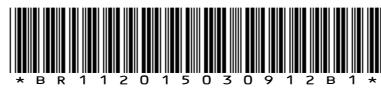




República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112015030912-7 B1**



**(22) Data do Depósito: 26/06/2014**

**(45) Data de Concessão: 03/08/2021**

**(54) Título:** PROCESSO PARA PREPARAR UM HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE OLEFINA

**(51) Int.Cl.:** C08F 210/02; C08F 4/64; C08F 210/14.

**(30) Prioridade Unionista:** 28/06/2013 US 61/840,624.

**(73) Titular(es):** DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

**(72) Inventor(es):** JERZY KLOSIN; RUTH FIGUEROA; ROBERT DJ FROESE.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2014044374 de 26/06/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2014/210333 de 31/12/2014

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 10/12/2015

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAR UM HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE OLEFINA Um processo para a preparação de um homopolímero ou copolímero de olefina contatando etileno, uma alfa-olefina, ou uma combinação, e uma quantidade catalítica de um catalisador de complexo de metal-ligante de uma fórmula particular que requer que pelo menos um átomo de halogênio seja orto para uma fração de ponte. A localização estratégica do(s) átomo(s) de halogênio garante um produto tendo um peso molecular que é previsível e significativamente reduzido em comparação com o de copolímeros produzidos usando catalisadores de complexos metal-ligante idênticos que não possuem átomos de halogênio nos sítios especificados.

**"PROCESSO PARA PREPARAR UM HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE OLEFINA"**

[001] A invenção se refere ao controle de peso molecular de poliolefinas. Mais particularmente, se refere à preparação de etileno ou homopolímeros de alfa-olefina ou de copolímeros de etileno/alfa-olefina usando uma família particular de catalisadores de bis-fenilfenoxi que previsivelmente alteram o peso molecular de polímeros.

[002] Poliolefinas que são polímeros de polietileno, copolímeros de poli(alfa-olefina etileno), e misturas dessas poliolefinas são exemplos de tipos de poliolefinas amplamente utilizadas na indústria. São desejáveis para preparar, por exemplo, recipientes, tubos, filmes e folhas para embalagem, e lubrificantes sintéticos e outros fluidos utilitários. A polimerização do etileno e a polimerização do etileno e alfa-olefinas por catalisadores de metais de transição é geralmente conhecida por produzir polímeros e copolímeros de peso molecular relativamente alto. Frequentemente, esses polímeros e copolímeros apresentam faixas de peso molecular maiores que 100.000 Daltons (Da), e em algumas modalidades maiores que 500.000 Da. Nesses níveis de peso molecular, o comportamento reológico pode ser indesejável, no entanto, porque os produtos não podem fluir como desejado e podem, além disso, tender a se cristalizar da solução.

[003] Os especialistas na técnica têm buscado formas e meios de controlar e/ou prever o peso molecular. É reconhecido que a seleção de monômeros, catalisadores, a e as condições de processamento de partida pode afetar o peso molecular médio ponderal (Mw) dos polímeros ou copolímeros sendo preparados. Escolhas de catalisadores também podem ser personalizadas por

outros motivos distintos ou relacionados, como perfil da reatividade geral.

[004] Por exemplo, Patente dos Estados Unidos Números (EUA) 6.869.904 B2 e US 7.060.848 B2 mencionam catalisadores incluindo certos ligantes, metais e arranjos com ligantes bis- aromáticos em ponte ou bis-biaromáticos em ponte substituídos.

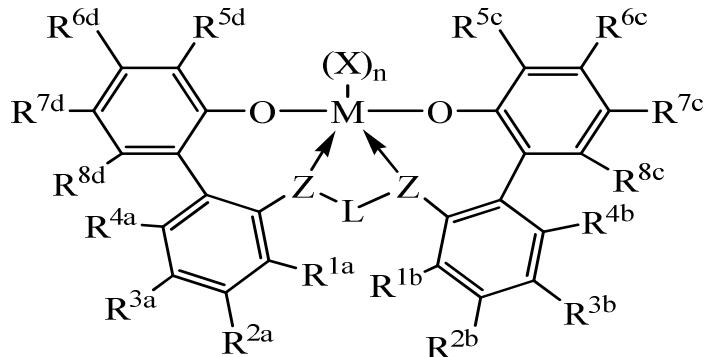
[005] Publicação de Pedido de Patente Internacional PCT Número WO 2007/136494 A2 menciona uma composição de catalisador compreendendo um complexo de zircônio de um éter ariloxi polivalente e o uso do mesmo em uma polimerização de solução contínua de etileno, uma ou mais olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> e um dieno conjugado ou não conjugado para preparar interpolímeros tendo propriedades de processamento melhoradas. O sistema de catalisador contém um catalisador covalentemente ligado a um ativador.

[006] Um grupo particular de catalisadores é descrito em Publicação de Patente dos Estados Unidos US20110282018 como eficaz para polimerizar alfa-olefinas e etileno/alfa-olefinas. Estes catalisadores de complexo de ligante de metal são descritos como compostos de bis-fenilfenoxi que podem ou não podem conter halogênios em locais determinados da fórmula que são, em algumas modalidades potenciais, orto para uma fração em ponte.

[007] Ainda há uma necessidade na técnica de processos convenientes, eficientes e controláveis para ajustar o comportamento reológico de um produto olefínico para uma maior variedade de aplicações de uso final específicas.

[008] Em uma primeira modalidade, a presente invenção é um processo para preparar um homopolímero ou copolímero de

olefina, compreendendo contarar etileno, uma alfa-olefina, ou uma combinação dos mesmos, e uma quantidade catalítica de um catalisador de complexo de metal-ligante da fórmula



em que M é titânio, zircônio, ou háfnio, cada um independentemente estando em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4; n é um inteiro de 0 a 3, em que quando n é 0, X está ausente; cada X independente é um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico, ou dois X são tomados em conjunto para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; X e n são selecionados de forma que o complexo metal-ligante é neutro; cada fração Z é independentemente O, S, N(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbil, ou P(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbil; L é (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbileno ou (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) heterohidrocarbileno, contanto que tenha uma parte que compreende uma estrutura de ligante de 2 a 8 átomos de carbono ligando as frações Z, cada átomo desse ligante de 2 a 8 átomos sendo independentemente um átomo de carbono ou um heteroátomo, em que cada heteroátomo independente é O, S, S(O), S(O)<sub>2</sub>, Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>P</sup>), ou N(R<sup>N</sup>); R<sup>1a</sup>, R<sup>1b</sup>, ou ambos são um átomo de halogênio; e R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, R<sup>2b</sup>, R<sup>3b</sup>, R<sup>4b</sup>, R<sup>6c</sup>, R<sup>7c</sup>, R<sup>8c</sup>, R<sup>6d</sup>, R<sup>7d</sup>, e R<sup>8d</sup> são independentemente um átomo de hidrogênio; (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbil; (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) heterohidrocarbil; Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, F<sub>3</sub>C, F<sub>3</sub>CO, RCS(O)<sup>-</sup>, RCS(O)<sub>2</sub><sup>-</sup>, (RC)<sub>2</sub>C=N-, RCC(O)O<sup>-</sup>, RCOC(O)<sup>-</sup>, RCC(O)N(R)<sup>-</sup>

,  $(RC)2NC(O)-$  ou átomo de halogênio; cada um de  $R^{5c}$  e  $R^{5d}$  é independentemente um  $(C_6-C_{40})$  aril ou  $(C_1-C_{40})$  heteroaril e cada um dos grupos aril, heteroaril, hidrocarbil, heterohidrocarbil, hidrocarbileno e heterohidrocarbileno é independentemente substituído ou não substituído com um ou mais substituintes  $R^s$ ; e cada  $R^s$  independente é um átomo de halogênio, substituição polifluoro, substituição perfluoro,  $(C_1-C_{18})$  alquil não substituído,  $F_3C-$ ,  $FCH_2O-$ ,  $F_2HCO-$ ,  $F_3CO-$ ,  $R_3Si-$ ,  $R_3Ge-$ ,  $RO-$ ,  $RS-$ ,  $RS(O)-$ ,  $RS(O)_2-$ ,  $R_2P-$ ,  $R_2N-$ ,  $R_2C=N-$ ,  $NC-$ ,  $RC(O)O-$ ,  $ROC(O)-$ ,  $RC(O)N(R)-$ , ou  $R_2NC(O)-$ , ou dois do  $R^s$  são tomados para formar um  $(C_1-C_{18})$  alquíleno não substituído, em que cada R independente é um  $(C_1-C_{18})$  alquil não substituído; sob condições que um homopolímero de etileno, um homopolímero de alfa-olefina ou um copolímero de etileno/alfa-olefina é formado, como tendo um peso molecular médio ponderal que é reduzido pelo menos 20 por cento quando comparado com um homopolímero de etileno idêntico, homopolímero de alfa-olefina ou copolímero de etileno/alfa-olefina preparado em condições idênticas com um catalisador que é idêntico, mas em que nem  $R^{1a}$  nem  $R^{1b}$  é um átomo de halogênio.

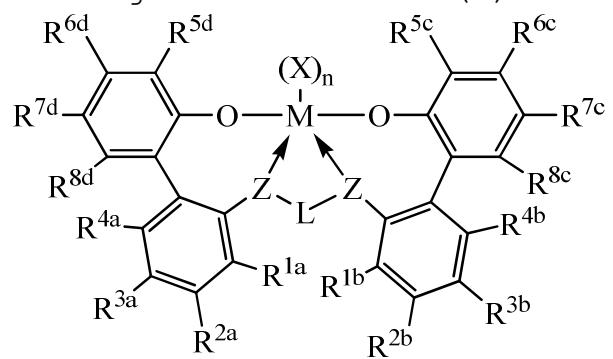
[009] O processo inventivo surpreendentemente oferece a vantagem de reduzir grandemente o peso molecular de um determinado homopolímero de etileno ou alfa-olefina ou copolímero de etileno/alfa-olefina sem de outra forma modificar significativamente a natureza da homopolimerização ou copolimerização. Esta redução de peso molecular, por sua vez, pode oferecer um aumento significativo no comportamento de fluxo que correspondentemente pode aumentar o número e tipos de aplicações para o uso destes produtos.

[010] A vantagem é obtida pelo uso como catalisadores de um subconjunto particular dos compostos bis-fenilfenoxi descritos em US20110282018. Estes são denominados catalisadores de complexos metal-ligante que combinam um centro de metal de transição e qualquer um de uma grande variedade de ligantes contendo bis-fenilfenoxi em conformidade com a fórmula (I), contanto que sejam satisfeitas as seguintes limitações. Primeiro, a ponte, L, entre as frações Z, é de 2 átomos a 8 átomos de comprimento. Segundo, as frações Z podem ser selecionadas independentemente de oxigênio, enxofre, fósforo(C<sub>1-40</sub>) hidrocarbil, e nitrogênio(C<sub>1-40</sub>) hidrocarbil. Terceiro, o ligante tem um átomo de halogênio localizado em pelo menos uma das posições sobre os anéis de benzeno na posição R<sup>1a</sup> e/ou R<sup>1b</sup> da fórmula (I), ou seja, em uma posição ou posições, que são orto para as frações Z em ponte. O termo "átomo de halogênio" significa um radical de átomo de flúor (F), radical de átomo de cloro (Cl), radical de átomo de bromo (Br), ou radical de átomo de iodo (I). Preferencialmente, cada átomo de halogênio independente é um radical Br, F ou Cl, e mais preferencialmente um radical F ou Cl. Quarto, o metal M é preferencialmente selecionado de zircônio (Zr), háfnio (Hf), e titânio (Ti), e mais preferencialmente é Zr ou Hf.

[011] Os membros da família de catalisador definida como sendo útil para redução do peso molecular médio ponderal (M<sub>w</sub>) do homopolímero ou copolímero são geralmente convenientes para preparar e podem operar eficientemente e em uma faixa de operação térmica larga, em algumas modalidades não limitantes suportando temperaturas superiores a 200 °C. Esses

catalisadores podem ser de forma eficaz de qualquer  $M_w$ , mas em certas modalidades não limitantes preferencialmente variam de 200 Dalton (Da) a 5.000 Da. A preparação pode incluir, em modalidades não limitantes, construção de uma estrutura de ligante adequada seguida por sua reação com um sal do metal de transição desejado, que efetua a complexação de metal-ligante desejada. Informação de preparação adicional e altamente detalhada pode ser encontrada nos exemplos incluídos aqui abaixo, bem como, por exemplo, o anteriormente referenciado US20110282018; Número de Série US PCT/US2012/0667700, depositado em 28 de novembro de 2012, reivindicando a prioridade para Pedido Provisório US 61/581.418, depositado em 29 de dezembro de 2011 (No. de Registro de Procurador 71731); e Número de Série U.S. 13/105.018, depositado em 11 de maio de 2011, Publicação Número 20110282018, reivindicando prioridade para Pedido Provisório U.S. 61/487.627, depositado em 25 de março de 2011 (N.º de Registro de Procurador 69.428). Os especialistas na técnica reconhecerão que processos semelhantes e análogos podem ser utilizados para preparar outros compostos de bis-fenilfenoxi úteis dentro da determinada definição geral.

[012] Esses catalisadores adequados geralmente podem incluir, em modalidades mais específicas, mas não limitantes, complexos de metal-ligante de fórmula (I)



## fórmula (I)

em que M é titânio, zircônio, ou háfnio, cada um independentemente estando em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4; n é um inteiro de 0 a 3, em que quando n é 0, X está ausente; cada X independente é um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico, ou dois X são tomados em conjunto para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; X e n são selecionados de forma que o complexo metal-ligante é, de forma geral, neutro; cada Z é independentemente O, S, N(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbil, ou P(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbil; L é (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbileno ou (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) heterohidrocarbileno, em que o (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbileno tem uma parte que compreende uma estrutura de ligante de 2 a 8 átomos de carbono ligando as frações Z e o (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) heterohidrocarbileno tem uma parte que compreende uma estrutura de ligante de 2 a 8 átomos de carbono ligando as frações Z, em que cada átomo desse ligante de 2 a 8 átomos (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) heterohidrocarbileno independentemente é um átomo de carbono ou um heteroátomo, em que cada heteroátomo independente é O, S, S(O), S(O)<sub>2</sub>, Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>P</sup>), ou N(R<sup>N</sup>); em que independentemente cada R<sup>C</sup> é (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) hidrocarbil não substituído ou os dois R<sup>C</sup> são tomados juntos para formar (C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>) alquileno, cada R<sup>P</sup> é (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) hidrocarbil não substituído; e cada R<sup>N</sup> é (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) hidrocarbil não substituído, um átomo de hidrogênio ou ausente; R<sup>1a</sup>, R<sup>1b</sup>, ou ambos são um átomo de halogênio; e R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, R<sup>2b</sup>, R<sup>3b</sup>, R<sup>4b</sup>, R<sup>6c</sup>, R<sup>7c</sup>, R<sup>8c</sup>, R<sup>6d</sup>, R<sup>7d</sup>, e R<sup>8d</sup> são independentemente um átomo de hidrogênio; (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbil; (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) heterohidrocarbil; Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, F<sub>3</sub>C, F<sub>3</sub>CO, RCS(O)-, RCS(O)<sub>2</sub>-, (RC)<sub>2</sub>C=N-, RCC(O)O-, RCOC(O)-, RCC(O)N(R)-,

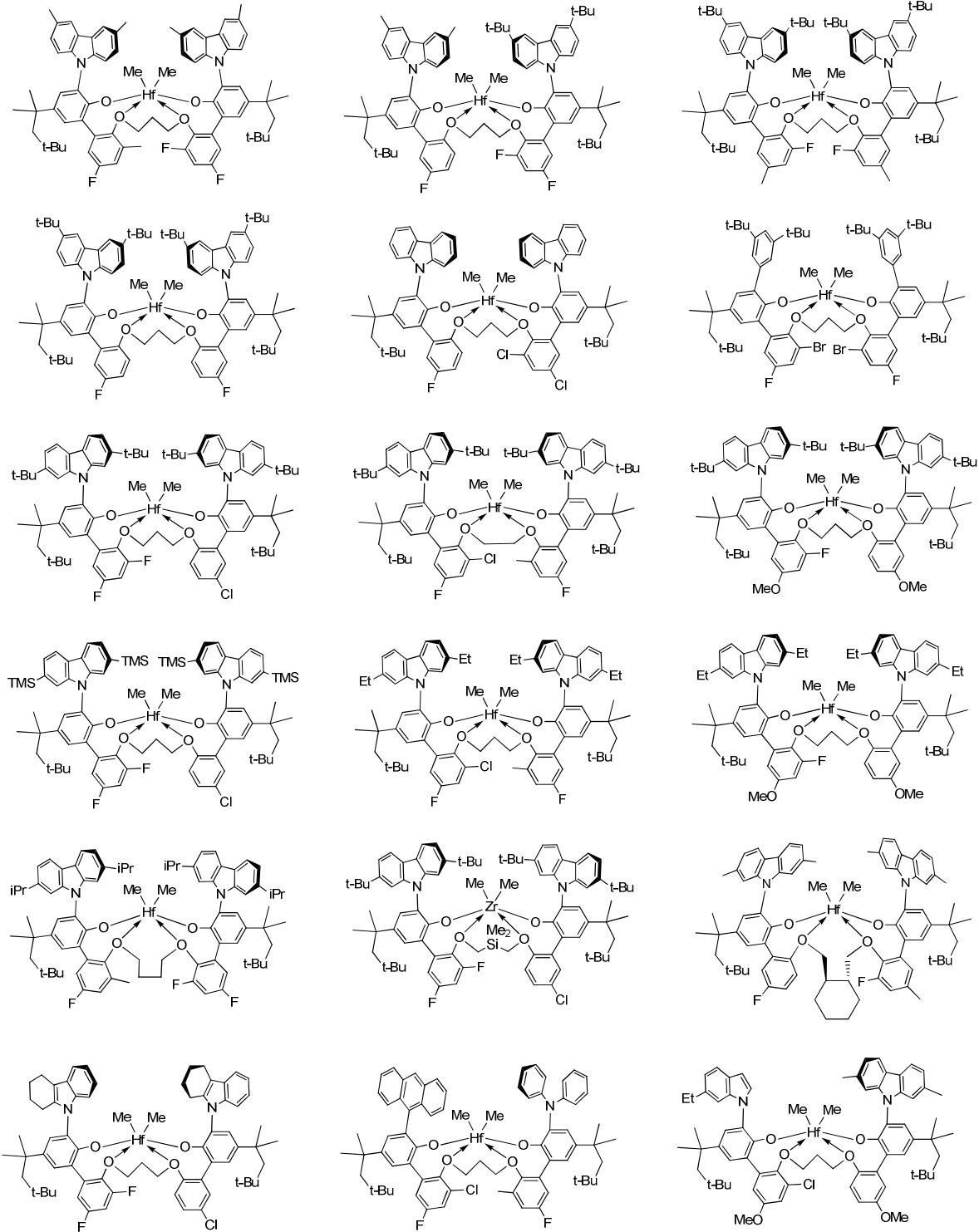
(RC)<sub>2</sub>NC(O)- ou átomo de halogênio; cada um de R<sup>5c</sup> e R<sup>5d</sup> é independentemente um (C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) aril ou (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) heteroaril e cada um dos grupos aril, heteroaril, hidrocarbil, heterohidrocarbil, hidrocarbileno e heterohidrocarbileno é independentemente substituído ou não substituído com um ou mais substituintes R<sup>s</sup>; e cada R<sup>s</sup> independente é um átomo de halogênio, substituição polifluoro, substituição perfluoro, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) alquil não substituído, F<sub>3</sub>C-, FCH<sub>2</sub>O-, F<sub>2</sub>HCO-, F<sub>3</sub>CO-, R<sub>3</sub>Si-, R<sub>3</sub>Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)<sub>2</sub>-, R<sub>2</sub>P-, R<sub>2</sub>N-, R<sub>2</sub>C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, ou R<sub>2</sub>NC(O)-, ou dois do R<sup>s</sup> são tomados para formar um (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) alquíleno não substituído, em que cada R independente é um (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) alquil não substituído.

[013] Uma grande variedade de substituições adicionais pode estar presente em todos os outros carbonos dos pelo menos quatro anéis fenil incluídos dentro do catalisador da fórmula (I) ou tal pode ter simplesmente o hidrogênio. Alguns exemplos de substituintes R<sup>5c</sup> e R<sup>5d</sup> preferenciais incluem 3,5-di(terciari-butil)fenil; 3,5-difenilfenil; 1-naftil, 2-metil-1-naftil; 2-naftil; 1,2,3,4-tetrahidronaftil; 1,2,3,4-tetrahidro-naft-5-il; 1,2,3,4-tetrahidronaft-6-il; 1,2,3,4-tetrahidroantracenil; 1,2,3,4-tetrahidroantracen-9-il; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantracenil; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantracen-9-il; 2,3-dihidro-1H-inden-6-il; naftalene-2-il; 1,2,3,4-tetrahidronaftalen-6-il; 1,2,3,4-tetrahidronaftalen-5-il; antracen-9-il; 1,2,3,4-tetrahidroantracen-9-il; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantracen-9-il; 2,6-dimetilfenil; 2,6-dietilfenil; 2,6-bis(1-metiletil)fenil; 2,6-difenil-fenil; 3,5-dimetilfenil; 3,5-

bis(tri-fluorometil)fenil; 3,5-bis(1-metiletil)fenil; 3,5-bis(1,1-dimetiletil)fenil; 3,5-difenil-fenil); 2,4,6-trimetilfenil; e 2,4,6-tris(1-metiletil)fenil); 1-metil-2,3-dihidro-1*H*-inden-6-il; 1,1-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-inden-6-il; 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-5-il; 1,1-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaf-talen-5-il. 1,2,3,4-tetrahidroquinolinil; isoquinolinil; 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolinil; carbazolil; 1,2,3,4-tetrahidrocarbazolil; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrocarbazolil; 3,6-di(tertiari-butil)-carbazolil; 3,6-di(tertiari-octil)-carbazolil; 3,6-difenilcarbazolil; 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolil; 3,6-di(tertiari-butil)-carbazol-9-il; 3,6-di(tertiari-octil)-carbazol-9-il; 3,6-difenilcarbazol-9-il; 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazol-9-il; quinolin-4-il; quinolin-5-il; quinolin-8-il; 1,2,3,4-tetrahidroquinolin-1-il; isoquinolin-1-il; isoquinolin-4-il; iso-quinolin-5-il; isoquinolin-8-il; 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolin-2-il; 1*H*-indol-1-il; 1*H*-indolin-1-il; 9*H*-carbazol-9-il; 1,2,3,4-tetrahidrocarbazolil-9-il; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrocarbazolil-9-il; 4.6-bis(1,1-dimetiletil)piri dina-2-il; 4,6-difenilpiridin-2-il; 3-fenil-1*H*-indol-1-il; 3-(1,1-dimetiletil)-1*H*-indol-1-il; 3,6-difenil-9*H*-carbazol-9-il; 3,6-bis[2',4',6'-tris(1,1-dimetilfenil)]-9*H*-carbazol-9-il; 3,6-bis(1,1-dimetil-etyl)-9*H*-carbazol-9-il.

[014] Em certas modalidades ainda mais específicas e preferenciais do processo inventivo, o complexo de metal-ligante pode ser selecionado de compostos representados por qualquer uma das seguintes fórmulas. Frações adicionais denotadas por abreviaturas incluem Me (metil); t-Bu (tert-

butil); OMe (metoxi); TMS (trimetilsilil); Et (etil); e iPr (isopropil).



[015] Uma vez que o catalisador é obtido, através de compra

ou preparação, está pronto para uso no processo inventivo. Onde homopolimerização de alfa-olefina ou copolimerização de etileno/alfa-olefina é desejável, alfa-olefinas adequadas podem ser qualquer uma selecionada de acordo com as propriedades desejadas do copolímero final. Em exemplo não limitante apenas, a alfa-olefina pode ser selecionada de alfa-olefinas lineares tendo de 3 a 12 carbonos, como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, undeceno, 1-dodeceno, e combinações dos mesmos. Alfa-olefinas lineares menores tendo de 3 a 8 carbonos são preferenciais, porque permitem uma maior densidade de ramificação dos oligômeros de produto final. Alfa-olefinas ramificadas também podem ser empregadas no processo de alimentação, e podem incluir em modalidades não limitantes monômeros de alfa-olefinas unicamente ou multiplamente ramificadas tendo de 5 a 16 carbonos, em que o primeiro carbono substituído está na posição "3" ou posição maior com relação ao vinil, e combinações dos mesmos. É geralmente preferencial que a primeira substituição seja na posição "4" ou maior.

[016] A fim de preparar os homopolímeros ou copolímeros da invenção, etileno e/ou os monômeros de alfa-olefina selecionados é/são alimentados em um reator adequado, por lote, produção contínua ou semicontínua, em que esses monômeros irão entrar em contato com o catalisador. No caso de preparação de um copolímero, é notório que a razão de reatividade de etileno/alfa-olefina é distinta para qualquer catalisador determinado e fornece uma metodologia para determinar a quantidade de alfa-olefina que será necessária para atingir uma composição de copolímero alvo. Razões de

reatividade podem ser determinadas usando técnicas teóricas bem conhecidas ou empiricamente derivadas de dados de polimerização reais. Técnicas teóricas adequadas são divulgadas, por exemplo, em B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, 3<sup>rd</sup> ed., Prentice-Hall (Englewood Cliffs, NJ 1999) e em G. Soave, "Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State," *Chemical Engineering Science*, 1972, vol. 27, pp 1197-1203. Programas de software disponíveis comercialmente podem ser usados para ajudar na derivação das razões de reatividade de dados derivados experimentalmente. Um exemplo desse software é *Aspen Plus* da Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, Massachusetts 02141-2201, USA. Muitas vezes é preferencial em muitas composições de copolímero que a quantidade de alfa-olefina incluída seja menor que a quantidade de etileno, simplesmente por razões de custo relativo dos monômeros. Assim, é muitas vezes, embora nem sempre, preferencial que a quantidade alvo de alfa-olefina em um copolímero varie de 1 a 30 por cento em mol (% em mol); mais preferencialmente de 1 a 25 % em mol; e ainda mais preferencialmente de 0 a 20 % em mol.

[017] O complexo metal-ligante de fórmula (I) é tornado cataliticamente ativo contatando o mesmo para, ou combinando o mesmo com, o cocatalisador de ativação ou usando uma técnica de ativação como aquelas que são conhecidas na técnica para uso com reações de polimerização de olefinas baseadas em metal. Cocatalisadores de ativação adequados para uso aqui incluem alquil alumínios; alumoxanos (também conhecidos como aluminoxanos) poliméricos ou oligoméricos; ácidos de Lewis neutros; e compostos não poliméricos, não de coordenação, formadores de íon, incluindo, entre outros, o

uso desses compostos sob condições de oxidação. Uma técnica de ativação adequada pode ser eletrólise em massa. Combinações de um ou mais dos cocatalisadores de ativação anteriores e/ou técnicas também são contempladas. O termo "alquil alumínio" significa um di-hidreto de monoalquil alumínio ou di-haleto de monoalquilalumínio, hidreto de dialquil alumínio ou haleto de dialquil alumínio, ou um trialquilalumínio. Alumoxanos e suas preparações são descritas em, para compreensão adicional, U.S. 6.103.657. Exemplos de alumoxanos poliméricos ou oligoméricos preferenciais são metilalumoxano, metilalumoxano modificado com tri-isobutilalumínio, e isobutilalumoxano. Esses podem ser utilizados de forma que a razão entre o número total de moles do um ou mais complexos de metal-ligante de fórmula (I) para o número total de moles de cocatalisadores de ativação é preferencialmente de 1:10.000 a 100:1.

[018] Uma variedade de condições homopolimerização ou copolimerização e combinações das mesmas pode ser empregada, de acordo com as matérias-primas, natureza da reação (lote, semicontínua, ou contínua), instalação de aparelhos, produtos desejados, e assim por diante. No entanto, em geral, polímeros ou copolímeros adequados da invenção podem ser produzidos usando uma ou mais das seleções de catalisador especificadas a uma temperatura variando de 20 graus Celsius (°C) a 220 °C, e preferencialmente 100 °C a 200 °C, para um tempo preferencialmente variando de 10 minutos (min) a 300 min. Outros parâmetros, como pressão, podem ser controlados dentro de intervalos conhecidos pelos especialistas na técnica e não são geralmente considerados como sendo críticos para prática da presente invenção, mas podem ser variados de

acordo com os desejos e necessidades do praticante. É geralmente preferencial realizar o processo como um processo contínuo, usando pelo menos uma reator tanque de agitação contínua (CSTR) ou outros frascos adequados.

[019] A vantagem particular da invenção será aparente quando homopolímeros ou copolímeros comparativos são preparados em condições idênticas e usando matérias-primas idênticas, onde o processo inventivo usa um dos catalisadores definidos que tem pelo menos um halogênio localizado em uma posição que é orto para a fração Z conforme definido, ou seja, como o substituinte  $R^{1a}$  e/ou  $R^{1b}$ , e o processo comparativo utiliza um catalisador que é idêntico, mas que não tem um halogênio em qualquer um desses locais. Surpreendentemente, foi encontrado que homopolímeros ou copolímeros produzidos pelo processo inventivo podem ter um  $M_w$  que é reduzido em pelo menos 20%, preferencialmente pelo menos 30%, mais preferencialmente pelo menos 40%, e a mais preferencialmente pelo menos 80%, quando comparado com os homopolímeros e copolímeros produzidos usando o catalisador idêntico onde nem  $R^{1a}$  nem  $R^{1b}$  é um átomo de halogênio.

[020] Ainda mais surpreendente, foi ainda encontrado que homopolímeros ou copolímeros produzidos pelo processo inventivo usando um catalisador em que ambos os substituintes  $R^{1a}$  e  $R^{1b}$  são átomos de halogênio podem ter um  $M_w$  que é reduzido em pelo menos 20%, preferencialmente pelo menos 30%, mais preferencialmente pelo menos 40%, e mais preferencialmente pelo menos 80%, quando comparado com homopolímeros ou copolímeros produzidos por um processo inventivo idêntico empregando um catalisador tendo apenas um halogênio na posição  $R^{1a}$  ou  $R^{1b}$ .

[021] Assim, em certas modalidades, o uso de um catalisador incluindo um halogênio estrategicamente localizado na posição orto pode surpreendentemente produzir um homopolímero ou copolímero tendo peso molecular que é tão baixo quanto um quinto do produzido utilizando um catalisador idêntico sem halogênios em qualquer posição orto, enquanto o uso de um catalisador incluindo dois halogênios nessas posições orto surpreendentemente pode produzir um homopolímero ou copolímero tendo peso molecular que é tão baixo quanto um décimo do produzido usando o catalisador idêntico sem halogênios em qualquer posição orto. Neste contexto, o processo inventivo permite uma maneira de reduzir previsivelmente o peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) do homopolímero ou copolímero produzido, o que significa que o comportamento reológico é modificado e a capacidade de processamento e aplicações do homopolímero ou copolímero também podem ser modificadas de uma forma que pode ser desejável. Ao mesmo tempo, outras propriedades do homopolímero ou copolímero resultante não são comparavelmente afetadas, embora onde um copolímero de etileno/alfa-olefina está sendo preparado, a quantidade de incorporação de alfa-olefina pode em alguns casos ser um pouco reduzida pela presença de um átomo de halogênio em  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$ , ou ambas as posições.

#### EXEMPLOS 1-6 e Exemplos Comparativos A-D

[022] Uma série de catalisadores tendo os nomes químicos e estruturas de fórmulas mostradas adiante é usada para realizar copolimerizações de etileno/1-octeno.

Catalisador 1 é (2',2''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-5-(2,4,4-

trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol)dimetil-háfnio. É usado para o Exemplo Comparativo (CEx.) A.

Catalisador 2 é  $2',2''-(\text{propano-1,3-diilbis(oxi)})-1-(3,6\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-5'\text{-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})-3-(3,6\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-3',5'\text{-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})$ dimetil-háfnio. É usado para Exemplo (Ex.) 1.

Catalisador 3 é  $(2',2''-(\text{propano-1,3-diilbis(oxi)})\text{bis}(3-(3,6\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-3',5'\text{-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})$ dimetil-háfnio. É usado para Ex. 2.

Catalisador 4 é  $(2',2''-(\text{propano-1,3-diilbis(oxi)})\text{bis}(3-(2,7\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-5'\text{-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})$ dimetil-háfnio. É usado para CEx. B.

Catalisador 5 é  $2',2''-(\text{propano-1,3-diilbis(oxi)})-1-(2,7\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-5'\text{-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})-3-(2,7\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-3',5'\text{-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})$ dimetil-háfnio. É usado para Ex. 3.

Catalisador 6 é  $2',2''-(\text{propano-1,3-diilbis(oxi)})-1-(2,7\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-5'\text{-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})-3-(2,7\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-3'\text{-metil-5'\text{-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})}$ dimetil-háfnio. É usado para CEx. C.

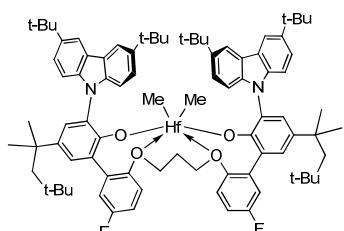
Catalisador 7 é  $2',2''-(\text{propano-1,3-diilbis(oxi)})-1-(2,7\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-3'-5'\text{-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})-3-(2,7\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-3'\text{-metil-5'\text{-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})}$ dimetil-háfnio. É usado para CEx. D.

il)bifenil-2-ol)dimetil-háfnio. É usado para Ex. 4.

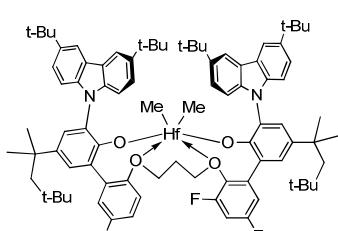
Catalisador 8 é  $(2',2''-(\text{propano-1,3-diilbis(oxi)})\text{bis}(3-(2,7\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-3'\text{-metil-5'\text{-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})dimetil-zircônio}$ . É usado para CEx. D.

Catalisador 9 é  $(2',2''-(\text{propano-1,3-diilbis(oxi)})\text{bis}(3-(2,7\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-3'\text{-5'\text{-dicloro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})dimetil-zircônio}$ . É usado para Ex. 5.

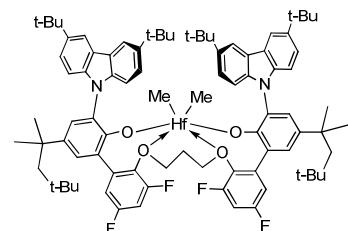
Catalisador 10 é  $(2',2''-(\text{propano-1,3-diilbis(oxi)})\text{bis}(3-(2,7\text{-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il})-3'\text{-5'\text{-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)bifenil-2-ol})dimetil-zircônio}$ . É usado para Ex. 6.



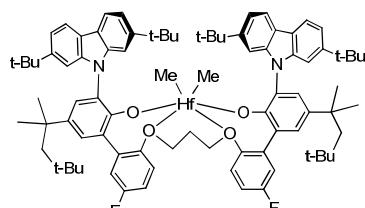
Pró-catalisador 1



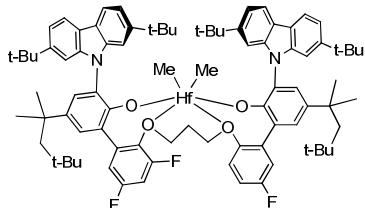
Pró-catalisador 2



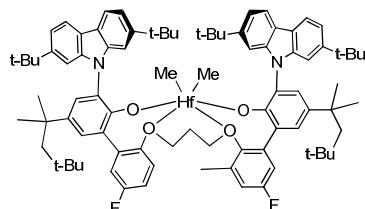
Pró-catalisador 3



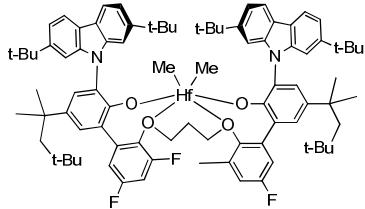
Pró-catalisador 4



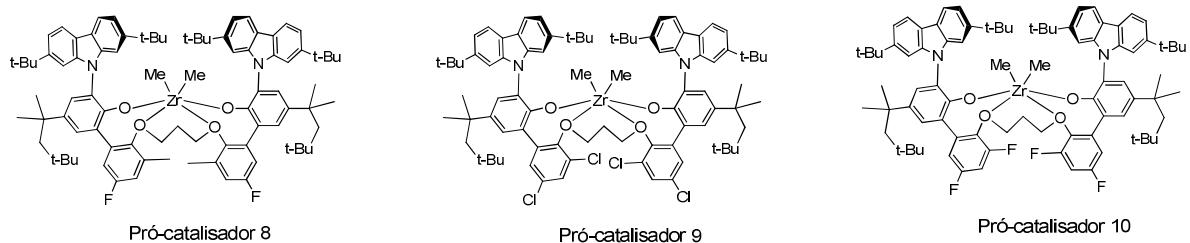
Pró-catalisador 5



Pró-catalisador 6



Pró-catalisador 7



[023] Cada um dos catalisadores preparados é usado para preparar um copolímero de etileno/octeno pelo procedimento a seguir. Um reator Parr de 2 litros (L) é usado nas polimerizações. Todas alimentações são passadas através de colunas de alumina e catalisador Q-5™ (disponível a partir de Engelhard Chemicals Inc.) antes da introdução no reator. Soluções de catalisador e cocatalisador (ativador) são manipuladas no porta-luvas. Um reator de 2L agitado é carregado com cerca de 605 gramas (g) de solvente de alcanos misto e 300 g de comonômero de 1-octeno. Os conteúdos do reator são aquecidos para temperatura de polimerização de 140 °C e saturados com etileno em 288 libras por polegada quadrada manométrica (psig, ~1,99 megapascal, MPa). Catalisadores e cocatalisadores, como soluções diluídas em tolueno, são misturados e transferidos para um tanque de adição de catalisador e injetados no reator. As condições de polimerização são mantidas por 10 minutos (min) com etileno adicionado sob demanda. O aquecimento é continuamente removido do frasco de reação através de uma bobina de refrigeração interna. A solução resultante é retirada do reator, interrompida com álcool isopropílico, e estabilizada pela adição de 10 mililitros (mL) de uma solução de tolueno contendo aproximadamente 67 miligramas (mg) de um antioxidante de fenol impedito (Irganox™ 1010 de Ciba Geigy Corporation) e 133 mg de um estabilizador de fósforo

(Irgafos™ 168 de Ciba Geigy Corporation). Entre as corridas de polimerização, um ciclo de lavagem é conduzido em que 850 g de alcanos mistos são adicionados para o reator e o reator é aquecido a 150 °C. O reator é então esvaziado do solvente aquecido imediatamente antes de iniciar uma nova corrida de polimerização. Polímeros são recuperados pela secagem por cerca de 12 horas (h) em um forno a vácuo de aumento de temperatura com um ponto final definido em 140 °C.

[024] A caracterização de polímero é então realizada. Temperaturas de fusão e cristalização de polímeros são medidas por calorimetria de varredura diferencial (DSC 2910, TA Instruments, Inc.). As amostras são primeiramente aquecidas da temperatura ambiente para 180 °C, a uma taxa de rampa de 10 °C/min. Após ser mantida a esta temperatura por 2 a 4 minutos, as amostras são resfriadas para -40 °C a 10 °C/min, mantidas por 2 a 4 min, e então aquecidas a 160 °C. Informações de distribuição de peso molecular ( $M_w$ ,  $M_n$ ) são determinadas pela análise em um Cromatógrafo de Permeação em Gel de Alta Temperatura de Diluição Assistida por Robô (RAD-GPC). Amostras de polímero são dissolvidas por 90 min a 160 °C a uma concentração de 30 mg/mL em 1, 2,4-triclorobenzeno (TCB) estabilizada por 300 partes por milhão (ppm) de hidroxitolueno butilado (BHT) em frascos tampados com agitação. Estes são então diluídos a 1 mg/mL, imediatamente antes de uma alíquota de 400 microlitros ( $\mu$ L) de a amostra ser injetada. O GPC utiliza duas (2) colunas POLYMER LABS™ PLgel™ 10  $\mu$ m MIXED-B (300 milímetro (mm) x 10 mm) com uma taxa de fluxo de 2,0 mL/min a 150 °C. A detecção de amostra é realizada usando um detector POLYMER CHAR™ IR4 no modo de concentração. Uma calibração convencional de padrões de

Poliestireno (PS) estreitos é utilizada, com unidades aparentes ajustadas para homopolietileno (PE) usando coeficientes de Mark-Houwink conhecidos para PS e PE em 1, 2,3-triclorobenzeno (TCB) a esta temperatura. Informação Mw absoluta é calculada usando um detector de dispersão de luz de baixo ângulo estático de índice de polidispersividade (PDI). Para determinar a incorporação de octeno, 140  $\mu$ L de cada solução de polímero são depositados em uma placa de silício, aquecida a 140 °C até o TCB evaporar e analisada utilizando um aparelho de espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) Nicolet Nexus 670 com software versão 7.1 equipado com um amostrador automático AUTO PRO<sup>TM</sup>. Os resultados são vistos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de Polimerização

Ex. ou CEx.	Catalisador			Rendi- mento (g)	Eficiência (gPoly/gMetal)	Mw	Mw/Mn	Octeno mol %
	#	$\mu$ mol	Metal					
CEx. A	1	0,055	Hf	35,3	3,595,822	554,019	2,17	29,9
Ex. 1	2	0,08	Hf	22,3	1,561,712	105,743	2,30	13,7
Ex. 2	3	0,15	Hf	50,7	1,893,664	25,607	2,52	8,7
CEx. B	4	0,055	Hf	12	1,222,376	209,430	2,11	18,4
Ex. 3	5	0,02	Hf	16,2	4,538,069	148,247	2,44	5,8
Cex. C	6	0,03	Hf	17,7	3,305,507	692,532	2,69	4,0
Ex. 4	7	0,02	Hf	11,9	3,333,520	339,431	2,19	1,2
Cex. D	8	0,01	Zr	28,7	31,461,019	198,051	2,90	0,0
Ex. 5	9	0,02	Zr	28,8	15,785,320	42,020	3,22	2,2
Ex. 6	10	0,06	Zr	40,7	7,435,909	21,870	3,18	4,2

<sup>a</sup> Condições de polimerização: 2L reator de lote, 605 mL de Isopar<sup>TM</sup>-E; temp = 140 °C; 300 g de 1-octeno; pressão de etileno = 288 psi; catalisador:ativador = 1:1,2; ativador:  $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ; 1:10 MMAO; tempo de reação 10 min.

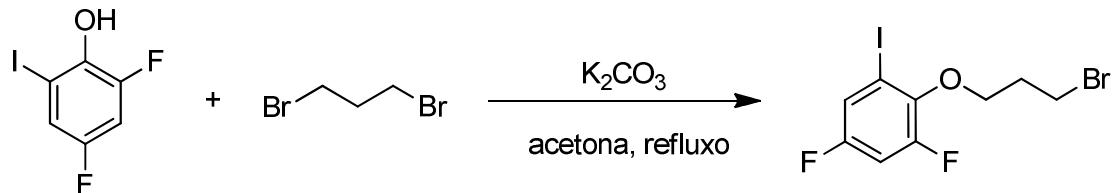
[025] Nota-se que a redução do peso molecular através do uso de catalisadores halogenados únicos (Catalisador 2, 5 e 7) ou

duplos (Catalisador 3, 9 e 10) [na posição orto] reduz também proporcionalmente reduz incorporação de octeno no copolímero quando comparado com copolímeros preparados utilizando catalisadores não halogenados [na posição orto] (Catalisador 1, 4, 6 e 8). Além disso, halogenação com átomos de flúor parece ser mais eficaz nesses exemplos que halogenação com átomos de cloro.

#### EXEMPLO 7

[026] Este Ex. 7 ilustra uma preparação de catalisador de amostra. Os especialistas na técnica entenderão que métodos semelhantes e análogos podem ser realizados para preparar outros catalisadores adequados para uso na presente invenção. A confirmação de cada produto é realizada por  $^1\text{H}$  NMR e  $^{19}\text{F}$  NMR.

(a) Etapa 1: Preparação de 2-(3-bromopropoxi)-1,5-difluoro-3-iodobenzeno

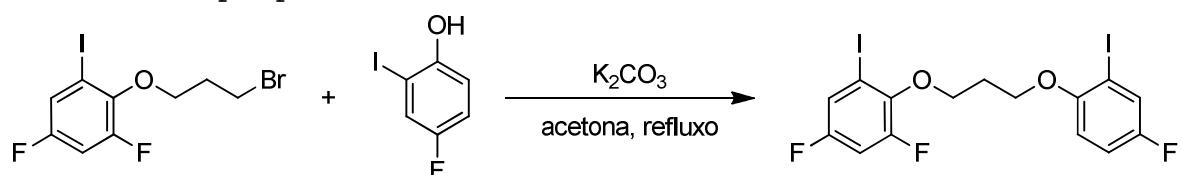


(sequência de reação 1)

[027] Uma mistura de 2-iodo-4,6-difluorofenol (10,00 g, 38,28 milímoles (mmol)) [preparado de acordo com WO/2012/027448], 1,3-dibromopropano (155 g, 765 mmol), carbonato de potássio (10,582 g, 76,566 mmol) e acetona (250 mL) é aquecida para refluxo por 1h. A mistura se resfria para temperatura ambiente e é concentrada. O resíduo é particionado em uma mistura 50/50 cloreto de metileno/água e extraído com cloreto de metileno. As fases orgânicas combinadas são lavadas com 2 N NaOH (300ml), salmoura (300 mL), água (300ml), secas com MgSO<sub>4</sub>, filtradas através de uma placa de sílica gel e

concentradas. O óleo resultante é purificado através de cromatografia de coluna usando um gradiente de hexanos:acetato de etila para gerar 12,5 g (86,8%) do produto como um óleo ligeiramente amarelo. Como usado aqui, "hexanos" se refere a uma mistura comercialmente obtida de isômeros de hexano.

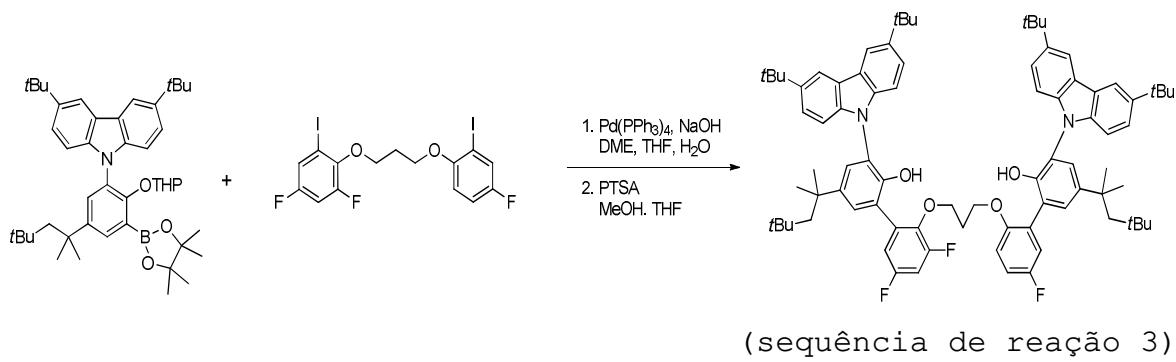
(b) Etapa 2: Preparação de 1,5-difluoro-2-(3-(4-fluoro-2-iodofenoxy)propoxi)-3-iodobenzeno



(sequência de reação 2)

[028] Uma mistura de 2-(3-bromopropoxi)-1,5-difluoro-3-iodobenzeno (4,00 g, 10,6 mmol), 2-iodo-4-fluorofenol (2,525 g, 10,61 mmol) [preparada de acordo com WO/2012/027448], carbonato de potássio (3,094 g, 22,39 mmol), e acetona (80 mL) é aquecida para refluxo e agitada durante a noite. A mistura é resfriada em temperatura ambiente e filtrada. A torta é lavada com acetona. O filtrado é concentrado para gerar o bruto como óleo marrom escuro que é purificado por cromatografia de coluna usando 5% acetato de etil em hexanos para gerar 3,69 g (65,1%) do produto como um óleo incolor.

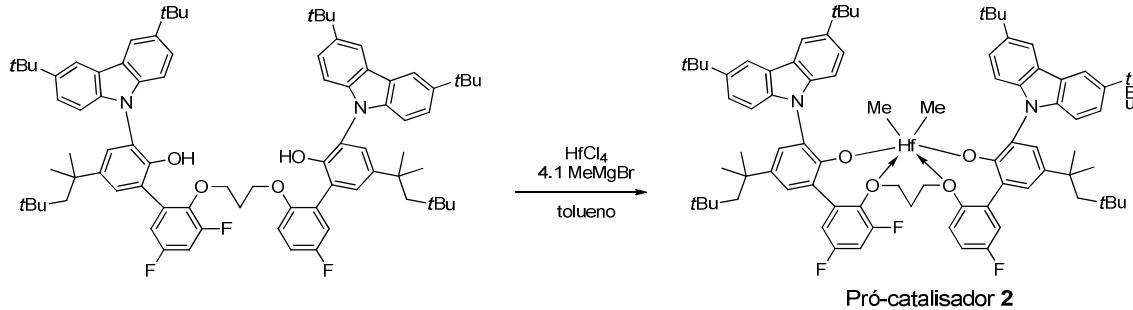
(c) Etapa 3: Preparação de 3-(3,6-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-(3-(3',6-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-3',5'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol



[029] Uma mistura de 1,2-dimetoxietano (69 mL), 3,6-di-tert-butil-9-((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-carba-zol (4,00 g, 5,71 mmol) [preparado de acordo com US2011/0282018], 1,5-difluoro-2-(3-(4-fluoro-2-iodofenoxy)propoxi)-3-iodobenzeno (1,524 g, 2,711 mmol), uma solução de NaOH (0,6849 g, 17,12 mmol) em água (16 mL) e tetrahidrofuran (THF) (40 mL) é purgado com nitrogênio (N2) por 15 min, então Pd(PPh3)4 ((Ph = fenil, 0,1318 g, 0,1142 mmol) é adicionado e aquecido para 85 °C durante a noite. A mistura se resfria para temperatura ambiente e é concentrada. O resíduo é tomado em cloreto de metileno (200 mL), lavado com salmoura (200 mL), seco com MgSO4 anidro, filtrado através de uma placa de sílica gel e concentrado para gerar o ligante protegido bruto. Ao bruto é adicionado THF (50 mL), metanol (MeOH, 50 mL) e aproximadamente 100 mg de monohidrato de ácido p-toluenossulfônico (PTSA). A solução é aquecida a 60 °C durante a noite então resfriada e concentrada. Ao ligante bruto é adicionado cloreto de metileno (200 mL), lavado com salmoura (200 mL), seco com MgSO4 anidro, filtrado através de uma placa de sílica gel, e concentrado para gerar o pó cristalino marrom. O sólido é purificado por cromatografia de coluna usando um gradiente de cloreto de metileno:hexanos para gerar 1,77 g (52,4%) do

produto como um sólido branco.

(d) Etapa 4: Formação de complexo metal-ligante



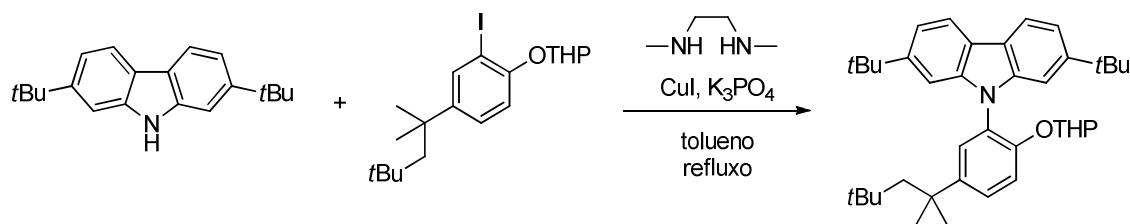
(sequência de reação 4)

[030] A uma mistura de  $\text{HfCl}_4$  (0,117 g, 0,37 mmol) e ligante (0,4573 g, 0,37 mmol) suspenso em tolueno (4 mL) é adicionado 3 M  $\text{MeMgBr}$  ( $\text{Me}$  = metil, 0,52 mL, 1,56 mmol) em éter dietil. Após agitação por 1 hora em temperatura ambiente, hexano (10 mL) é adicionado e a suspensão é filtrada, dando solução incolor. Solvente é removido sob pressão reduzida para gerar 0,4125 g (77,4%) do complexo metal-ligante de produto.

EXEMPLO 8

Catalisador 4 é preparado como segue:

(a) Etapa 1: Preparação de 2,7-di-tert-butil-9-(2-((tetrahidro-2H-piran-2-yl)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-yl)fenil)-9H-carbazol

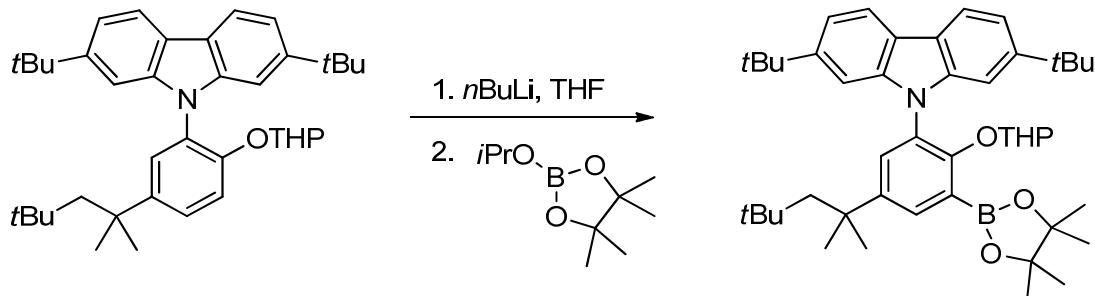


(sequência de reação 5)

[031] Uma mistura de 2-(2-iodo-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-yl)fenoxi)tetrahidro-2H-pirano (21,74 g, 52,22 mmol) [preparado de acordo com WO/2012/027448, 2,7-di-tert-butilcarbazol (8,03 g, 28,73 mmol) [preparado de acordo com

(precisa de citação completa aqui) *Synthesis* 1979, 49–50],  $K_3PO_4$  (23,40 g, 110,24 mmol),  $CuI$  anidro (0,22 g, 1,16 mmol), tolueno seco (85 mL) e *N,N*’-dimetiletilenediamina (0,45 mL, 4,18 mmol) é aquecido a 125 °C. Após 24h, pasta adicional de  $CuI$  anidro (0,2 g, 1,05 mmol) em tolueno seco (0,9 mL) e *N,N*’-dimetiletilenediamina (0,45 mL, 4,18 mmol) é adicionada e agitação é continuada a 125 °C por um adicional de 72 h. Depois de 96 h, a reação é resfriada para temperatura ambiente e filtrada através de um plugue pequeno de sílica, lavada com THF e concentrada para gerar o produto bruto como um óleo marrom escuro. O bruto é cristalizado de hexanos quente (50 mL) para gerar 13,48 g (90,9%) do produto como um pó esbranquiçado.

(b) Etapa 2: Preparação de 2,7-di-*tert*-butil-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-il)fenil)-9*H*-carbazol

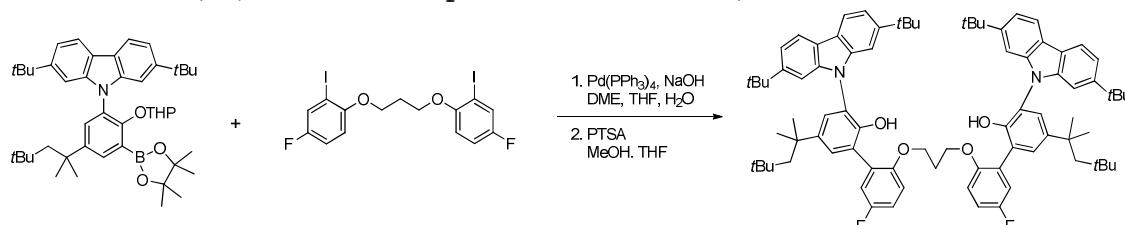


(sequência de reação 6)

[032] Uma solução de 2,7-di-*tert*-butil-9-(2-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-fenil)-9*H*-carbazol (7,70 g, 13,56 mmol) e THF seco (90 mL) sob atmosfera de  $N_2$  é resfriado para 0–10 °C (banho de água gelada) e 2,5 molar (M) *n*-BuLi (*Bu* = butil) em hexanos (14,0 mL, 35,0 mmol) é adicionado lentamente. Após 4 h, 2-iso-propoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (7,0 mL, 34,3

mmol) é adicionado lentamente. A mistura é agitada por 1 h a 0-10°C antes de permitir que a reação se aqueça para temperatura ambiente e então agitada por um adicional de 18 h. Para a mistura de reação é adicionado bicarbonato de sódio aquoso frio saturado (75 mL) e então a mistura é extraída com quatro porções de 50 mL de cloreto de metileno. As fases orgânicas combinadas são lavadas com bicarbonato de sódio aquoso frio saturado (200 mL), salmoura (200 mL), secas com MgSO<sub>4</sub> anidro, filtradas e concentradas para gerar o bruto como uma espuma dourada. Este bruto é transformado em paste em acetonitrila (75 mL) e permitido para repousar por 1h em temperatura ambiente. O sólido é isolado, lavado com uma pequena porção de acetonitrila fria e seca sob alto vácuo para gerar 8,12 g (86,3%) do produto como um pó branco.

(c) Etapa 3: Preparação de 6',6'''-(propano-1,3-diilbis(oxi))bis(3-(2,7-di-tert-butil-9H-carbazol-9-il)-3'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)

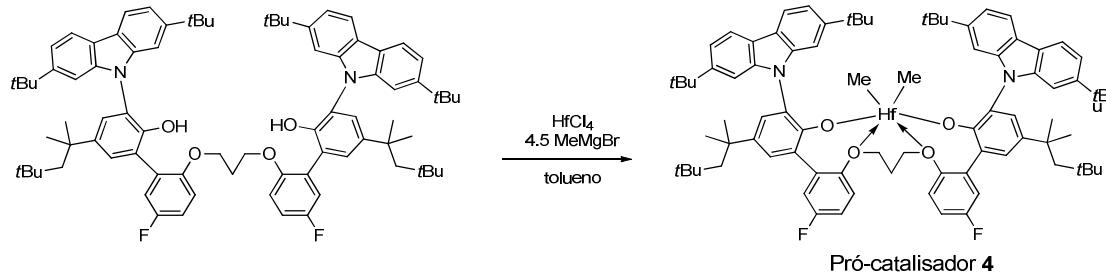


(sequência de reação 7)

[033] Uma mistura de 2,7-di-tert-butil-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 (4,00 g, 5,24 mmol) ajustado com base em uma pureza de 90,9% por cromatografia líquida de alto desempenho, HPLC), 1,2-dimetoxietano (65 mL), uma solução de NaOH (0,67 g, 17,25 mmol) em água (19 mL), THF (22 mL), e 1,3-bis(4-fluoro-2-iodofenoxy)propano (1,28 g, 2,49 mmol) [preparado de acordo

com WO/2012/027448] é purgada com N<sub>2</sub> por aproximadamente 15 min. Então, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (202 mg, 0,18 mmol) é adicionado e aquecido para refluxo. Após 48 h, a mistura se resfria para temperatura ambiente. O precipitado é isolado e seco sob alto vácuo por cerca de 1 h gerar o ligante protegido bruto. O bruto é dissolvido em uma mistura de THF (100 mL) e MeOH (100 mL) e então aquecido a 60 °C. Para a solução é adicionado PTSA até que a solução se torna ácida (medido através do papel de pH), então é agitada a 60 °C por 8 h e então se resfria. O precipitado é isolado por filtração em vácuo, lavado com acetonitrila fria (25 mL) e seco para gerar cerca de 1 g de ligante. Enquanto isso, o filtrado desenvolve um precipitado que é isolado e seco sob alto vácuo para gerar aproximadamente 1 g adicional de ligante. As culturas são combinadas usando clorofórmio (50 mL) e concentradas para gerar 2,37 g (77,6%) de ligante como pó branco.

(d) Etapa 4: Formação de complexo metal-ligante

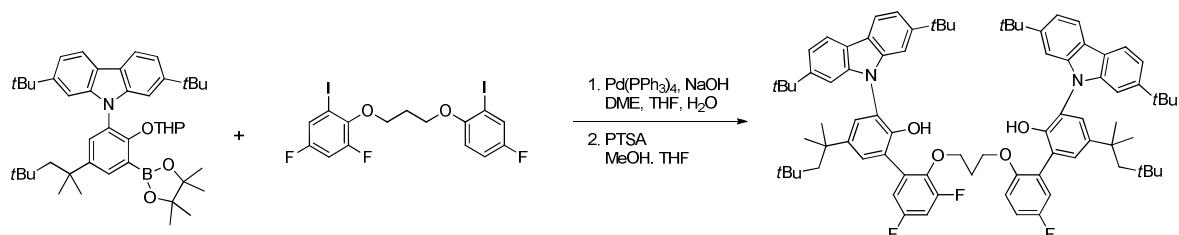


(sequência de reação 8)

[034] Para uma solução de tolueno (40 mL) fria (-30 °C) de ligante (0,545 g, 0,44 mmol) e HfCl<sub>4</sub> (0,142 g, 0,44 mmol) é adicionado 3 M MeMgBr em éter dietílico (0,64 mL, 1,92 mmol). Após agitação por 2 h, a suspensão preta é filtrada usando fritas de vidro médio gerando solução incolor. O solvente é removido sob pressão reduzida gerando 0,589 g (92,5%) do produto.

EXEMPLO 9

(a) Etapa 1: Preparação de 3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-(3-((3'-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-3',5'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol

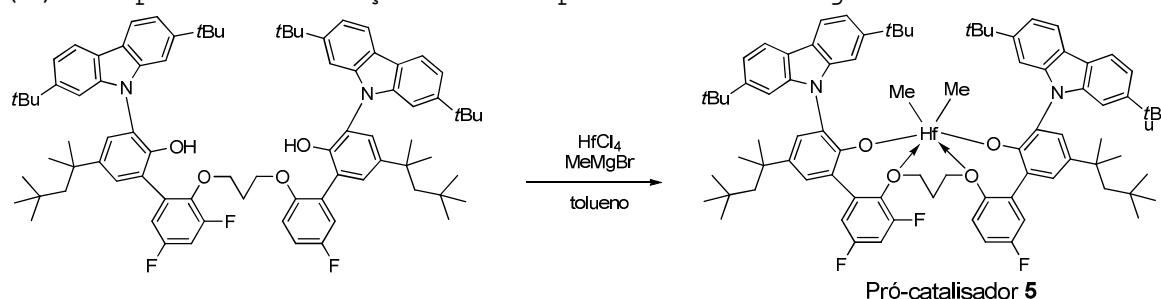


(sequência de reação 9)

[035] Uma mistura de 1,2-dimetoxietano (69 mL), 2,7-di-*tert*-butil-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-il)fenil)-9*H*-carbazol (4,00 g, 5,708 mmol), 1,5-difluoro-2-(3-(4-fluoro-2-iodofenoxy)propoxi)-3-iodobenzeno (1,524 g, 2,711 mmol), uma solução de NaOH (0,6849 g, 17,12 mmol) em água (16 mL) e TF (40 mL) é purgada com N2 por 15 min, então Pd(PF3)4 (0,1318 g, 0,1142 mmol) é adicionado e aquecido para 85 °C durante a noite, então resfriado. Para o resíduo é adicionado cloreto de metíleno (200 mL), então é lavado com salmoura (200 mL), seco com MgSO4 anidro, filtrado através de uma placa de sílica gel, e concentrado para gerar o ligante protegido bruto. Para o bruto é adicionado THF (50 mL), MeOH (50 mL) e aproximadamente 100 mg de PTSA, adicionado até a solução estar ácida pelo papel de pH. A solução é aquecida a 60 °C durante a noite então resfriada e concentrada. Para a mistura bruta é adicionado cloreto de metíleno (200 mL), é lavada com salmoura (200 mL), seca com MgSO4 anidro, filtrada

através de uma placa de sílica gel, e concentrada para gerar o pó cristalino marrom. O bruto é purificado através de cromatografia de coluna, eluindo com um gradiente de cloreto de metileno:hexanos para gerar 2,63 g (81,2%) do ligante como um sólido branco.

(b) Etapa 2: Formação de complexo metal-ligante

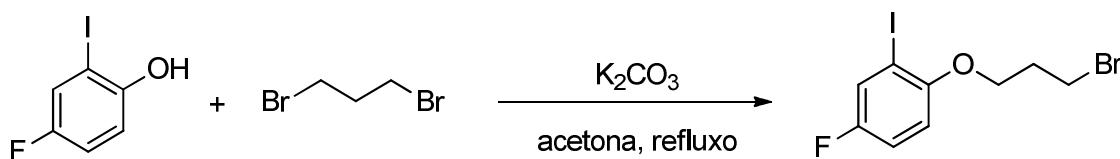


(sequência de reação 10)

[036] A uma pasta fria (-25 °C) de HfCl<sub>4</sub> (0,1038 g, 0,3241 mmol) em tolueno (20 mL) é adicionado 3,0 M MeMgBr em éter dietílico (0,45 mL, 1,35 mmol) e agitado vigorosamente por 2 min. Para a mistura é adicionado o ligante (0,4022 g, 0,3229 mmol) como um sólido utilizando tolueno (3,0 mL) para lavar. A mistura marrom é agitada por 2 h em temperatura ambiente, então hexanos (20 mL) é adicionado e a mistura é filtrada. O filtrado, uma solução incolor, é concentrado sob alto vácuo. Para o sólido é adicionado hexanos (10 mL) e agitado por cerca de 10 min. O sólido esbranquiçado é coletado por filtração e seco sob alto vácuo para gerar 0,4112 g (87,7%) do produto.

EXEMPLO 10

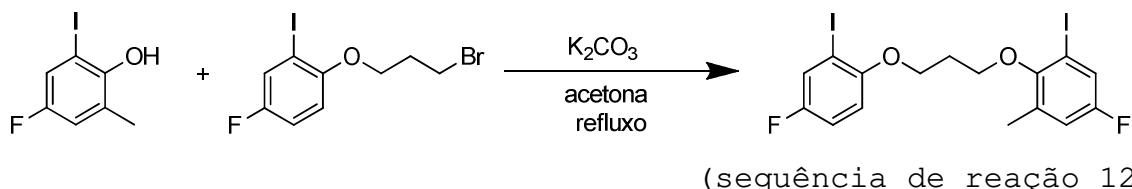
A Etapa 1: Preparação de 1-(3-bromopropoxi)-4-fluoro-2-iodobenzeno



(sequência de reação 11)

[037] Uma mistura de 4-fluoro-2-iodofenol (7,0020 g, 29,420 mmol), carbonato de potássio (8,2954 g, 60,020 mmol), 1,3-dibromopropano (59,00 mL, 581,262 mmol), e acetona (200 mL) é agitada e refluxada durante a noite. Depois de 16,5 h, a reação se resfria para temperatura ambiente e é filtrada por filtração em vácuo. Os sólidos são lavados com acetona (2 x 20 mL) e filtrados também. O filtrado é concentrado e a solução amarela que permanece é destilada sob vácuo para remover o 1,3-dibromopropano restante. O óleo bruto marrom é dissolvido em uma pequena quantidade de hexanos e é purificado por cromatografia de coluna usando um gradiente de 0-5% de acetato de etil em hexanos para gerar 8,99 g (85,1%) do produto como um óleo amarelo.

(b) Etapa 2: Preparação de 5-fluoro-2-(3-(4-fluoro-2-iodofenoxy)propoxi)-1-iodo-3-metilbenzeno

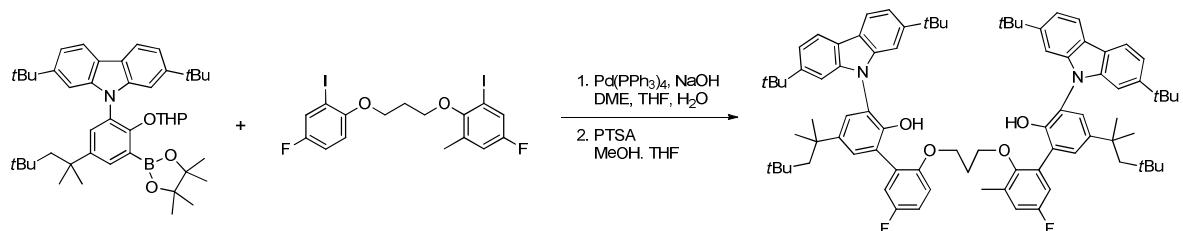


(sequência de reação 12)

[038] Uma mistura de 1-(3-bromopropoxi)-4-fluoro-2-iodobenzeno (8,9856 g, 25,032 mmol), 4-fluoro-2-iodo-6-metilfenol (6,3096 g, 25,036 mmol), carbonato de potássio (7,400 g, 53,542 mmol), e acetona (165 mL) é agitada e refluxada durante a noite. Depois de 16 h, a reação se resfria para temperatura ambiente e é filtrada por filtração em vácuo. Os sólidos são lavados com acetona (2 x 20 mL) e filtrados também. O filtrado é concentrado para gerar o produto bruto como óleo marrom escuro. O óleo é dissolvido em uma pequena quantidade de hexanos e é purificado por cromatografia de coluna usando um gradiente de 0-5% de

acetato de etil em hexanos para gerar 11,55 g (87,1 %) do produto como um sólido amarelo.

(c) Etapa 3: Preparação de 3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-(3-((3'-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol

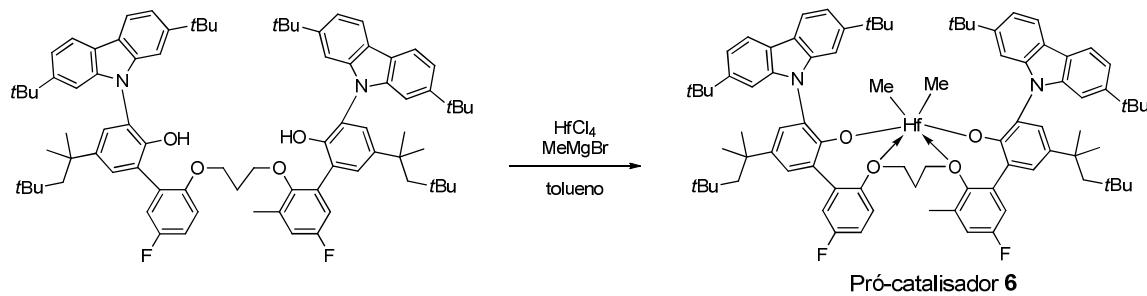


(sequência de reação 14)

[039] Uma mistura de 2,7-di-*tert*-butil-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-il)fenil)-9*H*-carbazol (9,4182 g, 13,575 mmol), 1,2-DME (170 mL), uma solução de NaOH (1,8145 g, 45,438 mmol) em água (49 mL), TF (57 mL), e 5-fluoro-2-(3-(4-fluoro-2-iodofenoxy)propoxi)-1-iodo-3-metilbenzeno (3,4233 g, 6,458 mmol) é agitada e purgada com N<sub>2</sub> por aproximadamente 15 min, então Pd(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,5432 g, 0,470 mmol) é adicionado. A mistura é aquecida para refluxo por 19 h, e se resfria para temperatura ambiente. As fases são separadas e a fase orgânica é seca com MgSO<sub>4</sub> anidro, filtrada, e concentrada para gerar um sólido laranja dourado espumoso como um ligante protegido bruto. O bruto é dissolvido em uma mistura de THF (250 mL) e MeOH (250 mL), e então aquecido a 60 °C. Para a solução é adicionado PTSA (3,0380 g, 15,971 mmol) até que a solução se torne ácida. A reação é agitada a 60 °C durante a noite, então se resfria

para temperatura ambiente, e é concentrada para gerar um sólido pegajoso marrom. O produto bruto é dissolvido em clorofórmio e sílica gel é adicionada. A pasta é concentrada para gerar uma mistura de pó seca que é purificada por cromatografia em coluna flash usando um gradiente de 2-5% acetato de etil em hexanos para gerar o produto como um sólido cristalino amarelo claro. Para remover traços de acetato de etil, o sólido é dissolvido em diclorometano e concentrado para gerar um sólido cristalino amarelo claro (repetido duas vezes). O sólido é seco sob alto vácuo para gerar 6,17 g (77,0%).

(d) Etapa 3: Formação de complexo metal-ligante



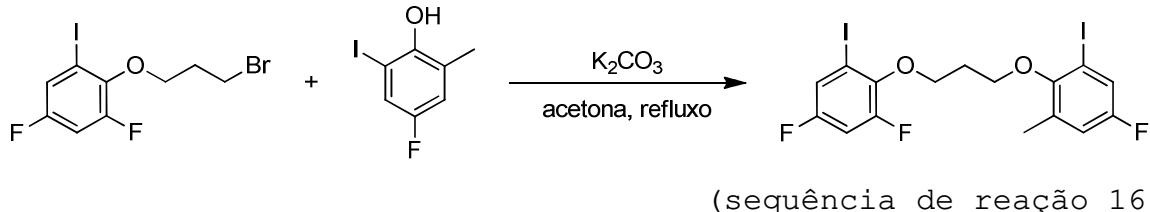
(sequência de reação 15)

[040] A uma pasta fria (-25 °C) de  $\text{HfCl}_4$  (0,1033 g, 0,3225 mmol) em tolueno (20 mL) é adicionado 3,0 M  $\text{MeMgBr}$  em éter dietílico (0,45 mL, 1,35 mmol) e agitado vigorosamente por 2 min. Para a mistura é adicionado o ligante (0,4000 g, 0,3221 mmol) como um sólido, lavando com tolueno (2,0 mL). Após agitação por 1,5 h, a mistura de reação é filtrada usando um funil médio frito. A torta é lavado com duas porções de 10 mL de tolueno. Ao filtrado incolor é adicionado hexanos (5 mL) e concentrado sob vácuo para gerar um sólido branco. Para o sólido é adicionado tolueno (30 mL) e agitado até que quase todo o sólido entre em solução. Então hexanos (25 mL) é adicionado. A solução amarelada turva é filtrada (filtro de

seringa) e concentrada sob alto vácuo para gerar 0,4317 g do produto como um sólido castanho.

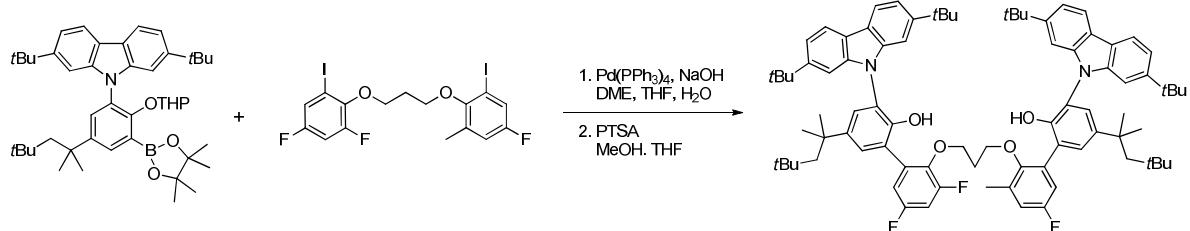
EXEMPLO 11

(a) Etapa 1: Preparação de 2-(3-(2,4-difluoro-6-iodofenoxy)propoxi)-5-fluoro-1-iodo-3-metilbenzeno



[041] Uma mistura de 2-(3-bromopropoxi)-1,5-difluoro-3-iodobenzeno (4,00 g, 10,6 mmol), 4-fluoro-2-iodo-6-metilfenol (2,674 g, 10,61 mmol) [preparada de acordo com US2011/0282018], carbonato de potássio (3,094 g, 22,39 mmol), e acetona (80 mL) é aquecida para refluxo e agitada durante a noite. A reação é resfriada para temperatura ambiente, filtrada, sólidos lavados com acetona, e concentrada para gerar um óleo marrom escuro. O óleo é misturado com acetonitrila e permitido que cristalize no congelador. Após filtração, o sólido marrom é seco em vácuo para gerar 4,47 g (76,9%) do produto.

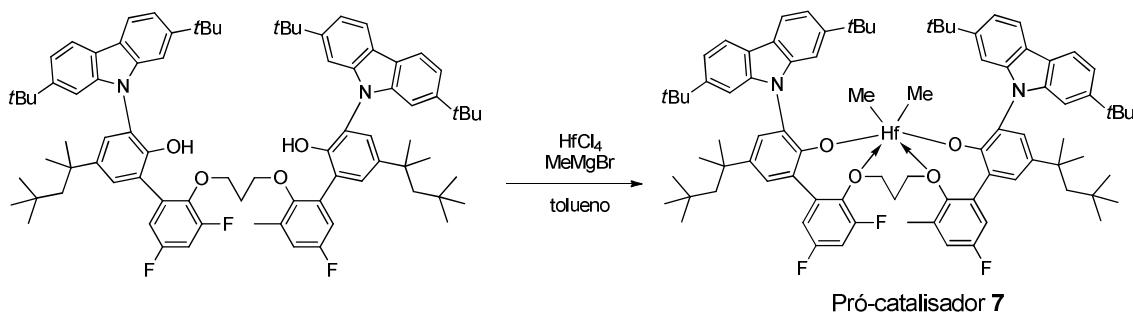
(b) Etapa 2: Preparação de 3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-2'-(3'-(3'-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-3,5-difluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol



(sequência de reação 17)

[042] Uma mistura de 1,2-dimetoxietano (60 mL) é adicionada 2,7-di-*tert*-butil-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-il)fenil)-9*H*-carbazol (3,50 g, 4,69 mmol), 2-(3-(2,4-difluoro-6-iodofenoxy)propoxi)-5-fluoro-1-iodo-3-metilbenzeno (1,246 g, 2,228 mmol), uma solução de NaOH (0,563 g, 14,08 mmol) em água (14 mL) e TF (35 mL) é purgado com N<sub>2</sub> por 15 min, então Pd(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,1083 g, 0,0983 mmol) é adicionado e aquecido para 85 °C durante a noite. A mistura se resfria e cloreto de metileno (200 mL) é adicionado, então lavada com salmoura (200 mL), seca com MgSO<sub>4</sub> anidro, filtrada através de uma placa de sílica gel, e concentrada para gerar o ligante protegido bruto. Para o bruto é adicionado THF (50 mL), MeOH (50 mL) e cerca de 100 mg de PTSA até a solução estar ácida pelo papel de pH. A solução é aquecida a 60 °C durante a noite então resfriada e concentrada. Para o bruto é então adicionado cloreto de metileno (200 mL), lavado com salmoura (200 mL), seco com MgSO<sub>4</sub> anidro, filtrado através de uma placa de sílica gel, e concentrado para gerar o pó cristalino marrom. O sólido é purificado por duas eluições de cromatografia em coluna flash com um gradiente de hexanos:acetato de etil para a primeira coluna e um gradiente de cloreto de metileno:hexanos para a segunda coluna para gerar 1,42 g (50,6%) do ligante como cristais brancos.

(c) Etapa 3: Formação do complexo metal-ligante



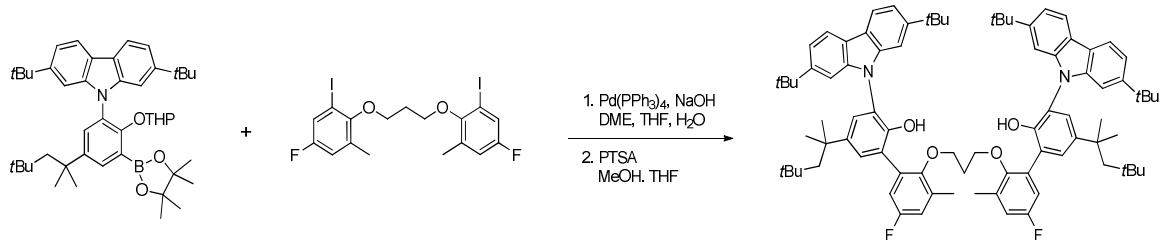
(sequência de reação 18)

[043] A uma pasta fria ( $-25^{\circ}\text{C}$ ) de  $\text{HfCl}_4$  (0,1031 g, 0,3219 mmol) e tolueno (20 mL) é adicionado 3,0 M  $\text{MeMgBr}$  em éter dietílico (0,45 mL, 1,35 mmol). A mistura é agitada vigorosamente por 2 min e o ligante (0,4012 g, 0,3185 mmol) é adicionado como um sólido, lavando com tolueno (3,0 mL). A mistura de reação é agitada em temperatura ambiente por 2 h. Para a mistura amarelada é adicionada uma mistura de hexanos (20 mL) e filtrada. O filtrado, uma solução incolor, é concentrado sob alto vácuo. Para o sólido, é adicionada a mistura de hexanos (10 mL) e agitada por cerca de 10 min. O sólido é coletado por filtração e seco para gerar uma mistura do produto desejado e um componente secundário atribuído à alquilação insuficiente. O filtrado é concentrado e recombinado com o sólido. A mistura é dissolvida em tolueno (15 mL) e 3,0 M  $\text{MeMgBr}$  (0,10 mL, 0,30 mmol) é adicionado. A mistura é agitada por 1h, filtrada e concentrada. O sólido marrom é dissolvido em tolueno (15 mL), e os hexanos são adicionados (25 mL). A solução turva é filtrada e concentrada para gerar um sólido castanho. Para o sólido, é adicionada a mistura de hexanos (30 mL) e agitada vigorosamente por 1 h. O sólido branco é coletado e seco sob alto vácuo para gerar 0,2228 g (47,7%) do produto.

#### EXEMPLO 12

(a) Etapa 1: Preparação de 2',2'''-(propano-1,3-

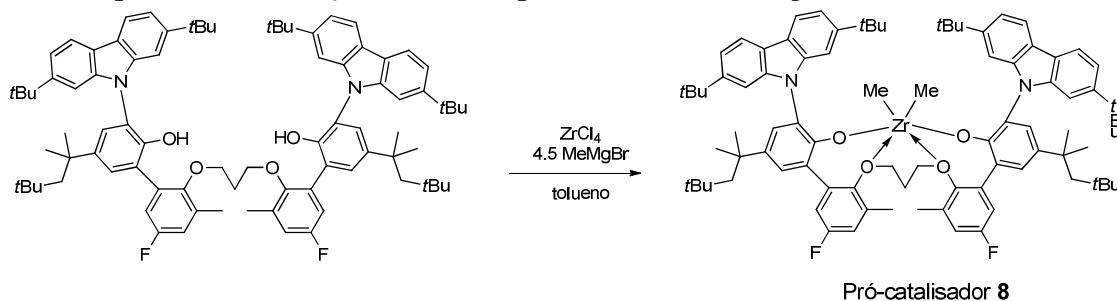
diilbis(oxi))bis(3-(2,7-di-*tert*-butil-9*H*-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)



(sequência de reação 19)

[044] Uma mistura de 2,7-di-*tert*-butil-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-il)fenil)-9*H*-carbazol (7,52 g, 9,89 mmol) ajustada com base em uma pureza de 91,2% por HPLC, 1,2-dimetoxietano (120 mL), uma solução de NaOH (1,30 g, 32,5 mmol) em água (35 mL), TF (60 mL), e 1,3-bis(4-fluoro-2-iodo-6-metilfenoxi)propano (2,56 g, 4,70 mmol) [preparada de acordo com US 2011/0282018] é purgada com N<sub>2</sub> por aproximadamente 15 minutos e Pd(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (303 mg, 0,26 mmol) é adicionado. A mistura é aquecida para refluxo por 48 h, então se resfria para temperatura ambiente. Uma vez resfriado, um precipitado é formado que é isolado e seco sob alto vácuo por 1h para gerar 6,10 g de ligante protegido bruto. Para o bruto é adicionada a uma mistura de 1:1 MeOH/THF (200 mL) e aproximadamente 100 mg de PTSA. A solução é aquecida a 60 °C, por 8 h, e então se resfria e é concentrada. Para o resíduo é adicionado cloreto de metíleno (200 mL), então lavado com salmoura (200 mL), seco com MgSO<sub>4</sub> anidro, filtrado através de uma placa de sílica gel, então concentrado para gerar 4,92 g do ligante bruto. Este bruto é purificado por cromatografia flash eluindo com 2% acetato de etil em hexanos para gerar 4,23 g (71,7%) do produto como pó branco.

## (b) Etapa 2: Formação de complexo metal-ligante

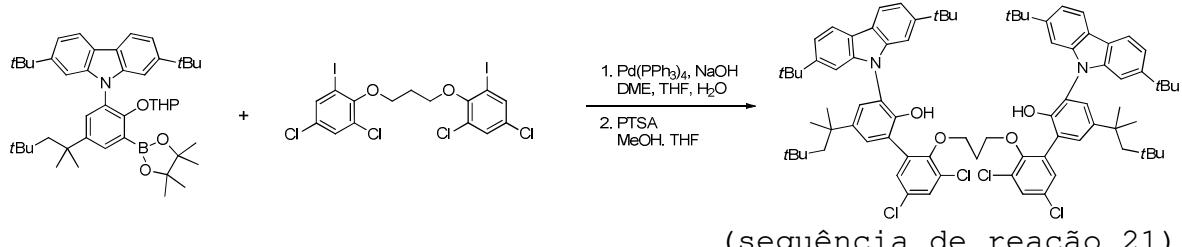


(sequência de reação 20)

[045] Para uma solução fria ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) de tolueno (30 mL) de ligante e  $\text{ZrCl}_4$  é adicionado 3 M  $\text{MeMgBr}$  em éter dietílico (4,1 mL, 12,3 mmol). Após agitação durante a noite, a suspensão preta é filtrada usando fritas de vidro médio, gerando solução incolor. O solvente é removido sob pressão reduzida gerando 0,456 g (61,7%) do produto como sólido branco.

EXEMPLO 13

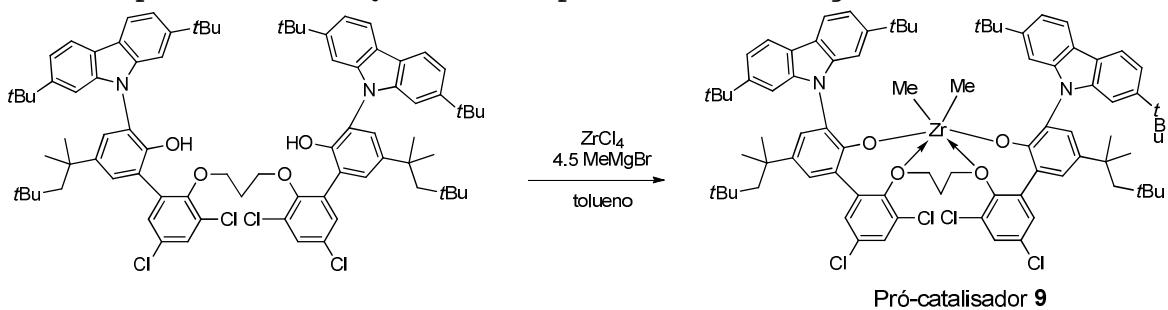
## (a) Etapa 1: Preparação de ligante



[046] Uma mistura de 2,7-di-tert-butil-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 (3,50 g, 5,16 mmol), 1,2-dimetoxietano (200 mL), uma solução de NaOH (0,62 g, 15,47 mmol) em água (60 mL), TF (60 mL), e 1,3-bis(2,4-dicloro-6-iodofenoxy)propano (1,51 g, 2,45 mmol) [preparado de acordo com US 2011/0282018] é purgado com N<sub>2</sub> por aproximadamente 15 min e  $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$  (0,12 g, 0,10 mmol) é adicionado. A mistura é aquecida para refluxo por 48 h, e

então se resfria e é concentrada. Para o resíduo é adicionado cloreto de metileno (200 mL), lavado com salmoura (200 mL), seco com MgSO<sub>4</sub> anidro, filtrado através de uma placa de sílica, e concentrado para gerar o ligante protegido bruto. O bruto é dissolvido em uma mistura de THF (100 mL) e MeOH (100 mL), aquecido para 60 °C e PTSA é adicionado até a solução se tornar ácida (papel de pH). A mistura é agitada a 60°C por 8h, então se resfria para temperatura ambiente e é concentrada. Para o resíduo é adicionado cloreto de metileno (200 mL), lavado com salmoura (200 mL), seco com MgSO<sub>4</sub> anidro, filtrado através de uma placa de sílica gel, e concentrado para gerar o ligante bruto. O bruto é purificado através de cromatografia flash eluindo com 40% cloreto de metileno em hexanos para gerar 2,57 g (78,9%) do ligante como um pó branco.

(b) Etapa 2: Formação de complexo metal-ligante



(sequência de reação 22)

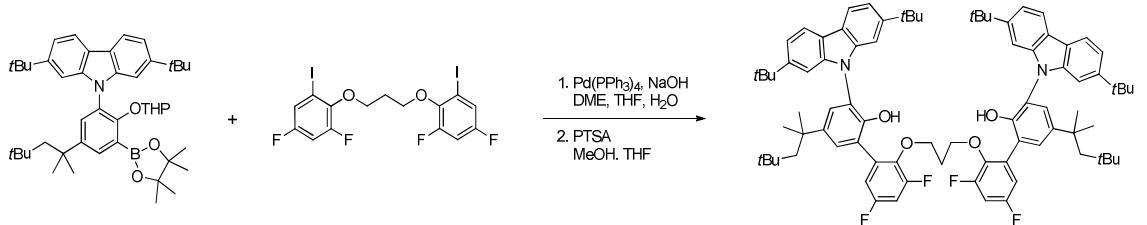
[047] A tolueno frio (20 mL) contendo ZrCl<sub>4</sub> (0,105 g, 0,45 mmol) é adicionado 3,0 M MeMgBr em éter dietílico (0,63 mL, 1,90 mmol). Após agitação por 3 min, o ligante (0,60 g, 0,45 mmol) é adicionado como um sólido. Após agitação por 2 h, hexanos (20 mL) é adicionado e a suspensão preta é filtrada. O solvente é removido sob pressão reduzida, gerando um sólido esbranquiçado. Para este sólido, é adicionado hexanos (20 mL) e agitado por 10 min. O produto é recolhido sobre o frito,

lavado com hexanos (5 mL) e seco sob pressão reduzida para gerar (0,5032 g, 77%) de sólido branco.

EXEMPLO 14

Preparação do análogo fluoro do Catalisador 9:

(a) Etapa 1: Preparação do ligante

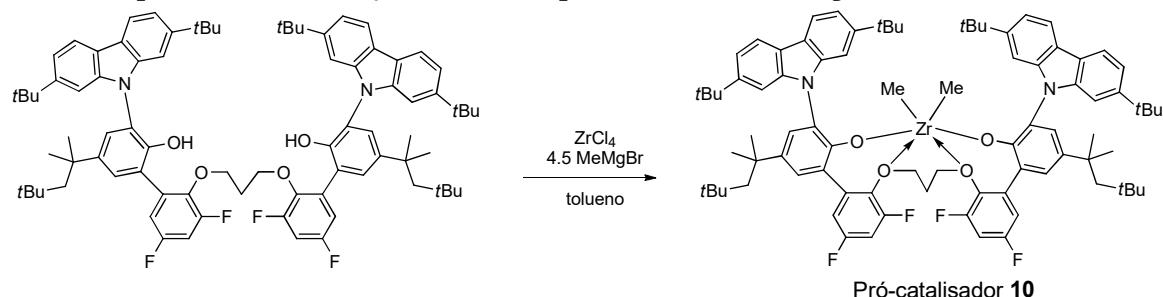


(sequência de reação 23)

[048] Uma mistura de 1,2-dimetoxietano (50 mL), 2,7-di-*tert*-butil-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-il)fenil)-9*H*-carbazol (3,068 g, 4,17 mmol), 1,3-bis(2,4-difluoro-6-iodofenoxi)propano (1,05 g, 1,98 mmol) [preparado de acordo com US 2011/0282018], uma solução de NaOH (0,56 g, 14,0 mmol) em água (14 mL), e TF (14 mL) é purgada com N<sub>2</sub> por cerca de 15 min, então Pd(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (145 mg, 0,13 mmol) é adicionado. A mistura de reação é aquecida para 85 °C por 36 h e então resfriada. Uma vez resfriado, um precipitado é formado que é isolado e seco sob alto vácuo por 2 h, resultando em ligante protegido bruto. Para o bruto é adicionada a uma mistura de 1:1 MeOH/THF (50 mL) e aproximadamente 100 mg de PTSA. A solução é aquecida a 60 °C por 8 h, então se resfria e é concentrada. Para o resíduo é adicionado cloreto de metíleno (200 mL), lavado com salmoura (200 mL), seco com MgSO<sub>4</sub> anidro, filtrado através de uma placa de sílica gel, e concentrado. O resíduo é dissolvido em hexanos e purificado por cromatografia em coluna flash usando um gradiente de 2-5% acetato de etil em hexanos para gerar

1,80 g (72,0%) do produto como um pó branco.

(b) Etapa 2: Formação de complexo metal-ligante

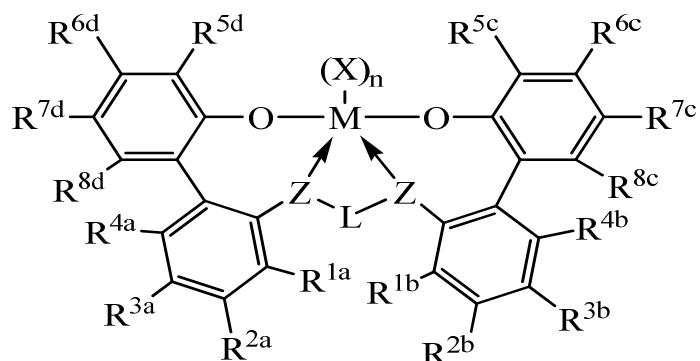


(sequência de reação 24)

[049] A tolueno frio (30 mL) contendo  $\text{ZrCl}_4$  (0,055 g, 0,24 mmol) é adicionado 3,0 M MeMgBr em éter dietílico (0,33 mL, 1,0 mmol). Após agitação por 5 min, o ligante (0,300 g, 0,24 mmol) é adicionado como um sólido. Após agitação por 1 h, uma quantidade de hexano (15 mL) é adicionada e a suspensão preta é filtrada. O solvente é removido sob pressão reduzida gerando 0,312 g (85,6%) do produto como sólido branco.

### REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um homopolímero ou copolímero de olefina, caracterizado pelo fato de compreender contatar etileno, uma alfa-olefina, ou uma combinação dos mesmos, e uma quantidade catalítica de um catalisador de complexo de metal-ligante da fórmula:



em que M é titânio, zircônio, ou háfnio, cada um independentemente estando em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4;

n é um inteiro de 0 a 3, em que quando n é 0, X está ausente; cada X é independentemente um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico, ou dois X são tomados em conjunto para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico;

X e n são selecionados de forma que o complexo metal-ligante é neutro;

cada fração Z é independentemente O, S, N(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbil, ou P(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbil;

L é (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbíleno ou (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) heterohidrocarbíleno, contanto que tenha uma parte que compreende uma estrutura de ligante de 2 a 8 átomos de carbono ligando as frações Z, cada átomo desse ligante de 2 a 8 átomos sendo independentemente um átomo de carbono ou um heteroátomo, em que cada

heteroátomo é independentemente O, S, S(O), S(O)<sub>2</sub>, Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>P</sup>), ou N(R<sup>N</sup>),

sendo que independentemente cada R<sup>C</sup> é (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) hidrocarbil não substituído ou os dois R<sup>C</sup> são tomados juntos para formar (C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>) alquíleno, cada R<sup>P</sup> é (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) hidrocarbil não substituído; e cada R<sup>N</sup> é (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) hidrocarbil não substituído, um átomo de hidrogênio ou ausente;

R<sup>1a</sup>, R<sup>1b</sup>, ou ambos é um átomo de halogênio;

R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup>, R<sup>4a</sup>, R<sup>2b</sup>, R<sup>3b</sup>, R<sup>4b</sup>, R<sup>6c</sup>, R<sup>7c</sup>, R<sup>8c</sup>, R<sup>6d</sup>, R<sup>7d</sup>, e R<sup>8d</sup> são independentemente um átomo de hidrogênio; (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) hidrocarbil; (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) heterohidrocarbil; Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>, P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>, N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>C</sup>, SR<sup>C</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, F<sub>3</sub>C, F<sub>3</sub>CO, RCS(O)-, RCS(O)<sub>2</sub>-, (RC)<sub>2</sub>C=N-, RCC(O)O-, RCOC(O)-, RCC(O)N(R)-, (RC)<sub>2</sub>NC(O)- ou átomo de halogênio;

e R<sup>5c</sup> e R<sup>5d</sup> são independentemente selecionados de 2,7-di(tertiari-butil)-carbazol-9-il; 2,7-di(tertiari-octil)-carbazol-9-il; 2,7-difenilcarbazol-9-il; e 2,7-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazol-9-il;

sob condições tais que um homopolímero de etileno, um homopolímero de alfa-olefina, ou um copolímero de etileno/alfa-olefina é formado, como tendo um peso molecular médio ponderal que é reduzido em pelo menos 20 por cento quando comparado com um outro homopolímero de etileno idêntico, homopolímero de alfa-olefina ou copolímero de etileno/alfa-olefina preparado sob condições idênticas com um catalisador que é de outra forma idêntico, mas em que nem R<sup>1a</sup> nem R<sup>1b</sup> é um átomo de halogênio.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de R<sup>1a</sup>, R<sup>1b</sup> ou ambos serem um átomo de halogênio selecionado de flúor, cloro, iodo, ou combinações dos mesmos.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a alfa-olefina ser selecionada do grupo consistindo de alfa-olefinas lineares tendo de 3 a 12 carbonos, alfa-olefinas ramificadas tendo de 5 a 16 carbonos e combinações das mesmas.