

Universidad de Oviedo

Facultad de Química

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

**SÍNTESIS Y AUTO-ORGANIZACIÓN DE COPOLÍMEROS
HÍBRIDOS DE BLOQUE (ORGÁNICO-INORGÁNICO) BASADOS
EN POLIFOSFACENOS**

David Presa Soto

Proyecto fin de Máster

Julio 2012

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2011-2012

D. **David Presa Soto**, Licenciado en Química, ha realizado la Memoria titulada “*Síntesis y auto-organización de copolímeros híbridos de bloque (Orgánico-Inorgánico) basados en polifosfacenos*” bajo la dirección de los Doctores Gabino A. Carriedo Ule y M. Alejandro Presa Soto en el Departamento Química Inorgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

D. Gabino A. Carriedo y D. M. Alejandro Presa Soto certifican que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del *Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible* correspondiente al Curso 2011-2012.

Oviedo, a 19 de Julio 2012

Fdo.: David Presa Soto

Fdo.: Gabino A. Carriedo Ule

Fdo.: M. Alejandro Presa Soto

Listado de abreviaturas

IPA	alcohol isopropílico
ATG	análisis termogravimétrico
a	ancho
DSC	calorimetría diferencial de barrido
GPC	cromatografía de exclusión por tamaños
d	débil
T.A.	temperatura ambiente
FT-IR	espectroscopía infraroja
f	fuerte
IPD	índice de polidispersidad
MeOH	metanol
m	multiplete
ma	muy ancho
md	muy débil
mf	muy fuerte
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina
M_n	peso molecular promedio en número
M_w	peso molecular promedio en peso
PS	poliestireno
PP	polifosfaceno
ppm	partes por millón
RMN	resonancia magnética nuclear
s	singulete
THF	tetrahidrofurano
TMS	trimetilsilano
UV	ultravioleta

ÍNDICE

I. INTRODUCCION	2
II. OBJETIVOS	18
III. DISCUSION DE RESULTADOS	21
1. Preparación de poliestireno (PS) mediante polimerización aniónica.	21
2. Poliestirenos funcionalizados en uno de los extremos de la cadena polimérica (poliestirenos “telequéricos”)	24
2.1. Preparación de $(\text{CH}_2\text{-CHPh})_n\text{-PPh}_2$ (PS-PPh ₂) (6)	24
2.1.1. Estudio de la preparación de PS-PPh ₂ mediante la modulación de la basicidad del poli(estiril)litio (2) con la adición de 1,1-difeniletileno	30
2.1.2. Preparación del copolímero de bloques $[\text{CH}_2\text{-CH(Ph)}]_{25}\text{-}b\text{-}[\text{N=P(OCH}_2\text{CF}_3)_2]_{10}$ (8)	33
2.1.3. Auto-organización del copolímero de bloques $[\text{CH}_2\text{-CH(Ph)}]_{25}\text{-}b\text{-}[\text{N=P(OCH}_2\text{CF}_3)_2]_{10}$ (8) en películas finas.	36
3. Diseño de metodologías sintéticas para la preparación de poliestirenos con geometrías prefijadas mediante moléculas plantilla.	37
3.1. Estudio de la reacción de poli(estiril)litio (PS-Li) con centros electrofílicos de Silicio (Cl-SiMe ₃ y Cl ₂ SiMe ₂)	38
3.1.1. Preparación de $(\text{CH}_2\text{-CH(Ph)-SiMe}_3)$ (PS-SiMe ₃) (12)	38
3.1.2. Preparación de $(\text{CH}_2\text{CH(Ph)})_2\text{Si(Me)}_2$ (PS-SiMe ₂ -PS) (13).	40

IV. CONCLUSIONES	48
V. PARTE EXPERIMENTAL	50
1. Condiciones de reacción	50
2. Instrumentación utilizada	51
3. Productos de partida	53
4. Preparación de poliestireno PS (3)	53
5. Poliestirenos dotados de funcionalidad en un extremo (Poliestirenos telequéricos)	56
5.1 Poliestireno-fosfina (PS-PPh ₂ , 6)	56
6. [CH ₂ CH(Ph)] ₂₅ - <i>b</i> -[N=P(OCH ₂ CF ₃) ₂] ₁₀ (8)	59
6.1. Reacción de Cl-PPh ₂ y Cl ₃ P=N-SiMe ₃ (9).	62
7. Poliestirenos con distintas geometrías basadas en la utilización de moléculas plantilla.	62
7.1 Poliestireno-SiMe ₃ (PS-TMS, 12)	62
7.2 (Poliestireno) ₂ -SiMe ₂ ((PS) ₂ -SiMe ₂ , 13)	66
8. Cálculos DFT.	67

I. INTRODUCCIÓN

1) Copolímeros de bloques.

Los copolímeros de bloques son macromoléculas formadas por dos o más bloques poliméricos unidos, principalmente, mediante enlaces de tipo covalente.¹ Recientemente han proliferado los ejemplos de copolímeros de bloques donde el enlace entre los distintos bloques es un enlace de hidrógeno,² un enlace coordinativo,³ etc.

La síntesis de copolímeros de bloques es uno de los campos de la química que más desarrollo ha experimentado en los últimos años. Parte del interés que despierta este tipo de polímeros radica en los aspectos relacionados con su auto-organización, tanto en estado sólido como en disolución, y en las nanoestructuras resultantes.¹ La existencia de dos o más bloques de distinta naturaleza unidos covalentemente (y generalmente inmiscibles), se traduce en una auto-organización de los mismos para generar microfases de dimensiones nanométricas como resultado de la minimización de la entropía libre del sistema. Así por ejemplo, un copolímero de bloques A-*b*-B en presencia de un disolvente específico para el bloque A (buen disolvente para el bloque A y mal disolvente para el bloque B), podría auto-organizarse de tal forma que se minimizaran las interacciones [bloque B-disolvente] y se maximizaran las [bloque A-disolvente] dando lugar a una estructura micelar donde el bloque B (núcleo) se encontrará rodeado del bloque A (corona) (Figura 1).

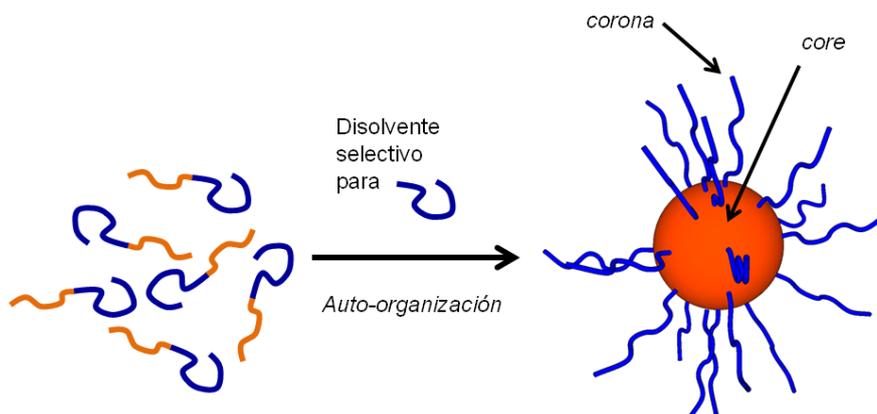


Figura 1: Detalle de la formación de una micela de geometría esférica en disolución a partir de un copolímero de dos bloques genérico A-*b*-B.

La morfología resultante dependerá de la composición, la relación de tamaños entre los bloques, las interacciones con el disolvente y/o aditivos, la arquitectura de los

¹ Lazzari, M.; Liu, G.; Lecommandoux, S. *Block Copolymers In Nanoscience* Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

² Sang-Ho, L.; Makoto, O.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3702.

³ Gohy, J. F.; Lohmeijer, B. G. G.; Schubert, U. S. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3472.

segmentos y el peso molecular del copolímero.⁴ Las nanoestructuras obtenidas pueden tener por tanto periodicidad bidimensional o tridimensional como resultado de la minimización de la energía libre en la interfase núcleo-corona,⁵ característica que convierte a los copolímeros de bloques en candidatos idóneos para ser utilizados como precursores de nuevas nanoestructuras con distintas geometrías y composiciones químicas y, por tanto, en materiales especialmente atractivos en los campos de la nanotecnología y la nanociencia.¹

A finales del siglo pasado, se desarrollaron una gran variedad de metodologías de polimerización *viva* tanto de monómeros orgánicos (principalmente tipo olefina), como inorgánicos (por ejemplo monómeros del tipo *N*-trimetilsilil-fosforanimina,⁶ $\text{XR}_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$; X = Cl, Br, de los que se hablará más adelante) u organometálicos (principalmente derivados tipo η^1 -silaferrocenofano).⁷ Estos trabajos extendieron ampliamente la naturaleza (y por tanto las propiedades) de los bloques constituyentes de este tipo de copolímeros, dando lugar a una expansión exponencial de las aplicaciones derivadas de la auto-organización de los mismos.¹

Los métodos de polimerización *viva* son muy variados (aniónicos, catiónicos, radicalarios, etc) y permiten la preparación de copolímeros de dos y más bloques con un alto control del peso molecular e índices de polidispersidad muy bajos ($\text{IPD} = M_w/M_n \leq 1.1$). La versatilidad sintética alcanzada en la actualidad facilita el diseño de geometrías o arquitecturas del copolímero de bloques final, modificando, por ejemplo, el número de segmentos poliméricos que salen de un mismo punto, sus longitudes, naturaleza, composición, etc. Además, pueden combinarse bloques de distinta naturaleza química (orgánica, inorgánica u organometálica)⁵ que posean distintas propiedades (flexibilidad, cristalinidad, quiralidad, etc). Esta capacidad de combinación de las distintas propiedades de cada uno de los fragmentos poliméricos enriquece enormemente la variedad de nanoestructuras que se pueden obtener por auto-organización de estos materiales (por ejemplo, la combinación de un bloque cristalino organometálico con un bloque flexible orgánico genera cilindros nanométricos en un disolvente selectivo para

⁴ Gohy, J. F. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 65. (b) Ries, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.

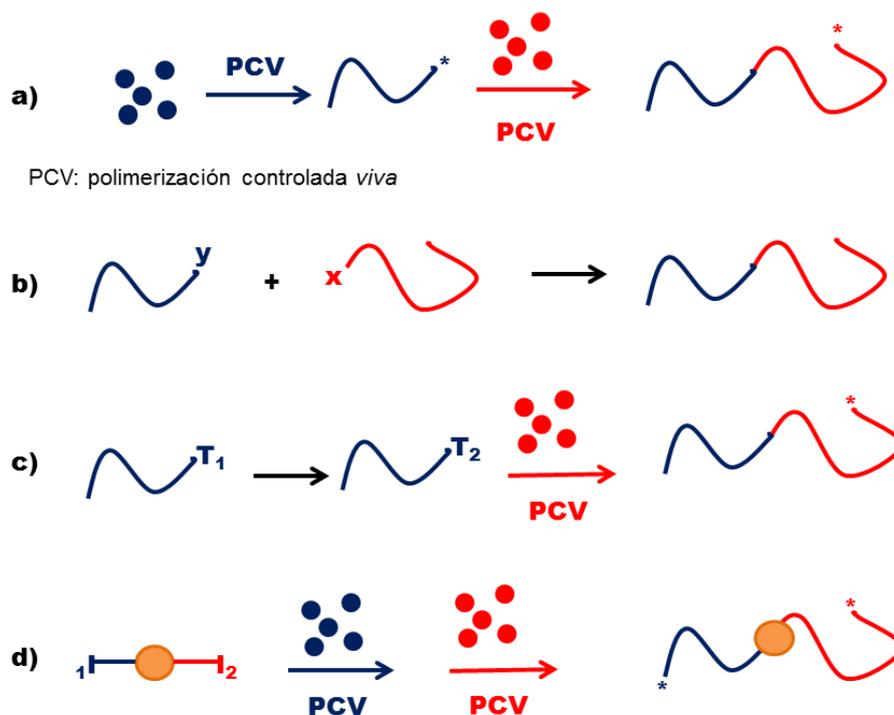
⁵ Thomas, E. L.; Anderson, D. M.; Henkee, C. S.; Hoffman, D. *Nature* **1988**, *334*, 598.

⁶ (a) Honeyman, C. H.; Manners, I.; Morrissey, C. T.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7035. (b) Allcock, H. R.; Honeyman, C. H.; Manners, I.; Crane, C. A.; Morrissey, C. T.; Nelson, J. M.; Reeves, S.D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7740.

⁷ Whittel, G. R.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.; Manners I. *Nature Mat.* **2011**, *10*, 176

el bloque orgánico, siendo la fuerza directora de la formación la cristalinidad del bloque organometálico).⁸

Las diferentes metodologías sintéticas basadas en polimerizaciones *vivas* que se utilizan en la preparación de copolímeros de bloques se pueden ver representadas en el Esquema 1.



Esquema 1: Métodos generales de preparación de copolímeros de bloques.

La adición secuencial de monómeros (Esquema 1a) es la metodología más comúnmente usada en la preparación de copolímeros cuyos bloques sean de la misma (o parecida) naturaleza. Las metodologías que utilizan acoplamiento selectivo (Esquema 1b) o modificaciones de los grupos finales para adecuarlos a la polimerización de otro monómero (Esquema 1c) suelen utilizarse para la síntesis de copolímeros donde los bloques poseen distinta naturaleza (por ejemplo orgánico-inorgánico) y, además, requieren mecanismos de polimerización distintos (por ejemplo catiónico-aniónico). Por último, los ejemplos de iniciadores bifuncionales (Esquema 1d) son escasos ya que estos deben ser, en general, compatibles con métodos de polimerización de distinta naturaleza.¹

⁸ Lazzari, M.; López-Quintela, M. A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1583.

Uno de los objetivos del presente trabajo de Máster es la preparación de copolímeros de bloques híbridos orgánico-inorgánico, en concreto poliestireno-*b*-polifosfaceno (PS-*b*-PP), donde la combinación de un bloque orgánico flexible (poliestireno) con un bloque fosfacénico fácilmente modificable (PP) podría dar lugar a novedosas nanoestructuras derivadas de su auto-organización.

Una posible estrategia sintética para la preparación de estos materiales sería muy similar a la descrita en el Esquema 1b. Una polimerización aniónica *viva* del estireno (**1**) proporcionaría un poli(estiril)lito (PS-Li, **2**) que funcionalizado en el extremo final con un grupo reactivo adecuado, podría iniciar la polimerización catiónica *viva* de monómeros tipo *N*-trimetilsilil-fosforanimina, $\text{XR}_2\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$; X = Cl, Br; para dar lugar al bloque fosfacénico (PP). Esta metodología implica combinar polimerizaciones aniónicas y catiónicas *vivas* de monómeros orgánicos e inorgánicos. Es por tanto necesario desarrollar reacciones de funcionalización selectivas de poliestirenos en uno de sus extremos (poliestirenos “*telequélidos*”,⁹ actualmente hay ejemplos con una (*mono*-telequélidos) o dos (*di*-telequélidos) terminaciones activas, que pueden ser iguales (*homo*) o diferentes (*hetero*)) con el fin de obtener poliestirenos reactivos capaces de iniciar la polimerización del bloque fosfacénico (PP).

El desarrollo de métodos sintéticos para la preparación de poliestirenos telequélidos permite también utilizar sus funcionalidades como puntos reactivos frente a moléculas orgánicas, inorgánicas u organometálica. Estas moléculas permitirían conectar simultáneamente cadenas poliméricas sobre ellas, generando polímeros con geometrías pre-fijadas por la molécula escogida (lineal, trigonal, piramidal, tetraédrica, etc.).¹⁰

2) Poliestirenos funcionalizados en uno de los extremos (poliestirenos “*telequélidos*”).

De acuerdo con la IUPAC, un polímero telequélido es aquel que posee un extremo (o grupo final) reactivo, es decir, que posea la capacidad de formar selectivamente un enlace con otra molécula. Dependiendo de la funcionalidad (que debe distinguirse de la que aporte el grupo final derivado del proceso de polimerización) se pueden encontrar

⁹ De *tele* (lejos) y *chele* (pinza, garra, etc.). Se emplea para polímeros con una función química activa en sus extremos (Stevens, M. P. *Polymer Chemistry* Oxford, 1990, pag. 99).

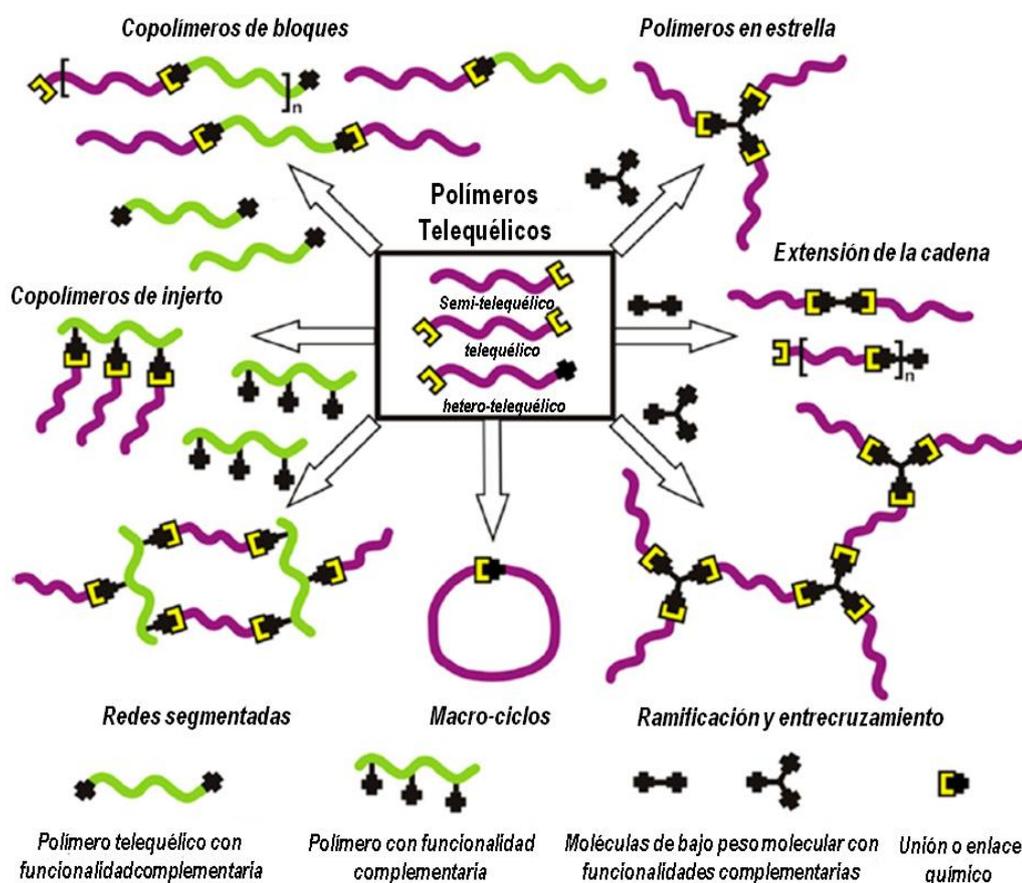
¹⁰ Hadjichristidisa, N.; Iatroua, H.; Pitsikalisa, M.; Maysb, J. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068.

polímeros *mono-*, *di-*, *tri-* y *multi-*telequélidos (en general *poli-*telequélidos). Se puede expresar este grado de funcionalidad (f) atendiendo a la siguiente fórmula:

$$f = \frac{\text{Número de grupos funcionales}}{\text{Número de cadenas poliméricas}}$$

En química de polímeros se suele considerar un polímero telequélido a aquel que posee una estructura lineal y sus dos grupos finales (funcionales) son idénticos. Cuando el polímero posee dos diferentes grupos finales se habla de polímeros *hetero-* ó *semi-*telequélidos dependiendo que ambos grupos posean funcionalidad (*hetero-*) o solamente uno de ellos (*semi-*).

Los primeros trabajos pioneros con polímeros telequélidos se desarrollaron a mediados del siglo pasado,¹¹ aunque el concepto de telequélido no quedó perfectamente establecido hasta 15 años después.¹² La generación de diferentes arquitecturas poliméricas (Esquema 2) ha sido una de las aplicaciones de los polímeros telequélidos que más atención ha despertado.¹³



Esquema 2: Diferentes arquitecturas poliméricas derivadas de la utilización de polímeros telequélidos.

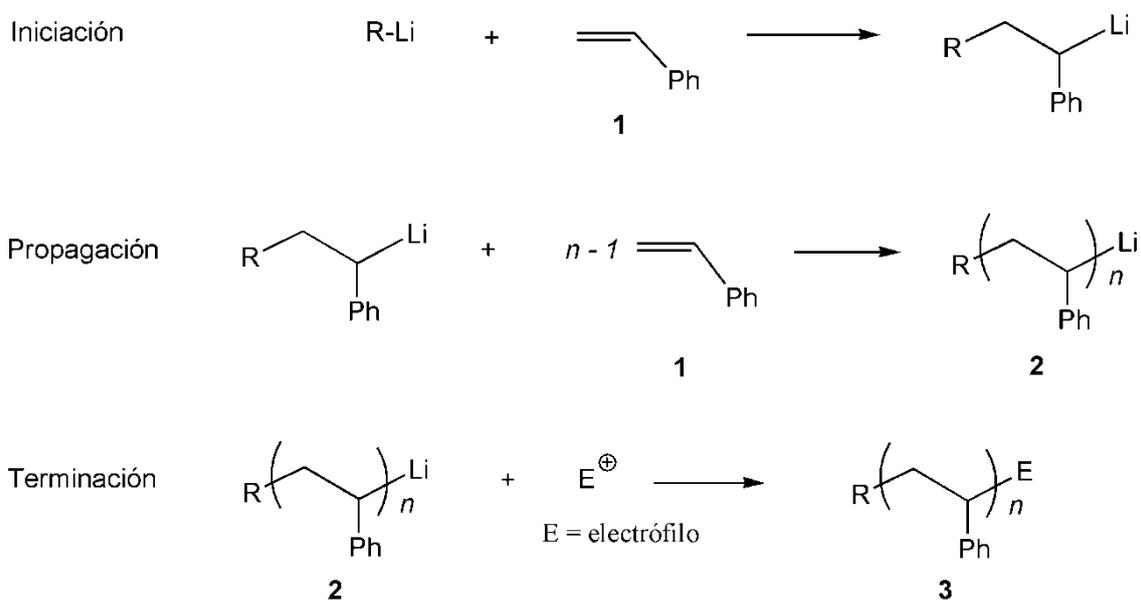
¹¹ Bayer, O. *Angew. Chem.* **1947**, 59, 257.

¹² Ureack, C. A.; Hsieh, H. L.; Buck, O. G. *J. Polym. Sci.* **1960**, 46, 535.

¹³ Tasdelen, M. A.; Kahveci, M. U.; Yagci, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 455.

Por otro lado, el poliestireno (**3**) se puede preparar mediante polimerización aniónica,⁸ catiónica¹⁴ o radicalaria.¹⁵ De todas ellas la polimerización aniónica *viva* iniciada por compuestos organolíticos presenta considerables ventajas para la síntesis de copolímeros de bloques ya que da lugar a bajos índices de polidispersidad (IPD) y un alto control del peso molecular. Además, es una de las rutas más atractivas hacia la obtención de poliestirenos funcionalizados en uno de los extremos. Este tipo de polimerización da lugar a poli(estiril)litio (PS-Li, **2**) un polímero que, en principio, proporciona una ruta directa para su funcionalización con electrófilos (Esquema 3).

Los procesos de polimerización aniónica *viva* fueron descubiertos por Swarcz en 1956¹⁶ y se basan en la reacción de un iniciador organolítico (R-Li) con olefinas (que no posean H_β que puedan dar lugar a reacciones secundarias de desprotonación). En el proceso de propagación, el carbanión generado es capaz de atacar a más moléculas de estireno (**1**) hasta consumirlo completamente dando lugar a PS-Li (**2**). La terminación se produce al añadir un electrófilo que actúe de *terminador* (Esquema 3).



Esquema 3: Esquema de la polimerización aniónica *viva* de estireno iniciada por R-Li.

La preparación de poliestirenos funcionalizados en unos de sus extremos se puede abordar por dos rutas diferentes: (a) introduciendo la funcionalidad en el iniciador

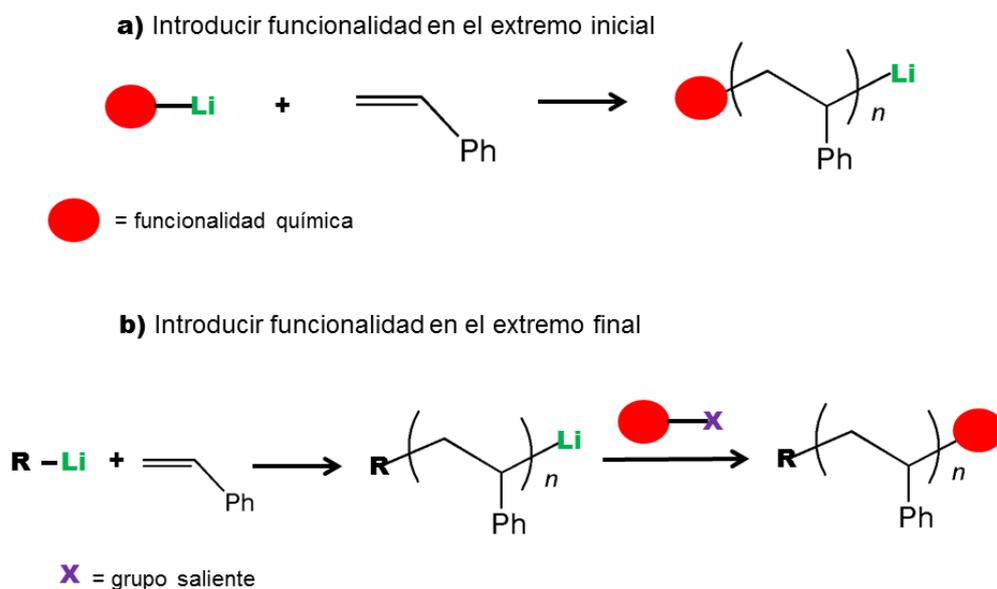
¹⁴ Li, B.; Liu, W.; Wu, Y. *Polymer* **2012**, 53, 3194.

¹⁵ Greszta D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1996**, 29, 7661.

¹⁶ Swarcz, M. *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 49, 1.

Introducción

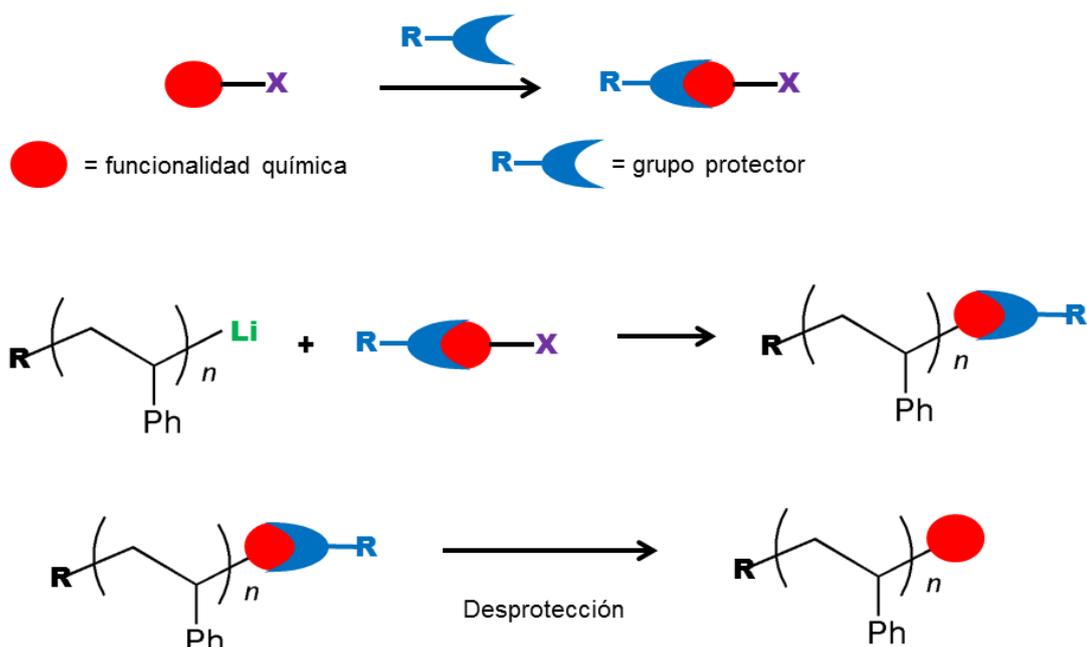
(Esquema 4a); (b) funcionalizando el PS-Li (**2**) generado en la etapa de propagación de la polimerización, utilizando electrófilos adecuados (Esquema 4b).



Esquema 4: Métodos generales de preparación de poliestirenos telequélcos

Es importante destacar que en la mayoría de los casos las funcionalidades deben utilizarse protegidas, siendo necesario un paso adicional de desprotección.¹⁷ Por ejemplo los grupos con hidrógenos ácidos (por ejemplo grupos amino, alcohol o ácido carboxílico) no se pueden introducir directamente sobre el extremo del PS-Li (**2**) ya que los hidrógenos ácidos darían lugar a reacciones de tipo ácido-base (Esquema 5). Es por lo tanto importante buscar metodologías sintéticas limpias y directas que permitan preparar poliestirenos telequélcos con facilidad y de una forma general.

¹⁷ Hirao, A.; Hayashi, M. *Acta Polym.* **1999**, *50*, 219.



Esquema 5: Esquema general de protección-desprotección de grupos funcionales no compatibles con la polimerización aniónica *viva*.

Entre la amplia variedad de poliestirenos funcionalizados en uno de sus extremos recogidos en la bibliografía, destacan los que contienen el grupo amino ($-\text{NR}_2$), cuya preparación se puede abordar introduciéndolo como terminador tras la polimerización,¹⁸ (Esquema 4b) o en el iniciador de la polimerización (Esquema 4a).¹⁹

Además del grupo amino también se han preparado poliestirenos telequéricos con grupos ácido carboxílico,²⁰ anhídrido²¹ o alcohol²² entre otros, mostrando una gran variedad de aplicaciones en distintas áreas de la química.²³

Por lo general, estas reacciones de funcionalización no son sencillas y, en muchos casos, conducen a mezclas de productos debido a la presencia de reacciones secundarias. Así por ejemplo, la reacción de PS-Li (**2**) con R-Cl (R = alquilo, arilo) da

¹⁸ (a) Quirk, R. P.; Cheng, P. *Macromolecules* **1986**, *19*, 5. (b) Messman, J. M.; L. Picke, D. L.; Goswami, M.; Uhrig, D. W.; Sumpteraband, B. G.; Maysac, J. W. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2481.

¹⁹ Varshney, S. K.; Song, Z.; Zhang, J. X.; Jerome, R. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3400.

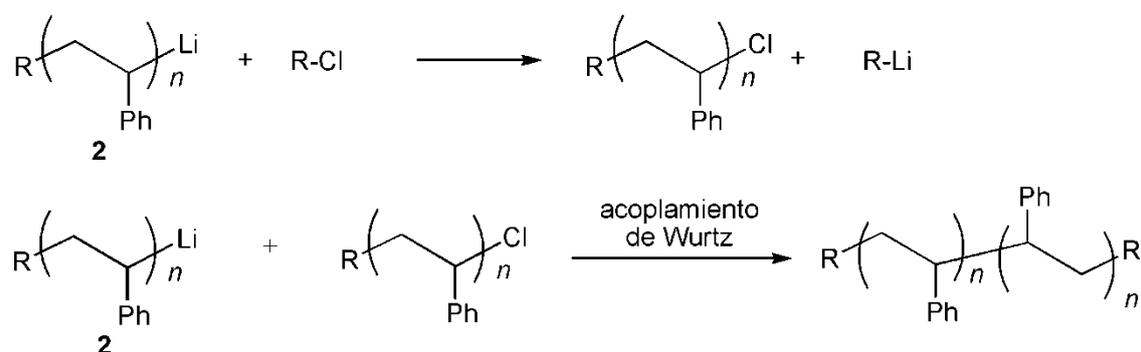
²⁰ (a) Quirk, R. P.; Yin, J.; Fetters, L. J.; Kastrup, R. V. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2262. (b) Quirk, R. P.; Yin, J.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1989**, *22*, 85.

²¹ Park, I.; Barlow, J. W.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1329.

²² Quirk, R. P.; Lizarraga, G. M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3424.

²³ Kima, J.; Kima, S. S.; Kima, K. H.; Jina, Y. H.; Honga, S. M. *Polymer* **2004**, *45*, 3527.

lugar, además de al esperado producto PS-R, a otro tipo de reacciones secundarias como el acoplamiento de Wurtz (Esquema 6).²⁴



Esquema 6: Reacciones secundarias de acoplamiento. Acoplamiento de Wurtz.

Por tanto estas reacciones de funcionalización de poli(estiril)lítico (**2**) requieren una correcta elección de las variables experimentales como el disolvente (polaridad), la temperatura, o la adición de distintos aditivos que, sin interferir en el proceso de polimerización, favorezcan la funcionalización final por sustitución electrófila al estabilizar el litiado.²⁵

Algunas metodologías alternativas se basan en la adición de grupos que modulen la basicidad del PS-Li (**2**) en el sentido de facilitar la posterior reacción con el electrófilo adecuado. Uno de los reactivos más utilizados es el 1,1-difeniletileno. La reacción de este con PS-Li (**2**) da lugar a un nuevo poli(estiril)lítico (**4**), donde el carbanión terminal resultante es energéticamente más estable²⁶ (Esquema 7).



Esquema 7: Modulación de la reactividad del PS-Li (**2**) mediante la adición de 1,1-difeniletileno

La adición de electrófilos sobre el poli(estiril)lítico estabilizado (**4**) para dar lugar a poliestirenos funcionalizados con grupos alcohol, amino, ácido carboxílico y sulfóxido, resulta mucho más eficiente que sobre el poli(estiril)lítico (PS-Li, **2**), ya que los rendimientos mejoran considerablemente. Así por ejemplo, mientras que la reacción

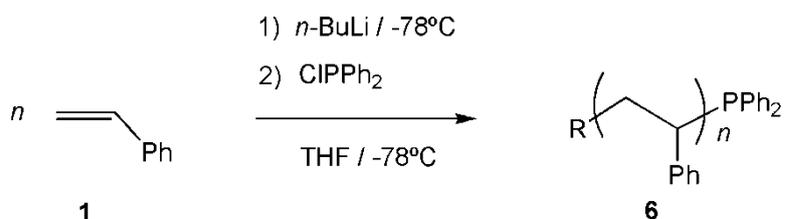
²⁴ Cheol Cho, J.; Kim, K. H.; Kim, K. U.; Kwak, S.; Kim, J.; Jo, W. H.; Chun, M. S.; Lee, C. H.; Yeo, J. K.; Quirk, R. P. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1743.

²⁵ Carlotti, S.; Desbois, P.; Warzelhan, V.; Deffieux, A. *Polymer* **2009**, *50*, 3057.

²⁶ P Quirk, R. P.; Yoo, T.; Lee, Y.; Kim, J.; Lee, B. *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 67.

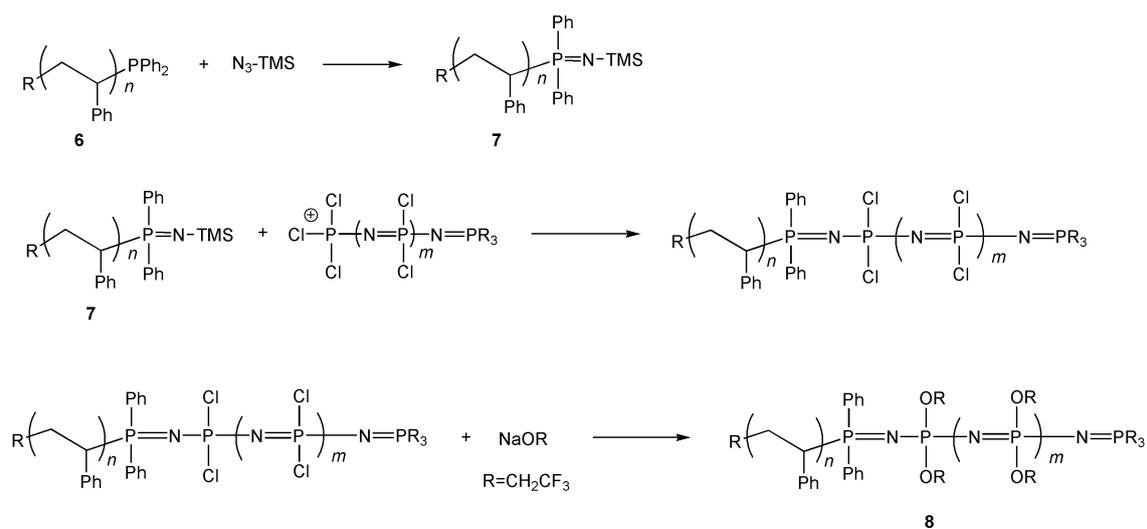
3) Poliestirenos *tequeléticos* funcionalizados con grupos fosfina (PS-PPh₂, **6**). Copolímeros de bloque poliestireno-*b*-polifosfaceno (PS-*b*-PP).

La síntesis de PS-PPh₂ (**6**) fue descrita en 2000 por el grupo de H. R. Allcock y colaboradores y es hasta el momento la única publicada para este polímero³⁰ (Esquema 9).



Esquema 9: Método descrito por el grupo de H. R. Allcock para la obtención de **6**.

Los autores describen que la reacción directa de PS-Li (**2**) con un gran exceso de clorodifenilfosfina (Cl-PPh₂), en THF a -78 °C, da lugar al poliestireno telequético PS-PPh₂ (**6**) con bajos índices de polidispersidad (IPD = 1.04) y alto control del peso molecular medio. Mediante la reacción de Staudinger con la azida de trimetilsilano (N₃-SiMe₃), este polímero da lugar al poliestireno telequético **7** (Esquema 10), que se utiliza como desactivador frente a muestras *vivas* de poli(dicloro)fosfaceno, [N=PCl₂]_{*n*}, en una reacción tipo *macromolécula-macromolécula* lo que origina el polifosfaceno de bloques PS-*b*-[N=PCl₂]_{*n*}, que tras sustitución de los cloros del bloque [N=PCl₂] por un nucleófilo adecuado genera el polímero final (**8**) (Esquema 10).



³⁰ Prange, R.; Reeves, S. D.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5763.

Esquema 10: Ruta de síntesis para el copolifosfaceno de bloques PS-*b*-PP (**8**) propuesta por H. R. Allcock y colaboradores.

Posteriormente, los mismos autores publicaron una síntesis alternativa de PS-*b*-PP (**8**) utilizando esta vez poliestirenos funcionalizados con grupos amino en uno de sus extremos y posterior reacción *macromolécula-macromolécula* frente a muestras vivas de poli(dicloro)fosfaceno, $[N=PCl_2]_n$.³¹

En general, las metodologías que implican una reacción *macromolécula-macromolécula* dan lugar a bajos rendimientos ya que, a medida que avanzan la reacción, el aumento de viscosidad del medio y el gran volumen ocupado por los reactivos (polímeros), hacen que la velocidad de difusión de estos sea muy lenta, disminuyendo la probabilidad de los encuentros. Además la purificación de los productos es casi siempre dificultosa, ya que se trata de mezclas de polímeros con diferentes pesos moleculares que deben ser separados muy limpiamente por fraccionamiento.

La síntesis de copolímeros de bloques requiere de metodologías modernas que permitan la polimerización por adición secuencial monómeros, haciendo uso de reacciones sin cambio de recipiente (“*one-pot*”) que den lugar a mezclas de reacción fácilmente purificables.

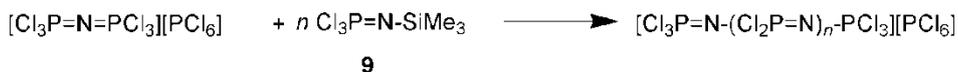
El presente trabajo pretende desarrollar metodologías sintéticas para preparar PS-*b*-PP a partir de PS-PPh₂ (**6**) en reacciones de adición secuencial de monómeros.

La polimerización catiónica viva de *N*-trimetilsilil-triclorofosforanimina, Cl₃P=N-SiMe₃ (**9**) iniciada por PCl₅ fue descrita por primera vez en 1995.³² Esta es, hasta el momento, la única metodología que conduce al poli(dicloro)fosfaceno, $[N=PCl_2]_n$, con control del peso molecular y bajos índices de polidispersidad (≤ 1.3) (Esquema 11)

Iniciación



Propagación



Esquema 11: Polimerización catiónica viva de **9**.

³¹ Cho, S. Y.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4484.

³² Allcock, H. R.; Honeyman, C. H.; Manners, I.; Crane, C. A.; Morrissey, C. T.; Nelson, J. M.; Reeves, S.D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7740.

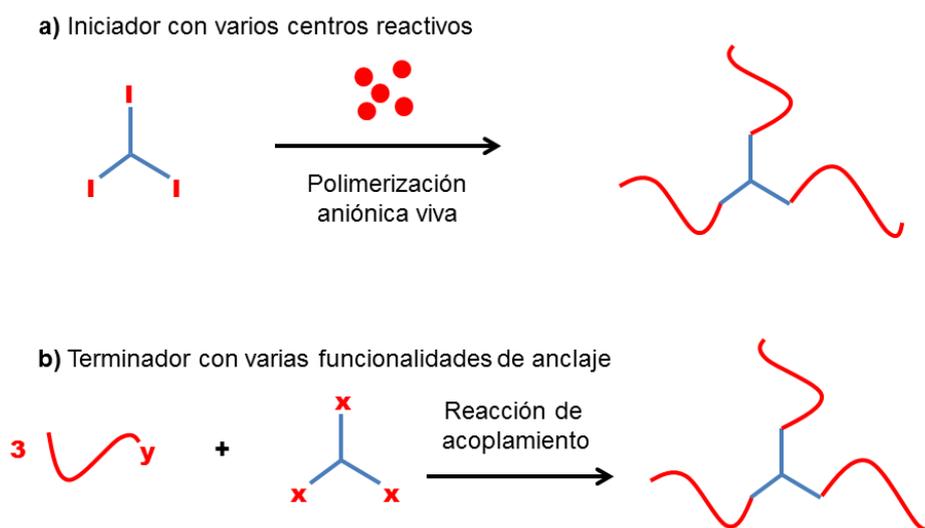
En trabajos recientes se ha puesto de manifiesto que la polimerización de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**9**) puede ser iniciada por especies de fósforo (V) del tipo PR_3Cl_2 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, n\text{-Bu}$).³³ También se han utilizado con éxito polímeros funcionalizados con grupos $-\text{PR}_2\text{Cl}_2$ en un extremo de la cadena polimérica para la preparación de copolifosfacenos de bloques con muy bajos IPD (≤ 1.2) y alto control del peso molecular, en reacciones de adición secuencial de monómeros.³⁴

En este trabajo pretendemos extender dicha metodología a la preparación de PS-*b*-PP (**8**).

4) Poliestirenos con distintas geometrías basadas en el uso de moléculas plantilla.

La preparación de polímeros con geometrías definidas, diferentes de la lineal, es uno de los retos sintéticos más importantes en la química de macromoléculas.³⁵

Desde el punto de vista de las propiedades (sobre todo derivadas de la auto-organización), una de geometrías más atractivas la presentan los polímeros en estrella.¹ La preparación de polímeros con geometría en estrella se puede llevar a cabo, de una forma general, de dos formas: (a) mediante iniciadores multifuncionales, (b) mediante reactivos con varios puntos reactivos capaces de reaccionar con poliestirenos funcionalizados (Esquema 12).



Esquema 12: Métodos generales de obtención de geometrías en estrella.

³³ Huynh, K; Rivard, E.; Leblanc, W.; V. Blakstone, Manners, I. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7922.

³⁴ Presa Soto, A.; Manners, I. *Macromolecules* **2009**, *42*, 40.

³⁵ Hadjichristidisa, N.; Iatroua, H.; Pitsikalisa, M.; Maysb. J. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068.

Todas ellas se basan en el empleo de una molécula que imponga una determinada disposición espacial y por tanto distintas geometrías.³⁶

Por medio de estas metodologías se pueden obtener tanto estrellas simétricas como asimétricas.³⁷ Estas últimas pueden variar entre cadenas de la misma naturaleza pero de distinto peso molecular, cadenas que son copolímeros de bloques pero que están unidos a la molécula plantilla por uno u otro bloque indistintamente, o bien cadenas que portan en los extremos funcionalidades diferentes (Figura 2).

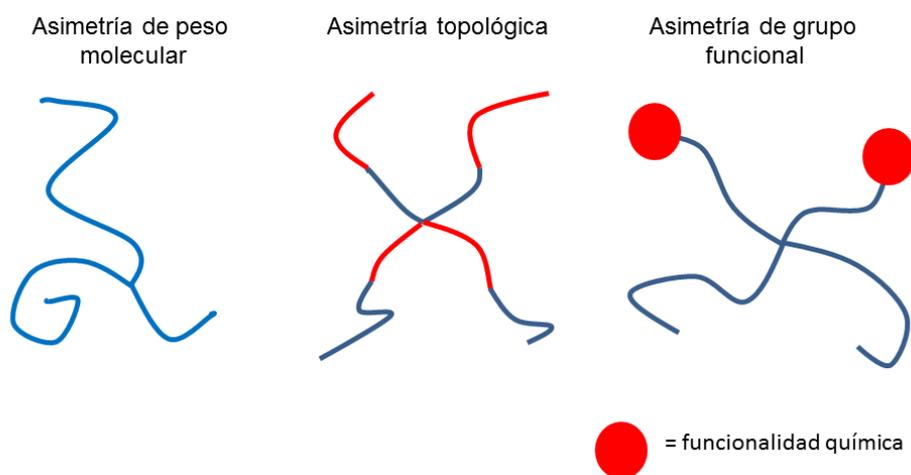


Figura 2: Distintos tipos de polímeros con geometría en estrella.

También pueden obtenerse polímeros con geometría de estrellas donde cada rama es un polímero de distinta naturaleza.³⁸ Este tipo de polímeros se conocen con el nombre de *miktoarm* (Figura 3).

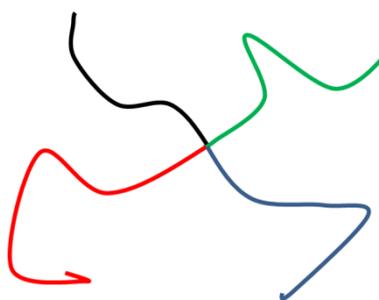


Figura 3: Polímero con geometría de estrella asimétrica (Miktoarm).

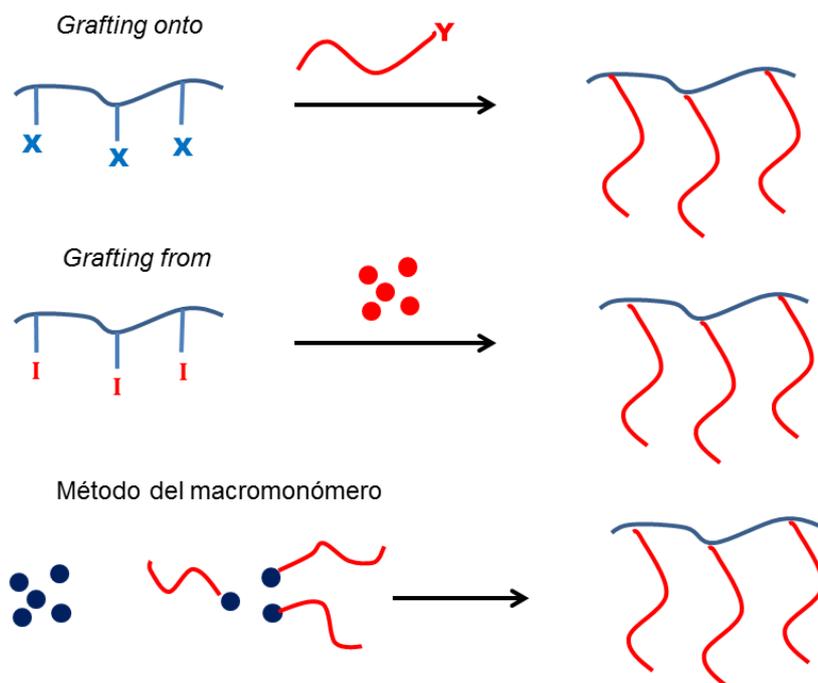
³⁶ Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747.

³⁷ Higashihara, T.; Hayashi, M.; Hirao, A. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 323.

³⁸ (a) Hirao, A.; Murano, K.; Oie, T.; Uematsu, M.; Goseki, R.; Matsuo, Y. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1219.

(b) Driva, P.; Lohse, D. J.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1826.

Geometrías más complejas pueden prepararse basándose en lo que se denominan *polímeros de injerto*. Se pueden describir dos tipos de metodologías sintéticas según que la síntesis se lleve a cabo a partir de polímeros lineales que se funcionalizan (*grafting from*) o de dos monómeros (siendo generalmente uno polimérico u oligomérico) que se copolimerizan (*grafting onto*)³⁹ (Esquema 13).



Esquema 13: Geometrías obtenidas a partir de copolímeros de injerto.

También se han descrito otras morfologías más complejas derivadas de polímeros y copolímeros ramificados aunque los ejemplos son más escasos.⁴⁰

Gran parte de estas metodologías sintéticas se basan en el empleo de macro-iniciadores o macro-terminadores (ver Esquema 12) de la polimerización muy complejos y difícilmente accesibles. En este trabajo se pretende estudiar las reacciones del poli(estiril)lito, PS-Li (**2**), frente a moléculas simples que puedan prefijar distintas geometrías de una forma fácil y eficiente.

La bibliografía recoge solamente un trabajo donde se emplean clorosilanos del tipo $\text{SiCl}_x\text{Me}_{4-x}$ como moléculas plantilla para la preparación de poliestirenos con geometría en estrella. Los autores describen la baja reactividad del PS-Li (**2**) con SiCl_2Me_2 , lo que obliga a recurrir a modificaciones del PS-Li (**2**) para obtener conversiones apreciables del producto de doble adición PS-SiMe₂-PS (**13**). En este trabajo se pretenden

³⁹ Hirao, A.; Kawano, H.; Ryu, S. W. *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 275.

⁴⁰ Ito, K *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 581.

Introducción

encontrar las condiciones que permitan obtener PS-SiMe₂-PS (**13**) a partir de PS-Li (**2**) directamente, para posteriormente extrapolarlas al resto de clorosilanos SiCl_xMe_{4-x} y obtener así distintas geometrías en estrella.

II. OBJETIVOS

Objetivos

El principal objetivo que se planteo al principio del presente trabajo de Máster fue la exploración de las tres áreas en las que el estudiante pretende realizar su labor investigadora durante su Tesis Doctoral

1. Preparación de polímeros funcionalizados en sus extremos (polímeros *telequélidos*, incluyendo derivados *semi-* y *hetero- telequélidos*).

1.1. Para ello se planteó la preparación de un poliestireno (PS) *semi-telequélido* (aunque, y de forma general, nos referiremos a este tipo de polímeros como telequélidos) funcionalizado con grupos difenilfosfino (-PPh₂), PS-PPh₂, del que solo se conoce un precedente en la literatura. Este polímero puede ser precursor de copolímeros de bloques y dar lugar a polímeros con geometrías complejas en reacciones de coordinación a distintos fragmentos metálicos u organometálicos.

2. Preparación de copolímeros de bloques híbridos (orgánico-inorgánico) y el estudio de su auto-organización.

2.1. Para ello se planteo la puesta a punto de una metodología sintética que permita la preparación de copolímeros de bloques híbridos derivados de la presencia de un bloque orgánico, poliestireno (PS), y otro inorgánico, polifosfaceno (PP). Se pretende realizar un pequeño estudio preliminar de la auto-organización de estos materiales (PS-*b*-PP) en películas finas.

3. Generación de nuevas geometrías poliméricas utilizando metodologías sencillas basadas en la utilización de moléculas que actúen como plantilla.

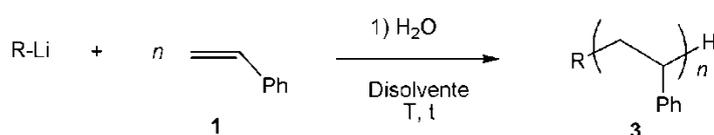
3.1. Para ello se planteó, como una primera aproximación, el estudio de la reacción directa entre el poli(estiril)lito y distintos clorosilanos del tipo Cl_xSiMe_{4-x} con el fin de preparar polímeros en estrella con diferente número de ramas. Se pretende evaluar el efecto que sobre la reacción tiene la adición de poli-aminas tales como la N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina (TMEDA).

III. DISCUSION DE RESULTADOS

1. Preparación de poliestireno (PS) mediante polimerización aniónica.

Dado que era la primera vez que nuestro grupo de investigación abordaba la polimerización aniónica *viva* de monómeros orgánicos de tipo olefínico (estireno (**1**)), y la gran variedad de condiciones de polimerización (iniciador, disolvente, concentración, etc.) descritas en la bibliografía,⁴¹ se decidió, en primer lugar, determinar las que conducen a los mejores resultados (especialmente en cuanto al control del peso molecular, y la baja polidispersidad), en nuestro entorno de trabajo.

Tabla 1: Condiciones utilizadas en la reacción de polimerización aniónica de estireno.



	Disolv.	R-Li ^a	T (°C)	t (horas)	[estireno] mol / L	[estireno]/[R-Li]	M _n (IPD) ^b
1	THF	<i>n</i> -BuLi	-78	2	0.77	25	108168 (2.60)
2	THF	<i>n</i> -BuLi	-90	2	0.77	25	26416 (2.27)
3	THF	<i>n</i> -BuLi	-90	2	1.3	25	74230 (3.60)
4	THF	<i>n</i> -BuLi	-50	2	0.77	25	3891 (1.33)
5	THF	<i>sec</i> -BuLi	-78	2	1.3	25	2437 (1.16)
6	THF	<i>sec</i> -BuLi	-90	2	1.3	25	4181 (1.22)
7	Ciclohex.	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	12	6153 (1.31)
8	Ciclohex.	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	25	5802 (1.30)
9	Ciclohex.	<i>sec</i> -BuLi	RT	2	2.7	12	1408 (1.05)
10	Ciclohex.	<i>sec</i> -BuLi	RT	2	2.7	25	2143 (1.08)
11	Ciclohex.	<i>sec</i> -BuLi	RT	0.66	2.7	50	6645 (1.15)
12	Tolueno	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	12	5160 (1.27)
13	Tolueno	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	25	5288 (1.32)
14	Tolueno	<i>sec</i> -BuLi	RT	2	2.7	12	1529 (1.06)

^a Se utilizaron disoluciones de *n*-BuLi 2.5 M en hexano y *sec*-BuLi 1.3 M en hexano. ^b Pesos moleculares obtenidos por cromatografía de exclusión por tamaños GPC.

⁴¹ Fetters, L. J.; Lustofi, J.; Quirk, R. P.; Vass, F.; Young, R. N. *Adv. Polym. Sci.* 56. Springer 1984.

Para ello se estudió la polimerización aniónica del estireno empleando como iniciador distintas disoluciones comerciales de compuestos organolíticos (*n*-BuLi y *sec*-BuLi), en varios disolventes (ciclohexano, tolueno y THF) y temperaturas (desde -90 °C hasta temperatura ambiente) (ver Tabla 1).

La polimerización llevada a cabo en THF a -78 °C y -90 °C e iniciada por *n*-BuLi (entradas 1-3 de la Tabla 1) da lugar a poliestirenos (**3**) de pesos moleculares no controlados e índices de polidispersidad (IPD) generalmente altos (≥ 2.3). El aumento de la concentración de estireno (entradas 2 y 3 de la Tabla 1) da lugar a un incremento significativo en el IPD (3.6) debido a la gelificación de la mezcla de reacción con el tiempo, a medida que aumenta el peso molecular del poli(estiril)litio. Un aumento de la temperatura a -50 °C (entrada 4 de la Tabla 1) dio lugar a un poliestireno con un peso molecular muy cercano al esperado ($M_n = 3891$) para un polímero de 25 unidades repetidas ($M_n = 2600$) y, lo que es más importante, con IPD bajo (1.33). Los intentos por llevar a cabo la polimerización del estireno por encima de -50 °C no condujeron a una mejora de los resultados debido a la inestabilidad del poli(estiril)litio, PS-Li (**2**), en THF por encima de dicha temperatura.⁴² La utilización de *sec*-BuLi como iniciador condujo, tanto a -78 °C como a -90 °C (entradas 5 y 6 de la Tabla 1), a poliestirenos con un alto control del peso molecular medio obtenido ($M_n = 2437$ y 4181 respectivamente) e IPD muy bajos (IPD = 1.16 y 1.22 respectivamente). Esto se debe a la mayor velocidad de iniciación con un organolítico más básico (*sec*-BuLi frente a *n*-BuLi).

Cuando la reacción se lleva a cabo en disolventes menos polares como ciclohexano o tolueno, y a temperatura ambiente (entradas 7-14, de la Tabla 1), se obtienen poliestirenos con un alto control sobre los pesos moleculares y muy bajas polidispersidades (generalmente ≤ 1.1). Al igual que en THF, la iniciación con *sec*-BuLi da lugar a IPD sensiblemente más bajos que con *n*-BuLi (véase, por ejemplo, las entradas 9-11 y 14 de la Tabla 1).

En todos los casos se observa que la adición del iniciador organolítico (*n*-BuLi como *sec*-BuLi) sobre estireno en cualquiera de los disolventes estudiados, produce

⁴² (a) Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker: New York, 1996. (b) Quirk, R. P.; Pickel, J. M.; Arnould, M. A.; Wollyung, K. M.; Wesdemiotis, C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1681. (c) Ogle, C. A.; Strickler, F. H.; Gordon, B. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5803.

instantáneamente un cambio de color de la disolución, inicialmente incolora, a naranja-rojo, color indicativo de la presencia de poli(estiril)lito (**2**) en disolución (Figura 4).



Figura 4: Disolución de PS-Li (**2**) en THF a -90 °C.

A modo de resumen, se puede concluir que los mejores resultados para la polimerización aniónica del estireno iniciada por compuestos organolíticos se obtienen utilizando ciclohexano o tolueno como disolvente a temperatura ambiente, siendo *sec*-BuLi el iniciador. Por el contrario las polimerizaciones en THF a baja temperatura dan lugar, por lo general, a pesos moleculares no controlados además de polidispersidades más altas.

Los poliestirenos obtenidos fueron purificados mediante sucesivas precipitaciones de disoluciones concentradas de THF en metanol ó 2-propanol (isopropanol, IPA). Los rendimientos fueron generalmente altos ($\geq 80\%$). En todos los casos los espectros de ^1H -RMN son concordantes con los datos bibliográficos, mostrando las señales características del $-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-$ a 1.88 ppm y $-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-$ a 1.48 ppm además de las señales de los protones aromáticos del $-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-$ entre 6.61 y 7.17 ppm. Todas estas señales muestran la anchura característica correspondiente a un polímero. Además se pueden asignar las señales de los hidrógenos de los grupos metilo del iniciador en el caso de *sec*-BuLi a 0.70 ppm¹⁶ y *n*-BuLi a 0.95 ppm. Esto permite calcular la longitud de cadena por integración relativa de dichas señales y las señales características del poliestireno y, por lo tanto, comparar esta con el peso molecular medio proporcionado por la cromatografía de exclusión por tamaños (GPC). En todos los casos los pesos moleculares obtenidos por integración de los espectros de ^1H -RMN y GPC fueron concordantes.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN muestran también las señales características de los carbonos alifáticos a 40.73 y 44.62 ppm ($-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-$ respectivamente). Los carbonos aromáticos aparecen a 126.27 ppm para el carbono en

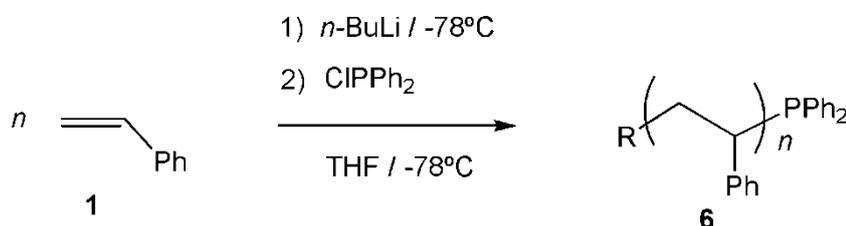
posición *para*, 128.37 ppm para los carbonos en posiciones *orto* y *meta* y 145.82 ppm para el carbono en posición *ipso*.

2. Poliestirenos funcionalizados en uno de los extremos de la cadena polimérica (poliestirenos “telequélidos”)

2.1) Preparación de $(\text{CH}_2\text{-CHPh})_n\text{-PPh}_2$ (PS-PPh₂) (6)

Una vez estudiada la síntesis de poliestirenos en distintas condiciones, se decidió abordar la preparación de poliestirenos funcionalizados en uno de sus extremos (poliestirenos telequélidos) que puedan servir como base para la preparación de copolímeros de dos bloques así como homopolímeros y copolímeros de bloques con distintas geometrías basadas en la utilización de moléculas plantilla.

Desde este punto de vista, la funcionalización de poliestirenos con grupos fosfina (-PR₂) se presenta como una de las opciones más atractivas, ya que ésta funcionalidad puede generar: a) precursores de la polimerización de *N*-trimetilsililfosforanimina (XR₂P=N-SiMe₃, X = Cl, Br) dando lugar a copolímeros de bloque poliestireno-*b*-polifosfaceno (PS-*b*-PP); y b) fosfinas poliméricas con capacidad ligante capaces de coordinarse a distintos fragmentos organometálicos dando lugar a polímeros con geometrías prefijadas por los propios fragmentos. Como ya se mencionó en la introducción, la bibliografía recoge un único ejemplo de la síntesis de PS-PPh₂ (6).²⁹ El grupo de H. R. Allcock publicó en 2000 la preparación de PS-PPh₂ en THF a -78 °C mediante la adición de un fuerte exceso (50 % de exceso) de Cl-PPh₂ sobre un poli(estiril)litio (2) preparado por polimerización aniónica *viva* iniciada por *n*-BuLi (Esquema 14).



Esquema 14: Condiciones utilizadas para la preparación de PS-PPh₂ (6) publicada por el grupo de H. R. Allcock.

Cuando se intentó preparar el PS-PPh₂ (6) reproduciendo exactamente las condiciones especificadas en ese trabajo, el ³¹P{¹H}-RMN de la mezcla a las dos horas de reacción (Figura 5) mostró la presencia del producto deseado (señal a -16.35 ppm), el

exceso de Cl-PPh₂ (señal a 82.23 ppm) y dos dobletes a 33.80 y -23.78 ppm (¹J_{P-P} = 546 Hz) correspondientes a un 9% en moles del compuesto Ph₂P(O)-PPh₂⁴³ posiblemente formado mediante procesos de intercambio Cl/Li entre el poli(estiril)lítico (**2**) y la Cl-PPh₂, seguidos de un acoplamiento P-P (ver Esquema 14).

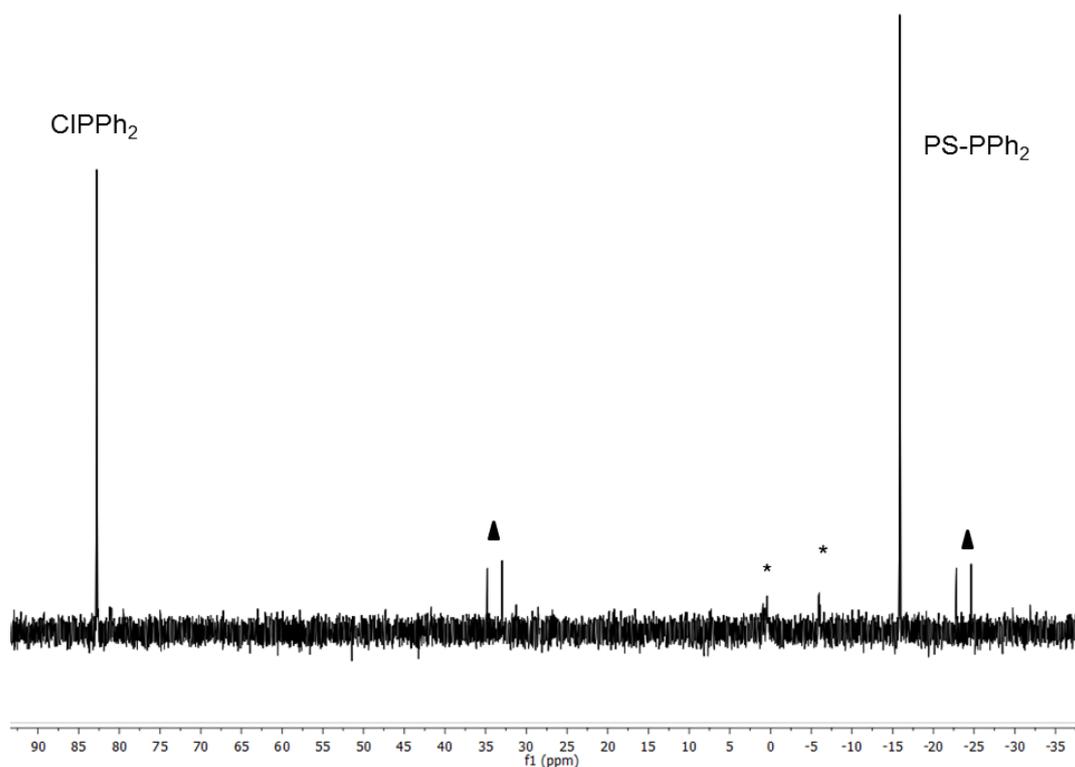
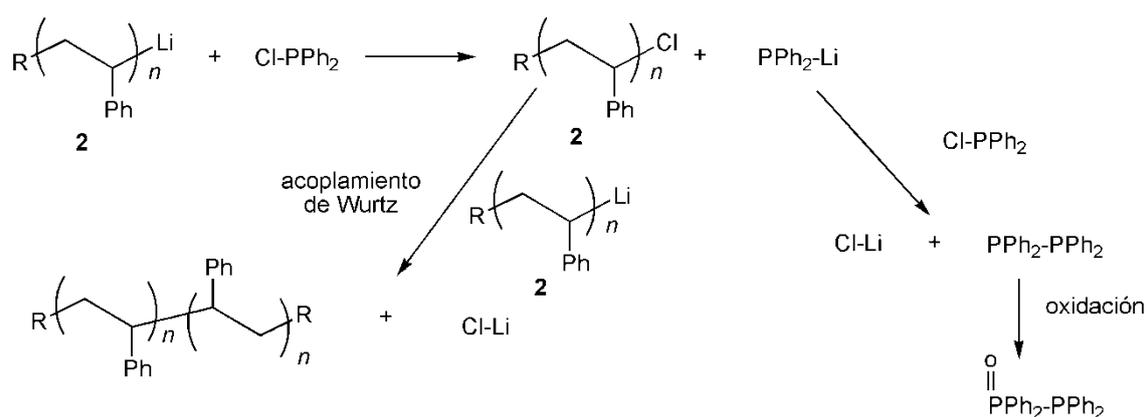


Figura 5: espectro de ³¹P{¹H}-RMN del PS-PPh₂. Las señales marcadas con un (*) indican productos secundarios desconocidos y las señales marcadas con (▲) pertenecen al producto Ph₂P(O)-PPh₂.



Esquema 15: Acoplamiento de Wurtz y formación de Ph₂P(O)-PPh₂.

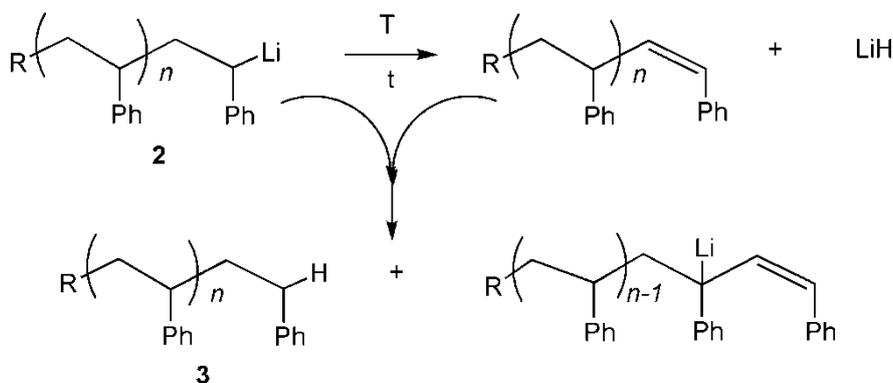
Esta reacción secundaria ha sido descrita para otras reacciones de PS-Li (**2**) con distintos derivados R-Cl (R = SiCl_xMe_{3-x}).²⁴ También se observan dos grupos de señales

⁴³ Priya, S.; Balakirshna, M. S.; Mobin, S. M. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1641.

anchas centradas a 0.59 y -5.75 ppm cuya integral relativa al PS-PPh₂ (**6**) es aproximadamente del 20-30 % y de las que aun no se ha podido determinar con exactitud su naturaleza (ver discusión más adelante).

La presencia de un 9 % del compuesto Ph₂P(O)-PPh₂ implica forzosamente la formación de PS-Cl (Esquema 14) y por lo tanto la presencia de, al menos, un 9 % de cadenas de poliestireno no funcionalizadas con grupos -PPh₂. El compuesto Ph₂P(O)-PPh₂ y el exceso de Cl-PPh₂ se pueden eliminar tras sucesivas precipitaciones de la mezcla de reacción en metanol o IPA. El polímero obtenido tras las precipitaciones mostró en el espectro de ³¹P{¹H}-RMN las señales anchas a 0.59 y -5.75 ppm lo que indica que los compuestos de fósforo asociados a dichas señales se encuentran, muy probablemente, formando parte de la cadena polimérica. Las precipitaciones al aire de la mezcla de reacción también tuvieron como consecuencia una total oxidación del polímero PS-PPh₂ (**6**), desapareciendo totalmente en el espectro de ³¹P{¹H}-RMN la señal a -16.35 ppm y apareciendo una señal a 32.42 ppm correspondiente al polímero PS-P(O)Ph₂.

Aunque aún no se ha esclarecido la naturaleza de las señales a 0.59 ppm y -5.75 ppm, es posible que se deban a productos formados por la adición de Cl-PPh₂ en distintas posiciones de la cadena polimérica debido a procesos de desactivación del poli(estiril)lito (**2**) capaces de generar carbaniones en distintas posiciones de la cadena. Varios autores²⁵ indican que, aunque la polimerización aniónica del estireno iniciada por compuestos organolíticos da lugar a un poli(estiril)lito (**2**) lineal donde el litio se encuentra en un extremo de la cadena polimérica, no se puede descartar la presencia de poli(estiril)litios ramificados derivados de reacciones secundarias como las mostradas en el Esquema 16.



Esquema 16: desactivación espontánea de poli(estiril)lito (**2**) dando lugar a distintos carbaniones a lo largo de la cadena de poliestireno.

Actualmente estamos tratando de confirmar estos procesos mediante la adición de agua deuterada sobre muestras de poli(estiril)litios preparados mediante distintos iniciadores. La adición de Cl-SiMe₃, que se discutirá más adelante, también aporta evidencias de la multi-adición a la cadena polimérica.

Tras comprobar repetidas veces que la metodología publicada no conducía al producto deseado, se decidió estudiar más a fondo dicha reacción. Cuando se llevó a cabo en THF a -90 °C utilizando *n*-BuLi como iniciador, el espectro de ³¹P{¹H}-RMN obtenido tras la adición de Cl-PPh₂ mostró la señal correspondiente al exceso de Cl-PPh₂ (82.23 ppm) y la del polímero buscado PS-PPh₂ (**6**) (-16.35 ppm) junto con una fracción insignificante de Ph₂P(O)-PPh₂ (doble doblete) (Figura 6a). Sin embargo, la eliminación del exceso de Cl-PPh₂ resultó muy problemática. Los intentos de evitar dicho exceso llevando a cabo la reacción con cantidades estequiométricas de Cl-PPh₂, condujeron a la formación de PS-PPh₂ (**6**) acompañada de los productos de las posibles reorganizaciones de los centros litiados (ver Esquema 16) y, además, de un 10% de Cl-PPh₂, que demuestra que no todas las cadenas poliméricas están sustituidas por grupos PPh₂. Al ser inevitable el uso de un fuerte exceso de Cl-PPh₂, se trató de eliminarlo a presión reducida. Los resultados fueron negativos incluso utilizando el alto vacío proporcionado por una difusora y calentando la muestra a temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea (*T_g*) de poliestireno (95 °C). Ello puede deberse al alto punto de ebullición de la Cl-PPh₂ (282 °C) y a que puede hallarse ocluida en la matriz polimérica. Para evitar eliminarla mediante costosas y poco eficientes precipitaciones sucesivas bajo nitrógeno en IPA desoxigenado evitando al mismo tiempo la oxidación del PS-PPh₂ (**6**), se probó la transformación del exceso de Cl-PPh₂ en *n*-BuPPh₂ (más soluble en IPA) por adición de *n*-BuLi en el medio de reacción (Figura 6b). Ello permitió la fácil separación de la *n*-BuPPh₂ tras una única precipitación en IPA, dando lugar al producto deseado, PS-PPh₂ (**6**), con buenos rendimientos (≥ 80 %) y sin impurezas debidas a la oxidación del mismo (Figura 6c).

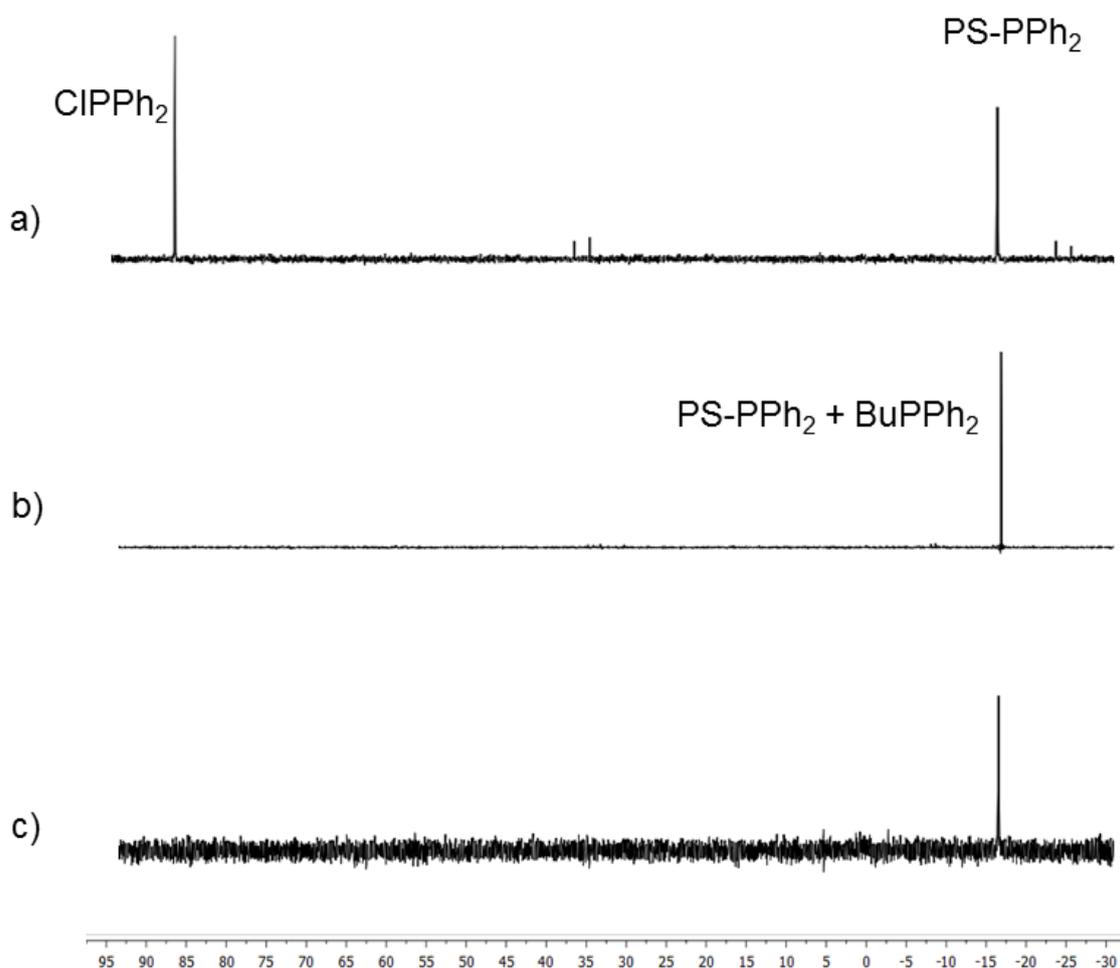


Figura 6: Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN en distintos puntos de la preparación de PS-PPh₂ (**6**). (a) Reacción de PS-Li (**2**) con un exceso (50 % mol) de Cl-PPh₂. (b) Tras la adición de *n*-BuLi al medio de reacción. (c) Tras la precipitación de la mezcla en IPA desoxigenado bajo atmósfera inerte de N₂.

El compuesto puro PS-PPh₂ (**6**) presenta un espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN con una única señal a -16.35 ppm. El espectro de ^1H -RMN mostró las señales correspondientes a los protones del poliestireno (a 1.49 ppm y 1.92 ppm) y a los protones correspondientes al grupo *n*-butilo presente en el iniciador. No pudieron asignarse las señales correspondientes a los protones de los anillos aromáticos del grupo -PPh₂ ya que su desplazamiento químico coincide con el de los protones aromáticos del anillo bencénico del poliestireno. De la integración relativa de la señal a 0.95 ppm correspondiente a los metilos del grupo *n*-butilo y el resto de señales correspondientes al poliestireno, se deduce una longitud de la cadena polimérica de 25 unidades.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN mostró las señales de los carbonos de la cadena polimérica no pudiendo observarse de nuevo las señales de los carbonos pertenecientes a los anillos aromáticos del grupo terminal -PPh₂.

El espectro de IR-FT (KBr) mostro únicamente las vibraciones correspondientes al poliestireno sin ninguna absorción asignable al grupo final $-\text{PPh}_2$.

Los análisis por DSC mostraron un cambio en la capacidad calorífica asignable a una temperatura de transición vítrea (T_g) a la temperatura de 95 °C.

Los análisis elementales están de acuerdo con la fórmula molecular obtenida para el compuesto PS-PPh₂ (**6**) (Tabla 2).

Tabla 2: Análisis elemental del polímero **6**.

Calculado para la fórmula molecular $\text{C}_{212}\text{H}_{210}\text{P}$ (PM = 2785 g/mol)

	C%	H%
Experimental	91.43	7.50
Teórico	91.35	7.54

La determinación del peso molecular y el IPD mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC), reveló un valor de los pesos moleculares más altos de los esperados ($M_n = 39382$ frente a 2600 esperado para 25 unidades repetidas) además de un alto índice de polidispersidad (superior a 2). Este IPD es demasiado elevado si se pretende utilizar el polímero PS-PPh₂ (**6**) como iniciador de la polimerización de un segundo bloque polimérico (por ejemplo un polifosfaceno) para dar lugar a copolímeros de dos bloques híbridos PS-*b*-PP adecuados para estudios de auto-organización, que es uno de nuestros objetivos iniciales.

Por ello, se decidió modificar la preparación del PS-PPh₂ (**6**) con la intención de reducir los IPD.

Los estudios previos de preparación de poliestireno (ver Tabla 1) mostraron que las polidispersidades disminuyen sensiblemente con el aumento de la temperatura, con la utilización de *sec*-BuLi como iniciador y en disolventes menos polares que el THF como tolueno o ciclohexano. Sin embargo, la necesidad de evitar la aparición de productos secundarios, exige que la reacción entre el poli(estiril)litio (**2**) y la Cl-PPh₂ se realice a -90 °C. En consecuencia, se intentó iniciar la polimerización del estireno con *n*-BuLi a -50 °C y, enfriar el polímero resultante tras dos horas de polimerización, a -90 °C antes de su tratamiento con 1.5 equivalentes de Cl-PPh₂. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la mezcla de reacción así obtenida contenía PPh₂P(O)PPh₂ (12 %) y los derivados de los procesos de desactivación del poli(estiril)litio (**2**) (60 %). El mismo resultado se obtuvo cuando la reacción se llevó a cabo en THF a -90 °C iniciada esta vez por *sec*-

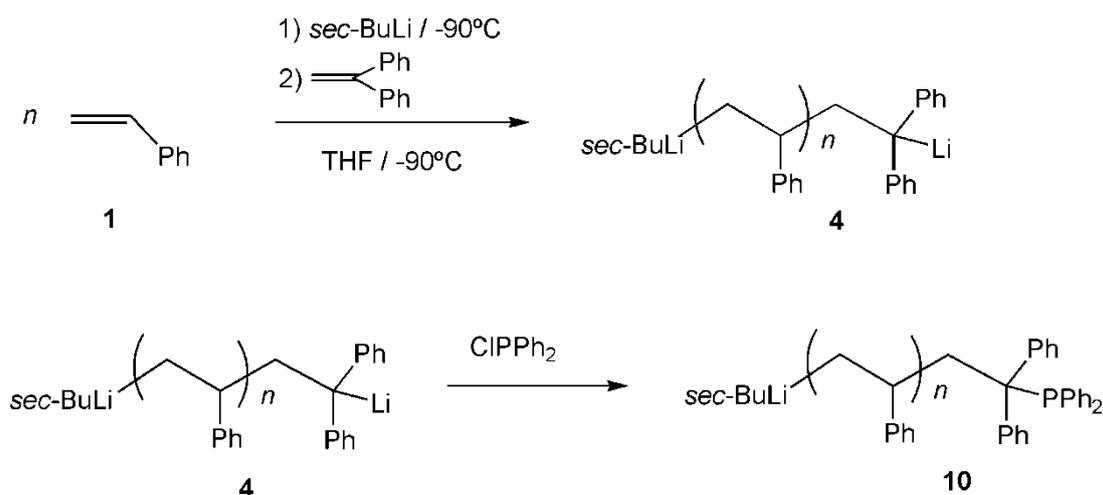
BuLi. Otros intentos, como el empleo de ciclohexano o tolueno a temperatura ambiente, tampoco condujeron al producto deseado. Por lo tanto, la reacción del PS-Li (**2**) con Cl-PPh₂ permite la síntesis del PS-PPh₂ (**6**) puro pero no con la baja polidispersidad requerida para los estudios de auto-organización.

2.1.1) Estudio de la preparación de PS-PPh₂ mediante la modulación de la basicidad del poli(estiril)lito (**2**) con la adición de 1,1-difeniletileno.

Con el fin de resolver el problema de la polidispersidad del PS-PPh₂ (**6**), se ensayó la alternativa de generar PS (**3**) de baja polidispersidad y telequérico con terminaciones litiadas capaces de reaccionar con Cl-PPh₂.

La funcionalización de poli(estiril)lito (**2**) para dar lugar a poliestirenos telequéricos presenta importantes dificultades sintéticas derivadas en gran parte por el desconocimiento de la naturaleza del poli(estiril)lito (**2**) en disolución. Los únicos estudios realizados, basados principalmente en los espectros UV-VIS de poli(estiril)lito (**2**), sugieren una naturaleza dimérica del mismo.⁴⁴ Recientes estudios²⁶ indican que la modulación de la reactividad del poli(estiril)lito (**2**) mediante la adición de 1,1-difeniletileno para dar lugar a un carbanión más estable (Esquema 17), mejora sensiblemente los rendimientos de la reacción con electrófilos para dar lugar a poliestirenos telequéricos (ver página 11 de la Introducción y referencias allí citadas).

Se decidió por lo tanto aplicar esta metodología a la preparación de PS-PPh₂ (**6**) (Esquema 17).



Esquema 17: Utilización de 1,1-difeniletileno para generar PS-Li más estables (**4**).

⁴⁴ Li, J.; Luo, S.; He, W.; Zhang, G. *Chin. J. Polym. Sci.* **2009**, 27, 1

Para ello, en primer lugar, se realizó un estudio de la reacción modelo entre 1,1-difeniletileno y *sec*-BuLi, seguida de la adición de Cl-PPh₂.

Cuando sobre una disolución de 1,1-difeniletileno en THF a -78 °C se adicionó un equivalente de *sec*-BuLi, la disolución viró rápidamente de incolora a roja. Tras 30 minutos a temperatura ambiente se añadió 1 equivalente de Cl-PPh₂, desapareciendo instantáneamente el color rojo. El análisis de la mezcla de reacción mediante espectroscopía de ³¹P{¹H}-RMN (Figura 7) mostró una única señal a 30 ppm que, por comparación con los datos bibliográficos, puede ser asignada, sin duda alguna, al compuesto *sec*-BuCH₂CH(Ph)-PPh₂ (**11**) esperado.

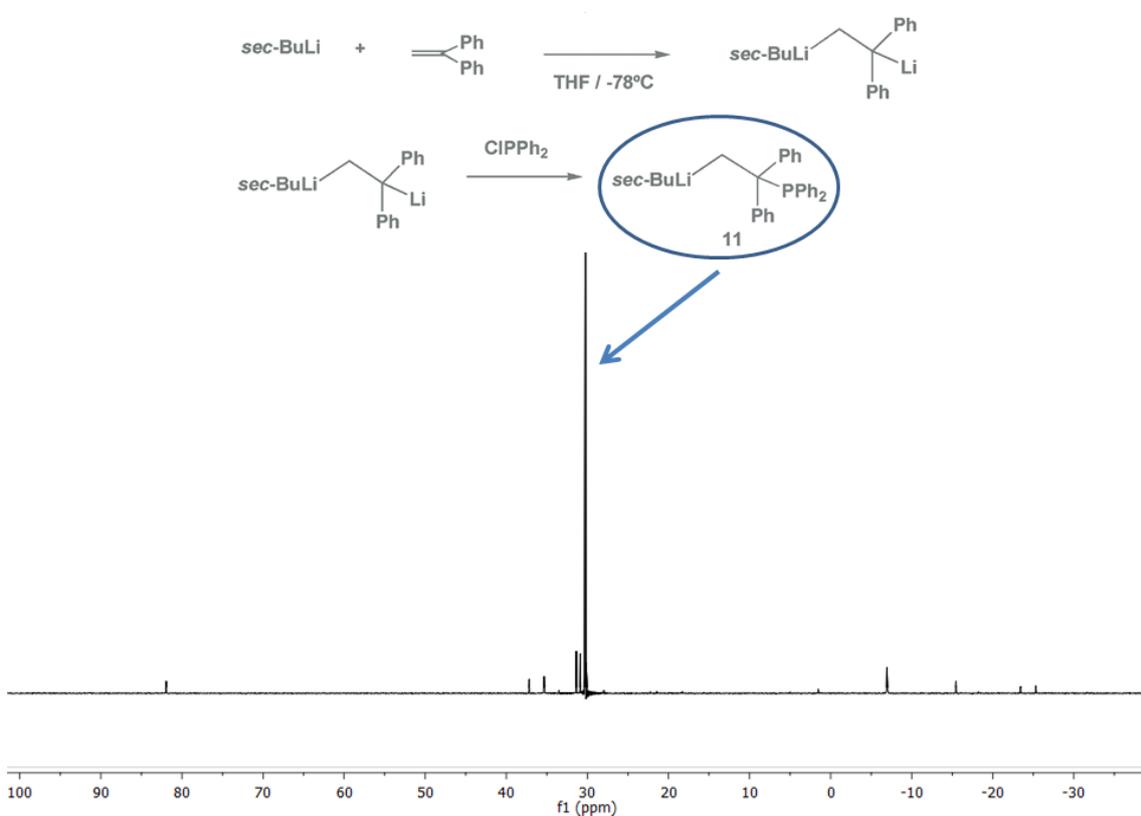


Figura 7: Espectro de ³¹P{¹H}-RMN del compuesto *sec*-Bu-CH₂CH(Ph)₂-PPh₂ (**11**).

Sin embargo, el resultado obtenido cuando se empleó el poli(estiril)litio (**4**) para obtener el polímero **10** no fue positivo. Cuando el 1,1-difeniletileno se adicionó sobre una disolución de poli(estiril)litio (**2**) (iniciado con *sec*-BuLi) en THF a -78 °C, se observó un cambio de tonalidad de la disolución hacia un rojo más intenso. La mezcla de reacción se agitó a -78 °C durante media hora, adicionándose posteriormente 1 equivalente de Cl-PPh₂. La mezcla se dejó evolucionar hasta la completa desaparición del color. El espectro de ³¹P{¹H}-RMN de la mezcla de reacción mostró que la

incorporación de unidades $-PPh_2$ al final de la cadena del polímero es prácticamente inapreciable (Figura 8).

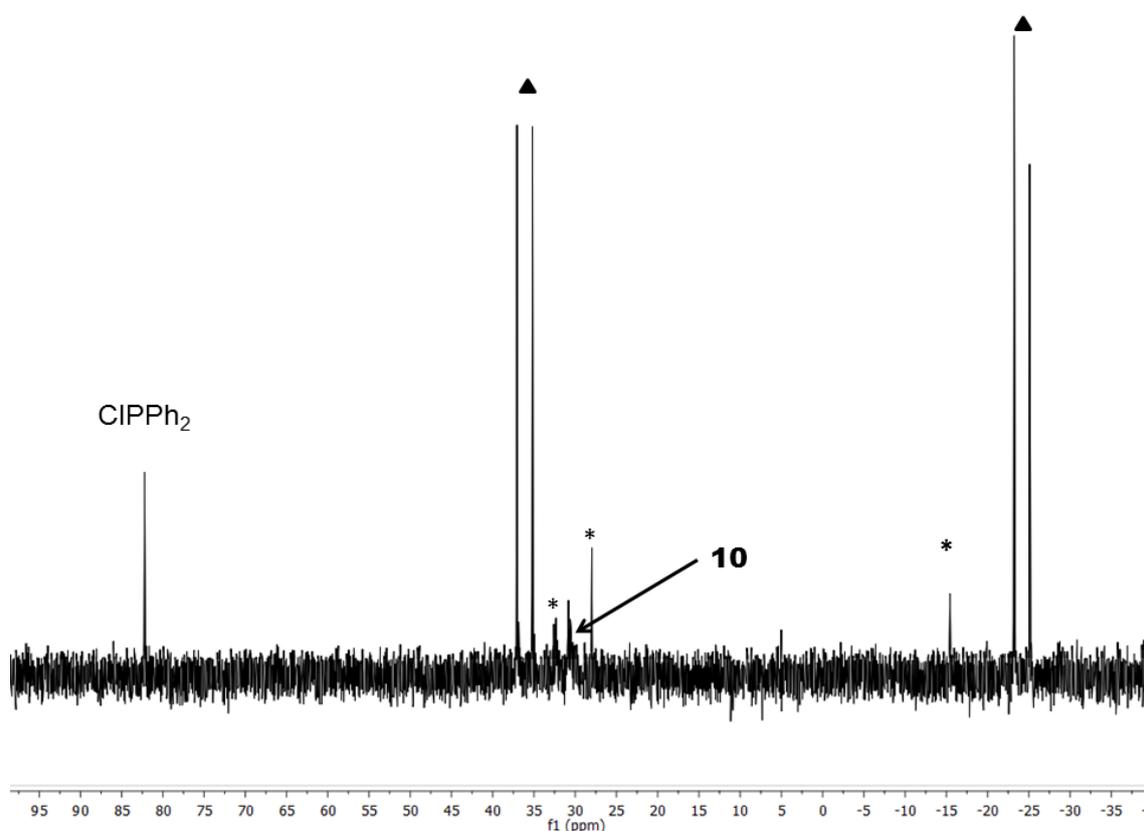
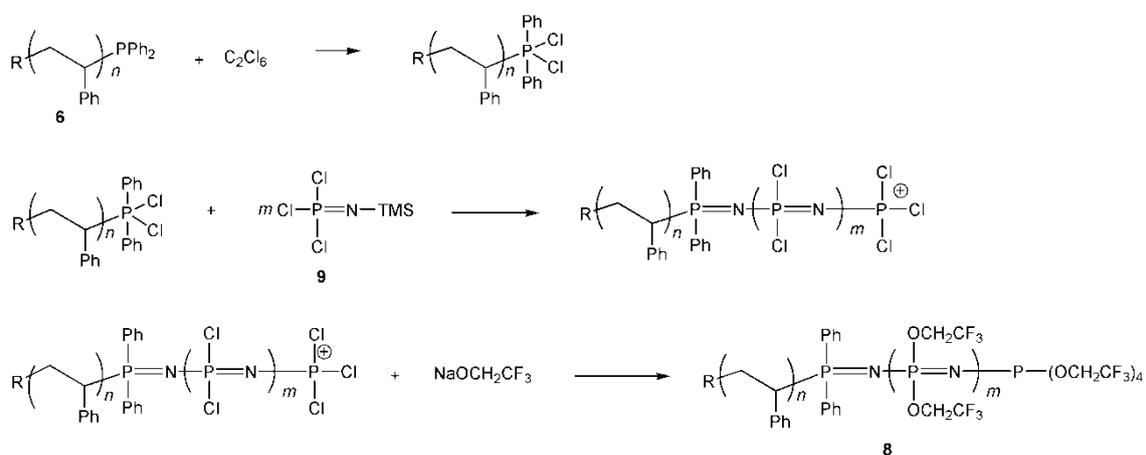


Figura 18: espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN de la reacción para obtener **10**. Las señales marcadas con (*) indican producto secundarios desconocidos, mientras que las marcadas con (▲) pertenecen al producto $Ph_2P(O)-PPh_2$.

Ya que la reacción a nivel molecular se produce prácticamente de forma cuantitativa, cabe concluir que son los impedimentos estéricos derivados de la presencia del resto poliestireno los causantes de la baja incorporación de los grupos $-PPh_2$ en el extremo del polímero. La formación de macro-agregados organolíticos unido a la menor basicidad del litiado formado al añadir 1,1-difeniletileno (los pK_a de los ácidos conjugados del poli(estiril)litio (**2**) y el derivado con 1,1-difeniletileno (**4**) son 42 y 33 respectivamente en tolueno) da como resultado una menor incorporación de $-PPh_2$ en la cadena polimérica. Actualmente estamos tratando de rediseñar esta síntesis en presencia de aminas, como la N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina (TMEDA), que sean capaces de deshacer las agregaciones del poli(estiril)litio (**2**) y exacerbar la reactividad del mismo (ver más adelante, apartado 2.2).

2.1.2) Preparación del copolímero de bloques $[\text{CH}_2\text{-CH(Ph)}]_{25}\text{-}b\text{-}[\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_{10}$ (**8**)

Como se comentó en la introducción, el polímero PS-PPh₂ (**6**) es un posible precursor de polímeros de bloques, uno de los objetivos básicos de este trabajo. Por ello, para ensayar su potencial sintético para obtener el poliestireno-*b*-polifosfaceno PS-*b*-PP (**8**), se probó a la secuencia de reacciones indicadas en el Esquema 18, basada en la polimerización de la *N*-(trimetilsilil)-triclorofosforanimina (Cl₃P=N-SiMe₃, **9**) seguida de una sustitución macromolecular con grupos CF₃CH₂O- (trifluoro-etóxido). Ahora bien, debido a la relativa facilidad con se oxida, se decidió utilizarle *in situ* sin aislar y generado en presencia de exceso de Cl-PPh₂.



Esquema 18: Preparación del copolímero de bloques PS-*b*-PP (**8**).

El PS-PPh₂ (**6**) se preparó por polimerización de estireno en THF a -90 °C iniciada por *n*-BuLi y posterior adición de Cl-PPh₂ comprobando mediante ³¹P{¹H}-RMN la presencia de las señales características del Cl-PPh₂ (**6**) en exceso (82.23 ppm) y el del PS-PPh₂ (**6**) a -16.35 ppm. La mezcla se llevó a sequedad y se redisolvió el sólido resultante en CH₂Cl₂. La posterior adición un equivalente de C₂Cl₆ dio lugar al poliestireno telequérico PS-PPh₂Cl₂ como se comprobó por la desaparición en el ³¹P{¹H}-RMN de la señal a -16.35 ppm y la aparición de una señal a 75.08 ppm (perteneciente al grupo -PPh₂Cl₂, que, como se explicó en la Introducción, es un iniciador de la polimerización de **9**).³² La señal a 82.23 ppm (Cl-PPh₂) permaneció intacta. Sobre esa disolución se añadió la Cl₃P=N-SiMe₃ (**9**). Tras 24 horas a temperatura ambiente, el espectro de ³¹P{¹H}-RMN mostró la desaparición de la señal de **9** (-53.86 ppm) y la aparición de la señal de [N=PCl₂] _{n} a -18.20 ppm. En este punto

se observa la completa desaparición de la señal a 82.23 ppm correspondiente a la Cl-PPh₂. Para comprobar si la presencia de Cl-PPh₂ puede inducir la polimerización la Cl₃P=N-SiMe₃ (**9**), se estudió la reacción de Cl-PPh₂ con Cl₃P=N-SiMe₃ (**9**) en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente observándose mediante ³¹P{¹H}-RMN la completa desaparición de las señales de la Cl-PPh₂ y **9** y la aparición de varios productos de reacción (ver parte experimental), de los que ninguno es asignable a la presencia de [N=PCl₂]_n.

Posteriormente se realizó la sustitución macromolecular del bloque [N=PCl₂]_n por grupos -OCH₂CF₃ en THF a temperatura ambiente, mostrando el espectro de ³¹P{¹H}-RMN tras 24 horas la desaparición de la señal a -18.20 ppm, [N=PCl₂]_n y la aparición de la señal del a -7.36 ppm correspondiente al bloque [N=P(OCH₂CF₃)₂]_n. El copolímero resultante se purificó mediante precipitaciones sucesivas de THF en agua (x2) e IPA (x2). Se obtuvo un rendimiento del 50% tras el aislamiento y secado del mismo.

El espectro de ¹H-RMN es concordante con la estructura molecular propuesta para el copolímero de bloques (**8**) pudiendo distinguirse las señales correspondientes al estireno (dos señales anchas en la zona alifática entre 1.49 y 1.90 y dos señales anchas en la zona aromática entre 6.61 y 7.17 ppm), además de los hidrógenos del grupo metileno del bloque [N=P(OCH₂CF₃)₂]_n. La integración relativa de estas señales confirma la estructura propuesta para el copolímero de bloques. Es posible observar entre 7.33 y 7.93 ppm las señales de los hidrógenos pertenecientes a los fenilos del grupo -PPh₂. Estas señales no se observaban en el espectro del PS-PPh₂ (**6**) pero al incorporarse a la estructura de un bloque fosfacénico se encontrarán unidos a un P(V) (-Ph₂P=N-) y no a un P(III), observándose por lo tanto un desplazamiento hacia valores más bajos del campo magnético.

El espectro de ¹³C{¹H}-RMN mostró, además de las señales del poliestireno, dos señales, una a 68.68 ppm del [N=P(OCH₂CF₃)₂]_n y otra a 129.14 ppm [N=P(OCH₂CF₃)₂]_n.

Como era de esperar, el espectro de ¹⁹F{¹H}-RMN muestra la señal correspondiente a -76.52 ppm correspondiente a [N=P(OCH₂CF₃)₂]_n.

El espectro de ³¹P{¹H}-RMN mostró una única señal a -7.36 ppm correspondiente al bloque [N=P(OCH₂CF₃)₂]_n.

El análisis de los pesos moleculares mediante GPC dio como resultado un peso molecular medio de $M_n = 29509$, bastante más alto del teórico como se podía esperar dada la presencia del bloque [N=P(OCH₂CF₃)₂]_n (es conocido el comportamiento no

ideal del bloque $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ lo que da lugar a polímeros que presentan un peso molecular medio medido por GPC bastante más elevado del calculado)⁴⁵, así como una alta polidispersidad (IPD = 3.14). Estas altas polidispersidades son razonables ya que el PS-PPh₂ (**6**) de partida ya poseía, como se ha explicado anteriormente, un IPD mayor de 2. El cromatograma mostró una única señal lo que demuestra que se ha obtenido un copolímero de dos bloques y no una mezcla de dos polímeros.

Los análisis elementales son concordantes con la estructura propuesta para el copolímero de bloques (ver Tabla 3)

Tabla 3: análisis elemental de **8**.

Calculado para la fórmula molecular C₁₄H₁₄F₃O₂P₁N₁ (PM=316 g/mol)

	N%	C%	H%
Experimental	4.15	45.78	4.01
Teórico	4.43	45.57	4.43

En el espectro de IR-FT (KBr) pueden verse las tensiones características de los anillos aromáticos mono-sustituídos del poliestireno (entre 1950 y 1600 cm⁻¹) así como la ν_{PN} y δ_{PNP} del bloque fosfacénico. Además se observan ν_{C-Hsp2} a 3059.8 cm⁻¹, ν_{C-Hsp3} a 2923.5 cm⁻¹, $\nu_{C=C}$ a entre 1600 y 1500 cm⁻¹, ν_{PO-C} a 1168.8 cm⁻¹, ν_{P-OC} a 1080.6 cm⁻¹ y δ_{C-H} fuera del plano a 696.8 cm⁻¹.

Los análisis termogravimétricos (ATG) mostraron que el copolímero **8** es estable, en las condiciones de calentamiento empleadas (ver parte experimental), hasta una temperatura de 300 °C perdiendo un 98 % de la masa inicial en un solo paso, en el intervalo de temperatura de 300-450 °C. El análisis diferencial de barrido (DSC) mostró la transición de primer orden T_1 correspondiente al bloque $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ en torno a 60 °C, ligeramente más baja que la correspondiente al homopolímero $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ (67 °C)⁴⁶ y, por otro lado, la transición vítrea (T_g) correspondiente al bloque de poliestireno a 95 °C.⁴⁷

⁴⁵ Suárez Suárez, S.; Presa Soto, D. Carriedo, G. A.; Presa Soto, A.; Staubitz, A. *Organometallics* **2012**, *31*, 2571.

⁴⁶ Krogman, N. R.; Steely, L.; Hindenlang, M. D.; Nair, L. S.; Laurencin, C. T.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1126.

⁴⁷ Toh, H. K.; B. L. Funt, B. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 4171.

2.1.3) Auto-organización del copolímero de bloques [CH₂-CH(Ph)]₂₅-*b*-[N=P(OCH₂CF₃)₂]₁₀ (**8**) en películas finas.

Uno de los objetivos que se plantearon al comienzo del presente trabajo de Máster era estudiar la auto-organización de los copolímeros de bloque híbridos poliestireno-*b*-polifosfaceno (PS-*b*-PP) y ver el tipo de nanoestructuras que podían generarse.

Para ello, se preparó una disolución del copolímero **8** en THF a una concentración de 10 mg / ml., y se depositó una gota de la misma en una rejilla de cobre recubierta con una membrana de carbono. La muestra se dejó secar a temperatura ambiente 2 horas, tras las cuales se tintó por exposición a vapores de una disolución acuosa de RuO₄⁴⁸ (agente de revelado selectivo para dobles enlaces conjugados) durante 2 horas. La muestra así tratada, tras mantenerse durante 24 horas al aire, se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 9).

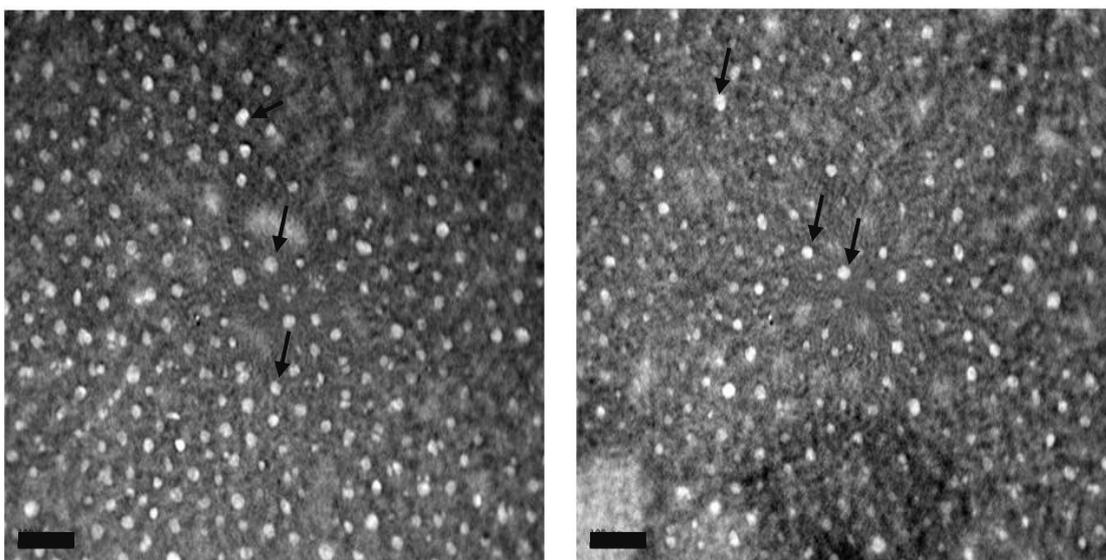


Figura 9: Bright-TEM del copolímero **8** mostrando la presencia de micelas esféricas (flechas negras). Las barras negras en el interior de cada micrografía corresponden a 100 nm.

El análisis de las imágenes de TEM dio lugar a los siguientes resultados (Tabla 4).

Tabla 4. Valores de L_n , L_w y IPD de las micelas obtenidas en la auto-organización de **8**.

Polímero	L_n (nm)	L_w (nm)	PDI (L_w/L_n)
8 ^a	18.89	22.41	1.18

^a Donde $L_n = \sum N_i L_i / \sum N_i$ y $L_w = \sum N_i L_i^2 / \sum N_i L_i$; L_i = longitud del objeto, N_i = número de objetos. Los valores de L_n y L_w se obtuvieron tras analizar la longitud de 100 micelas.

⁴⁸ La disolución acuosa de RuO₄ se obtuvieron a partir de 20 mg de RuCl₃ y 1 ml de hipoclorito sódico.

Eso significa que el copolímero se auto-organiza dando lugar a micelas esféricas con un diámetro medio de 18.89 nm y una IPD bastante baja (1.18). Estas nano-esferas, que aparecen en blanco en las imágenes del TEM, están formadas por el bloque inorgánico $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ por el que el RuO_4 tiene poca o nula afinidad. El fondo oscuro en el TEM denota regiones altamente saturadas de RuO_4 que corresponderán al poliestireno. Por lo tanto la auto-organización del copolímero **8** en películas delgadas da lugar a la formación de nano-esferas de $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ en el seno de una matriz de poliestireno. Esto además es concordante con la estructura propuesta para el copolímero de bloques **8** donde el bloque de poliestireno es mayoritario, provocando una nano-segregación del minoritario $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ en el seno de la película formada por el mayoritario (Figura 10).¹

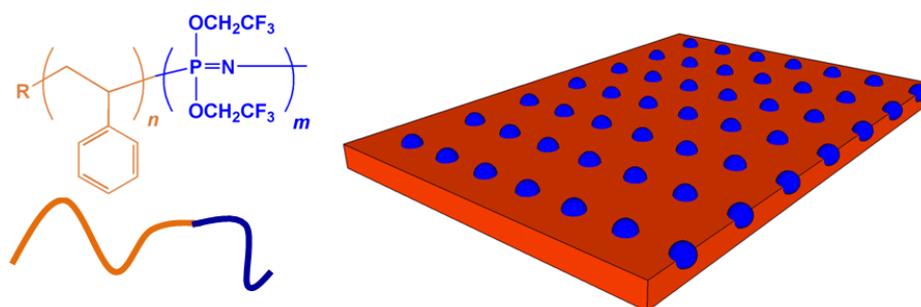


Figura 10: Detalle de la auto-organización del copolímero de bloques **8**.

3. Diseño de metodologías sintéticas para la preparación de poliestirenos con geometrías prefijadas mediante el uso de molécula plantilla.

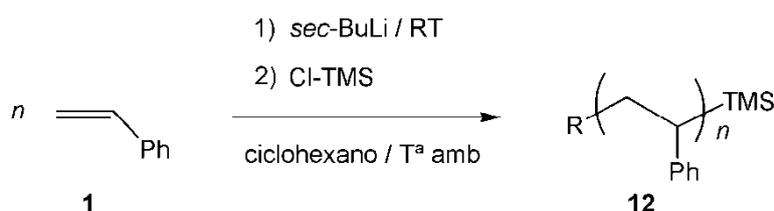
Como se ha indicado en la Introducción (página 14) la síntesis de polímeros con geometrías pre-determinadas constituye un reto sintético de primer orden en la química macromolecular moderna. El presente trabajo pretende explorar distintas metodologías sintéticas que permitan la preparación de poliestirenos con distintas geometrías basadas en la utilización de una molécula que actúe como plantilla directora. Para iniciar esta línea de investigación, se decidió estudiar la reacción de poli(estiril)lito (**2**) con centros electrófilicos adecuados, de manera que el centro electrófilo determine la geometría final del polímero.

3.1) Estudio de la reacción de poli(estiril)litio (PS-Li) con centros electrofílicos de Silicio (Cl-SiMe₃ y Cl₂SiMe₂)

3.1.1) Preparación de (CH₂-CH(Ph)-SiMe₃) (PS-SiMe₃) (12)

Como paso previo al estudio de la reacción de PS-Li (2) con Cl₂SiMe₂ para dar lugar a un poliestireno lineal con el doble del peso molecular, se decidió estudiar la reacción con Cl-SiMe₃ que conduciría al poliestireno PS-SiMe₃ (12). Además de servir como reacción modelo para la preparación de geometrías más complejas derivadas del uso de diferentes cloro-silanos (Cl_xSiMe_{4-x}), esta reacción permitirá evaluar las características del poli(estiril)litio preparado (lineal, ramificado, etc) al tener una señal clara y precisa en el ¹H-RNM correspondiente a los metilos del grupo -SiMe₃ en cada uno de los posibles entornos diferentes en los que se pueda encontrar.

Cuando sobre una disolución de estireno en ciclohexano a temperatura ambiente se añadieron con fuerte agitación los equivalentes necesarios de *sec*-BuLi para obtener un poliestireno de 25 unidades repetidas, la disolución se tornó roja inmediatamente indicando la presencia de poli(estiril)litio en disolución. Transcurridas dos horas se adicionó un exceso (10 equivalentes) de Cl-SiMe₃ observándose la progresiva desaparición de la tonalidad rojiza, dejándose la reacción evolucionar el tiempo necesario hasta la desaparición total del color. Tras ello la mezcla de reacción se llevo a sequedad para eliminar el exceso de Cl-SiMe₃ y se purificó mediante precipitación de una disolución concentrada de THF en IPA (x3) (Esquema 19).



Esquema 19: Preparación del polímero PS-TMS (12).

El polímero obtenido (81.2 % rendimiento), presenta un espectro de ¹H-RMN donde se observan las señales características del poliestireno (entre 1.41 y 1.92 ppm para los protones alifáticos, entre 6.67 y 7.17 para los hidrógenos aromáticos y 0.79 ppm, para los grupos metilos del iniciador *sec*-butilo). La integración relativa de las señales del estireno frente a las del grupo *sec*-butilo resulta en un poliestireno de 25 unidades repetidas, todas anchas como corresponde a un polímero. Además se observan

varias señales para el grupo $-\text{SiMe}_3$ a -0.15 ppm lo que parece indicar varios entornos diferentes para dicho grupo a lo largo de la cadena polimérica. La integración relativa de esta señal respecto a las del poliestireno nos da una longitud de cadena acorde a la obtenida por integración de los grupos metilo del *sec*-butilo y por el GPC (ver más adelante) (Figura 11).

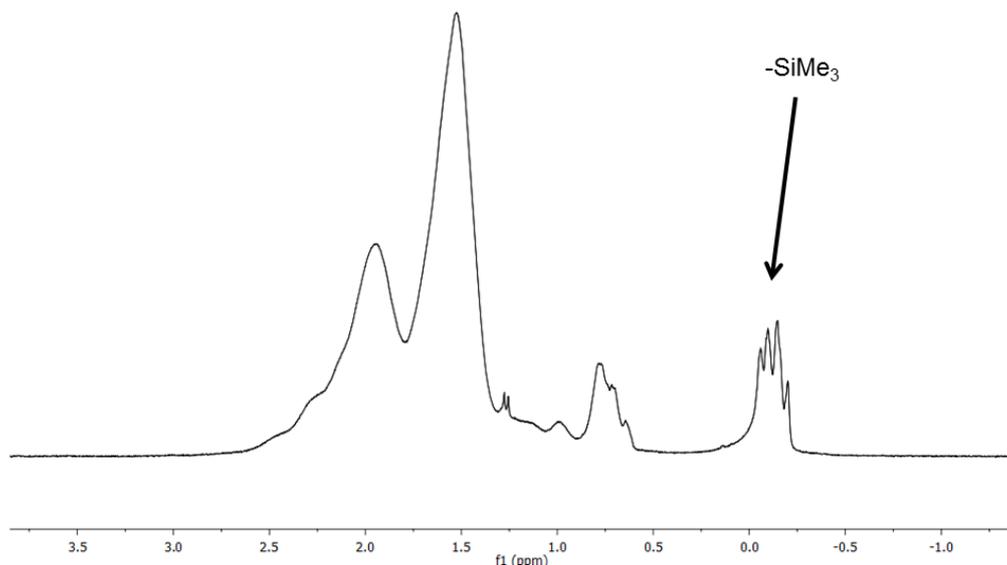


Figura 11:Detalle del ^1H -RMN mostrando la región de los protones alifáticos del polímero 12.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN es concordante la presencia del poliestireno, pudiendo observarse, además, dos señales de carbono en la zona correspondiente a los metilos del $-\text{SiMe}_3$ a -2.06 y -2.29 ppm, lo que confirma las múltiples señales del espectro de ^1H -RMN para el grupo $-\text{SiMe}_3$. Estos resultados están en concordancia con la posibilidad, mencionada anteriormente, de que la funcionalidad introducida en el PS, por este procedimiento, se sitúe en diferentes lugares de la cadena, como ocurrió durante la preparación del polímero PS-PPh₂ (6).

Se realizó además un espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN donde pudieron observarse dos señales de silicio a 3.30 y 3.58 ppm en la zona correspondiente al grupo funcional $-\text{Si}(\text{Me})_3$ lo que concuerda con el resto de resultados obtenidos.

Los GPC obtenidos muestran un peso molecular concordante con las unidades repetidas buscadas ($\text{PM} = 2143$; $n = 21$) además de una baja polidispersidad ($\text{PDI} = 1.08$) que corroboran los resultados previos obtenidos en las polimerizaciones de estireno utilizando ciclohexano como disolvente y *sec*-BuLi como iniciador.

El análisis de los espectros de IR-FT mostro las señales características del poliestireno no pudiendo atribuirse ningún otro tipo de señal correspondiente a la

unidad terminal $-\text{Si}(\text{Me})_3$ debido a la baja proporción de la misma en el conjunto de la macromolécula.

Los análisis elementales son concordantes con la fórmula molecular propuesta para el polímero **12**. (Tabla 5)

Tabla 5: Análisis elemental para el polímero **12**.

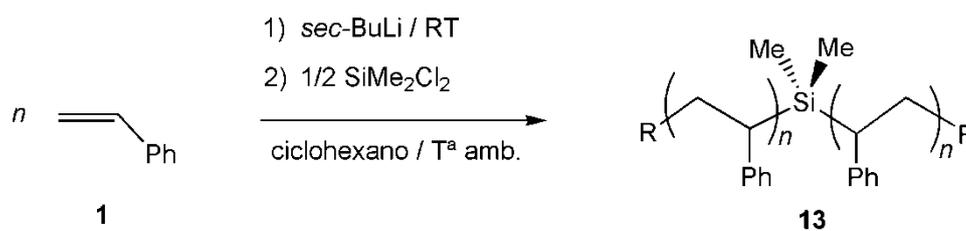
Calculado para la fórmula molecular $\text{C}_{207}\text{H}_{217}\text{Si}$ (PM=2729.08 gr/mol)

	C%	H%
Experimental	90.87	8.12
Teórico	91.02	7.95

Los termogramas de DSC no mostraron cambio apreciable en la T_g del polímero (95 °C) debido a la presencia de un grupo $-\text{SiMe}_3$ terminal.

3.2.2 Preparación de $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph}))_2\text{Si}(\text{Me})_2$ (PS-SiMe₂-PS) (**13**).

Basándose en la reacción previamente descrita del poli(estiril)lito con Cl-TMS se decidió extrapolar este resultado e intentar la reacción del poli(estiril)lito con SiCl_2Me_2 , con el objetivo de obtener un polímero con una geometría lineal fijada por una unidad central, en este caso $-\text{SiMe}_2-$ y con el doble del peso molecular (Esquema 20).



Esquema 20: Síntesis del polímero **13**.

Cuando sobre una disolución de poli(estiril)lito en ciclohexano a temperatura ambiente (preparada utilizando *sec*-BuLi como iniciador) se añadió muy lentamente⁴⁹ una disolución con 0.5 equivalentes de Cl_2SiMe_2 por equivalente de poli(estiril)lito en ciclohexano, se observó una paulatina pérdida de color (de rojo a incoloro) y un

⁴⁹ La adición se realizó gota a gota durante un tiempo de 45 minutos para garantizar la presencia de un exceso de poli(estiril)lito en todo momento.

apreciable aumento de la viscosidad de la disolución. Tras aislar y purificar el poliestireno obtenido, se evaluó el alcance de la reacción mediante GPC (Figura 12)

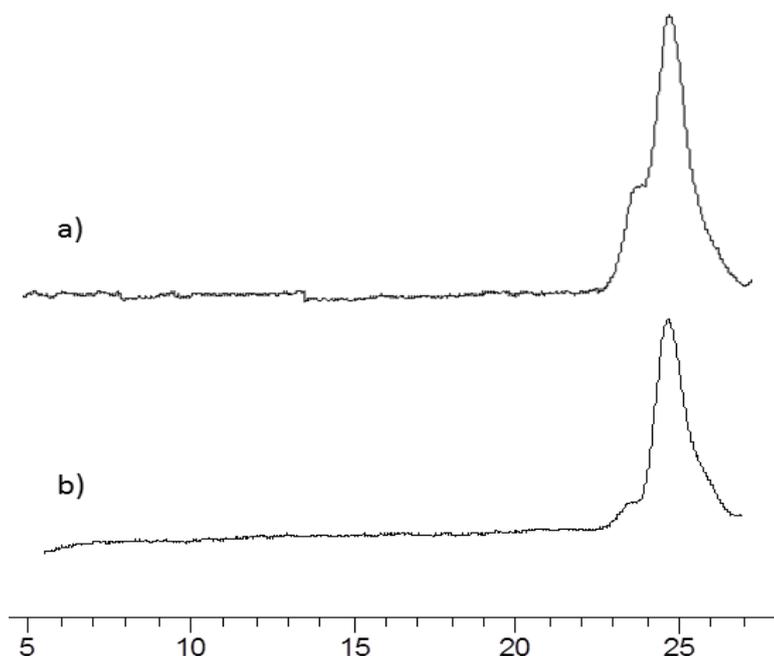


Figura 12: Cromatograma (GPC) obtenido de la reacción directa de PS-Li (**2**) con Cl_2SiMe_2 para dar lugar al polímero **13** (a) y de una alícuota de PS-Li (**2**) tratada con MeOH obtenida antes de la adición de Cl_2SiMe_2 (b).

El cromatograma (Figura 12) muestra claramente dos picos a tiempos de retención 24.2 y 25.4 minutos, que corresponden a un M_n de 5722 y 2672 respectivamente. Por comparación con el M_n de una alícuota sacada del medio de reacción antes de adicionar el Cl_2SiMe_2 y tratada con MeOH, se deduce que solamente un pequeño porcentaje de la muestra polimérica (15 %, pico a tiempo de retención 24.2 min. y $M_n = 5722$) posee un M_n doble al de la alícuota previamente tratada con MeOH, y por tanto corresponde a un poliestireno del tipo (PS-SiMe₂-PS). El pico cromatográfico mayoritario (85 %, pico a tiempo de retención 25.4 min y $M_n = 2672$) corresponde a un poliestireno lineal terminado en $-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (alrededor del 35 %) y probablemente en un hidrógeno (50 %) debido a procesos de desactivación del poli(estiril)lítico (**2**) previamente explicados.

El análisis del ^1H -RMN mostró, además de las señales asignables al poliestireno y los grupos metilo del iniciador, *sec*-butilo, una señal ancha en torno a 0 ppm correspondientes a los grupos metilo de la unidad $-\text{SiMe}_2-$. La integración relativa de dicha señal con respecto a los hidrógenos del poliestireno pone de manifiesto la total incorporación de los grupos $-\text{SiMe}_2-$ a la estructura del poliestireno. Este resultado

unido a los cromatogramas obtenidos por GPC parece sugerir la presencia de al menos tres tipos de poliestirenos, PS-SiMe₂-PS (**13**), PS-SiMe₂Cl (**14**) y PS-H (**3**).

El análisis de la muestra mediante ²⁹Si{¹H}-RMN mostró dos señales de Si a 5.31 y 16.08 ppm asignables a la presencia de grupos -SiMe₂- y -SiMe₂Cl respectivamente, con integración relativa 40/60 (Figura 13) concordante con lo observado en los cromatogramas de GPC.

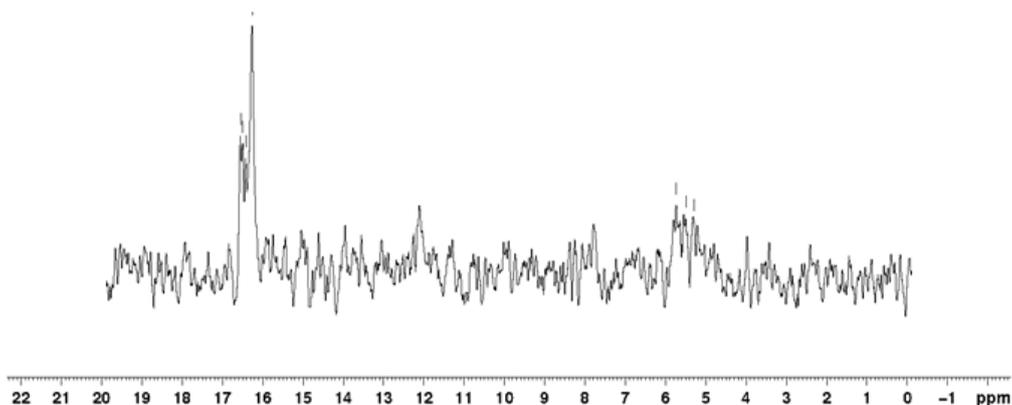
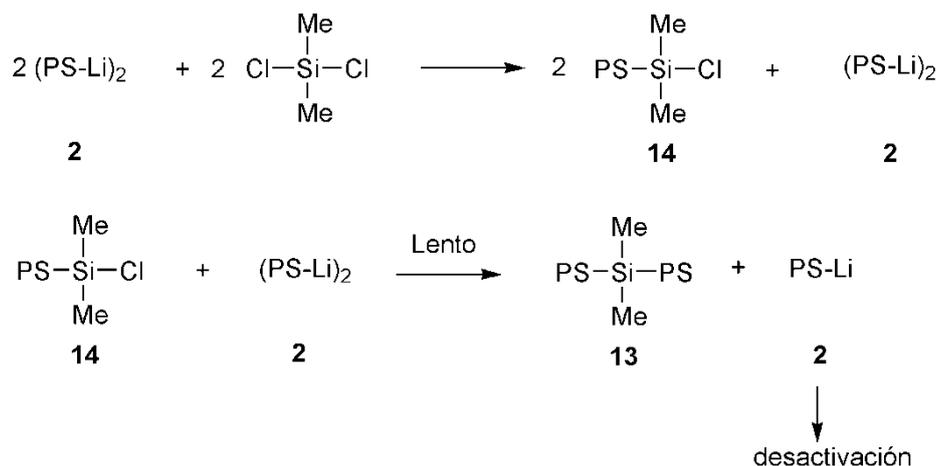


Figura 13: ²⁹Si{¹H}-RMN obtenido en la reacción de PS-Li (**2**) con Cl₂SiMe₂.

Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta la naturaleza del poli(estiril)litio (**2**) en disolución. Como ya hemos indicado anteriormente, los estudios realizados hasta ahora parecen indicar la presencia de dímeros de poli(estiril)litio, PS-Li (**2**), en tolueno. Aceptando un comportamiento similar en ciclohexano (actualmente se está trabajando en determinar la naturaleza de dichas especies en disolución de diferentes disolventes mediante ⁷Li-RMN), la presencia de especies dimeras podría explicar la baja reactividad del poli(estiril)litio (**2**) con respecto al clorosilano Cl₂SiMe₂. La adición de Cl₂SiMe₂ sobre el PS-Li (**2**) daría lugar, en una primera etapa, a PS-SiMe₂Cl (**14**) en una reacción similar a la descrita anteriormente para el Cl-SiMe₃ (de hecho, la reacción de poli(estiril)litio (**2**) con un exceso de Cl₂SiMe₂ produce PS-SiMe₂Cl (**14**) de forma cuantitativa y en ausencia de PS-SiMe₂-PS).⁵⁰ Un segundo dímero PS-Li (**2**) debería ahora reaccionar con el PS-SiMe₂Cl (**14**). Las especies involucradas en esta segunda etapa son tan voluminosas (por la presencia de restos de poliestireno), que la cinética podría ser muy lenta en este segundo paso favoreciendo así la desactivación del poli(estiril)litio (**2**) (Esquema 21).

⁵⁰ Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 857.



Esquema 21: Posible explicación de la baja reactividad de PS-Li (2) frente a Cl₂SiMe₂.

Por lo tanto, parece lógico pensar que la adición de un reactivo capaz de romper la agregación del poli(estiril)litio (2) en disolución podría mejorar sensiblemente los resultados obtenidos. Desde este punto de vista, la N,N,N',N'-tetametil-etilendiamina (TMEDA) es uno de los reactivos más ampliamente utilizados para romper las agregaciones generadas en los compuestos organolíticos (Esquema 22).



Esquema 22: Reacción de 2 con TMEDA.

Se decidió, pues, evaluar el efecto que la adición de TMEDA podría causar en la reacción de poli(estiril)litio con Cl₂SiMe₂. Ya que la adición de TMEDA durante la polimerización aniónica *viva* de estireno iniciada por R-Li (R = *n*-Bu, *sec*-Bu) da lugar a altos IPD y bajo control de los pesos moleculares,⁵¹ pareció más adecuado añadir la TMEDA sobre la disolución ya formada de poli(estiril)litio (2) en ciclohexano. Así con 2 equivalentes de TMEDA por equivalente de PS-Li a temperatura ambiente, se observó un cambio instantáneo de color de la disolución hacia un rojo más intenso. Tras dejar la mezcla a temperatura ambiente durante 30 minutos, se agregaron 0.5 equivalentes de

⁵¹ (a) Fontanille, M.; Hêlary, G. *Eur. Polym. J.* **1977**, *14*, 345. (b) Fontanille, M.; Adès, D.; Lèonard, J.; Thomas, M. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 305. (c) Fontanille, M.; Szwarc, M.; Hêlary, G. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1532.

Cl_2SiMe_2 muy lentamente observándose un progresivo descenso de la coloración hasta que la disolución se tornó incolora. Tras 2 horas a temperatura ambiente, el polímero obtenido se analizó mediante GPC observándose un importante incremento del pico cromatográfico a 24.2 min. correspondiente a PS-SiMe₂-PS (50 %) (Figura 14). El aumento del tiempo de reacción a 24 horas no dio lugar a un incremento en la proporción de PS-SiMe₂-PS (**13**), lo que pone de manifiesto que la reacción no evoluciona una vez que ha perdido el color rojo indicativo de la presencia de PS-Li (**2**).

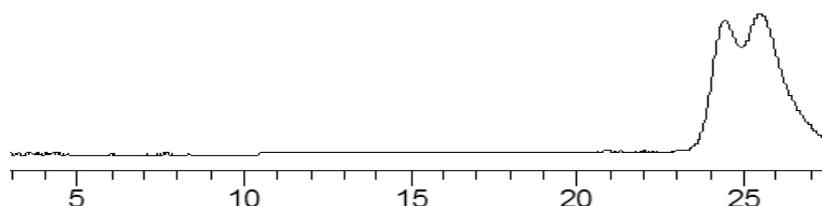


Figura 14: GPC de la reacción de PS-Li (**2**) con 2 equivalentes de TMEDA y Cl_2SiMe_2 .

Consistentemente, cuando se emplearon 10 equivalentes de TMEDA por equivalente de poli(estiril)litio (**2**), el GPC del producto obtenido tras la adición de Cl_2SiMe_2 mostró que el pico cromatográfico correspondiente al PS-SiMe₂-PS (**13**) había pasado a ser el mayoritario (75 %) (Figura 15).

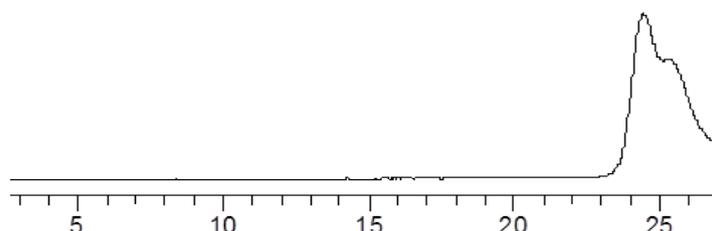


Figura 15: GPC de la reacción de PS-Li (**2**) con 10 equivalentes de TMEDA y Cl_2SiMe_2 .

El polímero así generado se caracterizó mediante ¹H-RMN mostrando las señales características del poliestireno (**3**) así como una señal ancha entre -0.08 y -0.81 ppm correspondiente a los hidrógenos pertenecientes a los metilos de la unidad -Si(CH₃)₂-.

El espectro ¹³C{¹H}-RMN muestra las señales correspondientes al poliestireno no pudiendo observarse la correspondiente a los carbonos de la unidad -Si(CH₃)₂- debido a su pequeña proporción en el polímero.

Discusión de resultados

El espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN mostró una única señal a 5.31 ppm correspondiente a las unidades $-\text{SiMe}_2-$, no pudiendo observarse la presencia de unidades $-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ a 16.08 ppm debido a la baja proporción de las mismas (Figura 16)

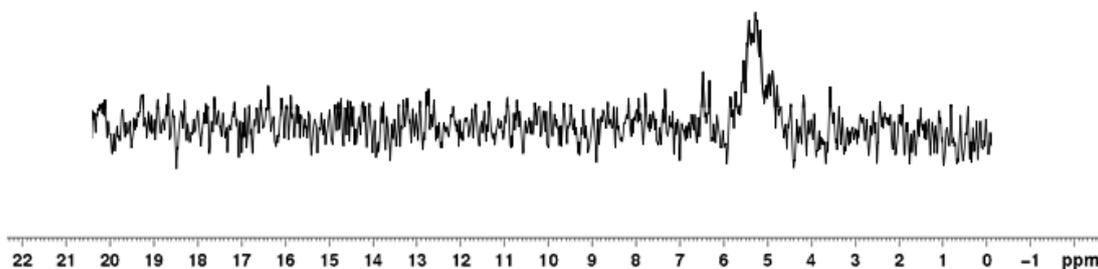


Figura 16: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN para la obtención del compuesto **13** añadiendo 10 equivalentes de TMEDA.

El polímero PS- SiMe_2 -PS (**13**) se pudo obtener puro mediante el fraccionamiento de los pesos moleculares por precipitación selectiva con MeOH. Así se preparó el PS- SiMe_2 -PS (**13**) puro, con bajo índice de polidispersidad (IPD = 1.09) (Figura 22)

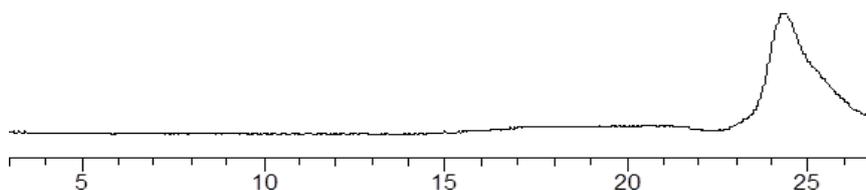


Figura 17: GPC de **13** tras fraccionamiento de los pesos moleculares por precipitación selectiva con MeOH.

La adición de un mayor número de equivalentes de TMEDA (20 equivalentes por PS-Li) no dio lugar a un aumento en la proporción de PS- SiMe_2 -PS (**13**) medido por GPC.

Con el fin de conocer las características moleculares del polímero (PS- SiMe_2 -PS) (**13**), se realizaron cálculos teóricos DFT (teoría funcional de la densidad) en fase gas a nivel de-B3LYP/6-31G(d) de modelos moleculares similares. Para ello sobre la unidad de $-\text{Si}(\text{Me})_2-$ se añadieron sucesivamente 1, 2, 3 y 4 unidades de $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-$ a ambos extremos y se optimizaron las geometrías para ver la tendencia a medida que aumentan las unidades de la cadena. En la Figura 18 se muestran los modelos de “space filling” (radios de Van der Waals) obtenidos.

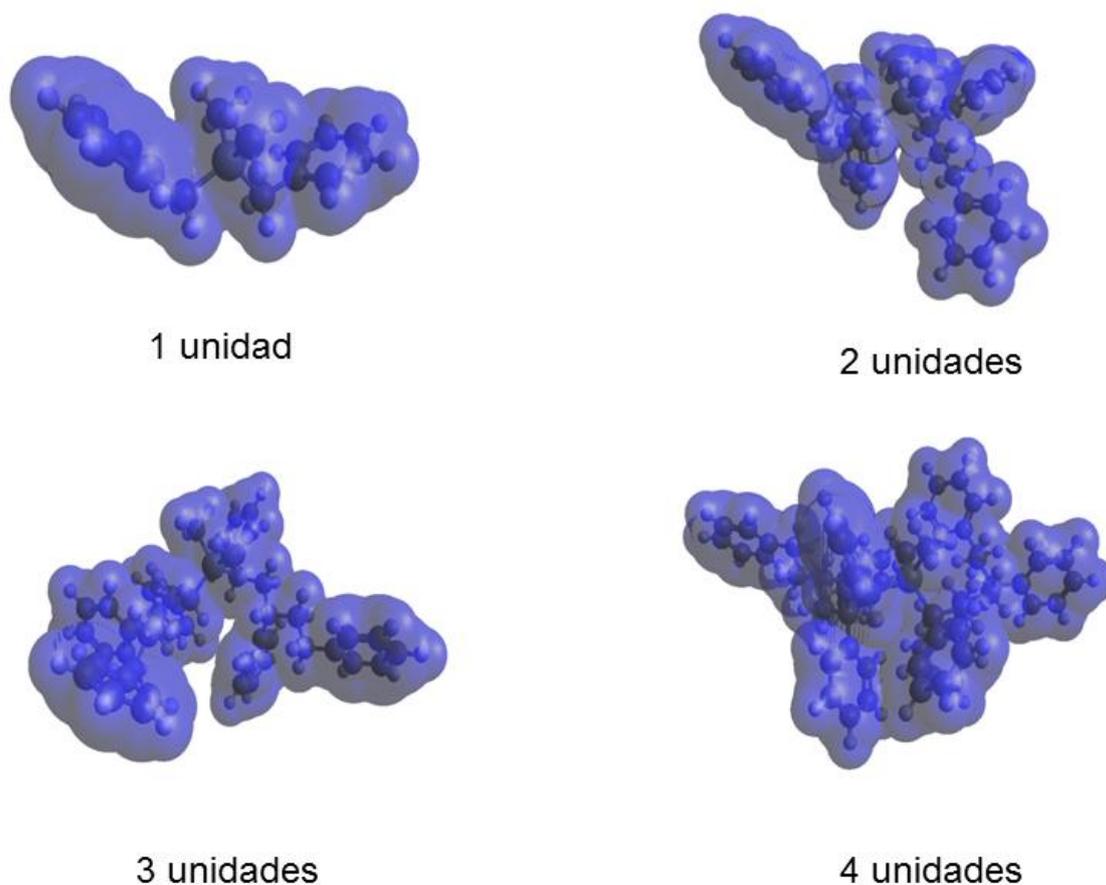


Figura 18: “space-filling” de los compuestos calculados obtenidos mediante cálculos DFT.

Como puede observarse, a medida que se introducen unidades a ambos lados de la unidad central $-\text{Si}(\text{Me}_2)-$, la geometría tiende a una forma más globular. Actualmente están en progreso otros cálculos en fase gas de modelos análogos con unidades centrales $-\text{C}(\text{Me})_2-$ y de cadenas de poliestireno sin ninguna perturbación en el centro, para ver si dicha perturbación puede tener influencia en el comportamiento global de estas macromoléculas. Conviene indicar que estos cálculos son en fase gas pero que, aunque el comportamiento de los polímeros en disolución puede ser diferente, se espera que ayuden a comprender los resultados de la auto-organización.

IV. CONCLUSIONES

Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos a la finalización del presente trabajo de Máster se puede concluir que:

1. Se ha conseguido preparar, con buenos rendimientos y moderados índices de polidispersidad, poliestirenos funcionalizados en uno de los extremos de la cadena polimérica (*telequélidos*) con grupos $-PPh_2$ (PS- PPh_2), observando que:

1.1. La reacción, a diferencia de lo recogido en la literatura, únicamente da lugar al producto esperado en ausencia de productos secundarios en unas condiciones muy determinadas de temperatura ($-90^\circ C$), disolvente (THF) y exceso de $Cl-PPh_2$ (1.5 equivalentes por poli(estiril)litio, PS-Li).

1.2. La adición sobre el PS-Li de reactivos como el 1,1-difeniletieno para dar lugar a un poli(estiril)litio más estable disminuye drásticamente el rendimiento con el que se obtienen el PS- PPh_2 .

2. Se ha puesto a punto una metodología sin cambio de recipiente (“*one-pot*”) que permite obtener copolímeros de bloques híbridos poliestireno-*b*-polifosfaceno (PS-*b*-PP) a partir del poliestireno *telequélido* PS- PPh_2 y la polimerización catiónica *viva* de *N*-trimetilsilil-triclorofosforanimina $Cl_3P=N-SiMe_3$.

2.1. Se ha preparado el copolímero de bloques $[CH_2-CH(Ph)]_{25}$ -*b*- $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_{10}$

2.2. Los primeros estudios de auto-organización de este polímeros en películas delgadas preparadas por deposición de disoluciones diluidas del mismo en THF, mostraron la presencia de morfologías esféricas con un tamaño aproximado de 19 nm.

3. La reacción directa PS-Li con Cl_2SiMe_2 conduce a la unión de dos cadenas de PS al grupo $SiMe_2$, generando un nuevo tipo de PS con dos ramas iguales que se propagan desde el átomo de Si con un ángulo aproximadamente tetraédrico (109°). La eficacia de la reacción se ve favorecida por la adición de poli-aminas como la *N,N,N',N'*-tetrametil-etilendiamina (TMEDA).

Los estudios teóricos de DFT realizados sobre este polímero en fase gas han mostrado una clara tendencia a la formación de estructuras globulares en torno al grupo $-SiMe_2-$ central. Se espera que la ampliación futura de estos cálculos permita comprender el comportamiento de los polímeros con perturbaciones situadas en el centro de las cadenas en comparación de los análogos no perturbados (regulares).

V. PARTE EXPERIMENTAL

1. Condiciones de reacción.

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de Nitrógeno o Argon utilizando las técnicas clásicas que implican el uso de líneas de vacío-nitrógeno o la caja-seca. Los procesos de aislamiento y purificación final de los polímeros se llevaron a cabo al aire.

Los disolventes utilizados se secaron bajo atmósfera inerte utilizando distintos agentes de deshidratación: el THF (Merk) se trató con KOH y se destiló sobre Na en presencia de benzofenona, el Et₂O (Merk) se destiló sobre Na en presencia de benzofenona. El CH₂Cl₂ (Merk) se destiló sobre CaH₂ recojiéndose en ausencia de la luz. El tolueno (Merk) se destiló sobre Na. El ciclohexano (Merk), el estireno (Aldrich) y el 1,1-difenil etileno (Aldrich) se destilaron sobre hidruro cálcico.

Para las polimerizaciones aniónicas los disolventes utilizados fueron destilados dos veces con el agente deshidratante adecuado, recojiéndose la cantidad requerida directamente en el matraz donde se va a realizar la reacción. Los disolventes fueron desgasificados antes de su uso.

De los disolventes usados en el aislamiento y purificación de los polímeros tanto el *n*-hexano como el alcohol isopropílico (IPA) se usaron tal cual fueron recibidos.

El C₂Cl₆ (Aldrich) fue purificado por sublimación a presión reducida y guardado posteriormente bajo atmósfera inerte de N₂, mientras que el etenilbenceno (estireno), PCl₃ (Aldrich), el SO₂Cl₂ (Aldrich), la PPh₂Cl (Aldrich), el ClSiMe₃ (Merk) y el Cl₂SiMe₂ (Merk) fueron destilados y recogidos bajo atmósfera inerte de N₂ antes de usarse. El *n*-BuLi 2.5 molar en hexano (Aldrich), el *sec*-BuLi 1.3 molar en hexano (Acros), el HOCH₂CF₃ (Aldrich), el NaH (60% en aceite mineral, Aldrich) y el LiN(SiMe₃)₂ (Aldrich) fueron usados tal cual fueron recibidos.

La tierra de diatomeas (Panreac) y el KBr (Aldrich), fueron secados en un horno a 140 °C antes de ser usados.

2. Instrumentación utilizada.

2.1. Resonancia magnética nuclear.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F fueron realizados en los espectrómetros Bruker DPX-300, AV-300, NAV-400 y AV-400. Los espectros de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN fueron calibrados utilizando la señal del disolvente deuterado usado. Los valores utilizados fueron: CDCl_3 : 7.26 ppm (^1H -RMN) y 77.36 ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN); CD_2Cl_2 : 5.30 ppm (^1H -RMN) y 53.52 ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN). Para los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se utilizó como referencia externa una disolución acuosa de ácido fosfórico al 85 %. Para ^{19}F -RMN se ha utilizado como referencia externa CF_3COOH y para $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ SiMe_4 .

Los experimentos de RMN de seguimiento de reacción en los que el disolvente utilizado no era deuterado, fueron llevados a cabo en presencia de capilares de D_2O como referencia externa para fijar el campo magnético. El disolvente deuterado utilizado para el resto de espectros se indica en cada caso.

Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se dan en partes por millón (ppm), y las constantes de acoplamiento (J) en Hertzios. Para indicar la multiplicidad de las señales se emplearon las siguientes abreviaturas: *s* (singulete), *d* (doblete), *c* (cuatriplete), *dd* (doble doblete), *dc* (doble cuatriplete), *q* (quintuplete), *m* (multiplete), *a* (ancho) y *ma* (muy ancho).

2.2. Análisis elemental C H N

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno (% en peso) han sido realizados en los microanalizadores Vario Macro Elemental y Perkin-Elmer 240 dotado de una microbalanza Perkin-Elmer AD-2Z. Los análisis de cada muestra se realizaron por duplicado.

2.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Los espectros FT-IR se han obtenido en un espectrómetro Perkin-Elmer Paragon 1000, siendo el error en la determinación de bandas de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Las muestras se

prepararon en pastillas de KBr (previamente secado a 140 °C). Los espectros se registraron entre 4000 cm^{-1} y 500 cm^{-1} . Los valores indicados se corresponden con números de onda a los que la absorbancia es un máximo relativo y se expresan en cm^{-1} . Las vibraciones de tensión se indican como ν y las de flexión como δ . La intensidad relativa de las señales se indica mediante las siguientes abreviaturas: *mf* (muy fuerte), *f* (fuerte), *m* (media), *d* (débil), *md* (muy débil), *a* (ancha), *ma* (muy ancha) y *h* (hombro).

2.4. .Análisis termogravimétrico (ATG).

El análisis termogravimétrico fue realizado en termo-balanzas Mettler TA 4000 y TGA/SDTA851e. Las muestras se calentaron a una velocidad de 10 °C por minuto desde temperatura ambiente hasta 800 °C, y luego 20 minutos a 800 °C bajo flujo constante de nitrógeno.

2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido fue realizado en un equipo DSC 822 de la marca Mettler-Toledo. Las muestras se sometieron a 2 ciclos de calentamiento/enfriamiento desde una temperatura de 0 °C hasta una temperatura de 250 °C.

2.6. Cromatografía de exclusión de tamaño (GPC).

El peso molecular medio de los copolímeros de bloque y homopolímeros preparados en la presente memoria fue determinado utilizando un equipo de cromatografía de exclusión de tamaño Perkin-Elmer, constituido por una bomba isocrática modelo LC-250 y un detector del índice de refracción modelo LC-30.

Las muestras fueron preparadas en THF (Aldrich) de calidad HPLC, con 0.1 % en peso (*w/w*) de bromuro de tetra-*n*-butilamonio, a una concentración de 1-2 mg/ml para los copolímeros de bloques y homopolímeros. Las muestras fueron eluidas con la misma disolución a través de columnas Perkin-Elmer PLGel (Protección, 10⁵, 10⁴ y 10³Å) a 30°C a un flujo constante de 1ml /min.

3. Productos de partida.

3.1 Síntesis de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (9).

La *N*-trimetilsilil-*P,P,P*-triclorofosforanimina $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (9), fue preparada siguiendo un procedimiento análogo al descrito en la bibliografía.⁵²

Rendimiento: 70.77 %

Caracterización:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ ppm, CDCl_3):

-53.86 (s, Cl_3P)

^1H -RMN (δ ppm, CDCl_3):

0.19 (s, 9 H, $\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

4. Preparación de poliestireno (PS) (3)

A continuación se detalla la preparación de 3.

Sobre una disolución de 2.2 mL de estireno (19 mmoles) en 7 mL de ciclohexano se añaden a temperatura ambiente 0.6 mL de *sec*-BuLi (0.78 mmoles) con fuerte agitación, tornando la disolución de incolora a naranja-rojizo. Tras 2 horas se termina la polimerización mediante la adición de unas gotas de MeOH (ó agua) desoxigenado hasta pérdida total de color. La disolución resultante se concentra y se precipita en MeOH purificándose mediante precipitación de disoluciones concentradas de THF en MeOH o IPA (x2).

Rendimiento=90.03%

Caracterización de 3.

⁵² Bing Wang, E. R.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1690.

Parte experimental

RMN (CDCl₃):

¹H (δ ppm):

0.70 (*m.a.*, 0.25 H, CH₃-CH₂-CH(CH₃)-PS)

1.48 (*m.a.*, 2 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

1.88 (*m.a.*, 1 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

6.61 (*m.a.*, 2 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

7.17 (*m.a.*, 3 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

¹³C{¹H} (δ ppm):

40.73 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

44.62 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

126.27 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

128.37 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

145.82 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

FT-IR (cm⁻¹)

3024.8 (ν_{C-Hsp2}); 2921.3 (ν_{C-Hsp3}); 1941.9, 1851.3, 1799.0, 1739.0 (sobretonos y bandas de combinación); 1600.9, 1492.8 y 1452.0 (ν_{C=C}); 1068.4, 1028.0, 755.9 y 696.5 (δ_{C-H})

Análisis elemental

Calculado para la fórmula molecular C₁H₁ (PM=13.00 gr/mol)

	C%	H%
Experimental	91.24	8.76
Teórico	91.31	8.69

GPC

$$M_n = 2610 (M_w/M_n=1.09)$$

A continuación (Tabla 6) se presentan un resumen de las distintas condiciones ensayadas:

Tabla 6: Distintas condiciones estudiadas para la preparación de PS (3).

	Disolv.	R-Li ^a	T (°C)	t (horas)	[estireno] mol / L	[estireno]/[R-Li]	M _n (IPD) ^b
1	THF	<i>n</i> -BuLi	-78	2	0.77	25	108168 (2.60)
2	THF	<i>n</i> -BuLi	-90	2	0.77	25	26416 (2.27)
3	THF	<i>n</i> -BuLi	-90	2	1.3	25	74230 (3.60)
4	THF	<i>n</i> -BuLi	-50	2	0.77	25	3891 (1.33)
5	THF	<i>sec</i> -BuLi	-78	2	1.3	25	2437 (1.16)
6	THF	<i>sec</i> -BuLi	-90	2	1.3	25	4181 (1.22)
7	Ciclohex.	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	12	6153 (1.31)
8	Ciclohex.	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	25	5802 (1.30)
9	Ciclohex.	<i>sec</i> -BuLi	RT	2	2.7	12	1408 (1.05)
10	Ciclohex.	<i>sec</i> -BuLi	RT	2	2.7	25	2143 (1.08)
11	Ciclohex.	<i>sec</i> -BuLi	RT	0.66	2.7	50	6645 (1.15)
12	Tolueno	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	12	5160 (1.27)
13	Tolueno	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	25	5288 (1.32)
14	Tolueno	<i>sec</i> -BuLi	RT	2	2.7	12	1529(1.06)

5. Poliestirenos dotados de funcionalidad en un extremo (Poliestirenos *telequélidos*)

5.1. Poliestireno-fosfina (PS-PPh₂, **6**)

Sobre una disolución de 4.4 mL de estireno (38 moles) en 50 mL de THF, se añadieron, a -90 °C, 0.6 mL de *n*-BuLi (1.5 moles) observándose un rápido cambio de color de la disolución de incolora a naranja-rojo. La disolución se mantiene 2 horas a -90 °C con fuerte agitación. Trascurrido ese tiempo se finaliza la polimerización con la adición de 0.45 mL de Cl-PPh₂ (2.3 moles) gota a gota. El ³¹P{¹H}-RMN tras 15 minutos de reacción mostró la aparición de la señal del poliestireno-fosfina (PS-PPh₂) a -16.35 ppm y la presencia de la Cl-PPh₂ añadida en exceso (82.23 ppm). Se añadieron 0.6 mL de *n*-BuLi (1.5 moles) observándose, a los 30 minutos, la desaparición de la señal de 82.23 (Cl-PPh₂) y apareciendo otra nueva a -16.35 ppm (*n*-Bu-PPh₂). El polímero (**6**) se aisló por precipitación de la disolución resultante en 500 mL de IPA seco y desoxigenado (bajo atmósfera inerte de N₂). El sólido así obtenido se lavó (tras decantación) con 20 mL isopropanol (x2) y se secó a presión reducida durante 2 horas. El ³¹P{¹H}-RMN mostró la presencia de una única señal a -16.35 ppm. El sólido se guardó en atmósfera inerte de N₂ en la caja seca.

Rendimiento = 85%

RMN (CDCl₃):

³¹P{¹H}(δ ppm):

-16.35 (*s.a.*, 1P, -CH(C₆H₅)-CH₂-PPh₂)

¹H (δ ppm):

0.95 (*m.a.*, 0.12 H, CH₃-CH₂ CH₂-CH₂-PS-PPh₂)

1.49 (*m.a.*, 2 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

1.92 (*m.a.*, 1 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

Parte experimental

6.65 (*m.a.*, 2 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

7.15 (*m.a.*, 3 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

¹³C{¹H} (δ ppm):

40,81 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

44.66 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

125.63 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

128.43 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

146.76 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

FT-IR (cm⁻¹)

3058.8 y 3025.2 (ν_{C-Hsp2}); 2907.5 y 2845.93 (ν_{C-Hsp3}); 1938.4, 1871.3, 1801.3, 1739.8; 1600.0, 1488.1 y 1443.3 (ν_{C=C}); 1068.5, 1026.5, 749.6 y 696.5 (δ_{C-H})

Análisis elemental

Calculado para la fórmula molecular C₂₁₂H₂₁₀P (PM=2785 gr/mol)

	C%	H%
Experimental	91.43	7.50
Teórico	91.35	7.54

GPC

6: $M_n = 113457$ ($M_w/M_n = 2.9$)

DSC

Los termogramas de DSC mostraron la transición vítrea T_g a 95 °C

Tabla 7: Distintas condiciones estudiadas para la preparación de PS-PPh₂ (6)

	Disolvente	RLi	T ^a (°C)	t (horas)	[Estireno] / L	[Estireno]/[RLi]	M _n (IPD)
1	THF	<i>n</i> -BuLi	-90	2	0.77	25	26416 (2.27)
2	THF	<i>n</i> -BuLi	-50	2	0.77	25	3891 (1.33)
3	THF	<i>n</i> -BuLi	-90	2	1.3	25	74230 (3.6)
4	THF	Sec-BuLi	-90	2	1.3	25	2437 (1.16)
5	tolueno	Sec-BuLi	RT	2	2.7	12	1529 (1.06)
6	tolueno	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	12	5160 (1.27)
7	ciclohexano	<i>n</i> -BuLi	RT	1.25	2.7	300	93922 (1.16)
8	ciclohexano	<i>n</i> -BuLi	RT	1	2.7	10	16158 (1.24)
9	ciclohexano	Sec-BuLi	RT	1	2.7	50	6352 (1.06)
10	ciclohexano	Sec-BuLi	RT	2	2.7	50	6462 (1.05)
11	ciclohexano	Sec-BuLi	RT	2	2.7	50	6819 (1.04)
12	ciclohexano	Sec-BuLi	RT	2	2.7	50	5525 (1.04)
13	ciclohexano	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	25	11234 (1.28)
14	ciclohexano	Sec-BuLi	RT	2	2.7	12	1408 (1.05)
15	ciclohexano	<i>n</i> -BuLi	RT	2	2.7	12	6153 (1.31)

6. $[\text{CH}_2\text{-CH(Ph)}]_{25}\text{-}b\text{-}[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_{10}$ ($\text{PS}_{25}\text{-}b\text{-PP}_{10}$) (**8**)

Sobre una disolución de 4.4 mL (38 mmoles) de estireno en 50 mL de THF se añaden 0.6 mL de *n*-BuLi (1.5 mmoles) a -90 °C tornándose en este punto la disolución de color naranja-rojo. Tras dos horas bajo fuerte agitación a -90 °C, se añadieron, gota a gota, 0.45 mL (2.3 mmoles) de Cl-PPh₂. Tras 15 minutos a -90 °C se observó mediante ³¹P{¹H}-RMN la presencia de las señales del polímero PS-PPh₂ (**6**) a -16.35 ppm (1 P) y la Cl-PPh₂ en exceso a 82.23 ppm (0.59 P). En este punto la disolución se llevó a sequedad obteniendo un sólido blanco que se disolvió 30 mL de CH₂Cl₂ seco y desoxigenado. Sobre esta disolución y con agitación se añadieron a temperatura ambiente 0.400 gr (1.7 mmoles) de C₂Cl₆ disueltos en 5 mL de CH₂Cl₂. Transcurrida 1 hora y media de reacción el ³¹P{¹H}-RMN mostró la desaparición de la señal a -16.35 ppm (PS-PPh₂, **6**) y la aparición de una nueva señal a 75.08 ppm correspondiente al polímero PS-PPh₂Cl₂ (no se observó modificación alguna de la señal a 82.23 ppm correspondiente a la Cl-PPh₂ ni la aparición de señales nuevas que pudieran derivarse de su reacción con C₂Cl₆). En este punto se añadieron 8.7 gramos de Cl₃P=N-SiMe₃ (38.76 mmol) y la disolución agita a temperatura ambiente durante 1 día. El ³¹P{¹H}-RMN mostró la desaparición de las señales a 82.23 y 75.08 ppm y la aparición de una nueva señal a -18.20 ppm correspondiente a la presencia del bloque [N=PCl₂]_{*n*}. Tras evaporación, a presión reducida, del CH₂Cl₂, se realizó la sustitución macromolecular de los cloros del bloque [N=PCl₂] por grupos ⁻OCH₂CF₃ en THF a temperatura ambiente (desaparición en el ³¹P{¹H}-RMN de la señal a -18.20 ppm y aparición de la señal a -7.36 ppm correspondiente a [NP(OC₂H₂F₃)₂]_{*n*}). El polímero **8** se aisló por precipitación de disoluciones concentradas de THF en agua (x2) e isopropanol (x2).

Rendimiento =50%

Caracterización de **8**.

RMN (CD₃)₂C(O):

³¹P{¹H} (δ ppm):

-7.36 (*m.a.*, 1P, [NP(O₂C₄H₄F₆)]_{*n*})

Parte experimental

^1H (δ ppm):

0.97 (*m.a.*, 0.12 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PS-PPh}_2$)

1.49 (*m.a.*, 2 H, $\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$)

1.90 (*m.a.*, 1 H, $\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$)

4.21 (*m.a.*, 0.8 H, $[\text{NP(OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$)

6.61 (*m.a.*, 2 H, $\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$)

7.17 (*m.a.*, 3 H, $\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$)

7.33-7.93 (*m.a.*, 0.10 H, $\text{-Ph}_2\text{P=N-}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ ppm):

40.50 (*m.a.*, $\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$)

45.26 (*m.a.*, $\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$)

68.68 (*m.a.*, $[\text{NP(OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$)

126.43 (*m.a.*, $\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$)

128.40 (*m.a.*, $\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$)

129.14 (*m.a.*, $[\text{NP(OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$)

145.82 (*m.a.*, $\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$)

^{19}F (δ ppm):

-76.52 ppm (*m.a.*, $[\text{NP(OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$)

FT-IR (cm^{-1})

Parte experimental

3059.8 y 3025.4 ($\nu_{\text{C-Hsp2}}$); 2923.5 y 2849.7 ($\nu_{\text{C-Hsp3}}$); 1942.9, 1869.2, 1802.2, 1734.2; 1601.4, 1493.1 y 1452.7 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1290.5 ($\nu_{\text{PO-C}}$); 1168.8 (ν_{PN}); 1080.6 y 754.2 (δ_{PNP}); 1028.3, 754.2 y 696.8 ($\delta_{\text{C-H}}$)

Análisis elemental

Calculado para la fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_1\text{N}_1$ (PM=316 gr/mol)

	N%	C%	H%
Experimental	4.15	45.78	4.01
Teórico	4.43	45.57	4.43

GPC

PS (3) = $M_n = 23720$ ($M_w/M_n=2.00$)

8: $M_n = 29509$ ($M_w/M_n=3.14$)

ATG

8 es estable en las condiciones de calentamiento hasta 300 °C, donde se observa una única pérdida de masa del 98% de la masa en el intervalo de 300 a 450 °C.

DSC

Los termogramas de DSC mostraron la transición de fase T_1 en torno a 60 °C correspondiente al bloque $[\text{NP}(\text{OC}_2\text{H}_2\text{F}_3)_2]_n$ y una transición vítrea T_g a 95 °C correspondiente al bloque de poliestireno (PS).

6.1 Reacción de Cl-PPh₂ y Cl₃P=N-SiMe₃ (9).

Sobre una disolución de 0.1 mL de Cl-PPh₂ (0.51 mmoles) en 1 mL de CH₂Cl₂ se añadieron 0.12 mL (0.51 mmoles) de **9**. La disolución se dejó evolucionar a temperatura ambiente 12 horas.

Caracterización:

RMN (CDCl₃):

³¹P{¹H} (δ ppm); a continuación se detallan los desplazamientos químicos e integrales relativas (entre paréntesis, en %) de las señales obtenidas:

229.68 (6.53); 168.25 (8.65); 165.01 (3.42); 157.09 (14.00); 81.12 (Cl-PPh₂, 2.98); 74.84 (1.38); 34.63 (4.93); 32.93 (7.83); 30.22 (5.32); 30.08 (1.02); 28.81 (1.93); 20.31 (1.27); 5.44 (5.62); -6.19 (4.91); -11.35 (8.30); -12.58 (11.27); -19.08 (10.67).

7. Poliestirenos con distintas geometrías basadas en la utilización de moléculas plantilla

7.1. Poliestireno-SiMe₃ (PS-TMS, 12)

Sobre una disolución de 1.1 mL de estireno (9.6 mmoles) en 3.5 mL de ciclohexano se añaden con fuerte agitación 0.3 mL de *sec*-BuLi (0.39 mmoles) apareciendo a los pocos segundos el color naranja-rojizo característico del poli(estiril)litio (**2**). La disolución se dejó 2 horas bajo fuerte agitación observándose aumento de la viscosidad de la disolución. Finalmente la polimerización se termina mediante la adición de un exceso de Cl-SiMe₃ (3.9 mmoles) agitándose la disolución hasta la desaparición total del color. Posteriormente, la disolución se llevó a sequedad y el sólido resultante se purificó mediante precipitación de disoluciones concentradas de THF en IPA (x3).

Rendimiento: 81.2%

Parte experimental

RMN (CDCl₃):

¹H (δ ppm):

-0.20 (*m.a.*, 0.09 H, -Si(CH₃)₃)

-0.15 (*m.a.*, 0.09 H, -Si(CH₃)₃)

-0.10(*m.a.*, 0.09 H, -Si(CH₃)₃)

-0.06(*m.a.*, 0.09 H, -Si(CH₃)₃)

0.79 (*m.a.*, 0.25 H, CH₃-CH₂-CH(CH₃)-PS-TMS)

1.41 (*m.a.*, 2 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

1.92 (*m.a.*, 1 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

6.67 (*m.a.*, 2 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

7.17 (*m.a.*, 3 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

¹³C{¹H} (δ ppm):

-2.06 (*m.a.*, -Si(CH₃)₃)

-2.29 (*m.a.*, -Si(CH₃)₃)

41.21 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

44.64 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

126.51 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

128.48 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

146.52 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

²⁹Si{¹H}(δ ppm):

3.30 (*m.a.*, -SiMe₃)

3.58(*m.a.*, -SiMe₃)

FT-IR (cm⁻¹)

3059.4 y 3027.2 (ν_{C-Hsp2}); 2921.8 y 2848.6 (ν_{C-Hsp3}); 1941.0, 1867.8, 1801.0, 1746.7; 1600.6, 1493.2 y 1451.4 (ν_{C=C}); 1069.5, 1028.1, 752.0 y 697.2 (δ_{C-H})

Análisis elemental

Calculado para la fórmula molecular C₂₀₇H₂₁₇Si (PM=2729.08 gr/mol)

	C%	H%
Experimental	90.87	8.12
Teórico	91.02	7.95

GPC

$$M_n = 2143 (M_w/M_n=1.08)$$

DSC

Los termogramas de DSC mostraron una transición vítrea T_g a 95 °C

7.2. (Poliestireno)₂-SiMe₂ ((PS)₂-SiMe₂, 13)

Sobre una disolución de 2.2 mL de estireno (19 mmoles) en 7 mL de ciclohexano se añadieron 0.6 mL de *sec*-BuLi (0.78 mmoles) a temperatura ambiente, cambiando la disolución de incoloro naranja-rojo. La disolución mantuvo con fuerte agitación a temperatura ambiente 2 horas. Transcurrido este tiempo, se añadieron 1.15 mL (7.8 mmoles) de la N,N,N',N'-tetametil-etilendiamina (TMEDA), produciéndose un cambio de color a rojo intenso. Tras 15 minutos a temperatura ambiente, se añadió 1 mL de una disolución 390 M de SiCl₂Me₂ en ciclohexano. La adición se realizó lentamente (gota a

Parte experimental

por espacio de 45 minutos) observándose la gradual pérdida de la tonalidad rojiza. La disolución se agitó durante 24 horas. El polímero **13** se aisló mediante precipitación de disoluciones concentradas en THF en IPA (x3).

Rendimiento: 84.65%

RMN (CDCl₃):

¹H (δ ppm):

Entre -0.08;-0.81 (*m.a.*, 0.10, -Si(CH₃)₂)

0.78 (*m.a.*, 0.25, CH₃-CH₂-CH(CH₃)-PS)

1.36 (*m.a.*, 2 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

1.79 (*m.a.*, 1 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

6.66 (*m.a.*, 2 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

7.15 (*m.a.*, 3 H, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

¹³C{¹H} (δ ppm):

40.82 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

44.63 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

125.95 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

128.10 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

146.76 (*m.a.*, -CH(C₆H₅)-CH₂-)

²⁹Si{¹H} (δ ppm):

16.08 (*m.a.*, -Si(Me₂)-Cl)

5.31 (*m.a.*, -SiMe₂-)

Parte experimental

FT-IR (cm^{-1})

3059.5 y 3025.2 ($\nu_{\text{C-Hsp2}}$); 2924.0 y 2848.9 ($\nu_{\text{C-Hsp3}}$); 1943.0, 1869.9, 1802.7, 1734.9; 1600.8, 1492.7 y 1452.1 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1068.5, 1028.0, 756.2 y 697.2 ($\delta_{\text{C-H}}$)

Análisis elemental

Calculado para la fórmula molecular $\text{C}_{402}\text{H}_{406}\text{Si}$ (PM=5258.08 gr/mol)

	C%	H%
Experimental	91.65	7.75
Teórico	91.74	7.72

GPC

PS (**3**): $M_n = 2233$ ($M_w/M_n=1.08$)

13: $M_n = 5722$ ($M_w/M_n=1.03$)

$M_n = 2528$ ($M_w/M_n=1.05$)

8. Cálculos DFT

Los cálculos fueron llevados a cabo al nivel de teoría B3LYP⁵³ utilizando la base de valencia polarizada 6-31G(d).

⁵³ (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623