa.s) se obtiene del ensayo de fluencia a 190 °C mediante el método descrito anteriormente. Se sabe que la ZSV de polietileno lineal TjOL tiene una dependencia de la ley de potencia en su M_w cuando el M_w está por encima del peso molecular crítico M_c . Un ejemplo de tal relación se describe en Karjala et al. (Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers (2008), 66, 887-891) como se muestra en la Ecuación 19, como se muestra en la Figura 19, para calcular los valores de ZSVR. Con referencia a la Ecuación 19, como se muestra en la Figura 19, el valor de M_{w_gpc} (g/mol) se determina utilizando el método GPC como se define inmediatamente a continuación.

Determinación de M_{w_gpc}

55 Para obtener valores de M_{w_gpc} , el sistema cromatográfico consiste en un Polymer Laboratories Modelo PL-210 o un Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140 °C. Se utilizan tres columnas Polymer Laboratories 10- μ m Mixed-B con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente utilizado para preparar las muestras

5 contiene 200 ppm del hidroxitolueno butilado (BHT) antioxidante. Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 4 horas a 160 °C. El volumen de inyección utilizado es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/min. La calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con veintidós patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular adquiridos en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno utilizando la Ecuación 20, como se muestra en la Figura 20.

10 Con referencia a la Ecuación 20, como se muestra en la figura 20, M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Se determina un polinomio de tercer orden para construir la calibración logarítmica del peso molecular en función del volumen de elución. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizan utilizando el software Viscotek TriSEC Versión 3.0. La precisión del peso molecular promedio ponderal M_w es excelente a $< 2,6\%$.

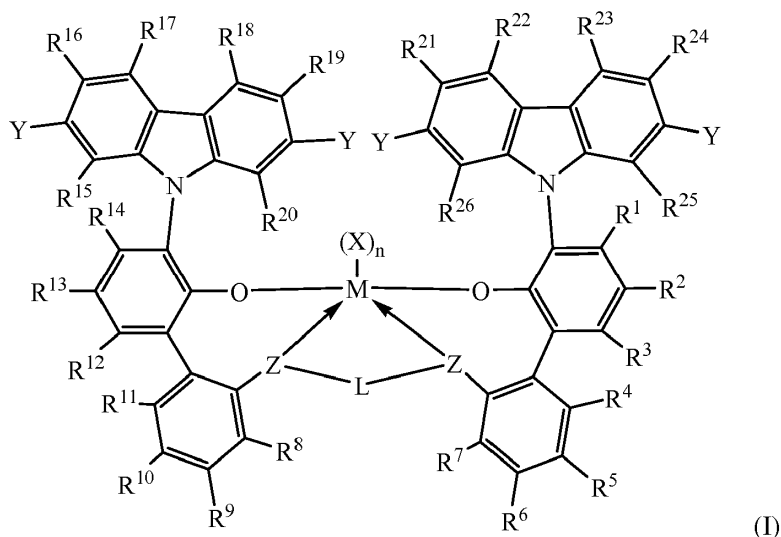
Caracterización de polímeros

15 La temperatura de fusión (T_m) y transición vítrea (T_g) de los polímeros se midieron por calorimetría diferencial de barrido (Q2000 DSC, TA Instruments, Inc.). Las muestras se calentaron primero desde temperatura ambiente hasta 200 °C utilizando la función 'Saltar a'. Después de mantenerse a esta temperatura durante 4 minutos, las muestras se enfriaron a -90 °C a 10 °C/min, se mantuvieron durante 4 minutos y después se volvieron a calentar a 200 °C. La información de distribución de peso molecular (M_w , M_n) se determinó mediante análisis en un cromatógrafo personalizado de permeación de gel de alta temperatura de dilución asistido por robótica construido por Dow (RAD-GPC). Las muestras de polímero se disolvieron durante 90 minutos a 160 °C a una concentración de 5-7 mg/mL en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado por 300 ppm de BHT en viales tapados mientras se agitaba. Después se diluyeron a 1 mg/ml inmediatamente antes de que se inyectara una alícuota de 400 μ L de la muestra. El GPC utilizó 20 dos (2) columnas Polymer Labs PL gel 10 μ m MIXED-B (300 mm x 10 mm) a un caudal de 2,0 ml/minuto a 150 °C. La detección de la muestra se realizó utilizando un detector PolyChar IR4 en modo de concentración. Se utilizó una calibración convencional de patrones estrechos de poliestireno (PS), con unidades aparentes ajustadas a homopolietileno (PE) usando coeficientes de Mark-Houwink conocidos para PS y PE en TCB a esta temperatura. Para 25 determinar la incorporación de 1-octeno, se disolvieron muestras de polímero a una concentración de 30 mg/mL en 1,2,4-triclorobenceno a 160 °C durante 1 hora mientras se agitaba. Se depositó una parte alícuota de 100 μ L de cada disolución de polímero/TCB en células individuales en una oblea de silicio personalizada a 160°C bajo inertización de nitrógeno. La oblea se mantuvo a 160 °C durante 45 minutos, y después se retiró del calor y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La oblea se analizó después usando un espectrómetro infrarrojo Nicolet Nexus 670 FT-IR ESP. 30 El mol 1-octeno dentro de cada muestra se determinó tomando una relación de área de CH_3 (números de onda 1382,7-1373,5) al área de $\text{C}^{\frac{3}{4}}$ (números de onda 1525-1400) y normalizando a una curva estándar generada a través de análisis de RMN de patrones de polímero de etileno-co-1-octeno.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización para producir polímeros basados en etileno que comprende polimerizar etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de un sistema catalizador en un sistema reactor que tiene uno o más reactores, en donde el sistema catalizador comprende;

5 uno o más procatalizadores que comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (I) a continuación:



en donde:

M es titanio, circonio o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y

10 cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntas para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y X y n se eligen de tal manera que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en general, neutro; y

cada Z independientemente es O, S, N-hidrocarbilo(C₁-C₄₀), o P-hidrocarbilo(C₁-C₄₀); y

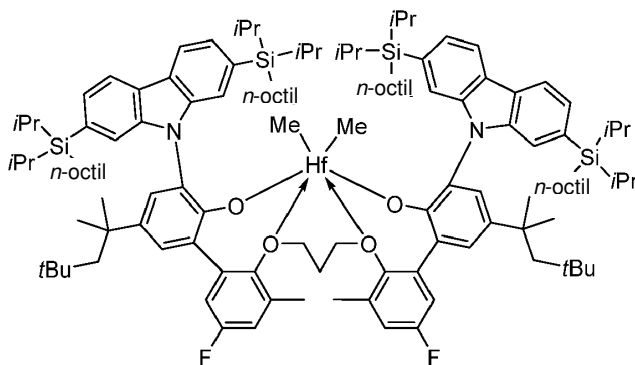
15 L es hidrocarbilenos(C₂-C₄₀) o heterohidrocarbilenos(C₂-C₄₀), en donde el hidrocarbilenos(C₂-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de ligante de 2 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (I) (a la que está unido L) y el heterohidrocarbilenos(C₂-C₄₀) tiene una porción que comprende una cadena principal de ligante de 2 átomos a 10 átomos que une los átomos Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 2 a 10 átomos de la cadena principal de ligante de 2 átomos a 10 átomos de heterohidrocarbilenos(C₂-C₄₀) independientemente es un átomo de carbono o heteroátomo, en el que cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P) o N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo(C₁-C₃₀), cada R^P es hidrocarbilo(C₁-C₃₀); y cada R^N es hidrocarbilo(C₁-C₃₀) o ausente; y

20 cada R¹⁻²⁶ uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en un hidrocarbilo(C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno y cualquier combinación de los mismos, cada uno de los grupos hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos independientemente no están sustituidos o están sustituidos con uno o más sustituyentes R^S, cada R^S independientemente es un átomo de halógeno, sustitución polifluoro, sustitución perfluoro, alquilo(C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)- o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un alquilenos(C₁-C₁₈) no sustituido, en el que cada R es independientemente un alquilo(C₁-C₁₈) no sustituido;

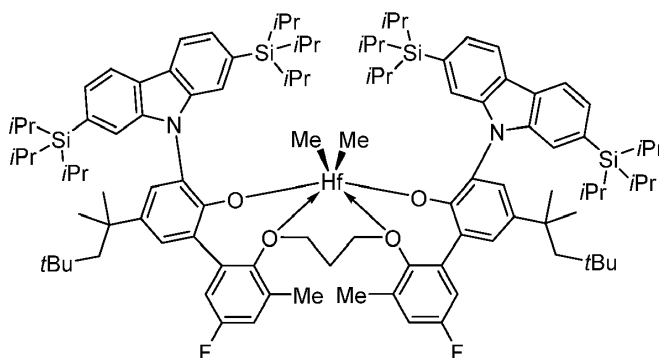
30 cuando R⁷ es H, R⁸ es un hidrocarbilo(C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; o cuando R⁸ es H, entonces R⁷ es un hidrocarbilo(C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

opcionalmente dos o más grupos R de los grupos R¹⁻²⁶ (por ejemplo, de R¹⁻⁷, R⁸⁻¹⁴, R⁸⁻¹¹, R¹⁻³, R⁴⁻⁷, R¹⁵⁻²⁰, R²¹⁻²⁶) pueden combinarse juntos en estructuras de anillo teniendo tales estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno; e

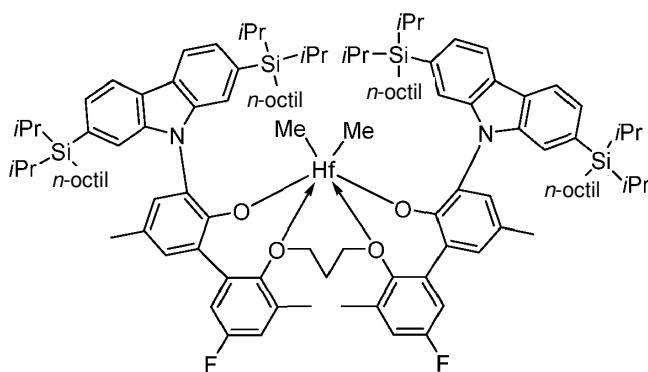
- 5 Y tiene la fórmula $-T(R^d)_b$ y contiene más de cuatro átomos que no son de hidrógeno, en donde T, independientemente para cada aparición de Y, se selecciona del grupo que consiste en C, Si, Ge, N, O, S, P o una combinación de los mismos y en donde T está sustituido con sustituyentes R^d , siendo b un número entero de 1 a 3, dependiendo de la valencia de T y R^d , cada R^d es un sustituyente y se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo (C_1-C_{40}); heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C(SO)_2-$, $(R^C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, átomos de halógeno y cualquier combinación de los mismos, siempre que cuando T sea Si, el uno o más procatalizadores comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en



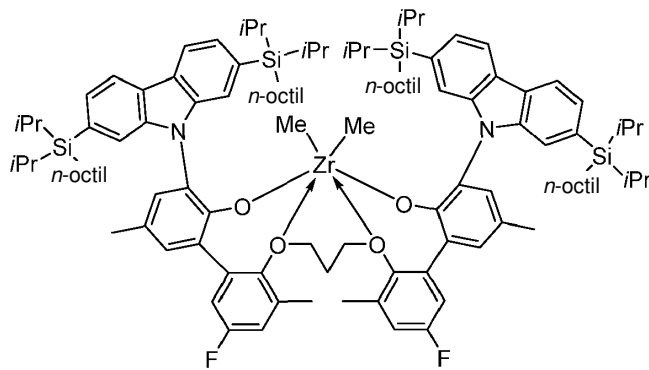
- 10 en donde Me es un grupo metilo y tBu es un grupo *terc*-butilo



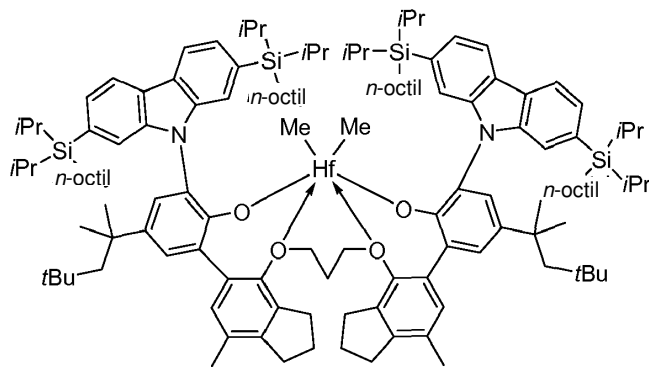
en donde Me es un grupo metilo, iPr es un grupo *iso*-propilo y tBu es un grupo *terc*-butilo



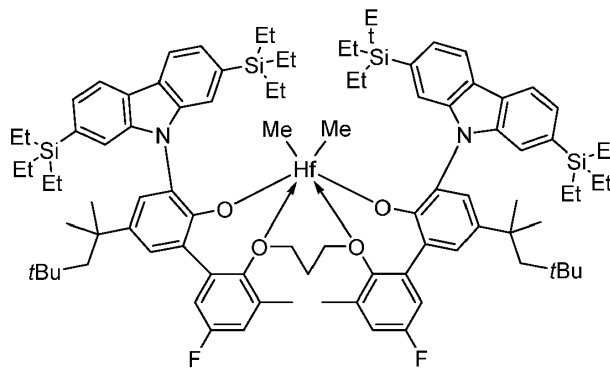
en donde Me es un grupo metilo, iPr es un grupo *iso*-propilo,



en donde Me es un grupo metilo, *iPr* es un grupo *iso*-propilo,

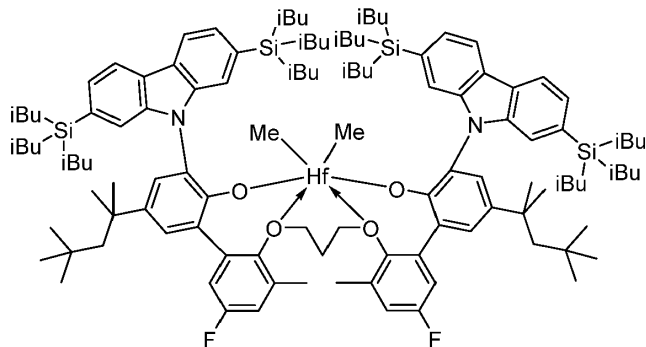


en donde Me es un grupo metilo, *iPr* es un grupo *iso*-propilo y *tBu* es un grupo *terc*-butilo



5

en donde Me es un grupo metilo, Et es un grupo etilo y *tBu* es un grupo *terc*-butilo

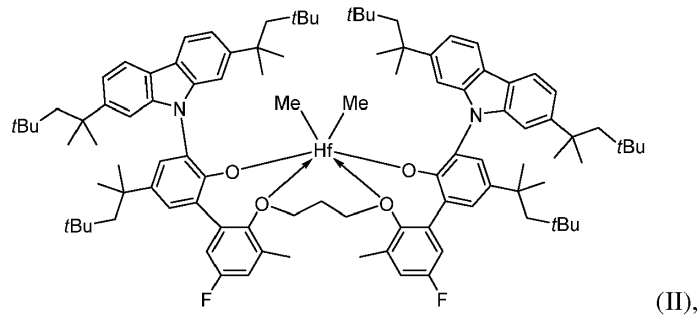


10

en donde Me es un grupo metilo, Et es un grupo etilo y *tBu* es un grupo *terc*-butilo; o cada R^d es un sustituyente y se selecciona del grupo que consiste en heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^C)₂, N(R^N), OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃ R^C)₂ C=N-, R^CC(O)O-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, o átomos de halógeno.

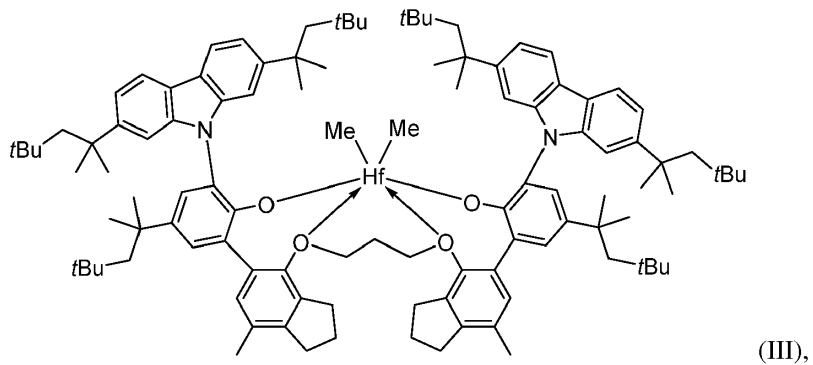
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada Y tiene la misma estructura.

3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde T es un átomo de carbono.
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde T es un átomo de silicio.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dos o más grupos R^d se combinan en una estructura de anillo.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cada uno de R⁷ y R⁸ son un hidrocarbilo(C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo(C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^C(SO)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el uno o más procatalizadores comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (II) a continuación



en donde Me es un grupo metilo y *t*Bu es un grupo *tert*-butilo.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el uno o más procatalizadores comprenden un complejo metal-ligando de fórmula (III) a continuación



en donde Me es un grupo metilo y *t*Bu es un grupo *tert*-butilo.

$$\% \text{ de cristalinidad} = ((H_f)/(292 J/g)) \times 100 \quad g_i' = (IV_{\text{Muestra},i} / IV_{\text{referencia lineal},j})$$

Ecuación 1 Ecuación 2

FIG. 1 **FIG. 2**

$$\left[\frac{IV_{\text{Sample},i}}{IV_{\text{referencia lineal},j}} \right]_{M_{i=j}}^{1.33} = \left[\left(1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_{n,i}}{\pi} \right]^{-1/2}$$

Ecuación 3

$$LCBf = \frac{M = 3500 \left(\sum_i \left[\frac{B_{n,i}}{M_i = 14000} C_i \right] \right)}{\sum C_i}$$

Ecuación 4

FIG. 3

FIG. 4

$$M_{PE} = \left(\frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{1/\alpha_{PE}+1} \cdot M_{PS}^{\alpha_{PS}+1/\alpha_{PE}+1} \quad [\eta]_{PE} = K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1} / M_{PE}$$

Ecuación 5

Ecuación 6

FIG. 6

FIG. 5

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área LS}}{\text{Área Conc.}}$$

FIG. 7

Ecuación 7

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{\text{Área DP}}{\text{Área Conc.}}$$

FIG. 8

Ecuación 8

$$M_{w,cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_i \quad \quad \quad [\eta]_{cc} = \sum_i \left(\frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_i$$

Ecuación 9

Ecuación 10

FIG. 9

FIG. 10

$$gpcBR = \left[\frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right] \cdot \left[\frac{M_w}{M_{w,cc}} \right]^{\alpha_{PE}} - 1$$

Ecuación 11

FIG. 11

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura máxima de NIST 1475a} - \text{Temperatura máxima de Hexacontane}}{\text{Mitad de la altura} - \text{ancho de NIST 1475a} + \text{mitad de la altura} - \text{ancho de Hexacontane}}$$

Ecuación 12

FIG. 12

$$CDC = \frac{\text{Índice de distribución de comonomero}}{\text{Factor de forma de distribución de comonomero}} - \frac{\text{Índice de distribución de comonomero}}{\text{Mitad de ancho/Stdev}} \cdot 100$$

Ecuación 13

119.0 **FIG. 13**

$$\int_{35}^{T_{Media}} w_T(T) dT = 1$$

$$\int_{35}^{T_{Media}} w_T(T) dT = 0.5$$

Ecuación 14

Ecuación 15

FIG. 14

FIG. 15

$$1n(1\text{-comonomercontent}) = -\frac{207.26}{273.12 + T} + 0.5533$$

$$R^2 = 0.997$$

Ecuación 16

FIG. 16

$$Stdev = \sqrt{\sum_{35.0}^{119.0} (T - T_p)^2 * w_T(T)}$$

Ecuación 17

FIG. 17

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}}$$

Ecuación 18

FIG. 18

$$\eta_{0L} = 2.29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3.65}$$

Ecuación 19

FIG. 19

$$M_{polietileno} = A(M_{poliestireno})^B$$

Ecuación 20

FIG. 20