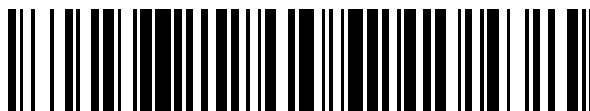


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 873**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/69** (2006.01)  
**C08F 4/78** (2006.01)  
**C08F 30/08** (2006.01)  
**C08F 38/00** (2006.01)  
**C08F 38/02** (2006.01)  
**C08G 61/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2015 PCT/US2015/034888**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15191571**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2015 E 15806814 (8)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3152241**

54 Título: **Complejos de metalacicloalquileo y uso para la polimerización de alquinos a poliacetilenos cíclicos**

30 Prioridad:

**09.06.2014 US 201414299449**

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

**09.03.2020**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH  
FOUNDATION, INC. (100.0%)  
223 Grinter Hall  
Gainesville, FL 32611, US**

72 Inventor/es:

**VEIGE, ADAM, STEVEN;  
SARKAR, SOUMYA;  
MCGOWAN, KEVIN, PATRICK;  
KUPPUSWAMY, SUBRAMANIAM y  
ROLAND, CHRISTOPHER, D.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 746 873 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

Complejos de metalacicloalquileo y uso para la polimerización de alquinos a poliacetilenos cíclicos

## Antecedentes de la invención

- 5 Los complejos metálicos de alquilideno y alquilidino de alto estado de oxidación se conocen desde hace aproximadamente 40 años. La metátesis de alquenos y alquinos a través de estos complejos metálicos se ha estudiado ampliamente. Los complejos metálicos de alquilidino se han estudiado en menor medida que sus análogos de alquilideno, pero son de particular interés por su potencial para promover la metátesis cruzada de nitrilo-alquino (NACM, en inglés), que constituye una herramienta potencialmente valiosa para preparar nuevos alquinos a partir de nitrilos fácilmente accesibles.
- 10 Los alquilidinos metálicos contienen un triple enlace metal-carbono. Los alquilidinos metálicos, que tienen un metal en su estado de oxidación más alto, se conocen como alquilidinos metálicos de tipo Schrock y se han investigado ampliamente. En metal-alquilidinos en el estado de alta oxidación, el alquilidino-carbono es un donante de 6 electrones que proporciona una donación  $\pi$  al centro de metal. A pesar de la extensa donación  $\pi$ , la mayoría de los alquilidinos metálicos con alto estado de oxidación tienen deficiencia de electrones y deben estabilizarse mediante ligandos adicionales.
- 15 Los alquilidinos metálicos de tipo Schrock generalmente se forman mediante la desprotonación de un  $\alpha$ -CH, donde una base desprotona el carbono  $\alpha$  para formar un alquilidino a partir del alquilideno o mediante una reacción de eliminación en  $\alpha$ , en la que los grupos alquilo voluminosos promueven la desprotonación del  $\alpha$ -CH para liberar apilamiento estérico durante la formación de alquilidinos metálicos. En casos raros, estos complejos se han formado por una reacción de metátesis entre un alquino y un triple enlace metal-metal o por una serie de reacciones de reciclaje reductor, donde un dicloruro geminal reacciona con un complejo metálico para formar una mezcla de un complejo de cloruro metálico y un alquilideno metálico, seguido de reducción del complejo de cloruro metálico de nuevo al complejo metálico original.
- 20 Una NACM catalítica la indicó Geyer et al., *J. Ani. Chem Soc.* 2007, 129, 3800-1, donde se encontró que un nitruro de tungsteno de la forma  $(RO)_3W \equiv N$  se convertía reversiblemente en el correspondiente alquilidino metálico tras el tratamiento con un alquino. Desafortunadamente, las velocidades de reacción fueron muy lentas y se observó un alcance de sustrato muy limitado. Usando un nuevo complejo de alquilideno-alquilo de titanio  $(PNP)Ti = CH^tBu(CH_2^tBu)$ , donde PNP es un ligando de tipo pinza tridentado de fósforo-nitrógeno-fósforo y nitrilos voluminosos, se logró NACM. Sin embargo, el catalizador requería un electrófilo externo para liberar el alquino, según lo indicado por Bailey et al., *J. Am. Chem Soc.* 2007, 129, 2234-5.
- 25 Los poliacetilenos son polímeros orgánicos que pueden mostrar conductividad eléctrica, susceptibilidad paramagnética, no linealidad óptica, fotoconductividad, permeabilidad a los gases, cristalinidad líquida y helicidad de cadena. En la polimerización de acetilenos se emplea un catalizador de metal de transición, generalmente con un cocatalizador. Se han producido poliacetilenos de alto peso molecular ( $>10^6$  g/mol) a partir de catalizadores, tales como  $M(CO)_6-CCl_4-h\nu$  ( $M = Mo, W$ ), donde la especie activa se ha determinado que es un alquilideno metálico, implicando la polimerización una vía de metátesis. El alquilidino metálico,  $(R_3CO)_3W \equiv CC(CH_3)_3$ , ha demostrado promover la metátesis del alquino y la polimerización del alquino, según lo indicado por Mortreux et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995, 96, 95-105, donde la composición del producto varió con la sustitución. Se demostró que la polimerización es la ruta exclusiva solo con acetilenos monosustituídos con fenilo o trimetilsililo. El alquilidino metálico,  $H_5C_6C \equiv W(CO)_4Br$ , promueve una polimerización lenta de alquinos sin metátesis de alquinos, según lo indicado por Katz et al., *J. Am. Chem Soc.* 1984, 106, 2659-68, pero solo se observa una baja conversión de monómero después de períodos de días.
- 30 Los poliacetilenos son polímeros orgánicos que pueden mostrar conductividad eléctrica, susceptibilidad paramagnética, no linealidad óptica, fotoconductividad, permeabilidad a los gases, cristalinidad líquida y helicidad de cadena. En la polimerización de acetilenos se emplea un catalizador de metal de transición, generalmente con un cocatalizador. Se han producido poliacetilenos de alto peso molecular ( $>10^6$  g/mol) a partir de catalizadores, tales como  $M(CO)_6-CCl_4-h\nu$  ( $M = Mo, W$ ), donde la especie activa se ha determinado que es un alquilideno metálico, implicando la polimerización una vía de metátesis. El alquilidino metálico,  $(R_3CO)_3W \equiv CC(CH_3)_3$ , ha demostrado promover la metátesis del alquino y la polimerización del alquino, según lo indicado por Mortreux et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995, 96, 95-105, donde la composición del producto varió con la sustitución. Se demostró que la polimerización es la ruta exclusiva solo con acetilenos monosustituídos con fenilo o trimetilsililo. El alquilidino metálico,  $H_5C_6C \equiv W(CO)_4Br$ , promueve una polimerización lenta de alquinos sin metátesis de alquinos, según lo indicado por Katz et al., *J. Am. Chem Soc.* 1984, 106, 2659-68, pero solo se observa una baja conversión de monómero después de períodos de días.
- 35 Uno podría esperar que los alquilidinos metálicos soportados por ligando de pinza OCO sean adecuados como catalizadores de metátesis o polimerización para alquinos, ya que: la naturaleza trianiónica del ligando de pinza OCO permite el acceso a un estado de oxidación +6 requerido para un alquilidino metálico; la rígida planaridad del ligando de pinza OCO impone restricciones geométricas alrededor del centro metálico, lo que podría permitir un aumento de la reactividad y el fuerte enlace M-C debería distorsionar el alquilidino metálico fuera del plano del ligando, lo que podría aumentar más la reactividad del complejo resultante.
- 40 La polimerización de monómeros en polímeros cíclicos que no contienen grupos terminales proporciona polímeros que demuestran propiedades físicas únicas. Por ejemplo, la densidad, el índice de refracción, la  $T_g$ , la viscoelasticidad, la dinámica de la solución y las propiedades de la superficie de los polímeros cíclicos difieren todos de las de sus análogos lineales más comunes. A pesar de la investigación en este área durante más de medio siglo, todavía existe una falta de conocimiento sobre las propiedades y el comportamiento fundamental de los análogos cíclicos de los polímeros comerciales importantes. El cierre de anillo de cadenas grandes es un método para crear polímeros cíclicos, pero se requieren condiciones de dilución infinitas para que sea eficiente, lo que impide la síntesis a gran escala. El acoplamiento cruzado intermolecular de dos cadenas separadas conduce inevitablemente a impurezas lineales, donde incluso las impurezas no cíclicas traza pueden tener efectos pronunciados sobre las propiedades físicas de una muestra. La purificación exhaustiva para eliminar subproductos lineales, condiciones bifásicas o GPC a escala
- 45 Uno podría esperar que los alquilidinos metálicos soportados por ligando de pinza OCO sean adecuados como catalizadores de metátesis o polimerización para alquinos, ya que: la naturaleza trianiónica del ligando de pinza OCO permite el acceso a un estado de oxidación +6 requerido para un alquilidino metálico; la rígida planaridad del ligando de pinza OCO impone restricciones geométricas alrededor del centro metálico, lo que podría permitir un aumento de la reactividad y el fuerte enlace M-C debería distorsionar el alquilidino metálico fuera del plano del ligando, lo que podría aumentar más la reactividad del complejo resultante.
- 50 La polimerización de monómeros en polímeros cíclicos que no contienen grupos terminales proporciona polímeros que demuestran propiedades físicas únicas. Por ejemplo, la densidad, el índice de refracción, la  $T_g$ , la viscoelasticidad, la dinámica de la solución y las propiedades de la superficie de los polímeros cíclicos difieren todos de las de sus análogos lineales más comunes. A pesar de la investigación en este área durante más de medio siglo, todavía existe una falta de conocimiento sobre las propiedades y el comportamiento fundamental de los análogos cíclicos de los polímeros comerciales importantes. El cierre de anillo de cadenas grandes es un método para crear polímeros cíclicos, pero se requieren condiciones de dilución infinitas para que sea eficiente, lo que impide la síntesis a gran escala. El acoplamiento cruzado intermolecular de dos cadenas separadas conduce inevitablemente a impurezas lineales, donde incluso las impurezas no cíclicas traza pueden tener efectos pronunciados sobre las propiedades físicas de una muestra. La purificación exhaustiva para eliminar subproductos lineales, condiciones bifásicas o GPC a escala
- 55 La polimerización de monómeros en polímeros cíclicos que no contienen grupos terminales proporciona polímeros que demuestran propiedades físicas únicas. Por ejemplo, la densidad, el índice de refracción, la  $T_g$ , la viscoelasticidad, la dinámica de la solución y las propiedades de la superficie de los polímeros cíclicos difieren todos de las de sus análogos lineales más comunes. A pesar de la investigación en este área durante más de medio siglo, todavía existe una falta de conocimiento sobre las propiedades y el comportamiento fundamental de los análogos cíclicos de los polímeros comerciales importantes. El cierre de anillo de cadenas grandes es un método para crear polímeros cíclicos, pero se requieren condiciones de dilución infinitas para que sea eficiente, lo que impide la síntesis a gran escala. El acoplamiento cruzado intermolecular de dos cadenas separadas conduce inevitablemente a impurezas lineales, donde incluso las impurezas no cíclicas traza pueden tener efectos pronunciados sobre las propiedades físicas de una muestra. La purificación exhaustiva para eliminar subproductos lineales, condiciones bifásicas o GPC a escala

preparatoria a menudo es necesaria y limita la síntesis a gran escala de polímeros cíclicos.

La polimerización por expansión de anillo es otro método para acceder a los polímeros cíclicos. El mecanismo implica la inserción de monómero en un anillo en crecimiento en un enlace lábil, como un enlace metal-carbono o metal-oxígeno. El método de expansión de anillo no sufre las mismas limitaciones de concentración estrictas que el cierre de anillo, por lo que es un enfoque atractivo para sintetizar polímeros cíclicos. Un catalizador de dibutilestano descrito en *Kricheldorf Macromolecules* 1995, 28, 6718-6725, fue un ejemplo temprano de este tipo de polimerización con lactonas. En muchos casos, los catalizadores deben ajustarse a monómeros específicos. En la polimerización por metátesis de olefinas de expansión de anillo (REMP, en inglés), introducida por Grubbs, y descrita en Bielawski et al., *Science* 2002, 297, 2041-2044 y Xia, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 2670-2677 se aborda la producción eficiente de polímeros cíclicos. Si bien el método de expansión del anillo para crear polímeros cíclicos es muy preferido para el procesamiento posterior a la polimerización requerido en el cierre del anillo para síntesis a mayor escala, la expansión del anillo puede sufrir mordidas a medida que aumenta el grado de polimerización y pueden formarse polímeros lineales durante la reacción si están presentes trazas de alquenos lineales en la materia prima del monómero.

Además, los sistemas catalíticos REMP requieren un monómero cíclico, por ejemplo cicloocteno y sus derivados. Sería beneficioso emplear sustratos más fácilmente disponibles y más baratos. Por lo tanto, un desafío general antiguo en la química de polímeros es sintetizar polímeros cíclicos de manera eficiente, con diversas composiciones, alta pureza, altos pesos moleculares y a partir de monómeros fácilmente disponibles y económicos.

### Breve resumen

Una realización de la invención se refiere a un método para la preparación de complejos de metalacicloalquileo soportados por ligando de pinza tetraaniónico a partir de los complejos de alquilidino metálico soportados por ligando de pinza trianiónico, de acuerdo con una realización de la invención.

Otra realización de la invención se refiere al uso de los complejos metálicos de ligando de pinza tridentados como iniciadores para la polimerización de alquinos. Los polímeros de alto peso molecular se forman a altas velocidades usando los complejos metálicos de ligando de pinza tridentado. En una realización de la invención, el poli(alquino) es un poli(alquino) macrocíclico.

Otra realización de la invención se refiere a la hidrogenación del poli(alquino) cíclico poliinsaturado a un polímero saturado. Un poli(fenilacetileno) macrocíclico se puede hidrogenar a poli(estireno) cíclico. La invención según se reivindica se especifica en las reivindicaciones adjuntas.

### Breve descripción de los dibujos

La fig. 1 muestra la síntesis de los complejos **2**, **3** y **4** de metalacicloalquileo soportados por ligando de pinza tetraaniónico a partir del complejo **1** de alquilidino metálico soportado por ligando de pinza trianiónico, de acuerdo con una realización de la presente descripción.

La fig. 2 muestra la estructura molecular determinada por rayos X de **4** con elipsoides dibujados al nivel de probabilidad del 50 % y átomos de THF desordenados y molécula de disolvente reticular (pentano) eliminados para mayor claridad con las distancias de enlace seleccionadas [Å]: W1-O1 1.990 (1), W1-O2 1.984 (1), W1-O3 2.328 (1), W1-C27 2.045 (2), W1-C32 2.014 (2), W1-C33 1.902 (2). Ángulos de enlace [°]: O1-W1-O2 152.37(6), C32-W1-C27 37.47(8).

La fig. 3 da señales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para **4**.

La fig. 4 muestra ranuras de TON determinadas por rendimiento cuantitativo de poli(fenilacetileno) frente al tiempo (min) para **2**, **3** y **4**, donde se representan gráficamente los promedios de los datos por triplicado. Muestra gráficos dinámicos de dispersión de luz de a) polifenilacetileno cíclico preparado de acuerdo con una realización de la descripción y b) polifenilacetileno lineal del mismo peso molecular.

La fig. 5A muestra trazas de GPC para poli(fenilacetileno) cíclico según una realización de la invención y la fig. 5B con peso molecular igualado lineal.

La fig. 6A muestra gráficos de volumen de dispersión de luz dinámica para poli(fenilacetileno) cíclico según una realización de la invención y la fig. 5B con peso molecular igualado lineal.

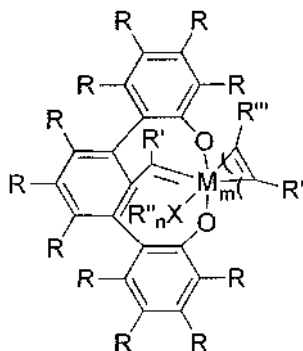
La fig. 7 muestra que un bucle de catalizador para el proceso de polimerización llevado a cabo es **4**.

La fig. 8A muestra la ozonólisis de poli(fenilacetileno) cíclico y la fig. 8B para poli(fenilacetileno) lineal y las muestras para 30 s y 16 min.

La fig. 9A muestra trazas GPC superpuestas de PS cíclico y lineal. Con PS cíclico  $M_p = 31\ 000$ ,  $IPD = 1.28$ ; azul: PS estándar lineal  $M_p = 30\ 000$ ,  $IPD = 1.06$  y la fig. 9B muestra trazas GPC superpuestas de PS cíclico y lineal. Negro: PS cíclico  $M_p = 31\ 000$ ,  $IPD = 1.28$ ; rojo: PS estándar lineal  $M_p = 20\ 000$ ,  $IPD = 1.02$ .

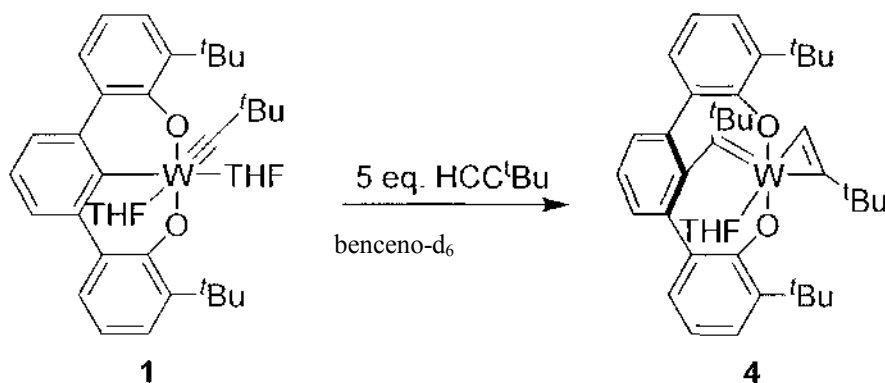
**Descripción detallada**

En la Solicitud de Patente Internacional de Estados Unidos núm. PCT/US2012/065841, presentada el 19 de noviembre de 2012, se enseña la preparación del complejo alquilidino metálico soportado por ligando de pinza trianiónico. En dicha memoria se describe que después de la adición de un alquino a un complejo de alquilidino metálico soportado por ligando de pinza trianiónico, la conversión se produce en un alquino metálico soportado por ligando pinza tetraaniónico o, como se muestra a continuación, un complejo de metalacicloalquileo soportado por ligando de pinza tetraaniónico de la estructura:



donde: R es, independientemente, H, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *t*-butilo o alquilo más grande, o cualquier otro sustituyente que no inhiba la formación del metalacicloalquileo soportado por ligando de pinza tetraaniónico; R' es, independientemente, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *t*-butilo, alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub>, fenilo, naftilo, arilo C<sub>13</sub>-C<sub>22</sub>, arilo sustituido o trimetilsililo; R''' es H o metilo; X, independientemente, es O, N, S, P o Se; R'', independientemente, puede ser metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *t*-butilo, C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub>, fenilo, naftilo, arilo C<sub>13</sub>-C<sub>22</sub> o dos R'' son alquileo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> combinado con un único X como un heterociclo; n es 1 a 3 en función de X; m es n es 1 a 2 y M es un metal de transición del grupo 5-7. Cuando R' es arilo sustituido, uno o más sustituyentes pueden ser fluoro, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o trifluorometilo.

El complejo de metalacicloalquileo soportado por ligando de pinza tetraaniónico es un complejo de metalaciclopropileno formado por la adición de un alquino al complejo de alquilidino metálico soportado por ligando de pinza trianiónico. Como se muestra en la fig. 1, la preparación del complejo de metalacicloalquileo soportado por ligando de pinza tetraaniónico a baja temperatura con dos equivalentes de un monómero de acetileno proporciona una mezcla de productos para la polimerización. En una realización de la invención, se incluyen múltiples equivalentes del monómero de acetileno con el complejo de alquilidino metálico soportado por ligando de pinza trianiónico a temperatura ambiente dando como resultado un único complejo de metalacicloalquileo soportado por ligando de pinza tetraaniónico con dos monómeros similares en el complejo de metalacicloalquileo soportado por ligando de pinza tetraaniónico resultante, como se indica en la ecuación 1, a continuación.



Ecuación 1

Una realización de la presente descripción se refiere a un método para la polimerización de alquinos usando un complejo de alquilidino metálico soportado por ligando de pinza trianiónico o un complejo de metalaciclopropeno soportado por ligando de pinza tetraaniónico como catalizador de polimerización. Los poli(alquinos) preparados por este método pueden mostrar una o más geometrías a través de los dobles enlaces resultantes de la cadena principal de poli(alquinos). Toda la cadena de alquileo *cis*, indicada por la ecuación 2, es solo para fines ilustrativos y no se pretende que sugiera la geometría esperada en la polimerización de todos los monómeros posibles, usando todos los complejos de alquilidino metálico soportados por ligando de pinza trianiónico posibles, o en cualquier conjunto de condiciones de reacción. La reacción de polimerización se produce al combinar el complejo alquilidino metálico soportado por ligando de pinza trianiónico con un monómero de alquino, en un estado fluido, que puede estar en



Síntesis de  $[^t\text{BuOCHO}]\text{W}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_3(\text{O}^t\text{Bu})(\text{THF})$ 

En una caja de guantes llena de nitrógeno, un vial de vidrio se cargó con  $[^t\text{BuOCO}]\text{H}_3$  (140 mg, 0.37 mmol) en THF (1 ml) y posteriormente se enfrió a  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ . En un segundo vial, se disolvió  $(^t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$  (200 mg, 0.42 mmol) en THF (1 ml) y la solución se añadió gota a gota a la primera solución mientras se agitaba. A medida que la solución se calentaba a temperatura ambiente, se observó un cambio gradual de color de pardo a amarillo oscuro. La agitación continuó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se obtuvo un material pegajoso de color amarillo oscuro después de la eliminación de los componentes volátiles. Se añadió pentano frío (4 ml) para formar una suspensión parda, de la que se filtró un precipitado amarillo brillante. El líquido filtrado se lavó con pentano frío adicional. Se obtuvieron cristales individuales enfriando una solución diluida de pentano a  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h; rendimiento (206 mg, 72 %). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.94 (s, tol- $d_8$ ,  $-65\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_{\text{ipso-H}}$ ), 7.46 (d,  $J = 7.8\text{ Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.33-7.27 (m, 4H, Ar-H), 6.96 (t,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 3.43 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{THF}$ ), 1.67 (s, 18H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.49 (s. a., 9H,  $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.29 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{THF}$ ), 0.86 (s, 9H,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 297.1 (s,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 165.2 (s, C, aromático), 144.8 (s, C, aromático), 138.0 (s, C, aromático), 130.5 (s, C, aromático), 127.5 (s, C, aromático), 126.9 (s, C, aromático), 121.7 (s, C, aromático), 80.7 (s,  $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 50.3 (s,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.7 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.9 (s,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.2 (s,  $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.3 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Anal. Calculado para  $\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{W}$ : C, 60.18; H, 6.64. Encontrado: C, 59.76, H, 6.74.

Síntesis de  $\{[^t\text{BuOCO}]\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3(\text{O}^t\text{Bu})\}\{\text{Ph}_3\text{PCH}_3\}$ 

Se cargó un vial de vidrio con  $[^t\text{BuOCHO}]\text{W}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_3(\text{O}^t\text{Bu})(\text{THF})$  (206 mg, 0.267 mmol) y  $\text{Et}_2\text{O}$  (1 ml) y posteriormente se enfrió a  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ . Una solución de  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (74 mg, 0.267 mmol) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.5 ml) se preparó y se añadió a la solución fría. La mezcla resultante se calentó a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , donde la solución cambió de color de un amarillo «oscuro» a un amarillo «canario». La solución se agitó durante 45 minutos a temperatura ambiente, tiempo durante el cual, el producto de sal precipitó como un sólido amarillo. El producto se filtró y el líquido filtrado se lavó con pentanos (3 x 1 ml) para producir (216 mg, 83 %). RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 7.77 (d,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.52 (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 4H, Ar-H), 7.04 (d,  $J = 7.3\text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 6.96 (t,  $J = 7.9\text{ Hz}$ , 3H, Ar-H), 6.84 (td,  $J = 2.5\text{ Hz}$ ,  $J = 7.7\text{ Hz}$ , 6H, Ar-H), 6.78 (t,  $J = 7.3\text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 6.58 (d,  $J = 7.9\text{ Hz}$ , 3H, Ar-H), 6.55 (d,  $J = 7.7\text{ Hz}$ , 3H, Ar-H), 2.03 (s, 9H,  $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.97 (s, 18H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.83 (d,  $J_{\text{PH}} = 12.8\text{ Hz}$ , 3H, P- $\text{CH}_3$ ), 0.91 (s, 9H,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 305.3 (s,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 205.3 (s, W- $\text{C}_{\text{pinza}}$ ), 164.8 (s, C, aromático), 143.1 (s, C, aromático), 137.2, 135.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.7\text{ Hz}$ , C, aromático), 133.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.1\text{ Hz}$ , C, aromático), 130.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 12.8\text{ Hz}$ , C, aromático), 127.9 (s, C, aromático), 124.7 (s, C, aromático), 124.4 (s, C, aromático), 124.0 (s, C, aromático), 119.6 (s, C, aromático), 118.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 7.3\text{ Hz}$ , C, aromático), 76.2 (s,  $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 50.2 (s,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.5 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.9 ( $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.0 (s,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.8 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 9.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 56.7\text{ Hz}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 21.6. Anal. Calculado para  $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{O}_3\text{PW}$ : C, 66.53; H, 6.51. Encontrado: C, 66.57, H, 6.51.

Los intentos de obtener cristales individuales del complejo no tuvieron éxito. La combinación de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  y los experimentos de correlación usando espectroscopía de RMN y análisis de combustión permitieron una identificación inequívoca.

Síntesis de  $[^t\text{BuOCO}]\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3(\text{THF})_2$  (1)

Se cargó un vial de vidrio con  $\{[^t\text{BuOCO}]\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3(\text{O}^t\text{Bu})\}\{\text{Ph}_3\text{PCH}_3\}$  (115 mg, 0.164 mmol) and  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 ml) para proporcionar una suspensión naranja. Se añadió THF (0.1 ml) para precipitar triflato de fosonio como un sólido blanco. La solución se filtró y se concentró a presión reducida. Enfriar la solución a  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h produjo el compuesto **1** como un material cristalino rojo «oscuro»; rendimiento (100 mg, 78 %). RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.00 (d,  $J = 7.4\text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.84 (d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.46 (d,  $J = 7.9\text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 7.35 (t,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.05 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H, Ar-H), 4.07 (s. a., 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{THF}$ ), 3.40 (s. a., 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2/\text{THF}$ ), 1.65 (s, 18H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.45 (s. a., 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{THF}$ ), 1.16 (s. a., 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{THF}$ ), 0.61 (s, 9H,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  (ppm)): 320.7 (s,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 193.5 (s, W- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 163.1 (s, C, aromático), 139.2 (s, C, aromático), 135.4 (s, C, aromático), 134.5 (s, C, aromático), 128.0 (s, C, aromático), 126.4 (s, C, aromático), 125.3 (s, C, aromático), 124.3 (s, C, aromático), 119.9 (s, C, aromático), 76.8 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{THF}$ ), 67.3 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{THF}$ ), 48.6 (s,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.3 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.5 (s,  $\text{W}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.6 (s,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.6 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{THF}$ ), 24.9 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{THF}$ ). Anal. Calculado para  $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{O}_4$ : C, 60.94; H, 6.82. Encontrado: C, 60.88, H, 6.87.

Una combinación de espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  con análisis de combustión permitió la identificación inequívoca de **1**. Los datos de intensidad de rayos X se recogieron a 100 K en un difractor Bruker DUO usando radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) y un detector de área APEXII CCD. Los marcos de datos sin procesar fueron analizados mediante el programa SAINT e integrados usando algoritmos de perfilado 3D. La reducción de los datos resultantes produjo las reflexiones hkl y sus correspondientes intensidades y desviaciones estándar estimadas. Los datos se corrigieron por Lorentz y se aplicaron efectos de polarización y correcciones de absorción numéricas basadas en caras indexadas y medidas.

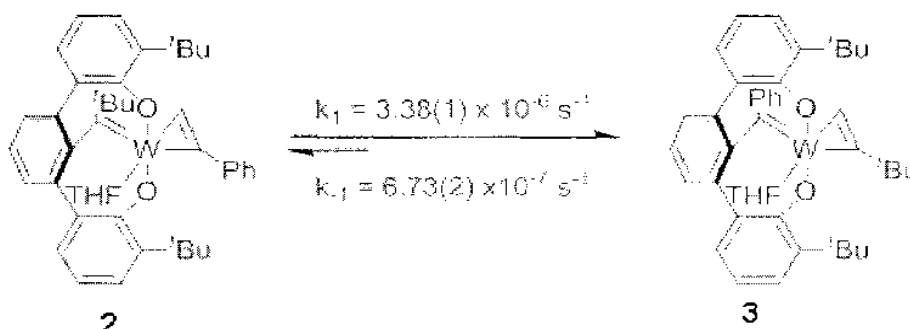
Síntesis de  $[\text{O}_2\text{C}(^t\text{BuC}=\text{W})(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})]$  (2) and  $[\text{O}_2\text{C}(\text{PhC}=\text{W})(\eta^2\text{-HC}^t\text{Bu})]$  (3)

El complejo **1** reacciona instantáneamente con 2 equiv. de fenilacetileno en tolueno- $d_8$  a  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  para producir  $[\text{O}_2\text{C}(^t\text{BuC}=\text{W})(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})]$  (**2**) y  $[\text{O}_2\text{C}(\text{PhC}=\text{W})(\eta^2\text{-HC}^t\text{Bu})]$  (**3**) en una proporción 2 : 1, junto con pequeñas

cantidades de polifenilacetileno (PPA) (esquema 1). La adición de Et<sub>2</sub>O a la mezcla de compuestos disuelve selectivamente los dos complejos y los resultados de filtrado en la separación de PPA insoluble en Et<sub>2</sub>O. Agregar pentano a la mezcla de **2** y **3** disuelve selectivamente **2** y el líquido filtrado da como resultado la segregación de **3**, un sólido naranja insoluble en pentano con 33 % de rendimiento. La solución soluble en pentano de **2** se redujo al vacío para producir un sólido amarillo con un rendimiento del 40 %.

Se depositaron cristales individuales susceptibles de un experimento de difracción de rayos X a partir de una solución concentrada de **3** en Et<sub>2</sub>O a -35 °C. **3** y **2** presentan la combinación inusual de un ligando de tipo pinza tetraaniónico tridentado que comprende dos fenolatos y una conexión de alquilideno.

Los complejos **2** y **3** se forman en una proporción 2 a 1 de **1** y fenilacetileno a -35 °C. Como se ilustra en la ecuación 1, a continuación, el calentamiento de una solución de **2** aislado en tolueno-d<sub>8</sub> a 85 °C durante 2.5 semanas estableció **2** y **3** en equilibrio. En el equilibrio, la integración de los protones respectivos en los grupos η<sup>2</sup>-HC=CPh and η<sup>2</sup>-HC=<sup>t</sup>Bu indica que **2** y **3** existen en una proporción 17 : 83 (K<sub>eq</sub> = 5), correspondiente a una diferencia de energía de -1.14 kcal/mol a 85 °C.



## 15 Polimerización de alquinos

En una caja de guantes llena de nitrógeno, se añadió una solución madre de [<sup>t</sup>BuOCO]W≡CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (**1**) (0.2 μmol en 50 μl de tolueno) al monómero anhidro disuelto en tolueno (1000 μmol). La mezcla se dejó agitar a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla de reacción se retiró de la caja de guantes y se precipitó en metanol o éter dietílico (20 ml). El material polimérico se recogió por filtración y se secó al vacío a 80 °C durante 2 horas antes de pesar para obtener el rendimiento.

El complejo **1** cataliza la polimerización de fenilacetileno, los complejos **2** y **3** también catalizan la polimerización de fenilacetileno, lo que sugiere que **1** se convierte en **2** y **3** en presencia de fenilacetileno.

En una reacción típica, se añadió una solución de tolueno del catalizador a la solución de agitación de monómero de acetileno y tolueno. La reacción se agitó vigorosamente durante 1 hora y se enfrió rápidamente con metanol. El polímero resultante se secó al vacío y se pesó para proporcionar el rendimiento porcentual cuantitativo y el número de recambio (TON, en inglés). La caracterización del polímero incluye FTIR y RMN de <sup>1</sup>H, así como cromatografía de permeación en gel (GPC, en inglés) para todas las muestras solubles en THF para determinar M<sub>p</sub> y M<sub>p</sub>/M<sub>n</sub>. Los resultados de la polimerización usando **1** se dan en la tabla 1, a continuación.

**Tabla 1** Resultados de la polimerización de acetileno usando **1**<sup>[a]</sup>

Monómero	% Rendimiento	TON	M <sub>p</sub> [b]	M <sub>p</sub> /M <sub>n</sub> <sup>[b]</sup>
1-etinil-4-metoxibenceno	91	4540	39 056	2.24
Fenilacetileno	99	4994	33 692	3.17
1-etil-4-fluorobenceno	70	3497	34 980	3.16
1-etil-3,5-bis(trifluoro-metil)benceno	10	525	10 980	1.46
1-decino	96	4810	165 915	1.27
3,3-dimetil-1-butino <sup>[c]</sup>	95	950	3235	1.56
trimetilsililacetileno <sup>[c][d]</sup>	66	672	-	-

<sup>[a]</sup> Se añadió **1** (0.2 μmol) en tolueno a monómero de acetileno (1000 μmol) en tolueno durante 1 h a 25 °C. <sup>[b]</sup> Determinado por GPC. <sup>[c]</sup> Se añadió **1** (1.0 μmol) en tolueno a monómero de acetileno (1000 μmol) en tolueno y se calentó durante 1 hora a 75 °C. <sup>[d]</sup> M<sub>p</sub> y M<sub>p</sub>/M<sub>n</sub> no pudieron determinarse debido a la insolubilidad del polímero en THF.

Una característica más notable de la catálisis es la actividad excepcionalmente alta y el número de recambio. Los complejos **1**, **2** y **3** se seleccionaron para encontrar el número de recambio y la actividad catalítica más altos alcanzables. El complejo **2** proporciona los mejores valores catalíticos en todos los casos. Con una carga de sustrato a catalizador de 25 000 a 1, el complejo **2** rota a aproximadamente 17 233 unidades de monómero de fenilacetileno, como se indica en la tabla 2, a continuación. Además, **2** polimeriza fenilacetileno y 1-decino con actividades catalíticas de hasta  $5.64 \times 10^6 \text{ g}_{\text{PPA}} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$  y  $7.98 \times 10^6 \text{ g}_{\text{PA}} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , respectivamente.

**Tabla 2** Resultados de polimerización optimizados usando **2**

Monómero	mon. : cat.	% Rendimiento	t (min)	TON	g <sub>PA</sub> /mol/h
Fenilacetileno	25 000 : 1	69	60	17 233	1 760 000
Fenilacetileno	10 000 : 1	92	10	9 204	5 640 000
1-decino	10 000 : 1	96	10	9 620	7 980 000

#### Síntesis del catalizador $[\text{O}_2\text{C}(\text{tBuC}=\text{W})(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CtBu})] \text{ 4}$

En una caja de guantes llena de nitrógeno, un vial de vidrio equipado con una barra de agitación se cargó con **1** (400 mg, 0.52 mmol) y se disolvió en tolueno (5.0 ml). Se añadió 3,3-dimetil-1-butino (214 mg, 321  $\mu\text{l}$ , 2.60 mmol) mediante micropipeta con agitación. Después de 5 minutos, el solvente y el 3,3-dimetil-1-butino residual se eliminaron al vacío para producir el sólido pardo claro **4** con un rendimiento mayor que el 99 % (405 mg, 0.52 mmol), para la reacción indicada en la ecuación 2 anterior. El sólido resultante se disolvió en pentano mínimo y se enfrió a  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  para producir cristales individuales susceptibles de difracción de rayos X, donde la estructura molecular se muestra en la fig. 2). RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\delta$  (ppm)): 11.61 (s, 1H, W-CH<sub>32</sub>), 7.41 (d, 2H, Ar-H<sub>8,10</sub>), 7.28 (dd, 2H, Ar-H<sub>3,16</sub>), 7.26 (t, 1H, Ar-H<sub>9</sub>), 7.19 (dd, 2H, Ar-H<sub>5,14</sub>), 6.77 (t, 2H, Ar-H<sub>4,15</sub>), 3.60 (t, 4H, THF-H<sub>38,41</sub>), 1.66 (s, 9H, W-C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (H<sub>29-31</sub>)), 1.20 (s, 18H, ligando C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (H<sub>20-22,24-26</sub>)), 1.16 (t, 4H, THF-H<sub>39,40</sub>), 0.90 (s, 9H, W=C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (H<sub>35-37</sub>)). RMN de  $^{13}\text{C}$ : 268.8 (s, W=CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>33</sub>)), 213.0 (s, WCCC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>27</sub>)), 184.0 (s, WCCC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>32</sub>)), 168.5 (s, C<sub>1,18</sub>), 153.7 (s, Ar-C<sub>7,11</sub>), 137.4 (s, Ar-C<sub>6,13</sub>), 137.3 (s, Ar-C<sub>2,17</sub>), 132.5 (s, Ar-C<sub>12</sub>), 130.9 (s, Ar-C<sub>9</sub>), 129.2 (s, Ar-C<sub>8,10</sub>), 128.2 (s, Ar-C<sub>3,16</sub>), 125.7 (s, Ar-C<sub>5,14</sub>), 118.7 (s, Ar-C<sub>4,15</sub>), 71.3 (s, THF-C<sub>38,41</sub>), 46.0 (s, W=CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>34</sub>)), 39.2 (s, WCCC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>28</sub>)), 36.0 (s, W=CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>35-37</sub>)), 34.3 (s, ligando C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>19,23</sub>)), 31.1 (s, WCCC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>29-31</sub>)), 30.1 (s, ligando C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>20-22,24-26</sub>)), 25.00 (s, THF C<sub>39,40</sub>). Anal. Calc.: C: 63.24% H: 6.99%, Encontrado: C: 63.28%, H: 7.09%. La fig. 3 da la estructura de **4** con la tabulación de los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

#### Procedimiento de polimerización usando **4**

En una caja de guantes con atmósfera inerte, se añadió tolueno (2.0 ml) a un vial de vidrio equipado con una barra de agitación. Se añadió fenilacetileno (218  $\mu\text{l}$ , 2.00 mmol) mediante micropipeta con agitación. Se añadió una solución madre (1 mg/ml) de **4** (157  $\mu\text{l}$ , 0.20 mmol) a la solución de agitación en una inyección para iniciar la polimerización. La polimerización se terminó por adición en un exceso de diez veces de metanol agitado. El número de recambio con el tiempo se proporciona para los catalizadores **1**, **2** y **3** que se muestran en la fig. 4A, y para **2**, **3** y **4** en la fig. 4B. Las muestras de polímero resultantes se aislaron mediante filtración al vacío y el disolvente residual se eliminó al vacío. La tabla 3 y la tabla 4 proporcionan datos cinéticos como rendimiento por duración de polimerización para tres ensayos en los que los gráficos de GPC y de dispersión de luz dinámica se muestran en las figuras 5A y 6A, respectivamente, para el polímero cíclico de **4** con las figuras. 5B y 6B muestran los equivalentes lineales, respectivamente. Los datos cinéticos rudimentarios y los datos de caracterización dependiente del volumen hidrodinámico tabulados se proporcionan en las tablas 3 y 4, a continuación.

**Tabla 3** Polimerización por triplicado de fenilacetileno por **4**.

Tiempo (s)	Prueba Rendimiento (mg)	1 Prueba Rendimiento (mg)	2 Prueba Rendimiento (mg)	3 Prueba Rendimiento (mg)	Rendimiento Promedio
30	50	34	67		50.3
150	77	73	75		75.0
300	98	93	90		93.7
600	111	133	104		116.0
900	134	146	168		149.3



**Tabla 4** Valores de  $M_n$ ,  $M_p/M_n$ ,  $R_H$ , y  $(\langle R_g^2 \rangle^{0.5})$  para poli(fenilacetileno) lineal y cíclico.

Catalizador	$M_n$ (absoluto)	$M_p/M_n$	Radio ( $R_H$ )	Radio ( $\langle R_g^2 \rangle^{0.5}$ )
<b>4</b> (cíclico)	68 000 Da	1.77	8.4 (1) nm	11.7 (1.8) nm
(COD)Rh <sup>1</sup> (acac) (lineal)	70 000 Da	1.83	9.8 (2) nm	19.8 (1.0) nm

#### Procedimiento general de hidrogenación

5 La hidrogenación se realizó usando un recipiente de reacción de acero inoxidable de alta presión Parr de 150 ml equipado con un matraz de fondo redondo de vidrio de 50 ml y una barra de agitación de teflón. Los polímeros insaturados se disolvieron en tolueno anhidro y se desgasificaron durante 1 h antes de añadir Pd/C. El matraz de fondo redondo se colocó en el reactor y luego se selló. El recipiente de Parr se purgó con 500 psi de H<sub>2</sub> tres veces. El reactor a presión se cargó luego a la psi deseada y la mezcla se agitó. Se añadió Pd/C cada dos días en el proceso. El polímero resultante se filtró a través de Celite® y se precipitó en metanol frío para obtener un sólido, que luego se filtró 10 y se transfirió a un vial y se secó a alto vacío ( $3 \times 10^{-4}$  mmHg) durante la noche. Se muestran diferentes condiciones de hidrogenación en la tabla 5 complementaria. Las entradas 1, 2, 3 son las condiciones de hidrogenación parcial y la entrada 4 son las condiciones de hidrogenación completa.

**Tabla 5** Hidrogenación catalítica a través de Pd/C

Entrada	Carga (% en peso)	Temperatura (°C)	Tiempo (días)	psi [x 6.9 kPa]	Color
1	10	75	2	750	amarillo
2	10,10	75	4	900	Amarillo claro
3	15,15	90	5	900	Color de las
4	15,15,15	90	6	900	blanco

15 Las muestras de poli(fenilacetileno) cíclicas y lineales se hidrogenaron parcialmente (se saturaron) usando paladio sobre carbono. La hidrogenación parcial permite que el anillo se escinda mediante ozonólisis. Someter una muestra parcialmente hidrogenada de poli(fenilacetileno) lineal a ozonólisis solo dará como resultado la escisión del enlace C=C para proporcionar fragmentos con volúmenes hidrodinámicos más pequeños y, en consecuencia, pesos moleculares más bajos. Es imposible crear polímeros con volúmenes hidrodinámicos mayores tras la escisión de un 20 polímero lineal. Sin embargo, la escisión de un polímero cíclico dará como resultado un fragmento lineal que tendrá un volumen hidrodinámico mayor, por lo tanto, un tiempo de elución más corto en una columna GPC. La fig. 8 muestra trazas GPC de fragmentos de polímero de la ozonólisis de poli(fenilacetileno) cíclico fig. 8A y la fig. 8B lineal. Como es evidente desde el hombro a los 14 minutos, la ozonólisis conduce a una fracción de polímeros que exhiben tiempos de elución más cortos, un resultado solo posible si el polímero era cíclico. Como la hidrogenación no es selectiva, 25 también hay un crecimiento en los fragmentos de mayor tiempo de elución, ya que los anillos con múltiples enlaces dobles se abren y luego se escinden en fragmentos cada vez más pequeños. En comparación, en b, la ozonólisis de poli(fenilacetileno) lineal produce solo fragmentos más pequeños con tiempos de elución más largos. La dispersión dinámica de la luz proporciona una verificación experimental alternativa de la topología cíclica. El radio hidrodinámico promedio del polímero cíclico hidrogenado antes de la ozonólisis es de 10.14 nm; sin embargo, después de la 30 ozonólisis, el radio hidrodinámico promedio aumenta a 12.49 nm, un resultado solo posible para un polímero cíclico.

Los polímeros hidrogenados muestran la naturaleza cíclica de los polímeros producidos a partir del catalizador 4. Al hidrogenar completamente se obtiene poliestireno cíclico de poli(fenilacetileno) cíclico. El poliestireno cíclico se compara con los estándares de poliestireno lineal auténticos y bien caracterizados. La fig. 9A muestra trazas GPC de poliestireno cíclico ( $M_n = 31\ 000$ ; IPD = 1.28) con poliestireno lineal estrechamente emparejado ( $M_n = 30\ 000$ ; IPD = 35 1.06). Las dos muestras exhiben tiempos de retención significativamente diferentes a pesar de tener pesos moleculares absolutos casi idénticos. Además, en un intento de igualar los tiempos de elución, la fig. 9B muestra trazas GPC superpuestas de poliestireno cíclico ( $M_n = 31\ 000$ ; IPD = 1.28) con poliestireno lineal drásticamente más pequeño ( $M_n = 20\ 000$ ; IPD = 1.02).

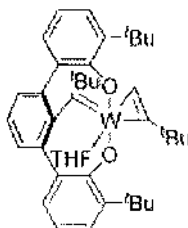
REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un polímero cíclico poliinsaturado, que comprende:

proporcionar catalizador que consiste en un complejo de metalacicloalquileno soportado por ligando de pinza tetraaniónico;

5 proporcionar una multiplicidad de monómeros de alquino y

mezclar los monómeros de alquino con el catalizador, en donde los monómeros de alquino se polimerizan a un polímero cíclico poliinsaturado, en donde el catalizador es  $[O_2C(tBuC=)W(\eta^2-HC\equiv C^tBu)]$  (4)



(4).

2. El método de la reivindicación 1, que comprende además un disolvente aprótico.

10 3. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero de alquino es fenilacetileno.

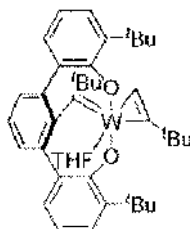
4. Un método para preparar un polímero cíclico saturado, que comprende:

preparar un polímero cíclico poliinsaturado por el método de la reivindicación 1 e

hidrogenar el polímero cíclico poliinsaturado para formar un polímero cíclico saturado.

15 5. El método de la reivindicación 4, en donde el polímero cíclico poliinsaturado es polifenilacetileno cíclico y el polímero cíclico saturado es poli(estireno).

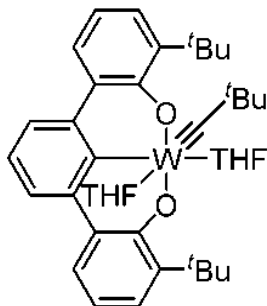
6. Un método para preparar  $[O_2C(tBuC=)W(\eta^2-HC\equiv C^tBu)]$  (4)



(4). ;

que comprende:

proporcionar  $[tBuOCO]W\equiv CC(CH_3)_3(THF)_2$  (1)



1 ;

20 y mezclar el  $[tBuOCO]W\equiv CC(CH_3)_3(THF)_2$  (1) con aproximadamente cinco equivalentes de 3,3-dimetil-1-butino ( $HCC^tBu$ ), en donde se forma  $[O_2C(tBuC=)W(\eta^2-HC\equiv C^tBu)]$  (4).

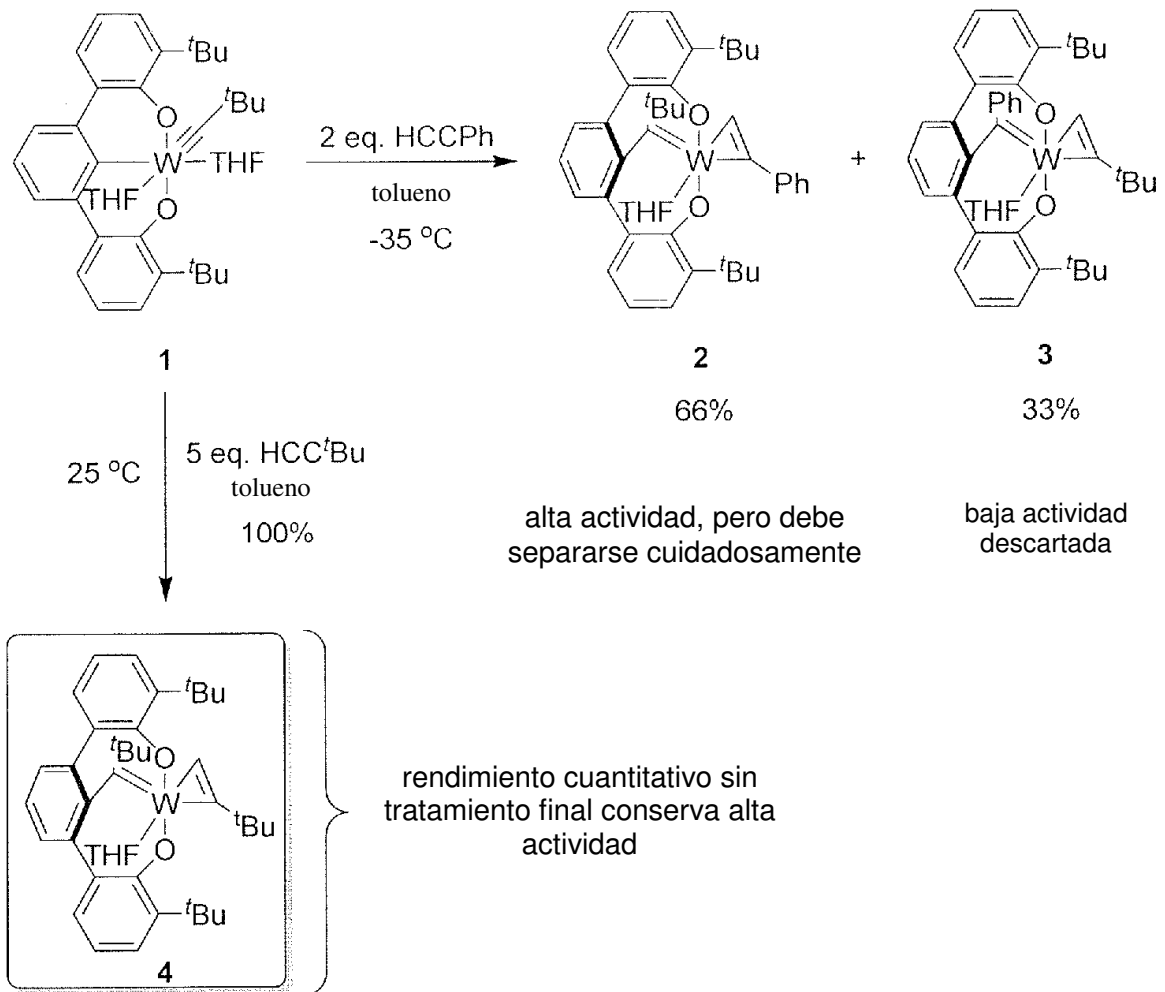


FIG. 1

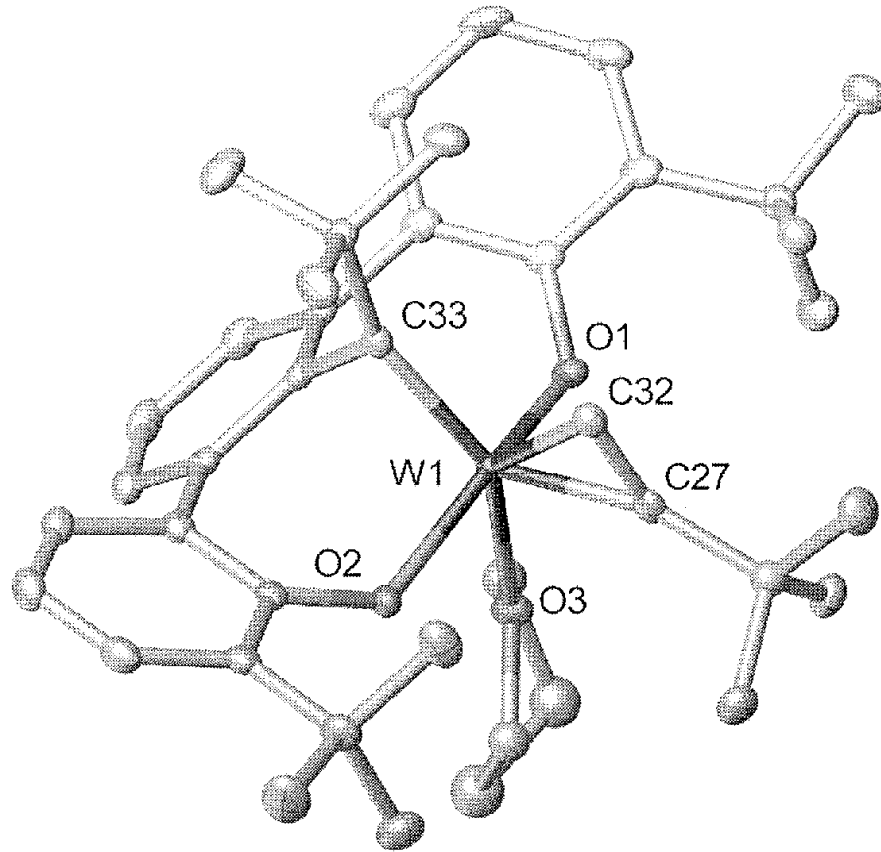


FIG. 2



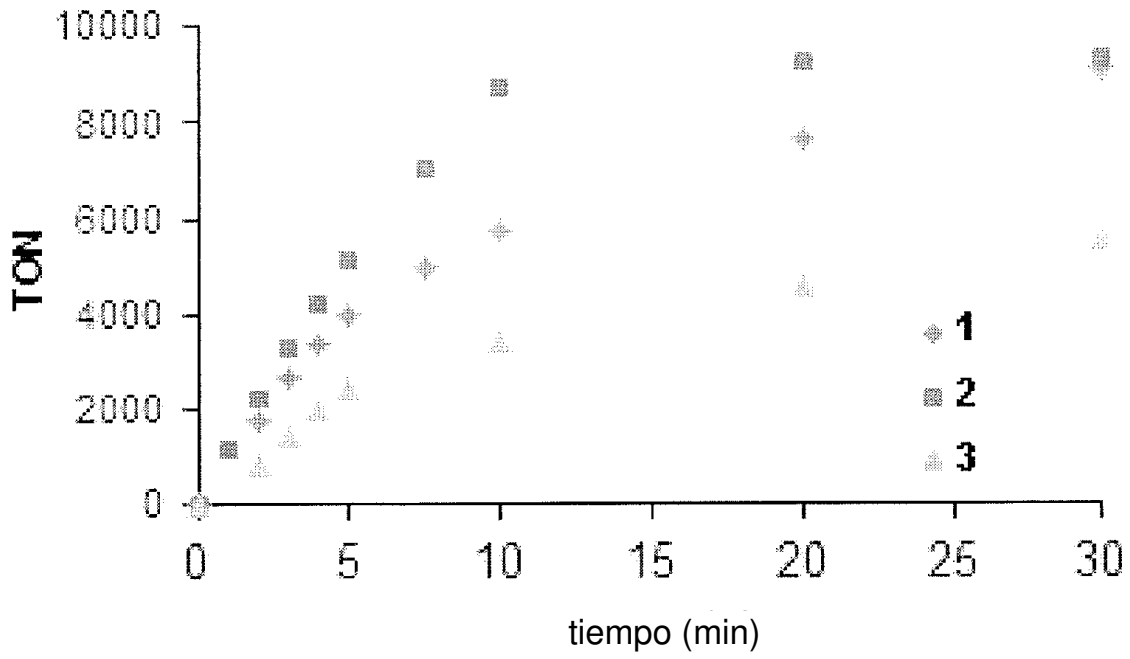


FIG. 4A

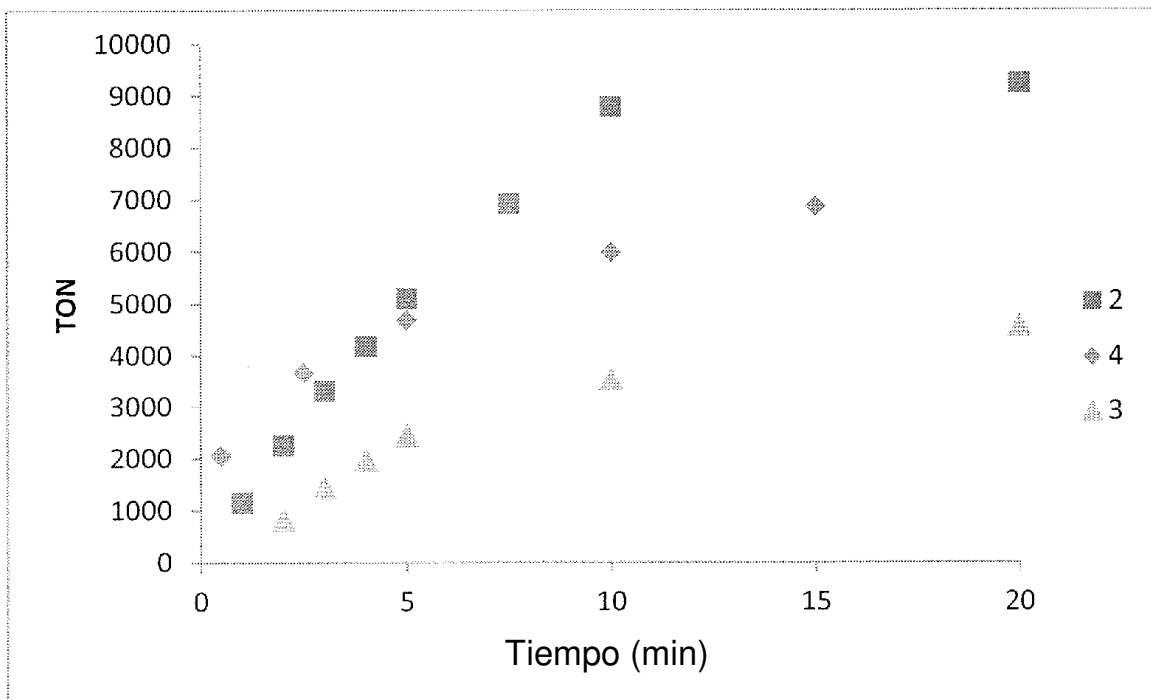


FIG. 4B

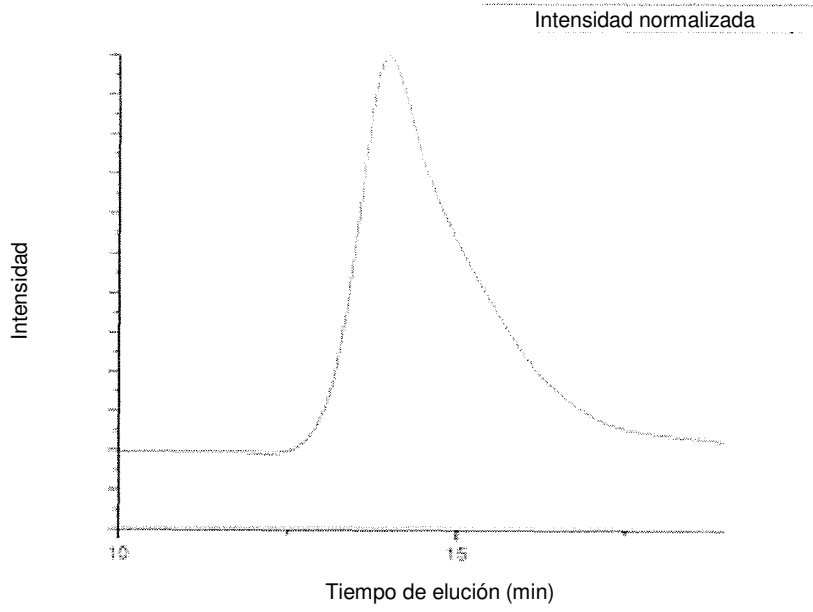


FIG. 5A

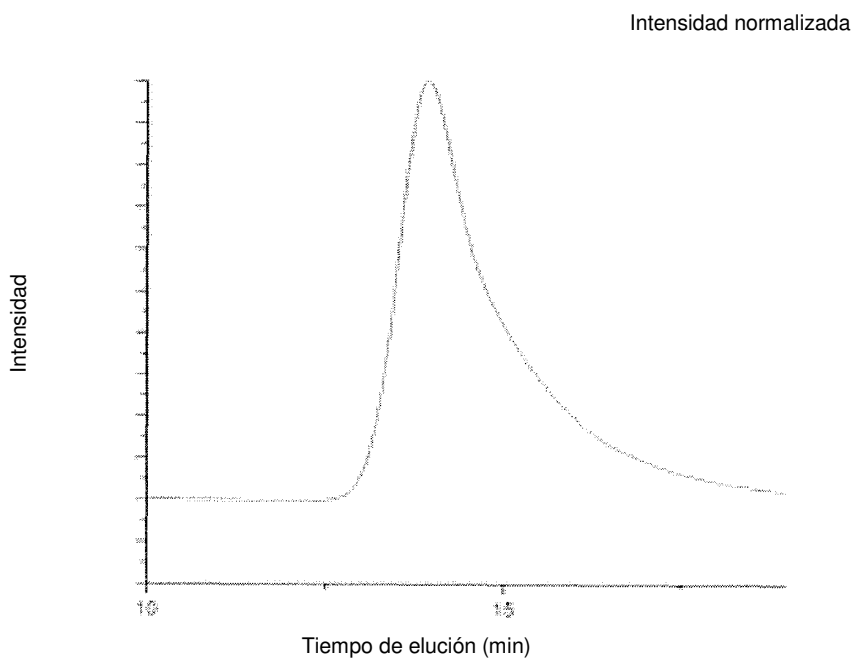


FIG. 5B

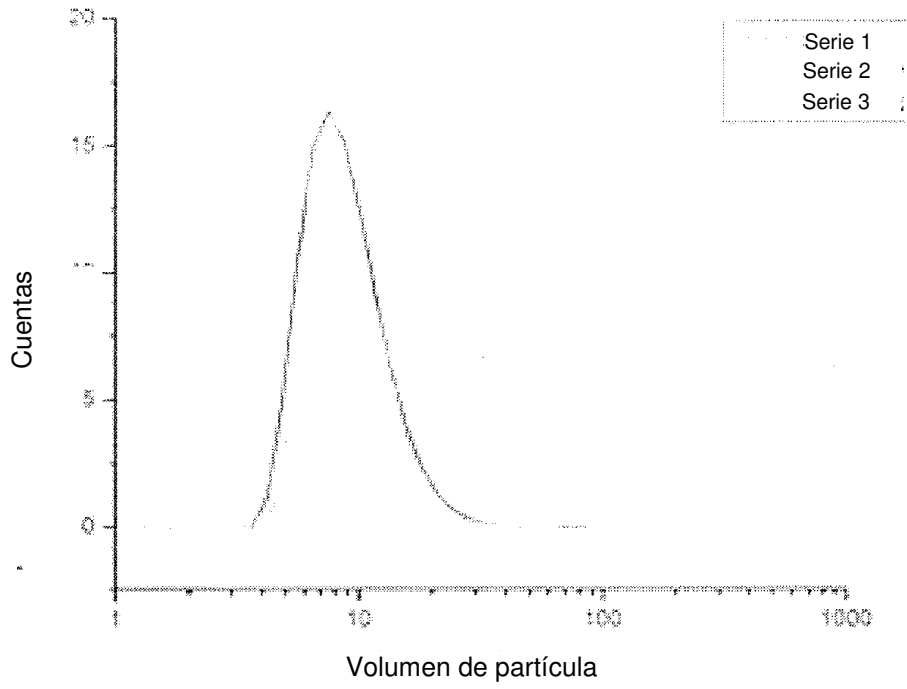


FIG. 6A

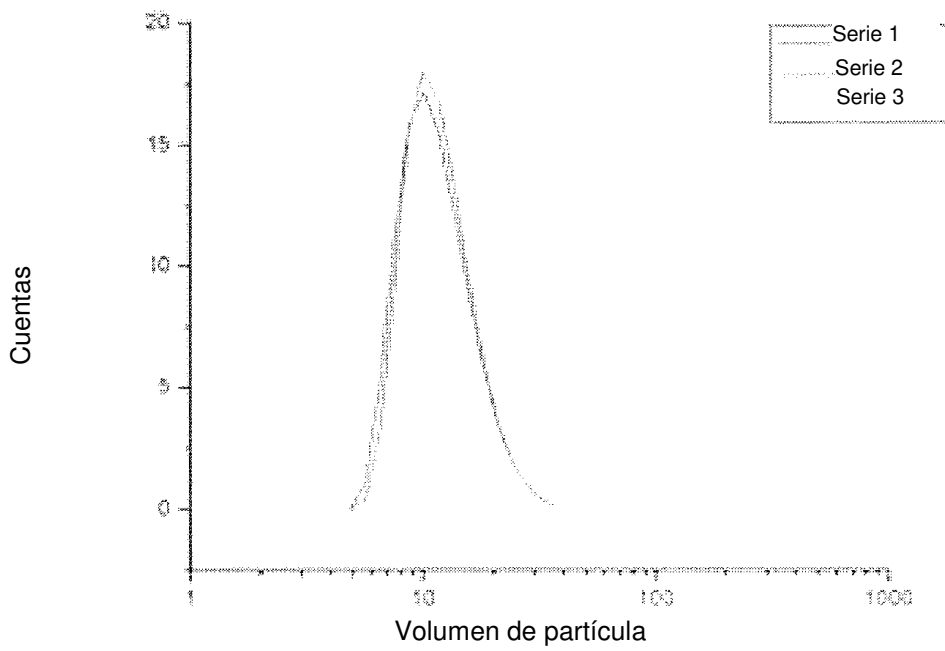


FIG. 6B



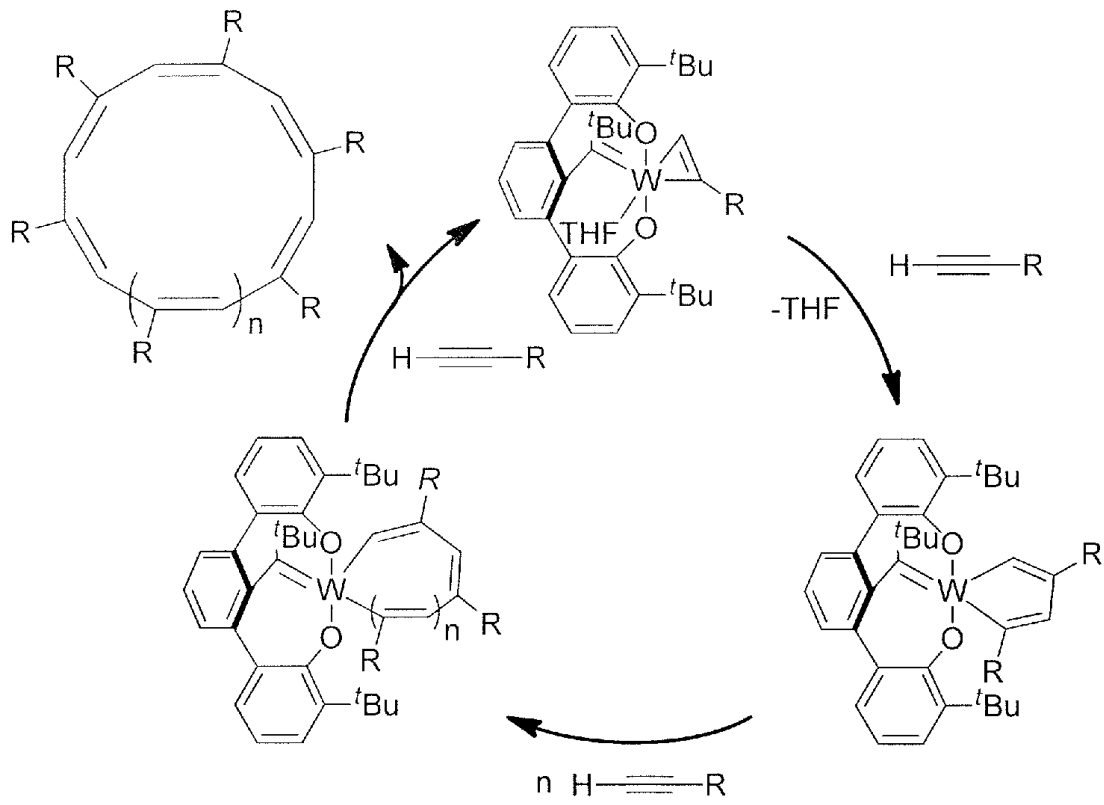


FIG. 7

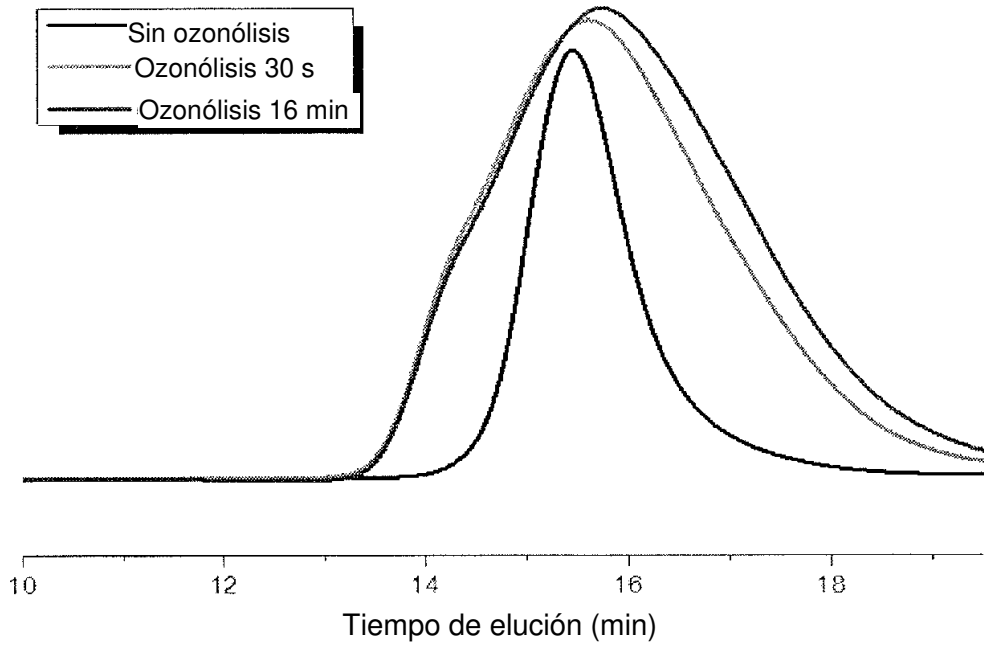


FIG. 8A

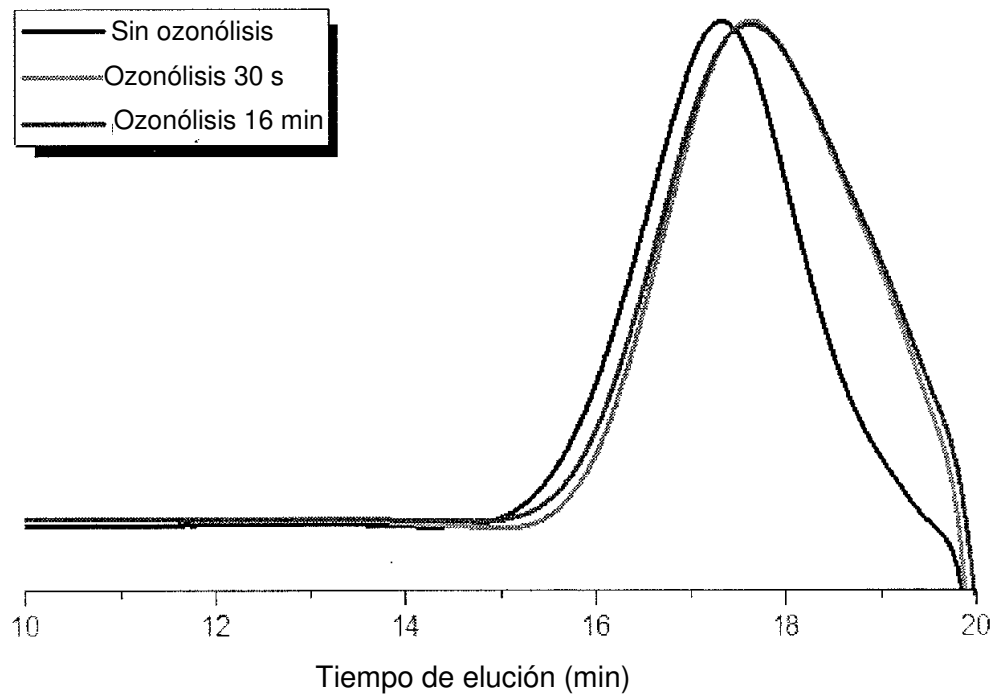


FIG. 8B

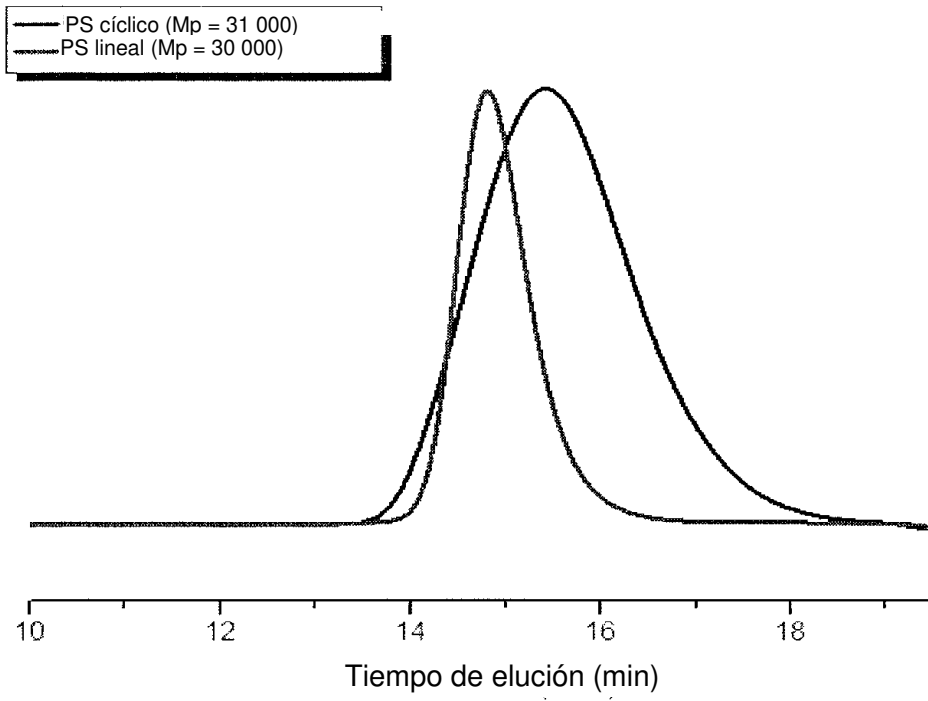


FIG. 9A

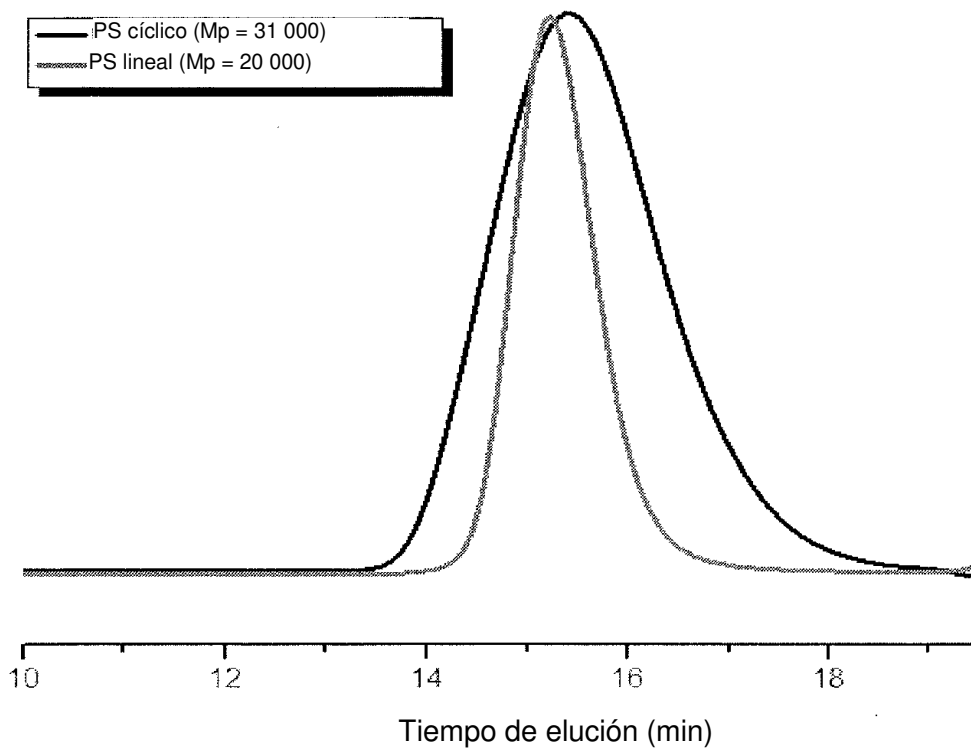


FIG. 9B