

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

MÁSTER UNIVERSITARIO EN QUÍMICA Y DESARROLLO

SOSTENIBLE

COPOLIFOSFACENOS DE BLOQUES QUIRALES:

SÍNTESIS, ESTRUCTURA SECUNDARIA

HELICOIDAL Y AUTO-ORGANIZACIÓN

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Diego García Fernández

2018

ÍNDICE

Introducción	1
1. Polifosfacenos	2
2. Copolifosfacenos lineales de dos bloques	6
2.1. Síntesis de copolifosfacenos lineales de dos bloques formados por dos bloques de polifosfaceno	6
2.2. Síntesis de copolifosfacenos formados por un bloque de polifosfaceno y un segmento de naturaleza no fosfacénica	7
3. Polímeros quirales	12
Objetivos	17
Discusión de resultados	19
1. Síntesis y caracterización de copolifosfacenos de bloque quirales y helicoidales $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_{100}$ - <i>b</i> -PS ₅₀ (R-16 , S-16)	20
2. Estudio de la estructura secundaria helicoidal de los copolímeros de bloques $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_{100}$ - <i>b</i> -PS ₅₀ (R-16) y $[N=P(S-O_2C_{20}H_{12})]_{100}$ - <i>b</i> -PS ₅₀ (S-16) y de sus agregados en mezclas THF/ciclohexano	28
Conclusiones	36
Parte experimental	38
1. Métodos generales	39
1.1. Condiciones de trabajo	39
1.2. Materiales de partida	40
2. Instrumentación utilizada	41
2.1. Resonancia magnética nuclear (RMN)	41
2.2. Análisis elemental	41
2.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	42
2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	42
2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	42
2.6. Cromatografía de exclusión por tamaños (GPC)	42
2.7. Dispersión dinámica de luz (DLS)	43
2.8. Rotación óptica específica	43
2.9. Dicroísmo circular (DC)	43
3. Síntesis de copolifosfacenos de dos bloques. Preparación de copolímeros PF- <i>b</i> -PS (PF=polifosfaceno, PS=poliestireno)	44

3.1. Síntesis de (4-bromofenil)difenilfosfina (11)	44
3.2. Síntesis de Ph ₂ P-C ₆ H ₄ -PS ₅₀ -SiMe ₃ (13)	45
3.3. Síntesis de [N=P(<i>R</i> -(+)-O ₂ C ₂₀ H ₁₂)] _{100-<i>b</i>} -PS ₅₀ (R-16)	47
3.3.1. Caracterización de [N=P(<i>R</i> -(+)-O ₂ C ₂₀ H ₁₂)] _{100-<i>b</i>} -PS ₅₀ (R-16)	48
3.3.2. Caracterización de [N=P(<i>S</i> -(-)-O ₂ C ₂₀ H ₁₂)] _{100-<i>b</i>} -PS ₅₀ (S-16)	49
3.4. Estudios de la variación de [α] _D con la temperatura	50
3.5. Estudios de la variación del dicroísmo circular con la temperatura	51
3.6. Estudios de la variación del dicroísmo circular con el disolvente	51

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM: microscopía de fuerza atómica.

CPB: copolímero de bloques.

DC: dicroísmo circular.

DLS: dispersión dinámica de luz (**D**ynamic **L**ight **S**cattering).

DSC: calorimetría de barrido diferencial (**D**ifferential **S**canning **C**alorimetry).

Equiv.: equivalentes de reacción.

FT-IR: espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier. (**F**ourier **T**ransform – **I**nfra-**R**ed spectroscopy)

GPC: cromatografía de permeabilidad en gel (**G**el **P**ermeation **C**hromatography).

IPD: índice de polidispersidad.

Me: metilo.

M_n : peso molecular promedio en número.

M_w : peso molecular promedio en peso.

ⁿBu: *n*-butilo.

Nu: nucleófilo.

ppm: partes por millón.

PIAA: poli(isociano-*L*-alanina-*L*-alanina).

PIAH: poli(isociano-*L*-alanina-*L*-histidina).

PF: polifosfaceno.

PG: polímero de naturaleza no fosfacénica.

Ph: fenilo.

PS: poliestireno.

R: sustituyente genérico monovalente.

ROP: polimerización mediante apertura de anillo (**R**ing **O**pening **P**olymerization).

RMN: resonancia magnética nuclear.

^sBu: *sec*-butilo.

T. A.: temperatura ambiente.

^tBu: *tert*-butilo.

TEM: microscopía electrónica de transmisión (**T**ransmission **E**lectronic **M**icroscopy)

THF: 1,2,3,4-tetrahidrofurano.

TGA: análisis termogravimétrico (**T**hermo-**G**ravimetric **A**nalysis).

TLC: cromatografía de capa fina (**T**hin **L**ayer **C**hromatography).

TMEDA: N,N,N',N'-tetrametiletildiamina.

TMS: trimetilsilano.

Vis-UV: visible-ultravioleta.

INTRODUCCIÓN

1. Polifosfacenos.

Los polifosfacenos son polímeros inorgánicos de fórmula general $[N=PR_2]_n$. Su unidad repetida está formada por la unión de un átomo de fósforo pentavalente con un nitrógeno trivalente (Figura 1). Sobre el fósforo se encuentran como sustituyentes dos grupos monovalentes R, por lo que el enlace formal entre el átomo de fósforo y el de nitrógeno es doble (ver Figura 1).¹ El esqueleto inorgánico (-P=N-) les confiere una alta flexibilidad, resistencia a la radiación, transparencia en la región Vis-UV (Visible-ultravioleta) y retardo de llama. Además, la naturaleza de los sustituyentes R (que pueden ser orgánicos, inorgánicos u organometálicos) puede determinar ciertas propiedades del polifosfaceno final tales como la solubilidad, la cristalinidad, o la flexibilidad. Por todo ello, los polifosfacenos son polímeros muy versátiles con un amplio rango de aplicaciones que van desde las biomédicas^{2a-c} hasta su empleo como lubricantes^{2d} y baterías.^{2e}

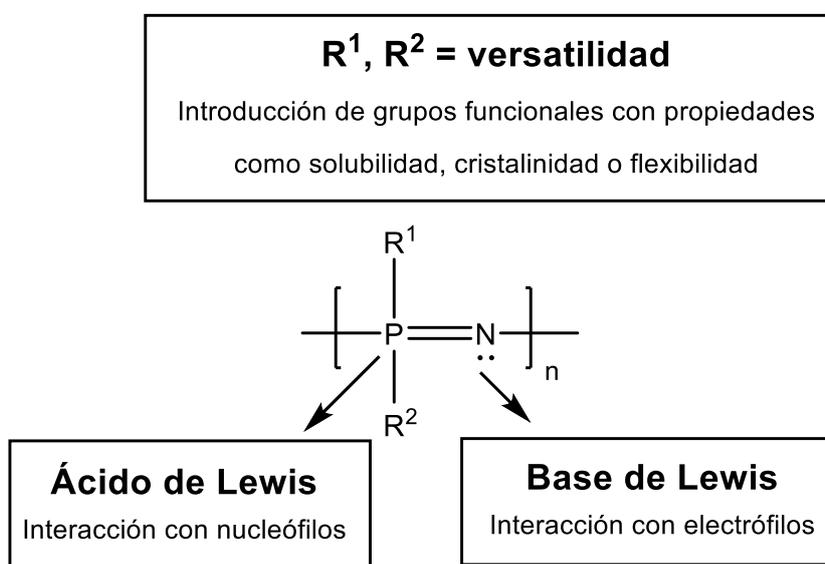
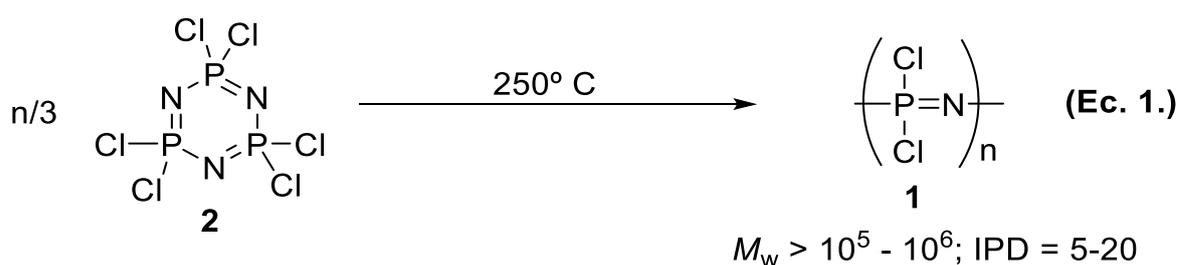


Figura 1. Fórmula molecular general y principales características de los polifosfacenos.

¹ Allcock, H. R. *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*; John Wiley & Sons: NY, **2003**.

²(a) Teasdale, I.; Brüggemann, O. *Polymers*. **2013**, *5*, 161-187. (b) Wilfert, S.; Iturmendi, A.; Schoefberger, W.; Kryeziu, K.; Heffeter, P.; Berger, W.; Brüggemann, O.; Teasdale, I. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 287. (c) Teasdale, I.; Wilfert, S.; Nischang, I.; Brüggemann, O. *Polym. Chem.* **2011**, 828. (d) Liu, W.; Ye, C.; Zhang, Z.; Yu, L. *Wear* **2002**, 252, 394 (e) Aligagi, H. A.; Grigiç O. M.; Zorlu, Y.; Hacivelioglu, F.; Çelik, S. U.; Bozkurt, A.; Kiliç, A.; Yesilot, S. *Polymer* **2013**, *54*, 2250.

El primer polifosfaceno del que se tiene constancia, publicado por Stokes en 1897, fue obtenido por calentamiento (250° C) de una mezcla de PCl₅ y NH₄Cl.³ Debido a su insolubilidad y al desconocimiento sobre su estructura química, en un primer momento se le denominó “goma inorgánica”. En realidad se trataba de cadenas de polidiclorofosfaceno [N=PCl₂]_n (**1**) entrecruzado, hidrolíticamente inestable e insoluble en los disolventes orgánicos convencionales. Tras este primer trabajo, la química de los polifosfacenos permaneció inactiva hasta que en 1965 Allcock y colaboradores lograron sintetizar polifosfacenos de alto peso molecular lineales y estables por calentamiento del hexaclorociclotrifosfaceno, [N₃P₃Cl₆] (**2**) (ver Ec. 1 en Esquema 1), y la posterior sustitución nucleófila macromolecular sobre el [N=PCl₂]_n generado, con nucleófilos adecuados (ver Ec. 2 en Esquema 1)).^{4,1}

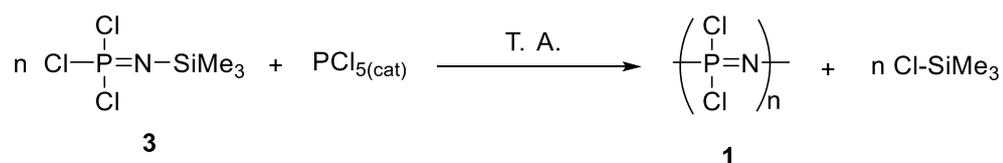


Esquema 1. Síntesis de [N=PCl₂]_n (**1**) mediante polimerización térmica por apertura del anillo (ROP) del ciclo hexaclorociclotrifosfaceno, [N₃P₃Cl₆] (**2**) en estado sólido (Ec. 1) y sustitución nucleófila de los átomos de cloro de [N=PCl₂]_n con nucleófilos (Nu-A) adecuados (Ec. 2).

³ Stokes, H. R. *Amer. Chem. J.* **1897**, *19*, 782.

⁴ Kugel, R. L.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4216.

Estos métodos basados en la apertura térmica de $[N_3P_3Cl_6]$ (**2**), tanto en disolución⁵ como en estado sólido,⁴ dan lugar a polifosfacenos con un muy limitado control sobre los parámetros macromoleculares más importantes del polímero final, el peso molecular y los índices de polidispersidad (IPD), lo que impide diseñar la arquitectura macromolecular del polifosfaceno final. Esto ha llevado a la búsqueda de otras rutas sintéticas que permitan el necesario control de estos parámetros. Esta búsqueda llevó a la publicación en 1995 de la única polimerización que permite la síntesis de $[N=PCl_2]_n$ (**1**) con un perfecto control del peso molecular y bajas polidispersidades (< 1.2), la polimerización catiónica “viva” de *N*-(trimetilsilil)-*P,P,P*-triclorofosforanimina, $Cl_3P=N-SiMe_3$ (**3**), promovida por PCl_5 (Esquema 2).⁶



Esquema 2. Polimerización catiónica “viva” a temperatura ambiente de $Cl_3P=N-SiMe_3$ (**3**) promovida por PCl_5 .

El mecanismo propuesto para esta polimerización se encuentra descrito en el Esquema 3. En la etapa de iniciación dos equivalentes de PCl_5 reaccionan con una molécula de $Cl_3P=N-SiMe_3$ (**3**) para dar lugar, de forma cuantitativa, a la formación del iniciador catiónico $[Cl_3P=N=PCl_3][PCl_6]$ (**4-PCl6**), el cual posee dos grupos terminales $=PCl_3$.^{7,8} Estos pueden reaccionar con más equivalentes de **3**, dando lugar, en la etapa de

⁵ (a) Magill, J. H.; Mujumdar, A. N.; Young, S. G.; Merker, R. L. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 14; (b) Sennett, M. S.; Hagnauer, G. L.; Singler, R. E.; Davies, G. *Macromolecules*, **1986**, *19*, 959; (c) Sohn, Y.-S.; Cho, Y.-H.; Baek, H.; Jung, O.-S. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7566; (d) Manners, I., Reed, C. A., Zhang, Y., Huynh, K. *Chem. Commun.*, **2008**, 494.

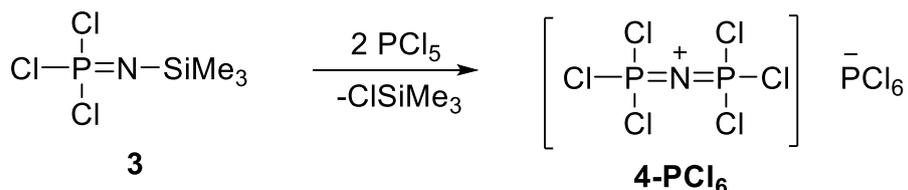
⁶ Honeyman, C. H.; Manners, I.; Morrissey, C. T.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7035-7036.

⁷ (a) Honeyman, C. H.; Manners, I.; Morrissey, C. T.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7035. (b) Allcock, H. R.; Crane, C. A.; Morrissey, C. T.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7740. (c) Allcock, H. R.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I. *Macromolecules* **1997**, *30*, 50. (d) Allcock, H. R.; Reeves, S. D.; de Denuis, C. R.; Crane, C. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 748. (e) Allcock, H. R.; Powell, E. S.; Mather, A. E.; Prange, R. L.; de Denuis, C. R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3635.

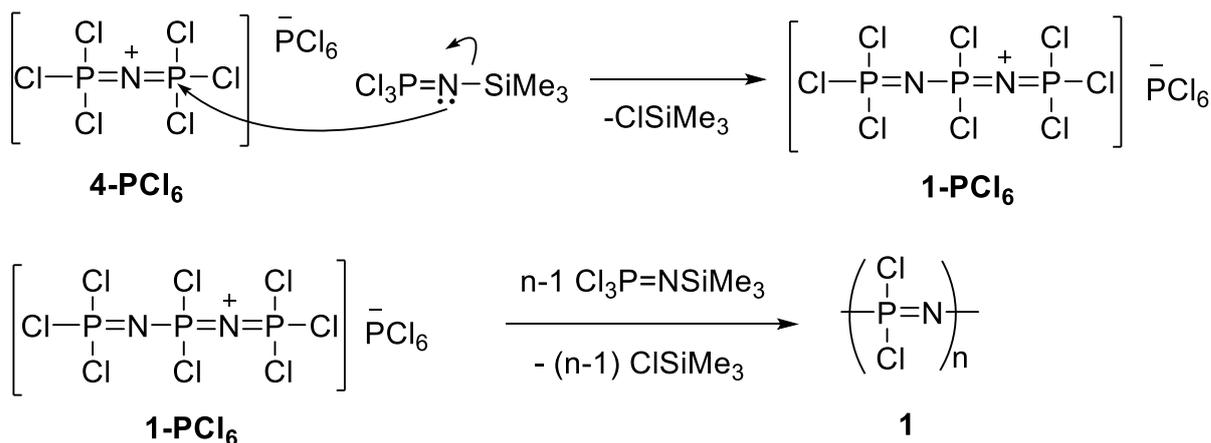
⁸ Rivard, E.; Lough, A. J.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2765.

propagación, al crecimiento de la cadena polimérica con eliminación de Cl-SiMe₃ y a la formación de un polidiclorofosfaceno dotado de grupos finales reactivos (-PCl₃⁺) capaces de dar lugar a sucesivos crecimientos de la cadena por adición de más cantidad de monómero **3** (polidiclorofosfaceno “vivo” [**1-PCl₆**], ver Esquema 2).

Iniciación



Propagación



Esquema 3. Mecanismo de la polimerización catiónica viva de Cl₃P=N-SiMe₃ (**3**) promovida por PCl₅.

Haciendo uso de esta polimerización controlada “viva”, se pueden sintetizar polifosfacenos con diferentes arquitecturas macromoleculares, tales como polímeros lineales, polímeros en estrella,⁹ polímeros en peine¹⁰ o polímeros de injerto.¹⁰ De entre todas ellas, destacan los copolifosfacenos lineales de bloques, debido a que este tipo de

⁹Allcock, H. R.; Cho, S. Y. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 3115.

¹⁰Henke, H.; Wilfert, S.; Iturmendi, A.; Brüggemann, O.; Teasdale, A. *Polymer Chemistry*, **2013**, *51*, 4467.

arquitecturas se vienen empleando en la preparación de nanoestructuras mediante procesos de auto-organización.¹¹

2. Copolifosfacenos lineales de dos bloques.

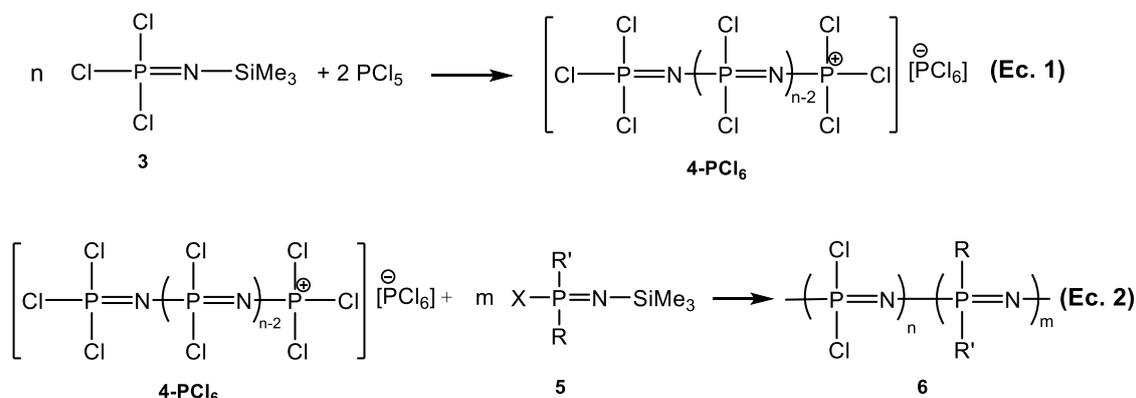
En base a la naturaleza de los bloques constituyentes, los copolifosfacenos de dos bloques se pueden clasificar en aquellos formados por dos bloques de polifosfaceno con distintos sustituyentes (R) sobre el átomo de fósforo (PF-*b*-PF', siendo PF un bloque de polifosfaceno) y aquellos en los que sólo uno de los bloques es un polifosfaceno, siendo el otro un polímero de naturaleza no fosfacénica (PF-*b*-PG, donde PG es un polímero genérico de naturaleza no fosfacénica).

2.1. Síntesis de copolifosfacenos lineales de dos bloques formados por dos bloques de polifosfaceno.

La forma más común de sintetizar copolímeros de bloques formados por dos bloques de polifosfaceno se basa en la polimerización catiónica “viva” de *N*-trimetilsililfosforaniminas descrito anteriormente (Esquema 3).⁶ De este modo, si sobre el extremo “vivo” de un polidiclorofosfaceno generado a partir de Cl₃P=N-SiMe₃ (**3**) y PCl₅ (ver Esquema 3, [N=PCl₂]_n-PCl₃⁺PCl₆⁻ [**1-PCl₆**]) se añade una segunda *N*-trimetilsilil-*P,P,P*-fosforanimina con distintos grupos R sustituyentes sobre el átomo de fósforo [X(RR')P=N-SiMe₃; X = F, Cl, Br; R/R' = alquilo o arilo], la polimerización de esta segunda fosforanimina originará un copolifosfaceno de dos bloques de fórmula general [N=PCl₂]_n-*b*-[N=PRR']_m (ver Figura 4). La sustitución de los átomos de cloro del bloque [N=PCl₂]_n utilizando nucleófilos adecuados, da lugar a una amplia variedad de copolifosfacenos de dos bloques con distintas propiedades, algunos de los cuales se han

¹¹Presa Soto, A.; de la Campa, R.; Carriedo, G. A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 22, 2480.

utilizado recientemente para dar lugar a distintas nanomorfologías, tanto en disolución como en películas delgadas, mediante procesos de auto-organización (ver más adelante).¹¹



Esquema 4. Síntesis de copolifosfacenos de dos bloques lineales constituidos por dos bloques de naturaleza fosfacénica (PF-*b*-PF’).

2.2. Síntesis de copolifosfacenos formados por un bloque de polifosfaceno y un segmento de naturaleza no fosfacénica. (PF-*b*-PG, con PF = polifosfaceno y PG = polímero genérico de naturaleza no fosfacénica).

Los polifosfacenos se pueden combinar con una amplia variedad de polímeros, tanto de naturaleza orgánica (ácido poliláctico,¹² polipropilenglicol,¹³ poliestireno,¹⁴ óxido de polietileno,¹⁵ polidimetilaminoetilmetacrilato,¹⁶ policaprolactonas,¹⁷

¹²Weikel, A. L.; Cho, S. Y.; Morozowich, N. L.; Nair, L. S.; Laurencin, C. T.; Allcock, H. R. *Polym. Chem.*, **2010**, *1*, 1459.

¹³Allcock, H. R., Cho, S. Y., Steely, L. B. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8334.

¹⁴(a) Prange, R.; Reeves, S. R.; Allcock, H. R. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5763. (b) Allcock, H. R.; Powell, E. S.; Chang, Y. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 7163. (c) Chang, Y.; Powell, E. S.; Allcock, H. R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 2912. (d) Cho, S. Y.; Allcock, H. R. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 4484.

¹⁵(a) Nelson, J. R.; Primrose, A. P.; Hartle, T. J.; Allcock, H. R.; Manners, I. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 947. (b) Allcock, H. R.; Prange, R.; Hartle, T. J. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 5463. (c) Chang, Y.; Prange, R.; Allcock, H. R. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8556. (d) Chang, Y.; Bender, J. D.; Phelps, M. V. B.; Allcock, H. R. *Biomacromolecules*, **2002**, *3*, 1364. (e) Chang, Y.; Powell, E. S.; Allcock, H. R.; Park, S. M.; Kim, C. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2568.

¹⁶Allcock, H. R.; Tian, Z.; Liu, X.; Chen, C. *Macromolecules*, **2015**, *48*, 2502.

¹⁷Krogman, N. R.; Steely, L.; Hindenlang, M. D.; Nair, L. S.; Laurencin, C. T.; Allcock, H. R. *Macromolecules*, **2008**, *41*, 1126.

politrimetilencarbonato¹⁷) como inorgánica (polidimetilsiloxano)¹⁸ u organometálica (poliferrocenilsilano)¹⁹ De entre la gran variedad de copolifosfacenos de bloques híbridos (PF-*b*-PG) destacan aquellos en los que el bloque no fosfacénico es un poliestireno (PS), ya que la diferencia de solubilidad entre ambos bloques ha sido utilizada para la formación de nanoestructuras bien definidas mediante auto-organización.²⁰

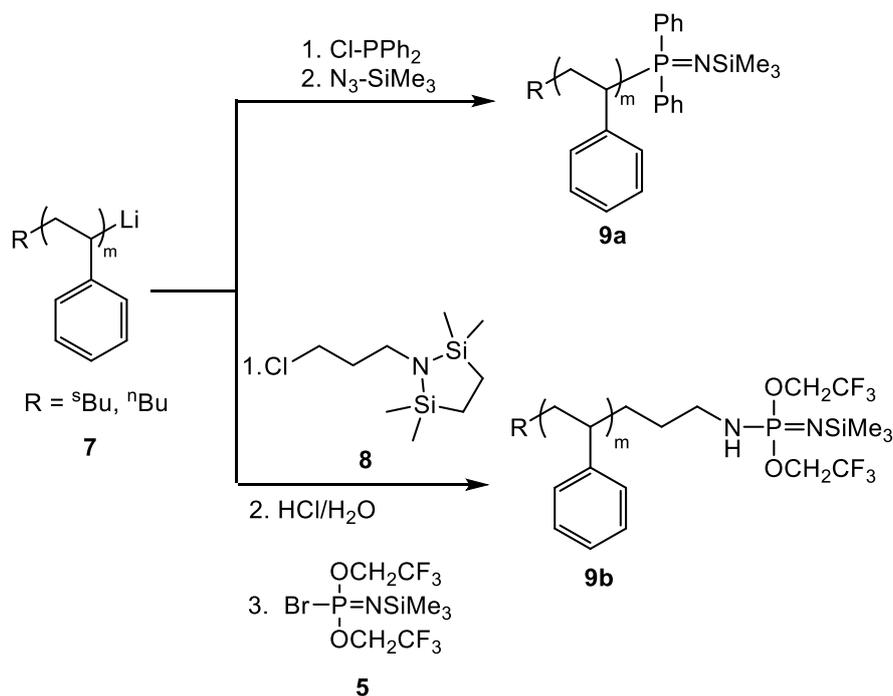
Estos polímeros fueron sintetizados por primera vez por Allcock y colaboradores en el año 2000,^{144a} mediante el acoplamiento macromolecular de un polidiclorofosfaceno protegido en uno de sus extremos (**1-PR₃**) con un poliestireno telequérico cuyo grupo terminal está funcionalizado con una *N*-trimetilsililfosforanimina (**9a** o **9b**) (ver Esquema 5). Estos poliestirenos se preparan mediante la terminación de la polimerización aniónica del estireno con Cl-PPh₂, seguida de una reacción de Staudinger con trimetilsililazida (**9a**, Esquema 5);^{14a} o bien mediante la terminación de la polimerización aniónica del estireno con una cloroalquilamina protegida (**8**), seguida por una reacción de desprotección en medio ácido y posterior reacción del grupo –NH₂ con Br-P(OCH₂CF₃)₂=N-SiMe₃ (**5**) (**9b**, Esquema 5). Posteriormente, la reacción del poliestireno telequérico (**9a** o **9b**) con el polidiclorofosfaceno “vivo” (**1-PR₃**) da lugar al copolímero de bloques [N=PCl₂]_n-*b*-PS_m (**10**),^{144a, 14d} que por sustitución nucleófila macromolecular origina los [N=PR₂]_n-*b*-PS_m finales.¹⁴

¹⁸(a) Prange, R.; Allcock, H. R.; *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6390. (b) Allcock, H. R.; Prange, R. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6858.

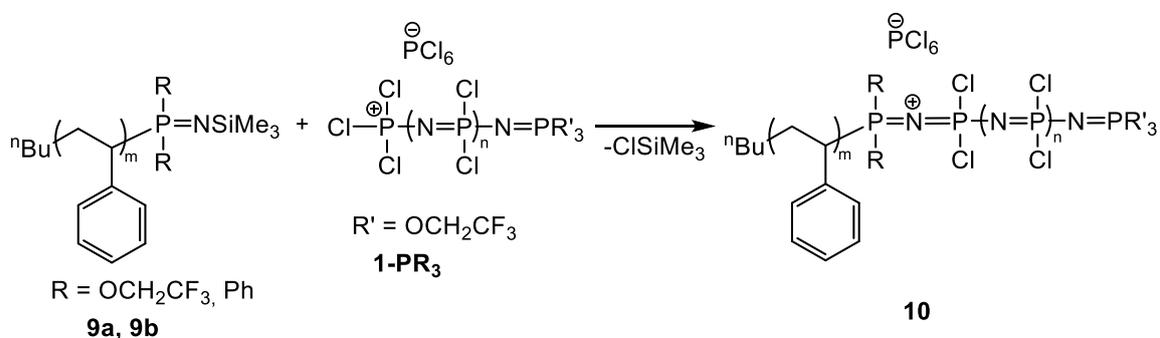
¹⁹Manners, I.; Presa Soto, A. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 40.

²⁰Allcock, H. R.; Powell, E. S.; Chang, Y. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 7163.

1. Síntesis de poliestirenos funcionalizados con grupos $PR_2=NSiMe_3$.



2. Reacción de poliestirenos funcionalizados con polidiclorofosfaceno "vivo".

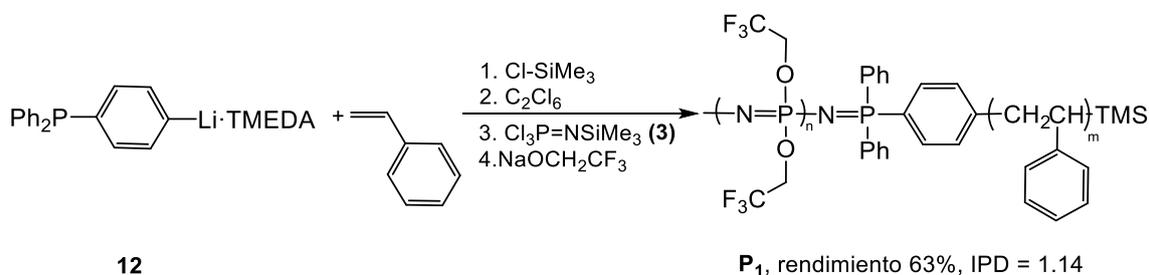


Esquema 5. Síntesis publicadas por Allcock y colaboradores para los copolímeros de bloques PF-*b*-PS.

El interés de estos copolifosfacenos de bloque radica, como ya se mencionó anteriormente, en su capacidad para formar nanoestructuras, debido a la diferencia de solubilidad entre el polifosfaceno y el poliestireno. Así por ejemplo, los CPBs $[N=P(O(CH_2CH_2O)CH_3)_2]_n\text{-}b\text{-PS}_m$ ^{14b} y $[N=P(OC_6H_4-CO_2Na)_2]_n\text{-}b\text{-PS}_m$ ^{14c} con bloques $[N=P(O(CH_2CH_2O)CH_3)_2]_n$ y $[N=P(OC_6H_4-CO_2Na)_2]_n$ solubles en medios acuosos,

forma micelas esféricas en agua, en las que el bloque de poliestireno forma el núcleo y el bloque de polifosfaceno la corona.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha desarrollado una nueva metodología sintética para PF-*b*-PS basada en la utilización de un organolítico funcionalizado con grupos fosfina que actúa como iniciador de la polimerización del estireno (ver Esquema 6).²¹ De esta forma se sintetizó, con buenos rendimientos (63%), muy buen control del peso molecular y un bajo índice de polidispersidad (IPD = 1.1), el copolifosfaceno $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ -*b*-PS_m (**P**₁) dotado de un bloque $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ cristalino. Este método de síntesis presenta dos ventajas respecto a las síntesis anteriores publicadas por Allcock y colaboradores; sólo requiere el aislamiento y purificación de un intermedio polimérico (las anteriores síntesis de Allcock requerían el aislamiento de tres intermedios), y da lugar a polímeros con una menor polidispersidad (IPD = 1.1 frente a IPD = 1.3 de los métodos anteriores).²¹



Esquema 6. Síntesis del copolímero de bloques $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ -*b*-PS_m (**P**₁) dotado de un bloque $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ cristalino.

La presencia de un bloque $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ en estos copolímeros de bloques **P**₁ provoca que la cristalización del mismo durante la auto-organización en disolución condicione la nanomorfología final del agregado obtenido. Así, en condiciones experimentales que no favorecen la cristalización de $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ en el núcleo de

²¹Presa Soto, A.; Carriedo, G. A.; de la Campa, R.; Presa Soto, D.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 10102.

la nanoestructura (THF, 0.33 mg/mL) se obtienen micelas esféricas con estructuras bicontinuas internas, mientras que a una concentración mayor (2 mg/mL), se favorece la cristalización de $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ en el núcleo de la nanoestructura y la formación de micelas toroidales, regulares en tamaño y forma (Figura 2). La formación de estas dos nanomorfologías por auto-organización de CPBs no es muy habitual, siendo éste el primer ejemplo en el que dicha formación se llevó a cabo con un copolímero de bloques lineales en un único disolvente y en ausencia de aditivos. Además, estas nanoestructuras se pueden interconvertir la una en la otra en disolución, siendo la cristalización del bloque $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n$ en el núcleo de la nanoestructura la fuerza directora que controla este cambio morfológico.²¹

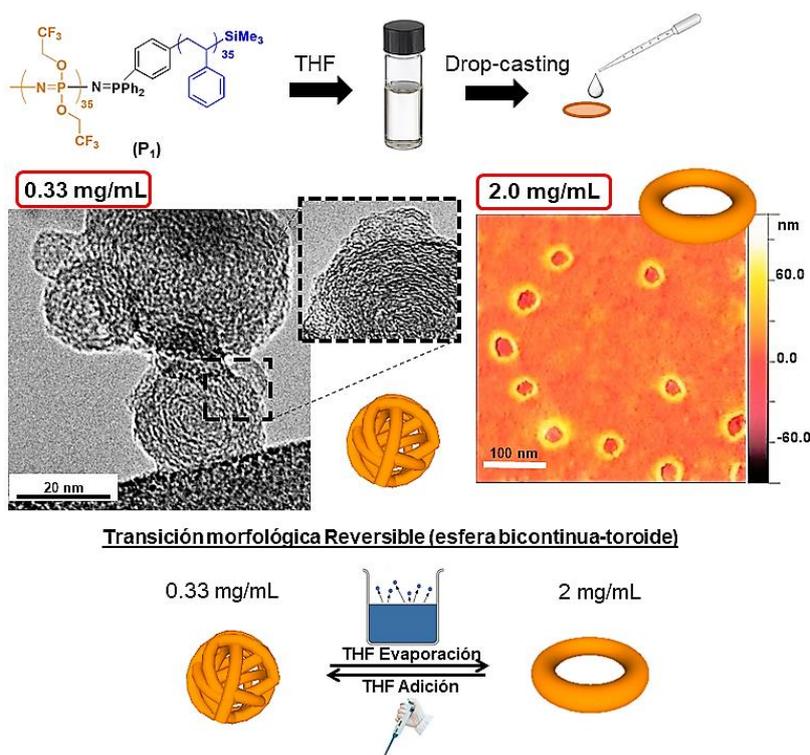


Figura 2. Auto-organización del $[N=P(OCH_2CF_3)_2]_n-PS_m$ (P_1) en THF, que da lugar a nanoesferas bicontinuas a una concentración de 0.33 mg/mL (ver imágenes de TEM) y a micelas toroidales a 2 mg/mL (ver imágenes de AFM) Representación esquemática del equilibrio nanoesfera bicontinua-micela toroidal en la parte inferior de la figura.

Dado que la propiedad presente en el bloque de polifosfaceno dirige los procesos de auto-organización, el presente Trabajo de Fin de Máster pretende sintetizar nuevos

copolímeros de bloques del tipo PF*-*b*-PS, donde PF* es un polifosfaceno quiral y estudiar, previo paso a la auto-organización, la helicidad del bloque PF* en dicolucción. Para ello primero es necesario hacer una breve introducción de los polímeros quirales.

3. Polímeros quirales.

Los polímeros quirales, muy presentes en la naturaleza (ejemplos son los ácidos nucleicos, las proteínas o los polisacáridos) son aquellos que presentan actividad óptica y, por lo tanto, son capaces de desviar la luz polarizada que incide sobre ellos. Esta quiralidad puede estar asociada a la estructura molecular del polímero, ya sea a la cadena principal o a los sustituyentes presentes en los grupos laterales (quiralidad configuracional, Figura 3); o a la presencia de estructuras secundarias helicoidales con un sentido preferencial de giro (dextrógiro o levógiro) a lo largo de la cadena polimérica (quiralidad conformacional, Figura 3). Frecuentemente, la quiralidad conformacional es inducida por la presencia de quiralidad configuracional (presencia de un centro quiral) en el polímero. En estos casos, la actividad óptica de estos polímeros es la suma de las contribuciones de ambos tipos de quiralidad, configuracional y conformacional (Figura 3).

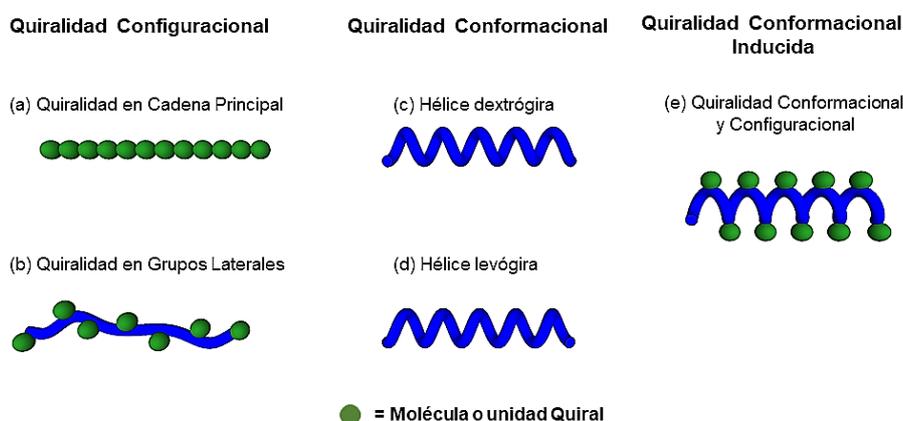


Figura 3. Tipos de quiralidad presentes en una cadena polimérica. ● = Molécula o unidad quiral.

En 1998, Nolte y colaboradores, trabajando con copolímeros de bloques iónicos y quirales, publicaron por primera vez la preparación de nanoestructuras helicoidales mediante auto-organización.²² Así, utilizando CPBs poliestireno-poli(isocianodipéptido) (ver Figura 4), demostraron que el bloque quiral, poli(isocianodipéptido), presentaba una estructura secundaria helicoidal con preferencia de uno de los sentidos de giro de la hélice, dextrógira o levógira, dependiendo de la configuración estereoquímica de los grupos quirales (R^*) presentes en dicho bloque (ver Figura 4).²²

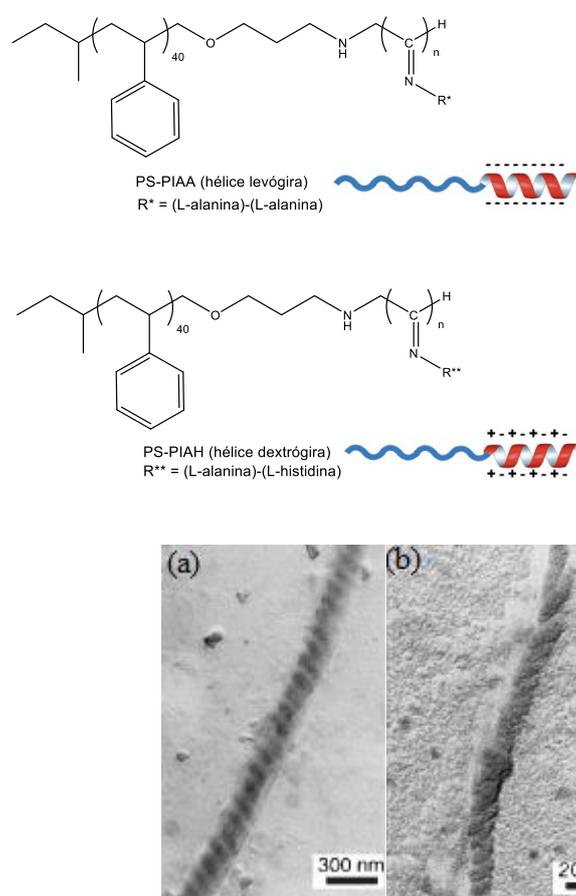


Figura 4. CPBs quirales poliestireno-poli(isocianodipéptido) sintetizados por Nolte y colaboradores. Imagen de TEM de una superhélice levógira formada por el copolímero PS-PIAA (a) y de un agregado helicoidal formado por el copolímero PS-PIAH (b).²²

Esta configuración secundaria helicoidal se transmite durante la auto-organización del polímero originando nanohélices dextrógiras o levógiras. Los autores denominaron a este

²²Nolte, R. J. M.; Cornelissen, J. J. L. M.; Fischer, M.; Sommerdijk, N. A. J. M. *Science*, **1998**, 280, 1427

proceso de transferencia de información quiral de las cadenas poliméricas a las nanoestructuras “efecto quiral” (Figura 5).

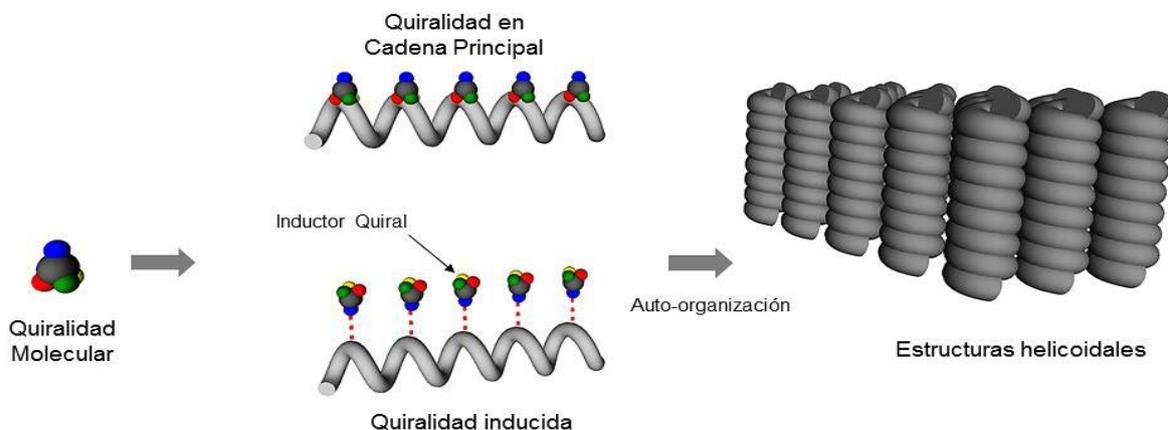


Figura 5. Representación gráfica del efecto quiral y la transmisión de información quiral desde una molécula hasta una nanoestructura.

Nuestro grupo de investigación sintetizó en 1998 el polímero $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$ ²³ y demostró que posee una estructura secundaria helicoidal, tanto en disolución²⁴ como en estado sólido,²⁵ en la cual la hélice es preferentemente dextrógira o levógira dependiendo de la configuración quiral (*R*- o *S*-) de los grupos sustituyentes 2,2'-dioxi-1,1'-binaftaleno. Además, este polifosfaceno, quiral (***R*-P₂**) y no quiral (***(R/S)*-P₂**), se incorporó en un copolímero de bloques de fórmula general $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$ -*b*- $[N=P(Me)(Ph)]_m$ (***(R/S)*-P₂**, ***R*-P₂**).^{26a} La auto-organización del CPB quiral $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$ -*b*- $[N=P(Me)(Ph)]_m$ (***R*-P₂**) en películas finas dio lugar a nanoestructuras tipo “gusano” de varias micras de longitud. Estas estructuras presentan regiones con morfología helicoidal como consecuencia de la transferencia de helicidad desde las

²³Carriedo, G. A.; García Alonso, F. J.; González, P. A.; García Álvarez, J. L. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3189.

²⁴Carriedo, G. A.; García Álvarez, J. L.; García Alonso, F. J.; Presa Soto, A.; Tarazona, M. P.; Mendicuti, F.; Marcelo, G. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 5437.

²⁵Pappalardo, G. C.; Punzo, F.; Carriedo, G. A.; García Alonso, F. J.; García Álvarez, J. L.; Lombardo, G. M. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3775.

²⁶(a) Presa Soto, A.; Carriedo, G. A.; Tarazona, M. P.; Suárez Suárez, S. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 5644.

(b) Suárez Suárez, S.; Carriedo, G. A.; Presa Soto, A. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 15933. (c) Suárez Suárez, S.; Carriedo, G. A.; *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 14129.

cadena polimérica a las estructuras supramoleculares (ver Figura 6). De hecho, en los agregados de menor tamaño pudieron observarse nanohélices muy bien definidas (ver la imagen de TEM insertada en la Figura 6a). Sin embargo, el copolímero análogo no quiral $[N=P(R/S-O_2C_{20}H_{12})]_n-b-[N=P(Me)(Ph)]_m$ (**(R/S)-P₂**), con el 50% de unidades $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_n$ y $[N=P(S-O_2C_{20}H_{12})]_n$ repartidas al azar en la cadena polimérica y, por tanto, sin conformación helicoidal preferente, conduce, en las mismas condiciones experimentales, a nanoesferas discretas (Figura 6c) donde el bloque $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_n$ se sitúa en el núcleo. Este resultado pone en evidencia que la presencia del bloque $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_n$ da lugar a cierto grado de transmisión de la información quiral durante el proceso de auto-organización (“efecto quiral”), pudiendo verse este proceso dificultado, en el caso de los CPBs $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_n-b-[N=P(Me)(Ph)]_m$ (**R-P₂**), por la baja separación de fases que se produce entre ambos bloques debido a su idéntica naturaleza fosfacénica.

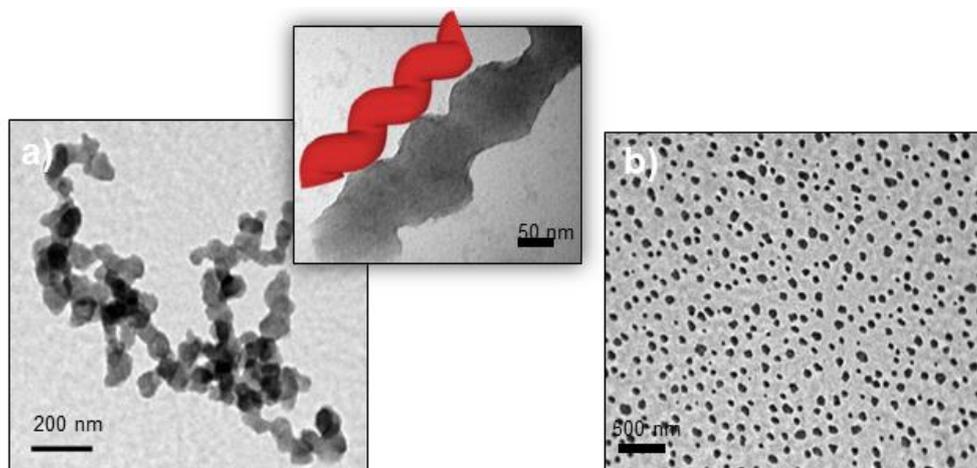


Figura 6. (a) Micrografías de TEM de campo claro que muestran nanoestructuras tipo “gusano” con regiones helicoidales (ver zona ampliada) formadas por auto-organización de **R-P₂**. (b) Micrografía de TEM de campo claro que muestra nanoestructuras esféricas formadas por auto-organización del copolímero análogo no quiral **(R/S)-P₂**.

Con estos antecedentes, la presente memoria pretende estudiar la síntesis y la estructura secundaria helicoidal de copolifosfacenos híbridos de fórmula general $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n-b-PS_m$, donde se combinará la presencia de un bloque quiral de polifosfaceno con un

bloque orgánico de poliestireno. Por una parte, la diferente naturaleza inorgánica-orgánica de ambos bloques (polifosfaceno y poliestireno), debería facilitar la separación de fases durante los procesos de auto-organización, aspecto que limitó los resultados con los polímeros análogos con dos bloques de polifosfaceno $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$ - b - $[N=P(Me)(Ph)]_m$. Por otra parte, uno de los aspectos más importantes a la hora de estudiar el “efecto quiral” en copolímeros de bloques es demostrar un control sobre el sentido de giro de la supraestructura helicoidal resultante, para lo que resulta imprescindible el estudio sistemático utilizando polímeros dextrógiros y levógiros. Es por ello que se sintetizarán $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$ - b - PS_m con dos bloques enantiopuros de configuraciones opuestas $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_n$ y $[N=P(S-O_2C_{20}H_{12})]_n$, y se comprobará, mediante medidas de $[\alpha]_D$ y dicroísmo circular (DC), que los efectos de la cadena $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_n$ son la imagen especular de los de la cadena $[N=P(S-O_2C_{20}H_{12})]_n$.

OBJETIVOS

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Máster es estudiar la estructura secundaria helicoidal en disolución del copolímero $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_{100}$ -*b*-PS₅₀-SiMe₃ (**R-16**, **S-16**), que presenta bloques quirales $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_{100}$ (**R-16**) o $[N=P(S-O_2C_{20}H_{12})]_{100}$ (**S-16**).

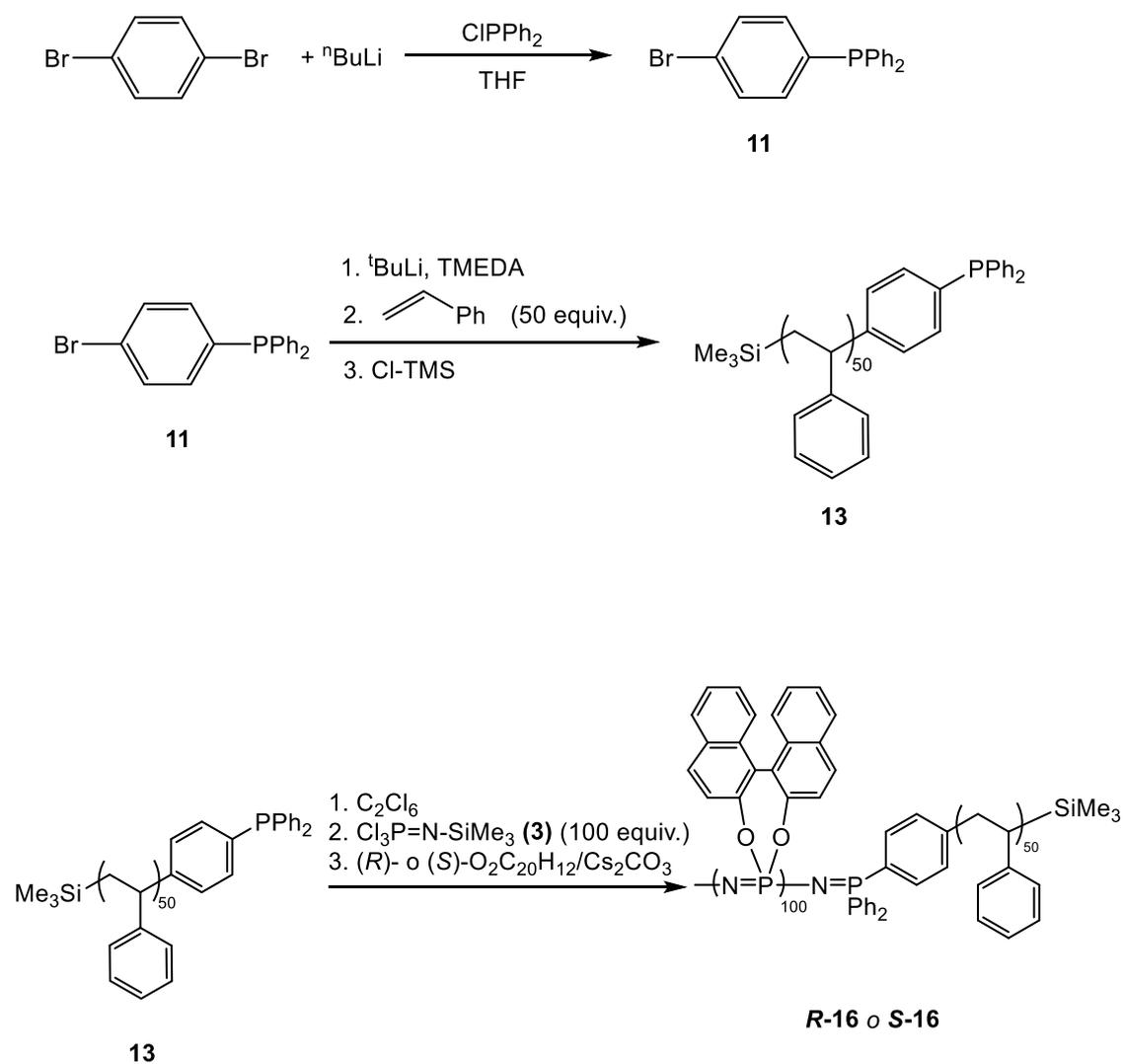
Para ello, será necesario:

1. Sintetizar y caracterizar los copolifosfacenos de dos bloques $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$ -*b*-PS_m (**R-16**, **S-16**), en base al método de síntesis desarrollado por nuestro grupo para copolímeros PF-*b*-PS.
2. Estudiar la estructura secundaria helicoidal de los copolímeros sintetizados mediante medidas de la rotación específica ($[\alpha]_D$) y dicroísmo circular (DC) a diferentes temperaturas.
3. Estudiar, mediante una combinación de dispersión dinámica de la luz (DLS) y DC, las condiciones experimentales necesarias para la formación de nanoestructuras en disolución y la transmisión de información quiral desde las cadenas poliméricas a los agregados.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. Síntesis y caracterización de copolifosfacenos de bloque quirales y helicoidales [N=P(O₂C₂₀H₁₂)]₁₀₀-*b*-PS₅₀ (*R*-16, *S*-16).

La estrategia sintética utilizada para preparar los copolímeros de bloques [N=P(*R*-O₂C₂₀H₁₂)]₁₀₀-*b*-PS₅₀ (*R*-16) y [N=P(*S*-O₂C₂₀H₁₂)]₁₀₀-*b*-PS₅₀ (*S*-16), objeto de estudio de este trabajo, se resume en el Esquema 8.

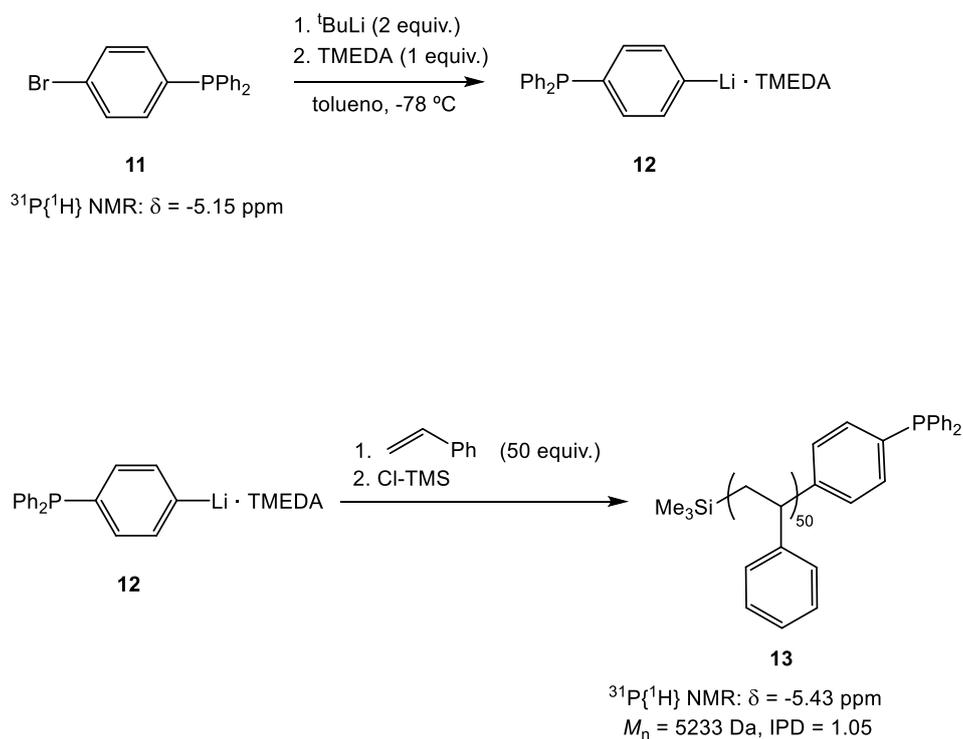


Esquema 8. Síntesis de los copolímeros de bloques [N=P(O₂C₂₀H₁₂)]₁₀₀-*b*-PS₅₀ (*R*-16, *S*-16).

A continuación se discutirán las distintas etapas de síntesis de los copolímeros de bloques *R*-16 y *S*-16.

La (4-bromofenil)difenilfosfina (**11**) se sintetizó siguiendo la metodología descrita para ella en la bibliografía.²⁷

Una vez sintetizada la (4-bromofenil)difenilfosfina (**11**) ésta se trató con ^tBuLi y TMEDA en tolueno (ver Esquema 9 y Parte Experimental) para generar “*in situ*” el organolítico Ph₂P-C₆H₄-Li·TMEDA (**12**), el cual es capaz de iniciar la polimerización del estireno a temperatura ambiente (ver Esquema 9). La terminación de la polimerización aniónica del estireno se realizó con ClSiMe₃, ya que la presencia de grupos -SiMe₃ facilita la determinación del grado de polimerización del poliestireno final (**13**, PS-PPh₂). De esta forma, el poliestireno **13** se aisló con buenos rendimientos (95%), mostrando una señal a -5.43 ppm en el espectro de ³¹P{¹H}-RMN, correspondiente al grupo final -PPh₂ presente en la estructura del polímero (ver Figura 7a).



Esquema 9. Síntesis de Me₃Si-PS₅₀-C₆H₄-PPh₂ (**13**).

²⁷Grelaud, G.; Argouarch, G.; Paul, F. *Tetrahedron Letters*, **2010**, *51*, 3786.

La integración relativa en el espectro de ^1H -RMN (ver figura 7b) de la señal a -0.2 ppm, correspondiente a los hidrógenos de los grupos metilo del grupo final $-\text{SiMe}_3$, con respecto a las señales de los protones aromáticos ($6-8$ ppm) y a la de los protones de la cadena principal de poliestireno ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$, 1.3 ppm) permite calcular un grado de polimerización de 48 unidades repetidas para el poliestireno **13**, lo que es concordante con el grado de polimerización teórico calculado en función de las cantidades de iniciador y monómero usadas en la reacción (relación molar monómero/iniciador = 50). Además, el peso molecular obtenido mediante cromatografía de exclusión por tamaños mostró una distribución gaussiana y estrecha de pesos moleculares (IPD = 1.05) cuyo peso molecular promedio resultó ser de 5233 g/mol, lo que da lugar a un grado de polimerización de 46 unidades repetidas, muy cercano al obtenido por integración de las señales del espectro de ^1H -RMN (48 unidades repetidas) y al esperado teóricamente a partir de la relación monómero/iniciador (50 unidades repetidas).

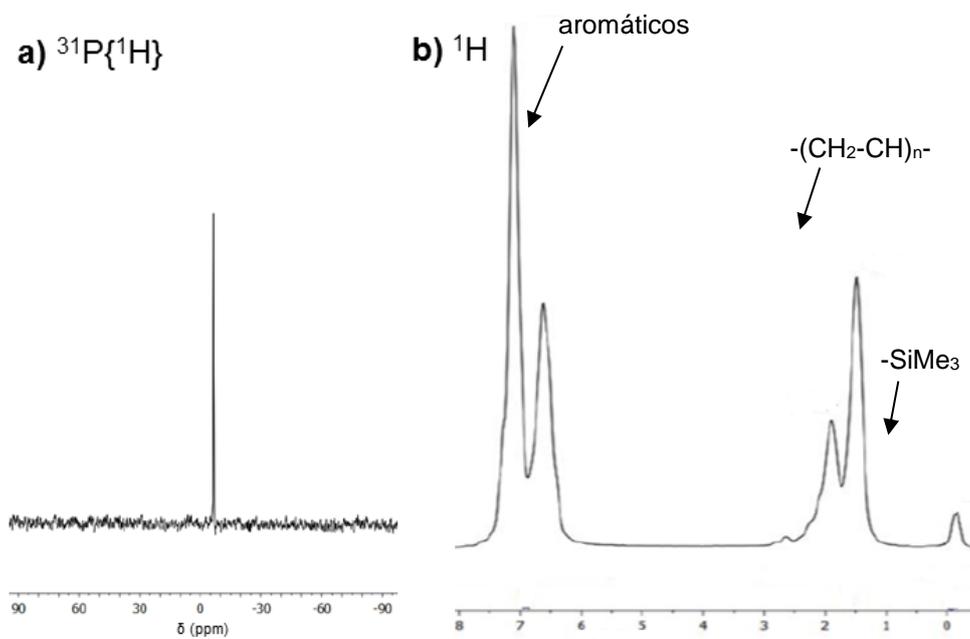
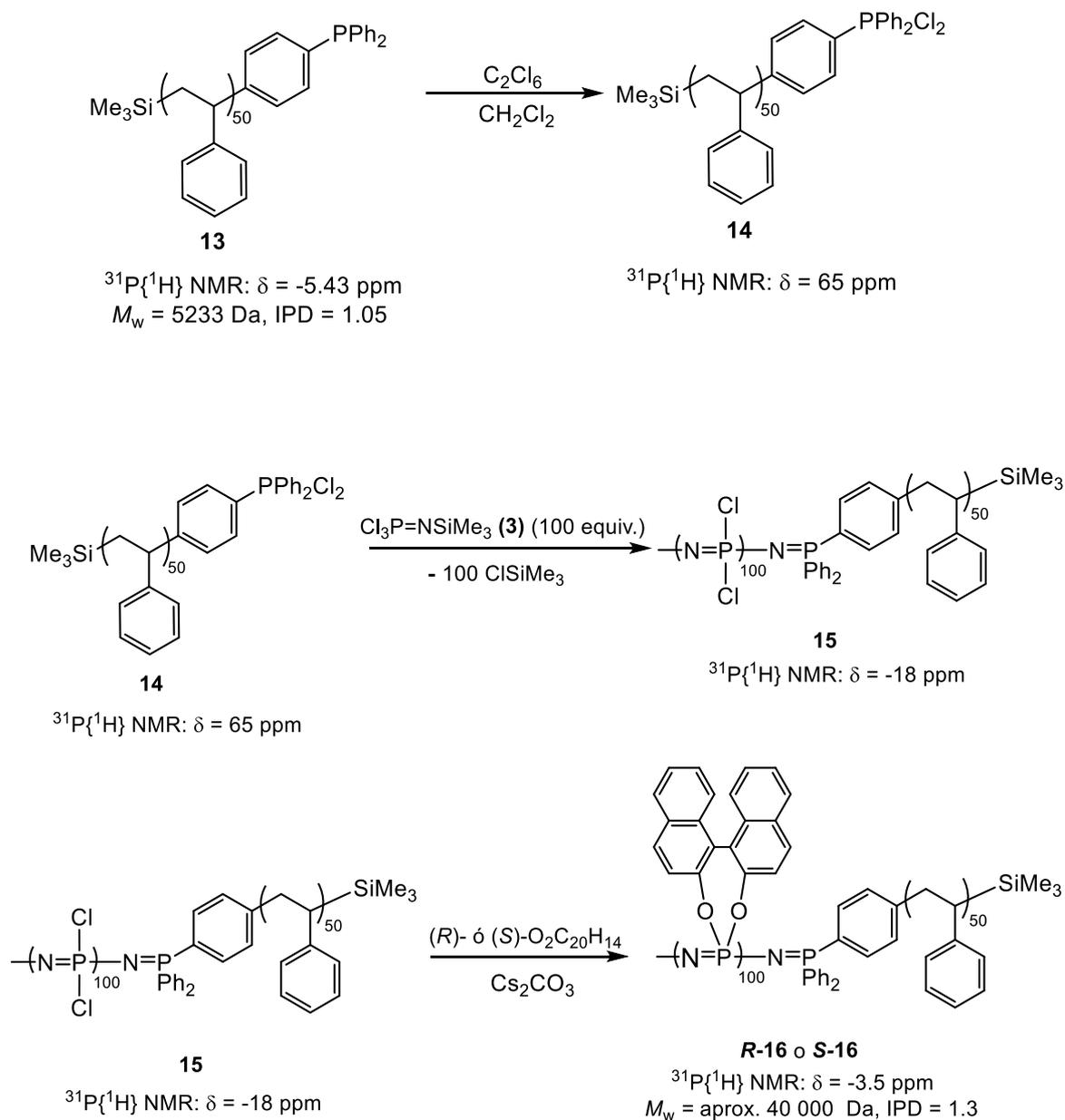


Figura 7. (a) Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3) y (b) ^1H -RMN (CDCl_3) del poliestireno **13**.

Una vez sintetizado el poliestireno **13**, éste se utilizó para iniciar la polimerización catiónica viva de la fosforanimina $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (**3**). Así, el grupo final $-\text{PPh}_2$ del poliestireno **13** se cloró a temperatura ambiente con hexacloroetano (C_2Cl_6 , ver Esquema 10) dando lugar al polímero poliestireno clorado **14** ($\text{PS}-\text{PPh}_2\text{Cl}_2$) (ver Esquema 10).



Esquema 10. Síntesis de los copolímeros de bloque $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_{100}\text{-}b\text{-PS}_{50}\text{-SiMe}_3$ (**R-16** o **S-16**).

La reacción de cloración se monitorizó mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, observándose la desaparición de la señal del poliestireno **13** (PS-PPh₂) a $\delta = -5.43$ ppm y la aparición de una nueva señal a $\delta = 65$ ppm, correspondiente al poliestireno PS-PPh₂Cl₂ (**14**). Este último no se aisló y se utilizó “*in situ*” como iniciador de la polimerización de *N*-trimetilsilil-*P,P,P*-triclorofosforanimina (**3**). Así, la adición de 100 equivalentes de **3** sobre la disolución de PS-PPh₂Cl₂ (**14**) dio lugar, al cabo de 24 horas a temperatura ambiente, al copolímero de bloques [N=PCl₂]₁₀₀-*b*-PS₅₀ (**15**) que se caracterizó mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **15** mostró la señal correspondiente al bloque [N=PCl₂]_n del polímero obtenido a $\delta = -17$ ppm. La sustitución de los átomos de cloro en el bloque [N=PCl₂]_n por *R*-(+)- o *S*-(-)-O₂C₂₀H₁₄ en presencia de Cs₂CO₃ en THF dio lugar a los copolímeros de bloques quirales [N=P(*R*-(+)-O₂C₂₀H₁₂)]₁₀₀-*b*-PS₅₀ (**R-16**) y [N=P(*S*-(-)-O₂C₂₀H₁₂)]₁₀₀-*b*-PS₅₀ (**S-16**). (ver Esquema 10).

El análisis de los copolímeros de bloques mediante GPC mostró dos picos cromatográficos correspondientes al poliestireno de partida PS-PPh₂ (**13**) (tiempo de retención: 23.35 minutos) y a los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16** (tiempo de retención: 19.00 minutos, ver Figura 8). La mezcla se purificó mediante precipitación selectiva en ciclohexano, disolvente en el cual el poliestireno es soluble y los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16** insolubles (la insolubilidad de los copolímeros de bloques es inducida por la nula solubilidad del bloque [N=P(O₂C₂₀H₁₂)]_n en ciclohexano). Los cromatogramas de GPC de los productos purificados únicamente mostraron un pico cromatográfico correspondiente a los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16** (ver Figura 8)

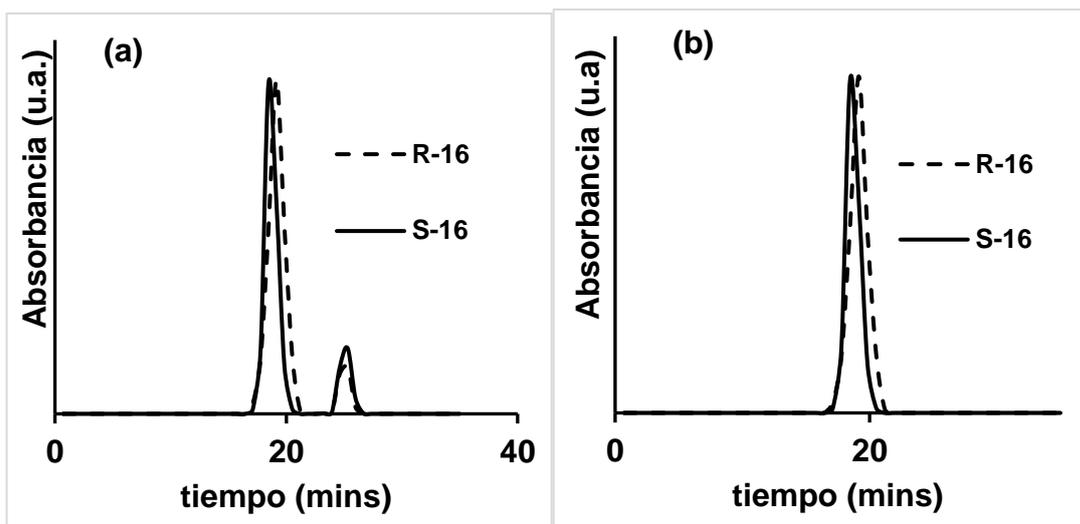


Figura 8. Análisis GPC de los copolímeros de bloque **R-16** y **S-16** (a) antes de purificarlos, (b) después de purificarlos.

Los copolímeros **R-16** y **S-16** puros se caracterizaron mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN a temperatura variable (ver espectros en el Anexo).

En los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a alta temperatura (80° C, DMSO- d_6) se observó una única señal estrecha centrada $\delta = -3$ ppm, correspondiente al fósforo de la cadena fosfacénica $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_n$ (nótese que incluso a 80° C no se aprecian señales correspondientes a los grupos finales de dicho bloque). La señal a 30 ppm corresponde al ciclotrifosfaceno $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})_3]$, que se encuentra como impureza en menos de un 1% mol, ver Figura 9a) Los espectros de ^1H -RMN a 80° C en DMSO- d_6 (ver Figura 9) permitieron la integración relativa de las señales correspondientes a los grupos $-\text{SiMe}_3$, a -0.24 ppm; las señales correspondientes a los grupos CH_2 y CH del poliestireno, a 1.55 y 1.88 ppm respectivamente; y el multiplete que abarca desde 6.64 ppm hasta 7.91 ppm, correspondiente a los hidrógenos aromáticos, permitió determinar con precisión el grado de polimerización del bloque fosfacénico, dando como resultado 112 unidades repetidas, lo que conduce a la fórmula idealizada del polímero $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_{100-b}\text{-PS}_{50}\text{-SiMe}_3$ para los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16**.

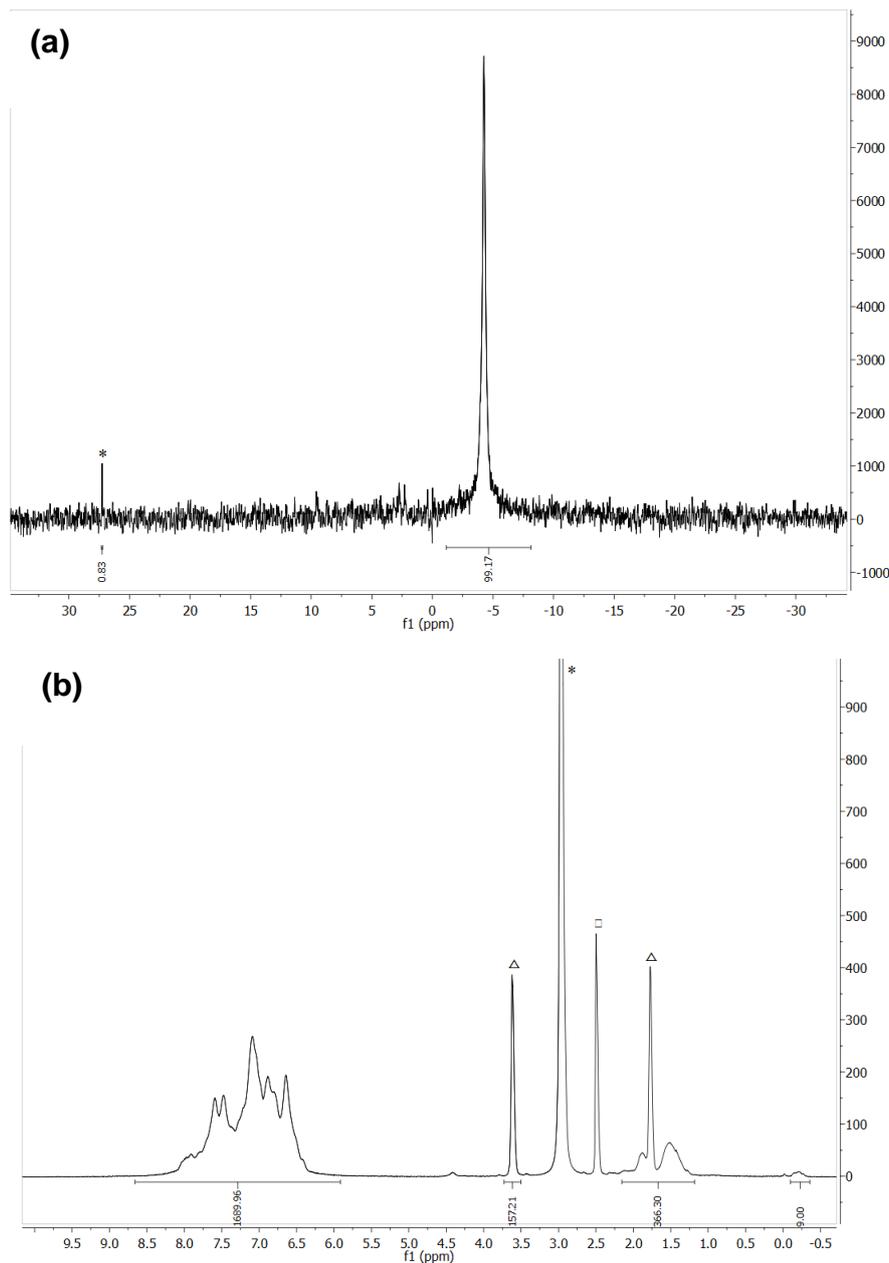


Figura 9. (a) Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (80°C , DMSO-d_6) de **S-16**. El pico marcado con el símbolo * corresponde a la señal del ciclotrifosfaceno $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_{12})_3]$. (b) Espectro de ^1H -RMN (80°C , DMSO-d_6) de **S-16**. El pico marcado con el símbolo \square corresponde al pico residual del disolvente, el pico marcado con el símbolo * corresponde a H_2O y los picos marcados con el símbolo \triangle corresponden a THF.

El espectro de ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 20°C , ver Figura 11) mostró todas las señales esperadas para los copolímeros de bloque **R-16** y **S-16**. Cabe destacar las señales a 40 y a 44 ppm correspondientes a los carbonos de la cadena principal de poliestireno ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$), la señal a 145 ppm correspondiente al carbono *ipso* del grupo fenilo del poliestireno, y la

señal a 147 ppm correspondiente al carbono unido al oxígeno de los grupos binaftóxido (ver Figura 11).

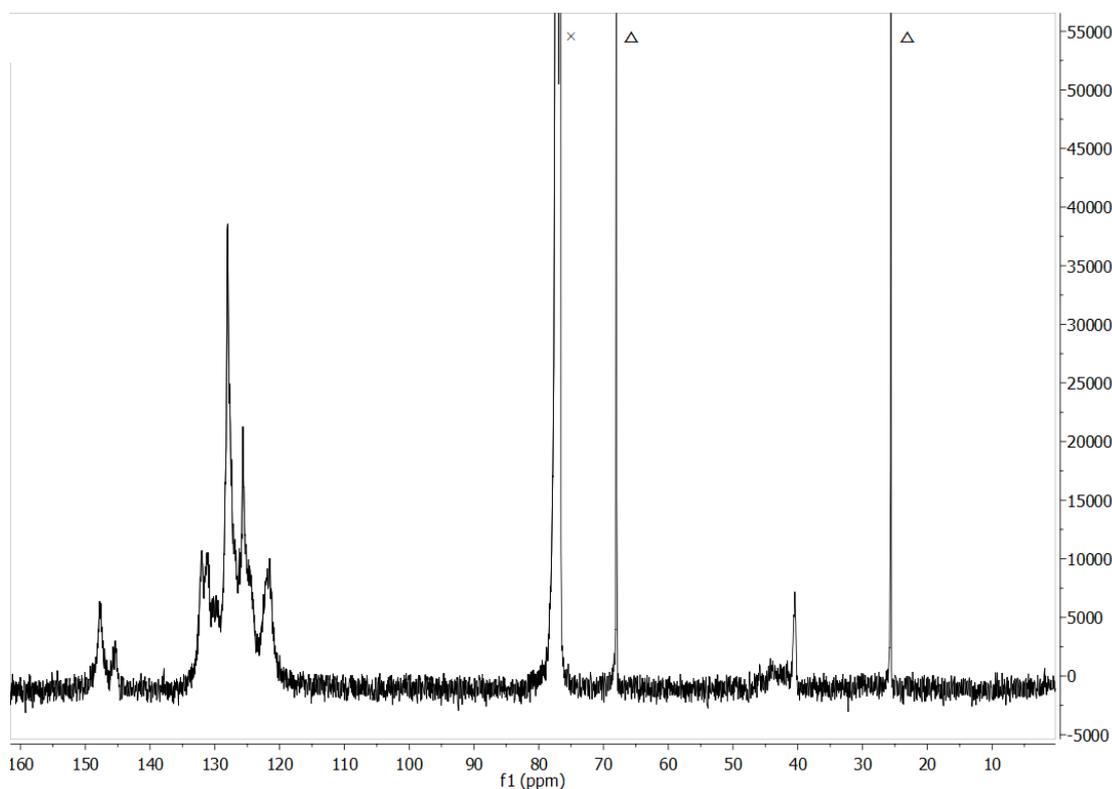


Figura 11. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3 , 20°C) de **S-16**. El pico marcado con el símbolo \times corresponde al pico residual del disolvente, mientras que los picos marcados con el símbolo Δ corresponden al THF.

Los espectros de FT-IR de los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16** (KBr, ver Anexo) mostraron tres bandas características de tensión C=C en la región de 1600 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} , una banda de tensión P=N a 1221.2 cm^{-1} y las bandas de tensión PO-C y P-OC a 1317.3 y 1071.3 cm^{-1} , respectivamente.

La estabilidad de los copolímeros de bloque **R-16** y **S-16** se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA). El termograma mostró que los copolímeros **R-16** y **S-16** son estables, en las condiciones en las que se realizaron los experimentos (ver parte experimental) desde 0°C hasta 420°C (ver termogramas en el Anexo), mostrando una

única pérdida de masa centrada a 493° C, correspondiente al 50% de la masa inicial del copolímero (el residuo final a 800° C resultó, en ambos casos, aproximadamente del 38% de la masa inicial del copolímero).

A pesar de que ambos bloques presentes en los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16** presentan una temperatura de transición vítrea a 320° C ($[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$)²⁴ y a 95° C (poliestireno),²⁸ los termogramas DSC no mostraron cambio alguno en los valores de ΔC_p en el intervalo de 0 a 400° C.

2. Estudio de la estructura secundaria helicoidal de los copolímeros de bloques $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_{100}$ -*b*-PS₅₀ R-16 y $[N=P(S-O_2C_{20}H_{12})]_{100}$ -*b*-PS₅₀ S-16 y de sus agregados en mezclas THF/ciclohexano.

Como se mencionó en la Introducción de la presente memoria, el homopolímero quiral $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$ posee una estructura secundaria helicoidal tanto en estado sólido²⁶ como en disolución.²⁷ En esta segunda parte de la memoria se estudiará primero, mediante medidas de la rotación óptica específica ($[\alpha]_D$) y dicroísmo circular (DC) a temperatura variable, la estructura secundaria helicoidal de los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16**. Posteriormente, mediante una combinación de $[\alpha]_D^T$, dicroísmo circular (DC) y dispersión dinámica de la luz (DLS), se estudiarán las condiciones experimentales ideales para favorecer la transmisión de información quiral (“efecto quiral”) desde las cadenas poliméricas hasta las nanoestructuras formadas durante la auto-organización de los copolímeros de bloques en disolución.

²⁸Liu, J.; Deng, Q.; Jean, Y. C. *Macromolecules*, **1993**, 26, 7149.

Los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16** son ópticamente activos, mostrando altos valores de rotación óptica específica $[\alpha]_D^{25}$ a temperatura ambiente en CHCl_3 (-111.8 y $109.8^\circ\cdot\text{mL}/\text{dm}\cdot\text{g}$, respectivamente). La disminución de los valores absolutos de la rotación óptica específica $[\alpha]_D^T$ con la temperatura (ver Figura 12a), mostró que ambos polímeros pierden una contribución a su quiralidad cuando son calentados desde 20 hasta 120°C (utilizando *N*-metilpirrolidona, NMP, como disolvente), que se recupera, de forma completamente reversible, al enfriar y tras repetir varios ciclos de calentamiento enfriamiento.

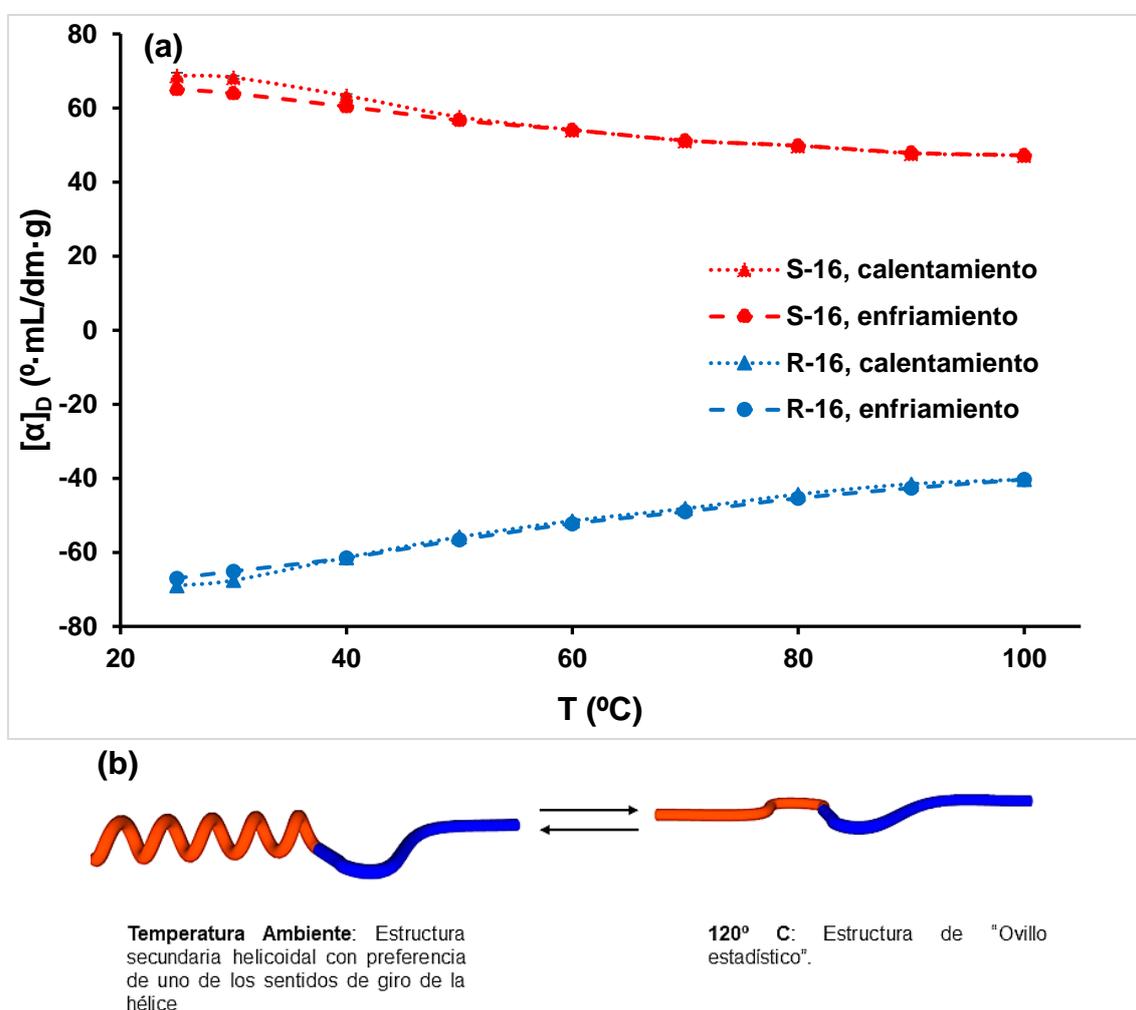


Figura 12. (a) Variación del valor de la rotación óptica específica ($[\alpha]_D^T$) con la temperatura de los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16**. Los experimentos fueron llevados a cabo en *N*-metilpirrolidona como disolvente a la concentración de 10 mg/mL. (b) Representación gráfica del equilibrio [hélice ↔ ovillo estadístico].

Esta observación está en concordancia con la presencia de una estructura secundaria helicoidal con preferencia de uno de los dos sentidos de giro de la hélice en el bloque

$[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$. Dicha estructura helicoidal se pierde a alta temperatura en favor de una estructura más extendida típica de ovillo estadístico (Figura 12b). El enfriamiento de la disolución regenera de nuevo la estructura helicoidal preferente del bloque quiral y en consecuencia el valor de la rotación óptica específica recupera el valor original. La reversibilidad del proceso asegura que la variación de $[\alpha]_D^T$ con la temperatura no se debe a procesos de degradación macromolecular térmica durante las etapas de calentamiento. La estructura secundaria helicoidal de **R-16** y **S-16** también fue estudiada mediante DC a temperatura variable, empleando THF como disolvente (nótese que la NMP no permite el estudio del DC por debajo de 300 nm debido a sus propias absorciones). El espectro de DC de los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16** a temperatura ambiente (20 °C, Figura 13), mostró dos curvas simétricas y opuestas (es decir, de signo opuesto) para cada uno de los copolímeros de bloques, similares a las mostradas por los dos alcoholes enantioméricos, *R*-(+) y *S*-(-)-1,1'-binaftil-2,2'-diol, utilizados en su síntesis. Así, para **R-16** y **S-16** se observó un primer efecto Cotton positivo/negativo centrado a 266 nm ($\Delta\epsilon_{res}$ +283/-284° cm² dmol⁻¹), y un segundo efecto Cotton positivo/negativo, menos intenso, centrado a 244 nm ($\Delta\epsilon_{res}$ +157/-154° cm² dmol⁻¹). Estas señales se asignan al excitón correspondiente a la transición ¹B_b del cromóforo naftaleno presente en las unidades $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]$.²⁹ Según el método del excitón quiral,³⁰ el signo de cada uno de los efectos Cotton observados para los CPBs **R-16** y **S-16**, están en concordancia con una configuración absoluta del sustituyente binaftilo en las unidades $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]$ idéntica a la de los alcoholes *R*-(+) y *S*-(-)-1,1'-binaftil-2,2'-diol, utilizados en sus respectivas síntesis (Figura 13). La intensidad de las señales de DC para los CPBs **R-16** y **S-16** a 20° C (calculada por unidad de residuo quiral, $\Delta\epsilon_{res}$), es mucho más intensa que

²⁹Carriedo, G. A.; García Alonso, F. J.; Gómez Elipe, P.; García Álvarez, J. L. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 3671.

³⁰(a) Harada, N.; Nakanishi, K. *Circular Dichroic Spectroscopy Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, CA, Mill Valley, **1983**. (b) Berova, N.; Nakanishi, K. en *Circular Dichroism, Principles and Applications* (Eds.: Berova, N.; Nakanishi, K.; Woody, R. W.), Wiley-VCH, Weinheim, **1994**, Capítulo 12.

la observada para los alcoholes *R*-(+) y *S*-(-)-1,1'-binaftil-2,2'-diol, lo que es indicativo de la presencia de una contribución quiral adicional al DC en los CPBs **R-16** y **S-16** (Figura 13). Además, tal y como ocurriría con los valores del $[\alpha]_D^T$, al aumentar la temperatura desde 20 a 80° C, dicha contribución desaparece gradualmente (ver Figura 12b). Por lo tanto, la dependencia de las señales de DC con la temperatura para los CPBs **R-16** y **S-16**, se puede explicar por la existencia de una conformación helicoidal preferencial en los bloques $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$.

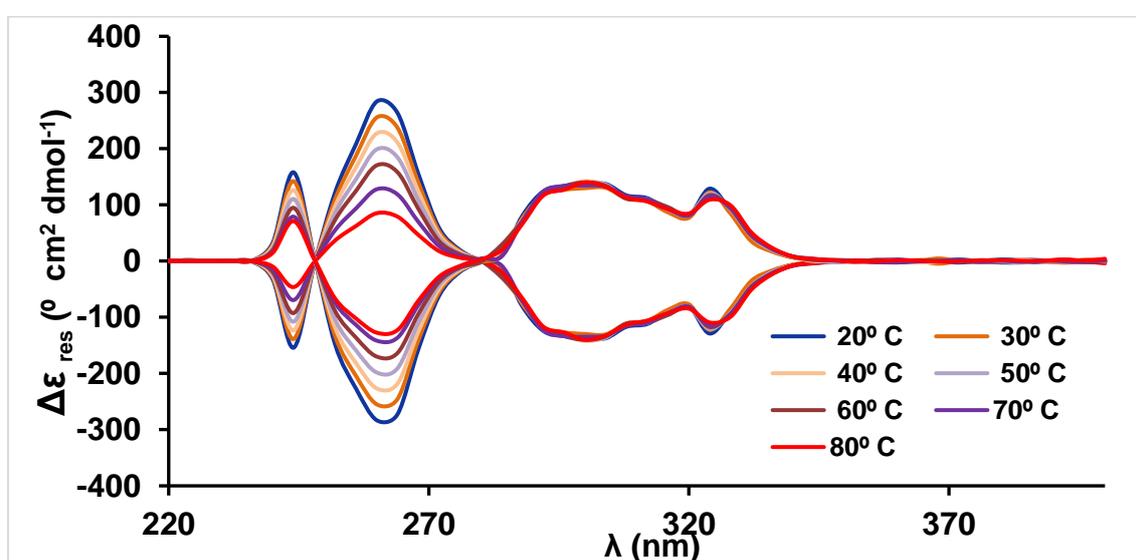


Figura 13. Variación de la medida de dicroísmo circular de los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16** con la temperatura. Los experimentos fueron llevados a cabo realizando medidas a intervalos de 10° C entre 20° C y 80° C, utilizando THF como disolvente y a una concentración de 0.01 mg/mL.

Establecida la estructura secundaria helicoidal preferente para cada uno de los copolímeros de bloques, **R-16** y **S-16**, se estudió mediante una combinación de DLS, $[\alpha]_D^T$ y DC, la transmisión de información quiral desde las cadenas poliméricas a supra-agregados nanométricos formados durante la auto-organización de dichos copolímeros de bloques (“efecto quiral”). La auto-organización de los CPBs **R-16** y **S-16** se indujo por adición de ciclohexano (buen disolvente para el bloque de poliestireno y mal disolvente para el bloque quiral $[N=P(O_2C_{20}H_{12})]_n$), sobre disoluciones de los copolímeros **R-16** y **S-16** en THF, buen disolvente para ambos bloques. Los espectros de DLS de las

disoluciones en THF de los CPBs **R-16** y **S-16** mostraron, en el intervalo de concentraciones estudiado (10-0.01 mg/mL), un único pico a valores muy bajos y constantes del diámetro hidrodinámico aparente ($D_{h,Ap} \approx 5$ nm, ver Anexo), lo que corresponde al tamaño de las cadenas poliméricas solvatadas (es decir, a la ausencia de agregación). Sin embargo, la adición de ciclohexano induce la formación de agregados de tamaño nanométrico en disolución (micelas) como se puede inferir de la señal observada a $D_{h,Ap} \approx 250$ nm en los espectros de DLS de los CPBs **R-16** y **S-16** (Figura 14. Nótese que únicamente se muestran los DLS correspondientes al CPB **R-16** ya que los del CPB **S-16** son idénticos). El tamaño de los agregados en disolución no varía significativamente para las mezclas THF/Ciclohexano = 4/1, 3/1 y 2/1, observándose la presencia de agregados de mucho mayor tamaño en las mezclas 3/2 ($D_{h,Ap} > 5000$ nm), lo que origina la aparición de sedimentos sólidos en dichas disoluciones transcurridas de 12 horas tras su preparación.

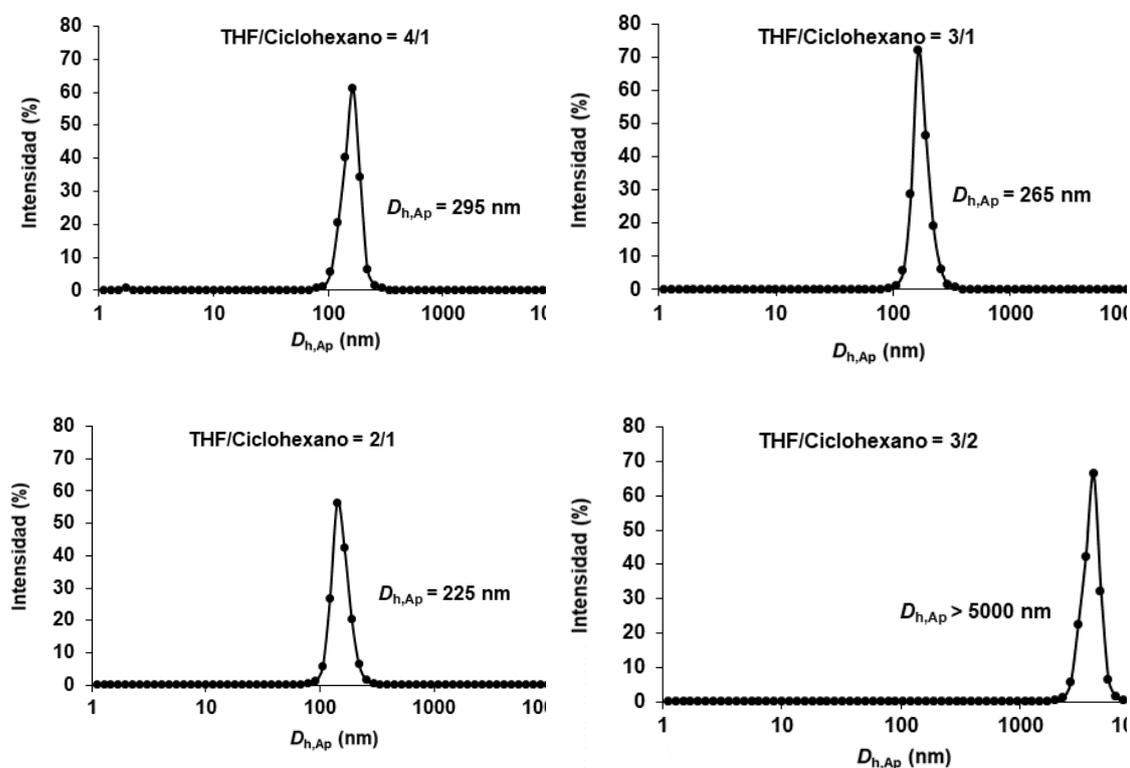


Figura 14. Tamaños de los agregados formados por el CPB **R-16** en distintas mezclas THF/ciclohexano a $C = 0.03$ mg/mL. Los DLS correspondientes a **S-16** resultaron idénticos.

El “efecto quiral” durante la formación de dichos agregados se estudió mediante DC. Los espectros de DC de los CPBs **R-16** y **S-16** a distintas proporciones de THF/ciclohexano (Figura 15), mostraron un claro aumento de la intensidad (en valor absoluto) de los efectos Cotton correspondientes a las unidades quirales [N=P(O₂C₂₀H₁₂)], al aumentar progresivamente la proporción de ciclohexano en la mezcla de disolventes (nótese que la disminución de la señal de DC a la proporción de THF/ciclohexano = 3/2 se debe, como se indicó anteriormente, a la precipitación de la muestra). De esta forma, se observó un máximo en la intensidad de la señal de DC, para ambos copolímeros de bloques, a la proporción THF/ciclohexano = 2/1 (Figura 15).

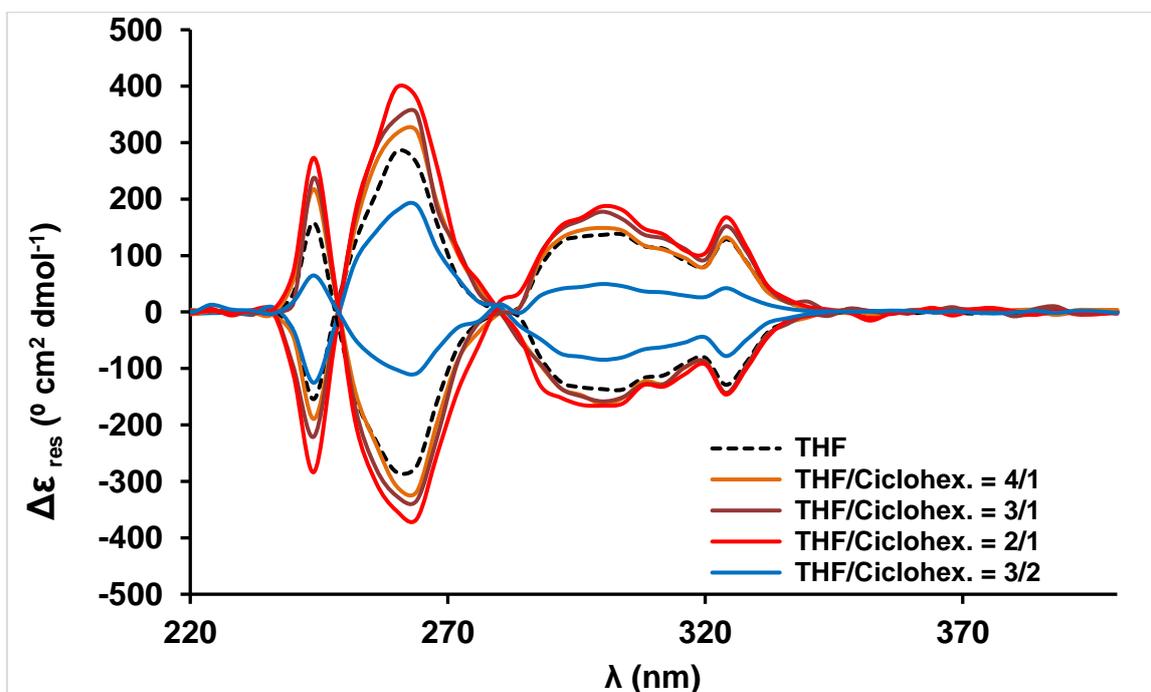


Figura 15. Variación de las medidas de DC con la concentración de ciclohexano en disolución. Los espectros fueron llevados a cabo a 20° C, utilizando como disolventes THF y mezclas de THF y ciclohexano en proporción 4/1, 3/1, 2/1 y 3/2, y a una concentración de polímero de 0.01 mg/mL.

Siendo el tamaño de los agregados en disolución prácticamente constante en las proporciones THF/ciclohexano = 4/1, 3/1 y 2/1 (ver tamaños determinados por DLS en la Figura 14), el aumento en la señal de DC puede ser asociado a la formación de una nanoestructura que contenga quiralidad supramolecular. La adición de ciclohexano

favorecería la interacción de los bloques helicoidales $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_n$, menos solubles en la mezcla de disolventes, en el núcleo de las micelas. Dicha interacción será máxima a la proporción THF/ciclohexano = 2/1, lo que favorecería la transmisión de información quiral y la formación de agregados helicoidales supramoleculares, cuya consecuencia se manifiesta en el aumento de la contribución quiral observado en el espectro de DC.

La estabilidad de los agregados formados en la mezcla THF/ciclohexano = 2/1 fue estudiado mediante experimentos de DC a temperatura variable (Figura 16). Durante el calentamiento de los agregados formados por los CPBs **R-16** y **S-16** desde 20 a 80 °C se observó una disminución de las intensidades (en valor absoluto) de las señales asociadas a los efectos Cotton relacionados con las unidades quirales $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]$ presentes en los núcleos de las micelas (Figura 16). Sin embargo, dicha disminución de las intensidades de las señales de DC es mucho menos acusada que cuando el estudio se realizó en THF (ver Figura 13), es decir, cuando las cadenas helicoidales presentes en ambos CPBs estaban perfectamente solvatadas, no observándose interacción alguna entre las mismas. Así pues, el aumento de la proporción de ciclohexano induce el efecto quiral favoreciendo las interacciones intermoleculares entre los bloques helicoidales $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_n$ presentes en ambos copolímeros de bloques. Dichas interacciones, posiblemente de tipo π entre los anillos naftalénicos, son más intensas (numerosas) en el núcleo de la nanoestructura, lo que explicaría la menor pérdida de contribución quiral a medida que se aumenta la temperatura.

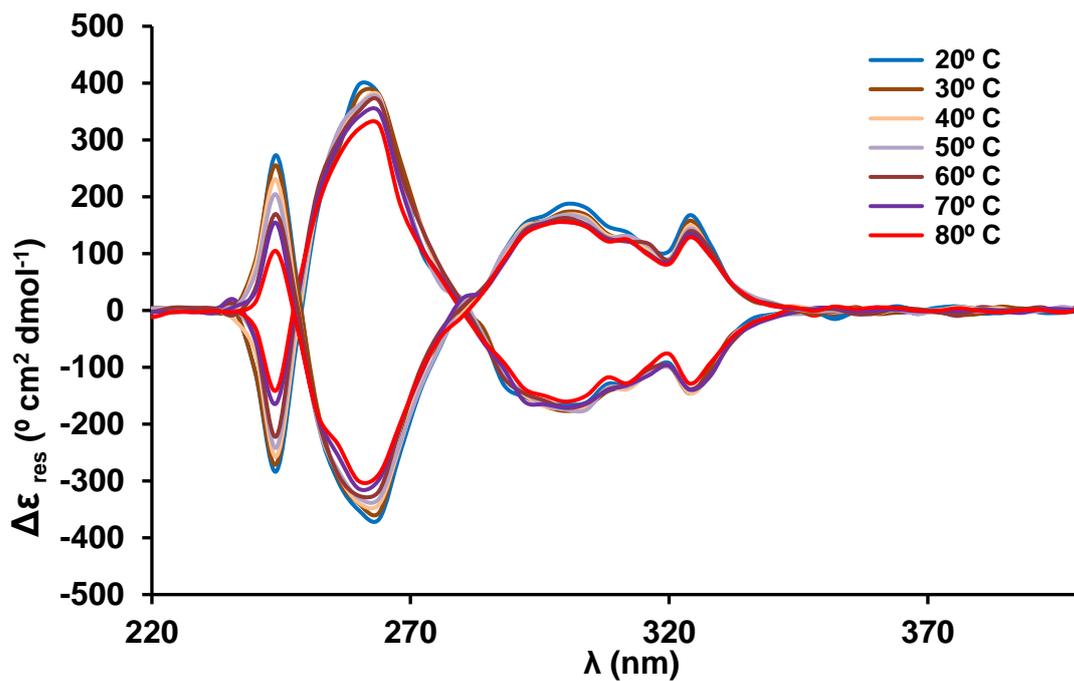


Figura 16. Variación de la medida de dicroísmo circular de los copolímeros de bloques **R-16** y **S-16** con la temperatura. Los experimentos fueron llevados a cabo realizando medidas a intervalos de 10° C entre 20° C y 80° C, utilizando una mezcla de THF/ciclohexano en proporción 2/1 como disolvente y a una concentración de 0.01 mg/mL.

La naturaleza (forma y tamaño) de los agregados obtenidos en las mezclas será estudiada en futuros trabajos por microscopía electrónica de transmisión.

CONCLUSIONES

1. Los copolímeros lineales de bloques **R-16** y **S-16** pueden ser sintetizados con rendimientos moderados, buen control del peso molecular y baja polidispersidad, utilizando la metodología sintética desarrollada en nuestro grupo para copolímeros de bloques PF-*b*-PS.
2. Estos copolímeros presentan una estructura secundaria helicoidal en disolución, con un sentido de giro preferente que resulta determinado por la configuración absoluta de los sustituyentes binaftóxido presentes en el bloque [N=P(O₂C₂₀H₁₂)].
3. Esta estructura secundaria helicoidal con sentido de giro preferente se pierde a temperaturas altas, siendo reemplazada por una estructura de ovillo estadístico.
4. En mezclas THF/ciclohexano, donde el ciclohexano es un disolvente selectivo para el bloque de poliestireno se induce la formación de agregados nanométricos en disolución (micelas). Estos agregados presentan quiralidad supramolecular.
5. La transmisión de información quiral desde las cadenas poliméricas a los agregados nanométricos supramoleculares (“efecto quiral”) se maximiza para la proporción THF/ciclohexano en disolución igual a 2/1.
6. La pérdida de información quiral con la temperatura de los CPBs **R-16** y **S-16** en disolución es mucho menor en condiciones en las cuales se forman agregados nanométricos supramoleculares, debido a la gran cantidad de interacciones de tipo π entre los anillos naftalénicos de los bloques quirales presentes en los núcleos de dichas nanoestructuras.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Métodos generales.

1.1. Condiciones de trabajo.

Todas las reacciones en las que intervienen reactivos, intermedios o productos sensibles a la humedad o al oxígeno se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno o de argón, empleando una línea de vacío o una caja seca. El material de vidrio utilizado se secó en una estufa a 200° C durante 12 horas, se evacuó y se purgó tres veces con gas inerte antes de utilizarlo (se calentó el material con una pistola de aire caliente tras finalizar cada purga). Los procesos de aislamiento y purificación de los copolímeros de bloque sintetizados (**R-16** y **S-16**) se llevaron a cabo al aire.

Los disolventes utilizados en las reacciones fueron secados en atmósfera inerte, mediante el uso de varios agentes de deshidratación. El THF (Merck, calidad de análisis *EMPARTA® ACS*) y el éter dietílico (Merck, calidad de análisis *EMPARTA® ACS*) se destilaron sobre sodio en presencia de benzofenona. El tolueno (Merck, calidad de análisis *EMPARTA® ACS*) y el *n*-hexano (calidad de análisis *EMPARTA® ACS*) se destilaron sobre sodio. El diclorometano (Merck, calidad de análisis *EMPARTA® ACS*) se destiló sobre CaH₂. El isopropanol (Merck, calidad *TECHNICAL*), el acetonitrilo (Aldrich, *HPLC grade*, ≥ 99.9%), el ciclohexano (Aldrich, *HPLC grade*, ≥ 99.9%) y el acetato de etilo (Merck, calidad de análisis *EMPARTA® ACS*) se usaron tal y como fueron recibidos.

Los disolventes utilizados para las polimerizaciones, además, se destilaron una segunda vez con sodio y se guardaron en un tubo Young con *molecular sieves* bajo atmósfera de Ar.

Los disolventes deuterados (CDCl₃, DMSO-*d*₆) se emplearon como fueron recibidos. Para realizar las muestras de RMN de compuestos sensibles a la humedad o al oxígeno, los

disolventes deuterados se destilaron sobre CaH₂, se desoxigenaron mediante su congelación con nitrógeno líquido y tres ciclos de evacuación-purga con gas inerte y se guardaron en un tubo Young bajo atmósfera inerte.

1.2. Materiales de partida.

El C₂Cl₆ (Aldrich, 99%), el PCl₅ (Merck, *purum p. a.*, ≥ 98.0%) y el 1,4-dibromobenceno (Aldrich, 98%) se purificaron por sublimación a presión reducida y se guardaron posteriormente bajo atmósfera inerte de nitrógeno. El PCl₃ (Aldrich, *ReagentPlus*®, 99%), la ClPPh₂ (Aldrich, 96%) y el SO₂Cl₂ (Aldrich, 97%) fueron destilados y recogidos bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Las disoluciones de Li^tBu utilizada (Aldrich, 1.7 M en pentano) y de LiⁿBu (Aldrich, 2.5 M en hexano) fueron almacenadas a -35° C y usadas como se recibieron. El *R*-(+)-C₂₀H₁₂O₂ (Merck, 99%) y el el *S*-(-)-C₂₀H₁₂O₂ fueron almacenados al aire, a temperatura ambiente, y usados según se recibieron. El LiN(SiMe₃)₂ (Merck, 99%) se almacenó en caja seca. El estireno (Aldrich, ≥ 99%), la *N,N,N',N'*-tetrametilendiamina (TMEDA, Aldrich, ≥ 99%) y el ClSiMe₃ (Aldrich, ≥ 99%) se destilaron a vacío sobre CaH₂ y se guardaron bajo atmósfera inerte de nitrógeno o argón, protegido de la luz en el caso del estireno.

El CsCO₃ (Aldrich, *ReagentPlus*®, 99%) y el KBr (Aldrich, *ReagentPlus*®, 99%) fueron secados en un horno a 140° C antes de ser usados. La sílica gel (VWR, sílica gel 60, 230-400 *mesh*) para las cromatografías en columna se empleó tal cual fue recibida. La cromatografía de capa fina (TLC) se realizó con placas de gel de sílice 60 (Merck), con indicador F₂₅₄, sobre soporte de aluminio, revelándose las mismas por exposición a la luz ultravioleta de 256 o 354 nm.

La *N*-trimetilsilil-*P,P,P*-triclorofosforanimina (3) se sintetizó siguiendo los procedimientos descritos para ella en la bibliografía.³¹

2. Instrumentación utilizada.

2.1. Resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron realizados en los espectrómetros Bruker DPX-300, AV-300, NAV-400 y AV-400. Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C fueron calibrados usando la señal del disolvente deuterado usado como referencia. Los valores utilizados fueron: CDCl_3 : 7.26 ppm (^1H -RMN) y 77.36 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%.

Los espectros 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 (Hz). Para indicar la multiplicidad de las señales se utilizaron las siguientes abreviaturas:

2.2. Análisis elemental.

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno (% en peso) han sido realizados en los microanalizadores Vario Macro Elemental y Perkin-Elmer 240 dotado

³¹Manners, I.; Bing Wang, E. R. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1690.

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 espectrofotómetro 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 valores indicados se corresponden con números de onda en 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 tensión, como δ .

2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico fue realizado en las termobalanzas 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 N_2 .

2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido fue realizado en un equipo DSC 822 de la marca Mettler-Toledo.

2.6. Cromatografía de exclusión por tamaño (GPC).

El peso molecular medio de los BCPs y homopolímeros sintetizados fue determinado mediante un equipo de cromatografía de exclusión por tamaños Perkin-Elmer, el cual está compuesto por una bomba isocrática modelo LC-250 y un detector de índice de refracción modelo LC-30.

Las muestras fueron preparadas en THF (Aldrich) de calidad HPLC, con un 0.1% en peso de bromuro de tetra-n-butilamonio, a una concentración de 1-2 mg/mL para los copolímeros de bloque y a 1 mg/mL para el poliestireno. Las muestras fueron diluidas con la misma disolución a través de columnas Perkin-Elmer PLGel (Protección, 10^5 , 10^4 y 10^3 Å) a 30° C, a un flujo constante de 1 mL/min.

2.7. Dispersión dinámica de luz (DLS).

Los experimentos de DLS se llevaron a cabo en Malvern Zetasizer Nano Series trabajando en DTS (Dispersion Technology Software) y operando a 4 mW con un láser He Ne a 633 nm. Los análisis se llevaron a cabo a un ángulo 173° y a una temperatura constante de 25° C, usando cubetas de cristal de 1 cm de paso.

2.8. Rotación óptica específica.

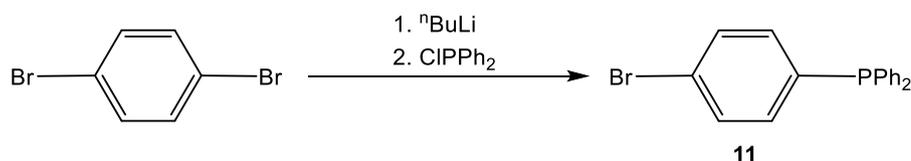
Las medidas de rotación óptica específica se llevaron a cabo en un polarímetro Perkin-Elmer-343, con lámpara de Na/Hal ($\lambda = 589$ nm) y con sistema calefactor acoplado a la celda de medida.

2.9. Dicroísmo circular (DC).

Las medidas de dicroísmo circular se llevaron a cabo en un espectrómetro de dicroísmo circular Jasco-815 ($\lambda = 400$ -200 nm con celda de 10 mm de paso) acoplado a su vez a un sistema termostático Peltier-Jasco CDF-426S/15 y un sistema de flujo parado (stop-flow) Biologic MPS-60.

3. Síntesis de copolifosfacenos de dos bloques. Preparación de copolímeros PF-*b*-PS (PF = polifosfaceno, PS = poliestireno).

3.1. Síntesis de (4-bromofenil)difenilfosfina (11).

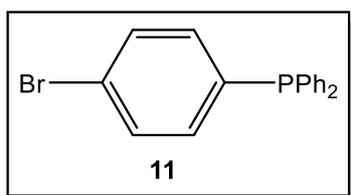


Esquema 7. Síntesis de (4-bromofenil)difenilfosfina (**11**).

La síntesis de (4-bromofenil)difenilfosfina (**11**) se realizó siguiendo los procedimientos sintéticos descritos para ella en la bibliografía.³²

Bajo atmósfera inerte de $\text{N}_2(\text{g})$ se disolvió 1,4-dibromobenceno (2.955 g, 12.5 mmol) en 50 mL de éter dietílico. La disolución se enfrió a -50°C con un baño de isopropanol/ $\text{N}_2(\text{l})$, tras lo cual se añadió Li^nBu (2.5 M en hexano, 5 mL, 12.5 mmol). La disolución amarillenta obtenida se agitó durante 2.5 horas, mientras se dejó aumentar la temperatura del baño hasta -40°C . Tras esto, la mezcla de reacción se enfrió de nuevo a -50°C y se añadió, lentamente, ClPPh_2 (2.3 mL, 2.76 g, 12.5 mmol). La mezcla de reacción se agitó con el baño hasta que alcanzó temperatura ambiente (12 horas). La disolución resultante se filtró bajo $\text{N}_2(\text{g})$ con tierra de diatomeas y se evaporaron los volátiles a presión reducida para obtener un sólido blanco que fue purificado mediante cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla hexano/acetato de etilo 9:1.

³²Beele, B.; Günther, J.; Perera, M.; Stach, M.; Oeserb, T.; Blümel, J. *New. J. Chem.*, **2010**, *34*, 2729.



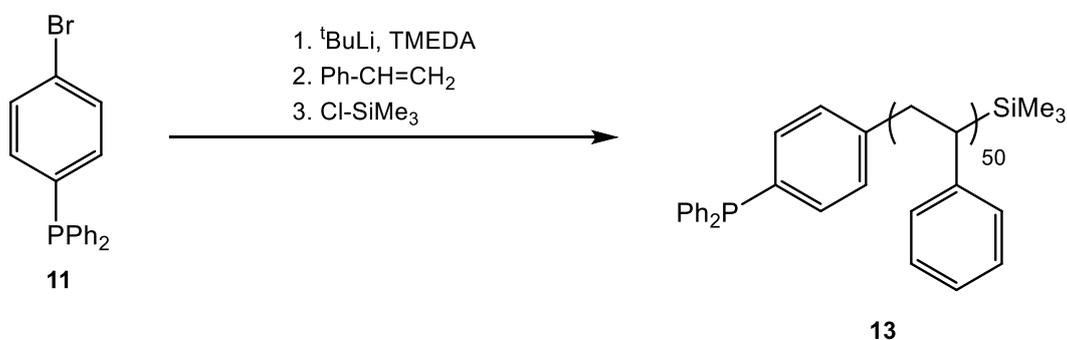
Rendimiento: 3.88 g (91%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN: (δ ppm, CDCl_3): -5.15 (s, $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$)

^1H -RMN: (δ ppm, CDCl_3): 7.39-6.37 (m, 14 H, Ar-H).

^{13}C -RMN: (δ ppm, CDCl_3): 123.5 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Br}$), 128.7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10$ Hz, CHAr), 129.1 (CHAr), 131.7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 9$ Hz, CHAr), 133.7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 19$ Hz, CHAr), 135.3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 19$ Hz, CHAr), 136.6 (CAr), 136.7 (CAr), 137.2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 20$ Hz, CHAr).

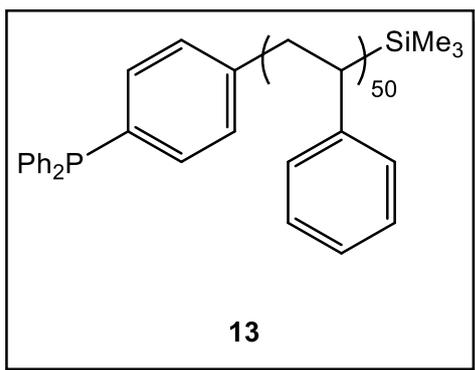
3.2. Síntesis de $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PS}_{50}-\text{SiMe}_3$ (13).



Esquema 8. Síntesis de $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PS}_{50}-\text{SiMe}_3$ (13).

En un tubo Young bajo atmósfera de argón, (4-bromofenil)difenilfosfina (**11**) (238 mg, 0.7 mmol) se disolvió en 2 mL de tolueno a -78°C , mediante un baño de acetona/ N_2 líquido. A esta temperatura, sobre la disolución se añadió Li^tBu (1.7 M en pentano, 823 μL , 1.4 mmol), y la disolución rojo oscuro resultante se agitó a -78°C durante una hora y a temperatura ambiente durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió de nuevo a -78°C y se añadió lentamente *N,N,N',N'*-tetrametilendiamina (TMEDA, 104 μL , 0.7 mmol). La disolución roja-marrón resultante se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos, y sobre ella se añadió de una sola vez estireno (4.0 mL, 35.0 mmol), observándose un aumento de la temperatura de la reacción y un cambio de color de la disolución a rojo intenso. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y se añadió a temperatura ambiente ClSiMe_3

(100 μ L, 0.79 mmol), desapareciendo totalmente el color tras 30 minutos. Se eliminaron los disolventes a presión reducida y el sólido blanco resultante se purificó mediante precipitaciones de disoluciones de THF concentradas del mismo en agua (una vez) y en metanol (dos veces), sucesivamente. El polímero **13** se secó durante dos días a presión reducida, a una temperatura de 40° C.



Rendimiento: 3.6 g (95%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN: (δ ppm, CDCl_3): -5.42 (*s*, $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-PS}_{50}$).

^1H -RMN: (δ ppm, CDCl_3): 0.67 (*m*, 9 H, - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.49 (*m*, 94.3 H, - CH_2 -), 1.88 (*m*, 47.9

H, - CH -), 7.60-6.40 (*m*, 235.5 H, Ar- H).

^{13}C -RMN: (δ ppm, CDCl_3): 0.24 (*s*, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 43.71 (- CH_2 -), 47.34 (- CH -), 127.41 (C_{para}), 130.76 (C_{orto}), 131.34 (C_{meta}), 132.45 ($\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4$ -), 136.89 ($\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4$ -), 148.87 (C_{ipso}).

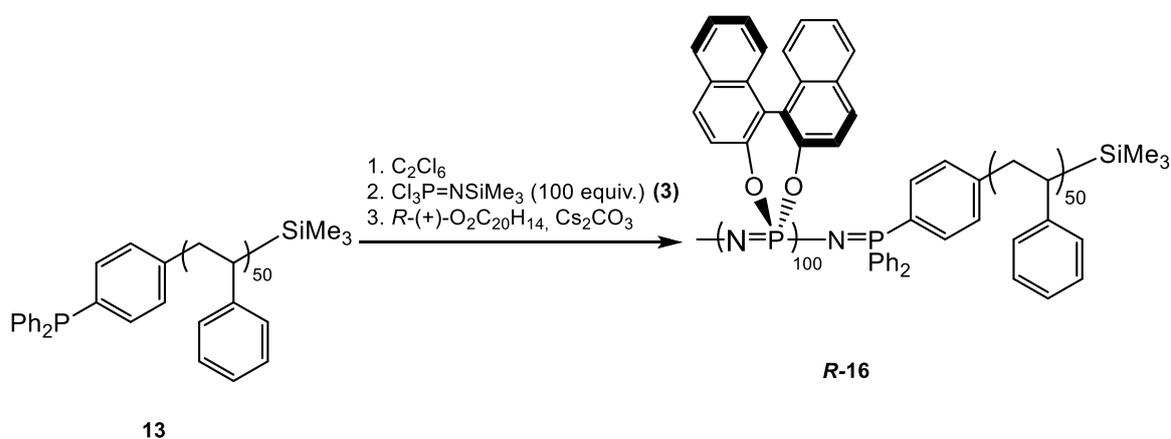
FT-IR: (KBr, cm^{-1}): 3023.7 ($\nu_{\text{CH-sp}^2}$); 2926.7 ($\nu_{\text{CH-sp}^3}$); 1943.8, 1852.5, 1797.6, 1738.9 (mono-sustitución, Ph); 1601.8, 1494.6, 1453.1 ($\nu_{\text{C=C}}$); 755.6, 696.5 ($\delta_{\text{C-H}}$, mono-sustitución, Ph).

Análisis elemental: (calculado para la fórmula molecular $\text{C}_{8.73}\text{H}_{8.89}\text{Si}_{0.03}\text{P}_{0.03}$, peso molecular 119.92 g/mol): % C = 90.72 (90.98); % H = 7.57 (7.89).

GPC: $M_n = 5\,233$ ($M_w/M_n = 1.05$).

3.3. Síntesis de $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_{100}\text{-}b\text{-PS}_{50}$ (**R-16**) y $[N=P(S-O_2C_{20}H_{12})]_{100}\text{-}b\text{-PS}_{50}$ (**S-16**).

El siguiente procedimiento experimental describe la síntesis del CPB **R-16**. Su isómero **S-16** se preparó mediante el mismo procedimiento, utilizando el binaftol *S*-(-)- $O_2C_{20}H_{14}$.



Esquema 9. Síntesis de $[N=P(R-O_2C_{20}H_{12})]_{100}\text{-}b\text{-PS}_{50}$ (**R-16**). El isómero $[N=P(S-O_2C_{20}H_{12})]_{100}\text{-}b\text{-PS}_{50}$ (**S-16**) se preparó de forma análoga utilizando *S*-(-)- $O_2C_{20}H_{14}$.

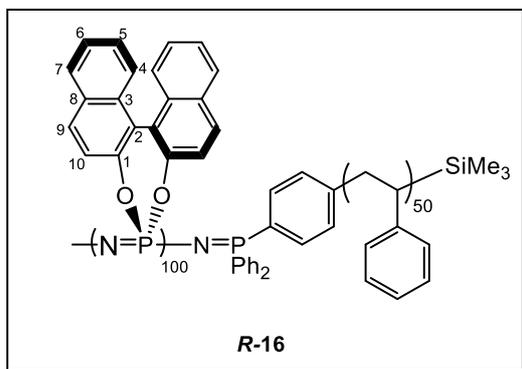
En un tubo Young y bajo atmósfera inerte de nitrógeno se disolvió el poliestireno telequérico **13** (1.00 g, 0.275 mmol de $-PPh_2$) en 8 mL de DCM. Sobre esta reacción se añadió C_2Cl_6 (68 mg, 0.288 mL), y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 72 horas. Se comprobó por $^{31}P\{^1H\}$ -RMN ($\delta = -5.43$ ppm) que la señal de **13** había desaparecido, y apareció una nueva señal a 65 ppm, correspondiente al polímero cuyo grupo terminal es la fosfina clorada (**14**).

Sobre la mezcla de reacción del apartado anterior se añadió la fosforanimina **3** (6.20 g, 27.50 mmol) y la mezcla de reacción se agitó durante 18 horas a temperatura ambiente. El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN mostró la desaparición de la señal a -54.3 ppm de la fosforanimina **3** y la aparición de una nueva señal a -18.3 ppm, correspondiente al bloque formado por el polímero $[N=PCl_2]_n$, además de las señales correspondientes a la fosfina

que forma el grupo final del bloque de poliestireno, a $\delta = 8$ ppm; y del grupo enlazante $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}$, a $\delta = 20$ ppm; con la señal de $[\text{N}=\text{P}\text{Cl}_2]_n$ (**15**). Los disolventes se eliminaron mediante presión reducida.

El aceite resultante de la síntesis anterior se disolvió en 45 mL de THF y se trató con CsCO_3 (21.45 g, 66 mmol) y *R*-(+)- $\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}$ (4.72 g, 16.5 mmol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo con agitación. Se comprobó que, transcurridas 18 horas, la señal a -18.3 ppm en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del $[\text{N}=\text{P}\text{Cl}_2]_n$ (**15**) desaparecía y se observaba la aparición de una señal a -3.5 ppm correspondiente al bloque $[\text{N}=\text{P}(\text{R}(+)\text{-O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_{100}$. Se eliminaron los volátiles mediante presión reducida, y el polímero (sólido blanco) se purificó mediante precipitaciones sucesivas de disoluciones concentradas del polímero en agua (dos veces cada uno), metanol (dos veces cada uno) y *n*-hexano (dos veces cada uno). Tras esto, se precipitaron disoluciones concentradas del polímero en isopropanol (seis veces cada uno) hasta que desaparecieron las señales en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a 27.37 ppm, correspondiente al ciclo $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{R}(+)\text{-O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})_3]$; y a 9.97 ppm, que podría corresponder al ciclo $[\text{N}_4\text{P}_4(\text{R}(+)\text{-O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})_4]$. Tras esto, se comprobó mediante GPC que el polímero presentaba aún señales de poliestireno libre, por lo cual disoluciones concentradas de este polímero en THF se precipitaron en ciclohexano (cuatro veces) para eliminar el poliestireno.

3.3.1. Caracterización de $[\text{N}=\text{P}(\text{R}(+)\text{-O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_{100}\text{-b-PS}_{50}$ (**R-16**).



Rendimiento: 2.14 g (52%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN: (δ ppm, CDCl_3): -3.00 (*sa*, 1 P, $\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})$).

^1H -RMN: (δ ppm, CDCl_3): -0.20 (*sa*, 9 H, - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.47 (*m*, 160 H, - $\text{CH}_2\text{-CH-}$, PS),

1.86 (*m*, 192 H, - $\text{CH}_2\text{-CH-}$, PS), 7.86-6.59 (*m*, 1395 H, C- H_{Ar} de ambos bloques).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN: (δ ppm, CDCl_3): 40.3 ($\text{CH}_2\text{-CH-}$, PS), 44.2 ($\text{CH}_2\text{-CH-}$, PS). PS: 126.2 (C_{para}), 130.2 (C_{orto}), 131.1 (C_{meta}), 145.4 (C_{ipso}). [$\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})$]: 121.5 (C_2), 121.8 (C_{10}), 124.8 (C_6), 125.5 (C_5), 125.6 (C_4), 128.0 (C_7), 131.1 (C_9), 132.0 (C_8), 132.2 (C_3), 147.7 (C_1).

FT-IR: (KBr , cm^{-1}): 3054.1 ($\nu_{\text{C-Hsp}2}$), 2921.2 ($\nu_{\text{C-Hsp}3}$), 1941.0, 1909.5, 1749.9, 1700.2 (mono-sustitución, Ph), 1591.6, 1507.2, 1433.0, ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1317.3 ($\nu_{\text{PO-C}}$), 1221.2 ($\nu_{\text{P}=\text{N}}$), 1071.3 ($\nu_{\text{P-OC}}$), 811.7, 713.9 ($\delta_{\text{C-H}}$, mono-sustitución Ph).

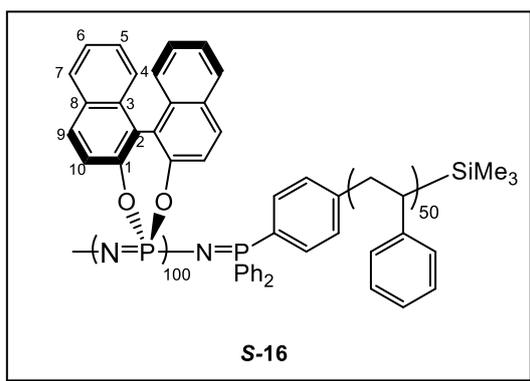
GPC: 73 618 Da ($M_w/M_n = 1.3$).

ATG: ($10^\circ \text{C}/\text{min}$ bajo atmósfera de nitrógeno): estable hasta 420°C . Pérdida de masa del 50% entre 421°C y 553°C , centrada en 493°C . Residuo cerámico a 800°C : 36.19%.

DSC: ($10^\circ \text{C}/\text{min}$ bajo atmósfera de nitrógeno): no muestra ninguna transición en el rango de temperaturas que va de 0°C a 350°C .

$[\alpha]$: (CHCl_3 , 10 mg/mL, 20°C): $-111.8^\circ \cdot \text{mL}/\text{dm} \cdot \text{g}$, (NMP, 10 mg/mL, 25°C): $-69.0^\circ \cdot \text{mL}/\text{dm} \cdot \text{g}$, (THF, 5 mg/mL, 20°C): $-23.5^\circ \cdot \text{mL}/\text{dm} \cdot \text{g}$

3.3.2. Caracterización de [$\text{N}=\text{P}(\text{S-(-)-O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})$] $_{100}$ -*b*-PS $_{50}$ (S-16).



Rendimiento: 2.18 g (34%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN: (δ ppm, CDCl_3): -3.40 (*sa*, 1 P, $\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})$).

^1H -RMN: (δ ppm, CDCl_3): -0.23 (*sa*, 9 H, - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.49 (*m*, 118 H, - $\text{CH}_2\text{-CH-}$, PS),

1.80 (*m*, 62 H, - $\text{CH}_2\text{-CH-}$, PS), 8.08-6.62 (*m*, 1363 H, C-H_{Ar} de ambos bloques).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN: (δ ppm, CDCl_3): 40.5 ($\text{CH}_2\text{-CH-}$, PS), 44.2 ($\text{CH}_2\text{-CH-}$, PS). PS: 126.2 (C_{para}), 130.2 (C_{orto}), 131.2 (C_{meta}), 145.3 (C_{ipso}). [$\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})$]: 121.5 (C_2), 121.6

(C₁₀), 124.8 (C₆), 125.5 (C₅), 125.7 (C₄), 128.0 (C₇), 130.9 (C₉), 132.0 (C₈), 132.2 (C₃), 147.7 (C₁).

FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3054.5 ($\nu_{\text{C-Hsp2}}$); 2920.7 ($\nu_{\text{C-Hsp3}}$), 1941.0, 1909.3, 1760.7, 1699.0 (mono-sustitución, Ph); 1591.6, 1507.3, 1433.0 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1317.0 ($\nu_{\text{PO-C}}$), 1218.3 (ν_{PN}), 1071.9 ($\nu_{\text{P-OC}}$), 812.0, 714.1 ($\delta_{\text{C-H}}$, mono-sustitución, Ph).

GPC: $M_n = 77\ 156$ Da ($M_w/M_n = 1.3$)

ATG: (10° C/min bajo atmósfera de nitrógeno): estable hasta 417° C. Pérdida de masa del 49% desde 421° C hasta 553° C, centrada en 493° C. Residuo cerámico a 800° C: 39.40%.

DSC: (10° C/min bajo atmósfera de nitrógeno): no muestra ninguna transición en el rango de temperaturas de 0° C a 350° C.

[α]: (CHCl₃, 10 mg/mL, 20° C): 109.8°·mL/dm·g (NMP, 10 mg/mL, 25° C): 68.7°·mL/dm·g (THF, 5 mg/mL, 20° C): 22.4°·mL/dm·g.

3.4. Estudios de la variación de [α]_D con la temperatura.

Se prepararon disoluciones de 10 mg/mL de **R-16** y **S-16** en NMP destilada. Las muestras se pesaron en una balanza de precisión Radwag con 4 cifras significativas.

Para las medidas de la variación de [α]_D con la temperatura, las muestras se midieron en una celda dotada de camisa térmica. La temperatura se controló mediante un baño termostatzado de aceite (Haake-K20). Cada muestra se midió a intervalos de temperatura de 10° C, dejando un tiempo de al menos 10 minutos hasta que el valor de [α]_D fuera estable.

3.5. Estudios de la variación del dicroísmo circular con la temperatura.

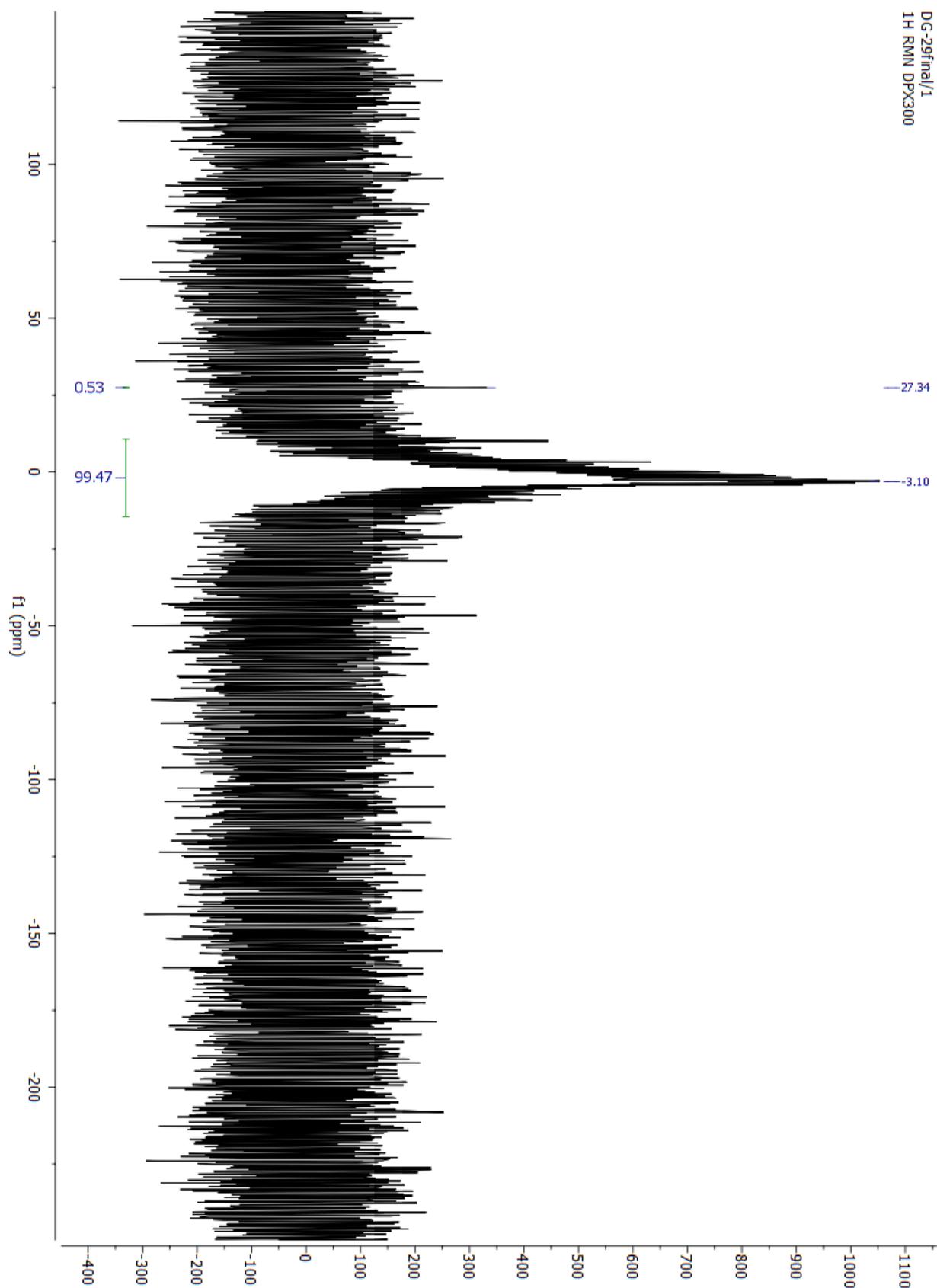
Se pesaron 5 mg de **R-16** y **S-16** en un matraz aforado de 25 mL mediante una balanza de precisión Radwag con 4 cifras significativas. Se añadieron 5 mL de THF microfiltrado con un filtro Millipore de 45 μm y la mezcla se disolvió utilizando un baño de ultrasonidos de 160 W, termostatzado a 20° C, durante 5 minutos. Posteriormente, se añadió acetonitrilo hasta el enrase. Después, una alícuota de 500 μL se introdujo en un matraz aforado de 10 mL, añadiendo acetonitrilo hasta el enrase. Esta disolución se analizó mediante dicroísmo circular.

3.6. Estudios de la variación del dicroísmo circular con el disolvente.

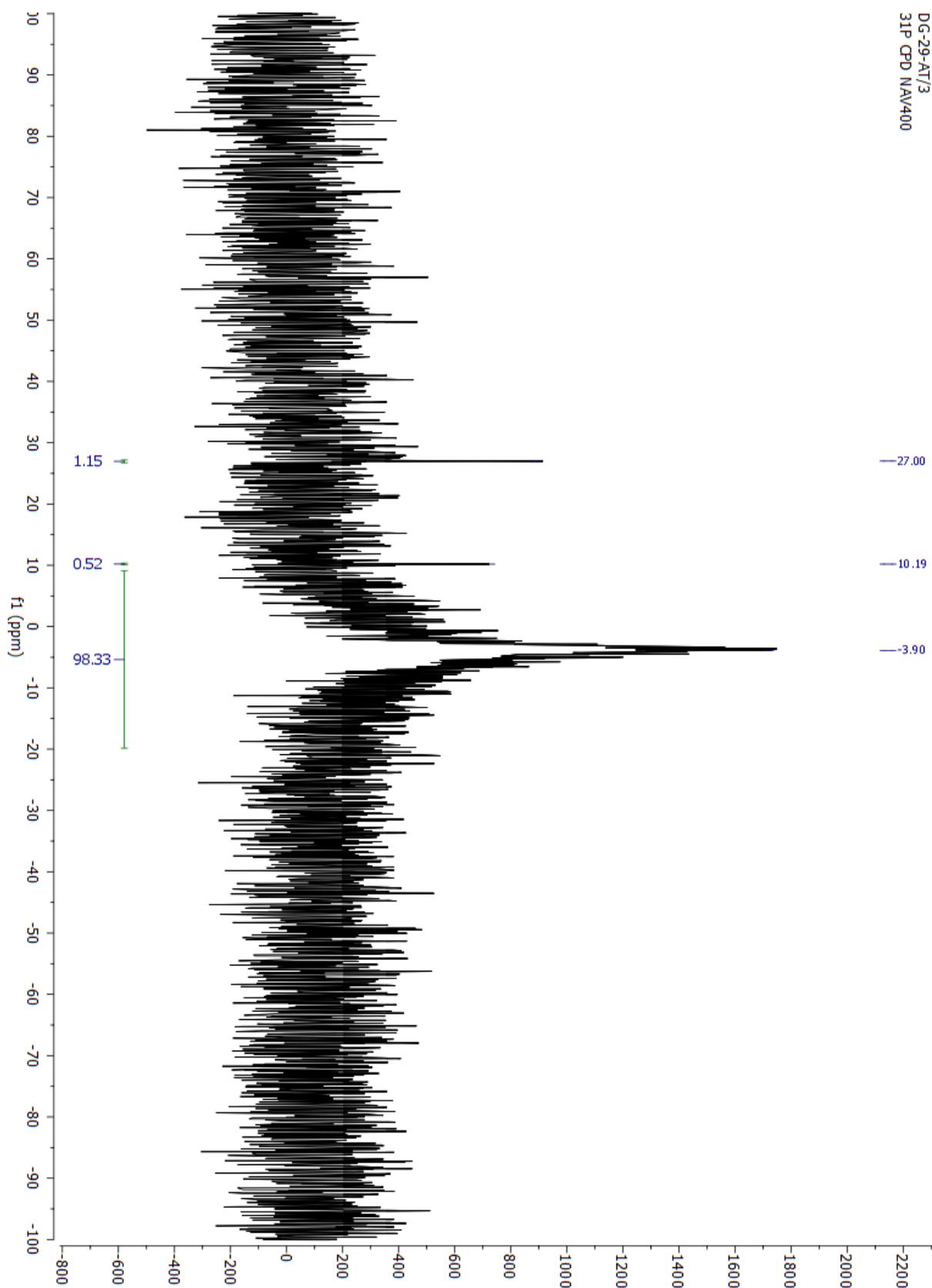
Se pesó la cantidad necesaria de **R-16** y **S-16** en un matraz aforado de 25 mL mediante una balanza de precisión Radwag con 4 cifras significativas. Se añadió THF microfiltrado con un filtro Millipore de 45 μm hasta el enrase y la mezcla se disolvió utilizando un baño de ultrasonidos de 160 W, termostatzado a 20° C, durante 5 minutos. Posteriormente, una alícuota de 500 μL se introdujo en un matraz aforado de 10 mL. Se añadieron 2 mL de THF microfiltrado, tras lo cual se añadió la cantidad necesaria de ciclohexano y se enrasó con THF. Éstas fueron las disoluciones que se estudiaron por dicroísmo circular.

ANEXO

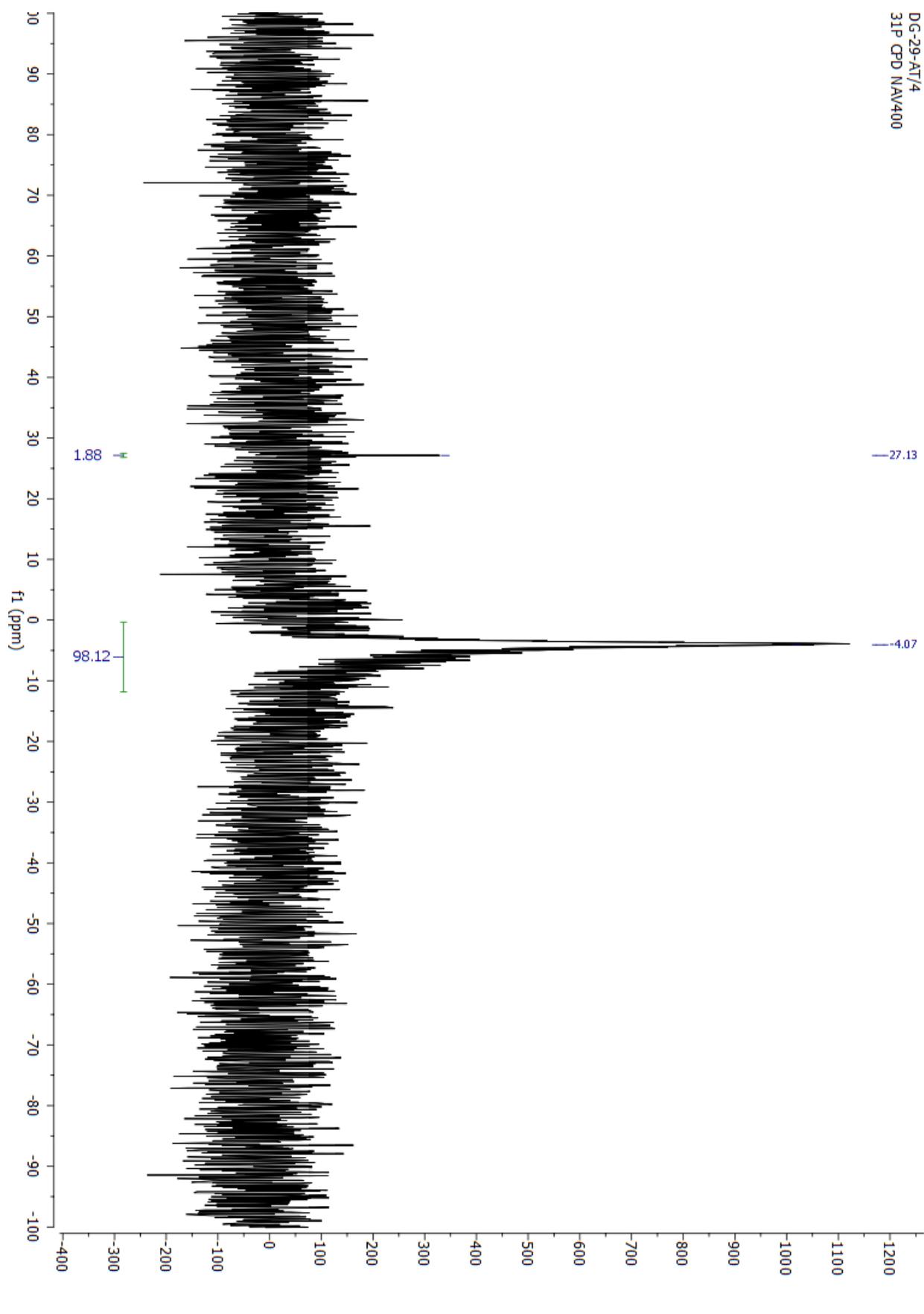
Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3 , 20°C) de R-16.



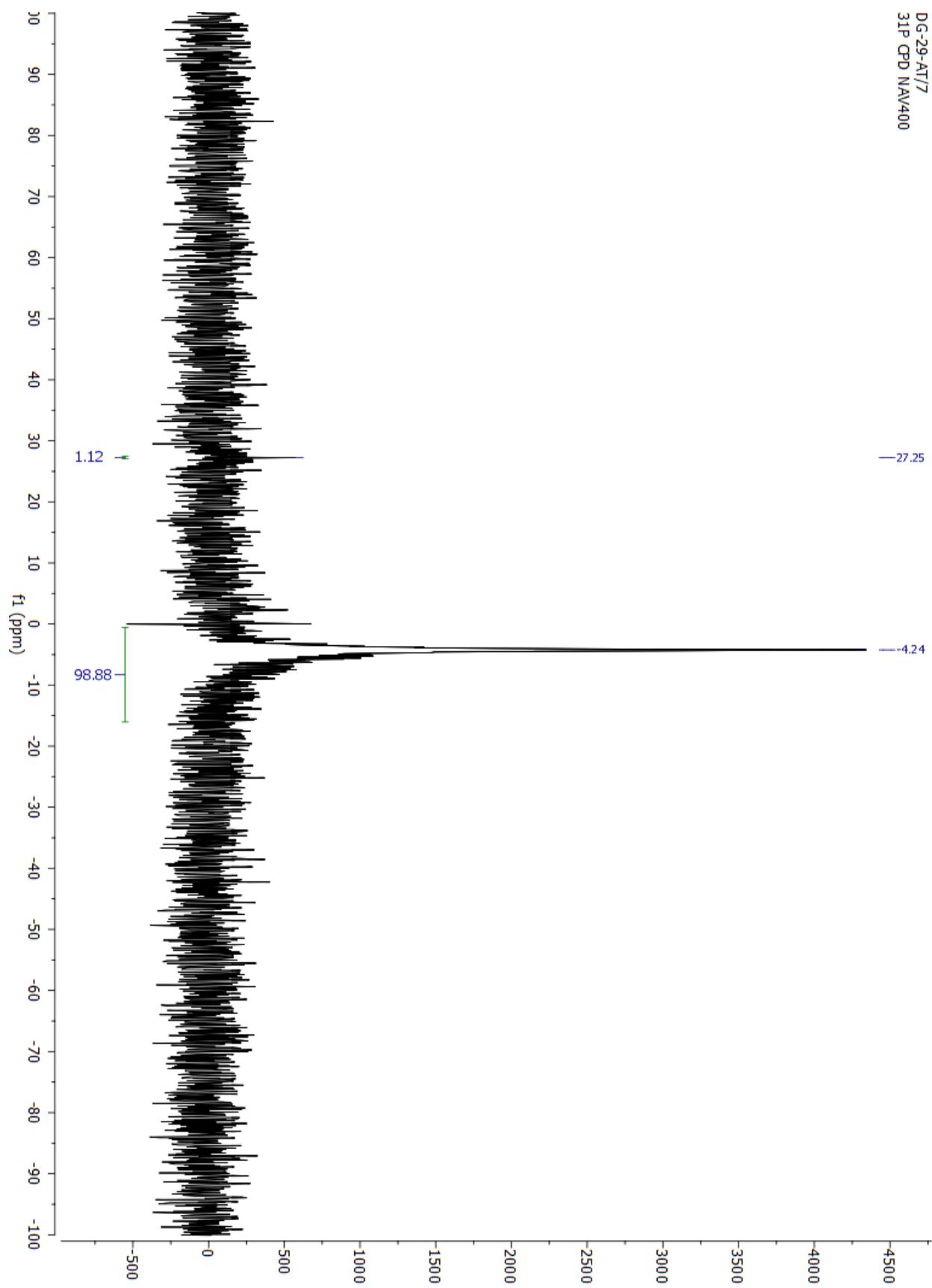
Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (DMSO- d_6 , 40° C) de R-16.



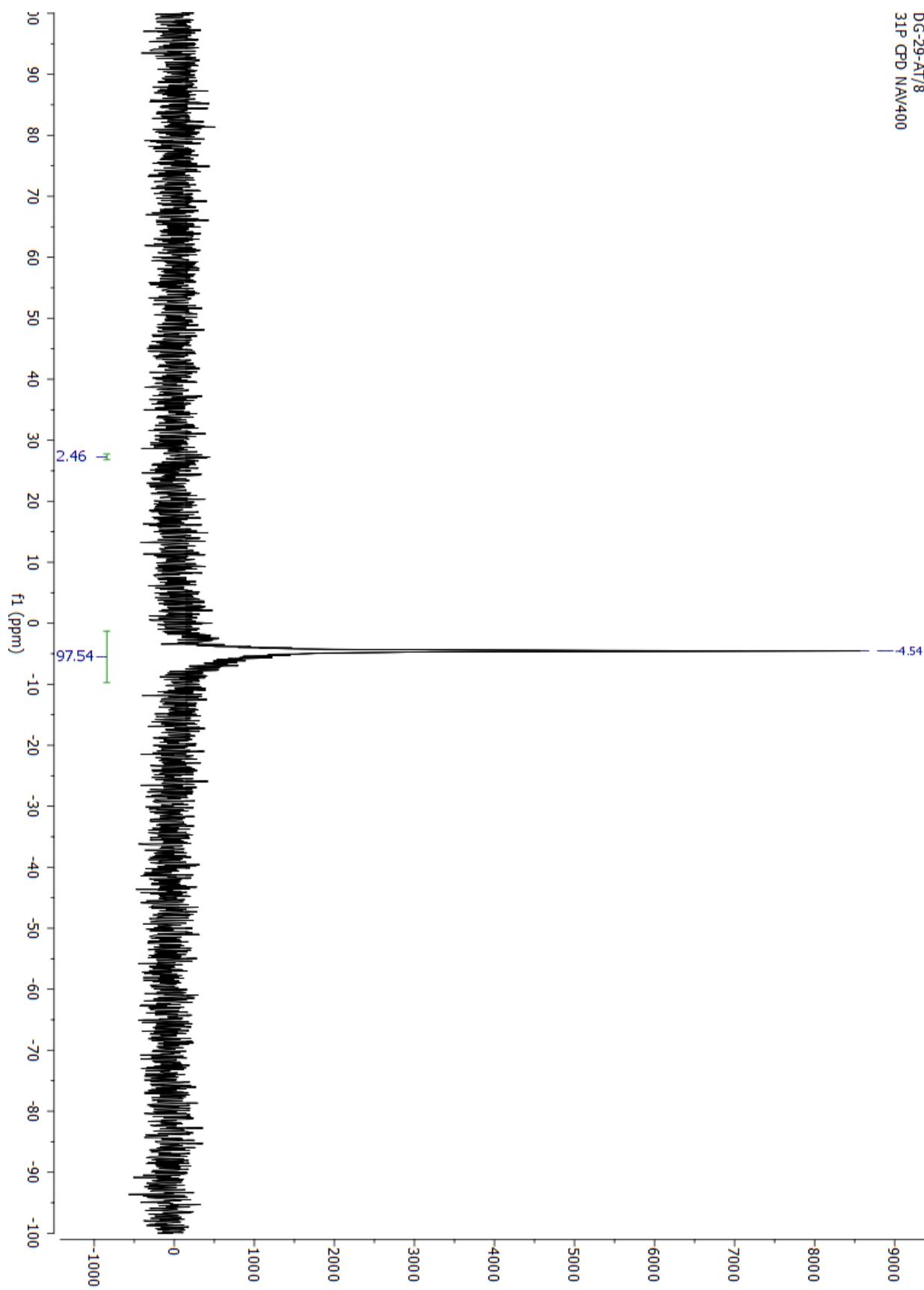
Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (DMSO- d_6 , 60° C) de R-16.



Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (DMSO- d_6 , 80° C) de R-16.

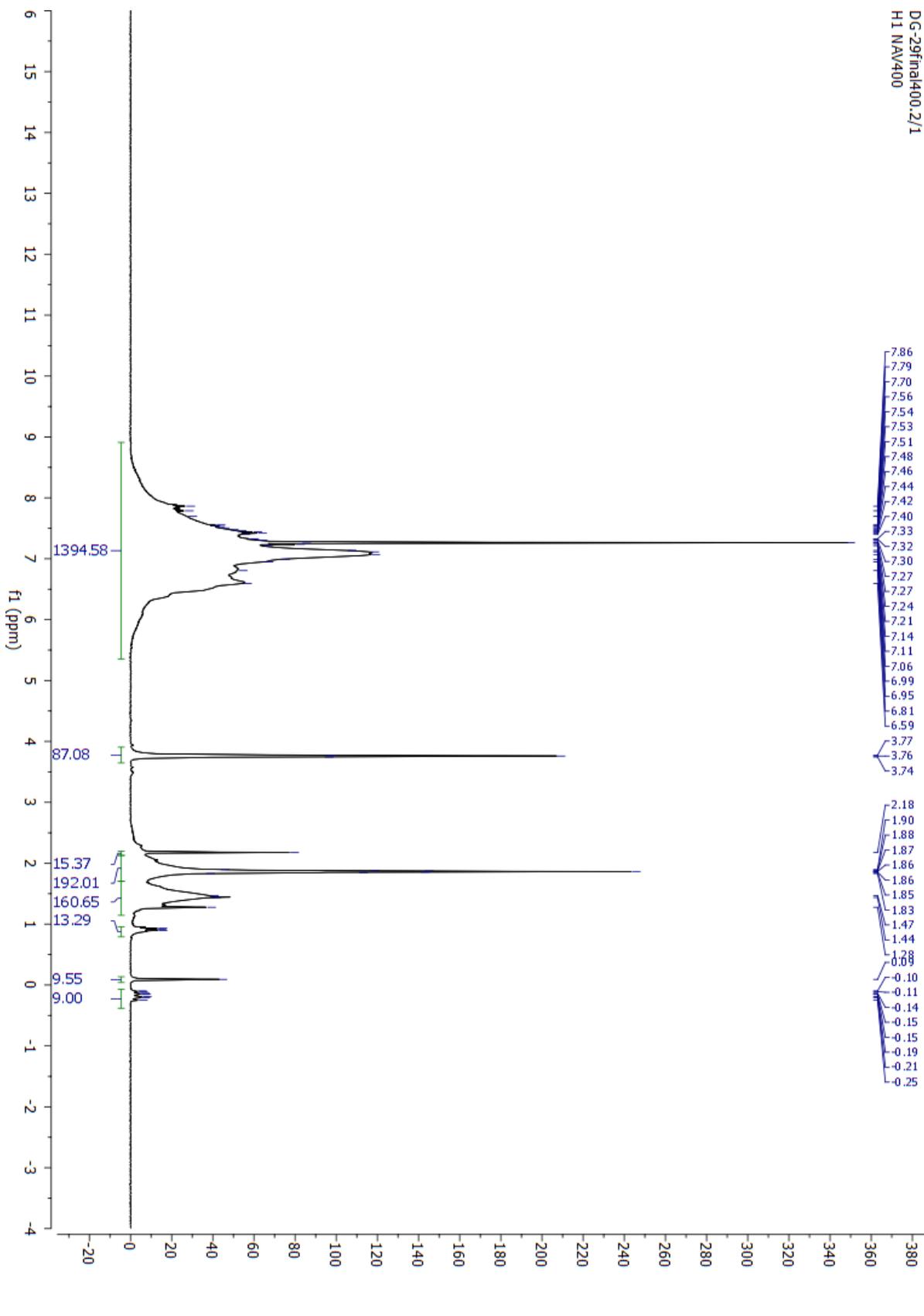


Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (DMSO- d_6 , 100° C) de R-16.

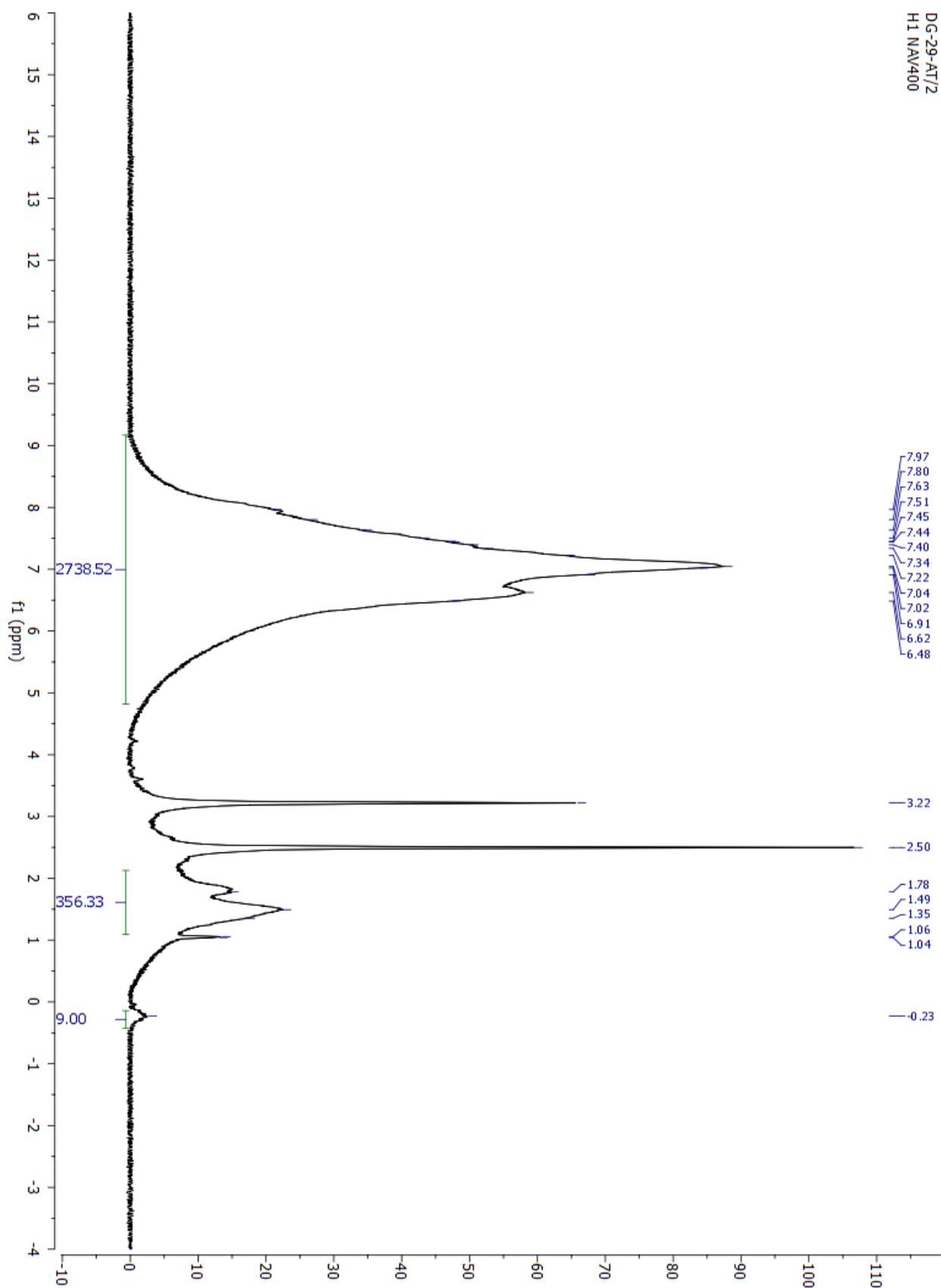


DG-29-AT/8
31P CPD NAV400

Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 20°C) de *R*-16.

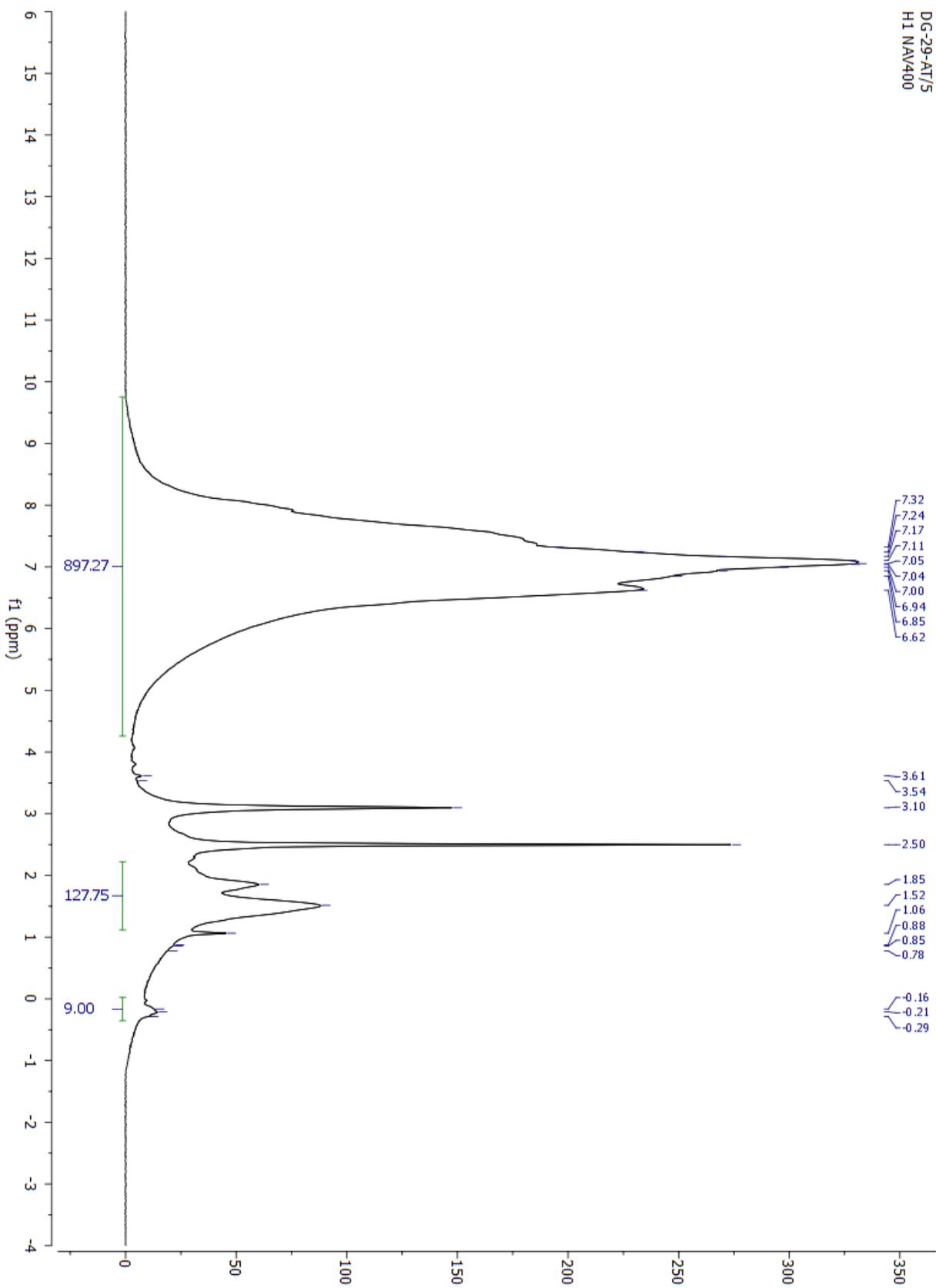


Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 40° C) de R-16.



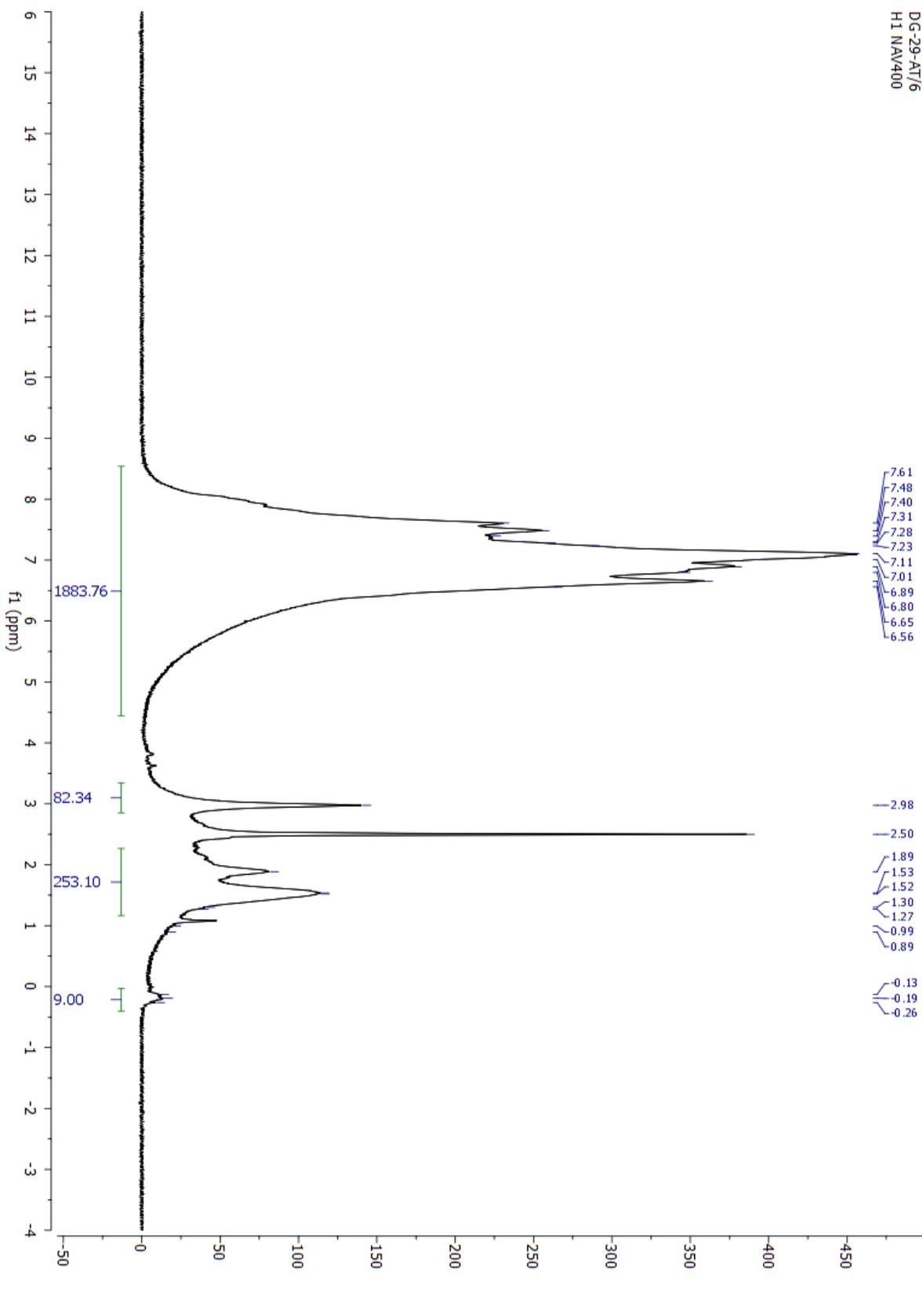
DG-29-AT/2
H1 NAV400

Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 60° C) de R-16.



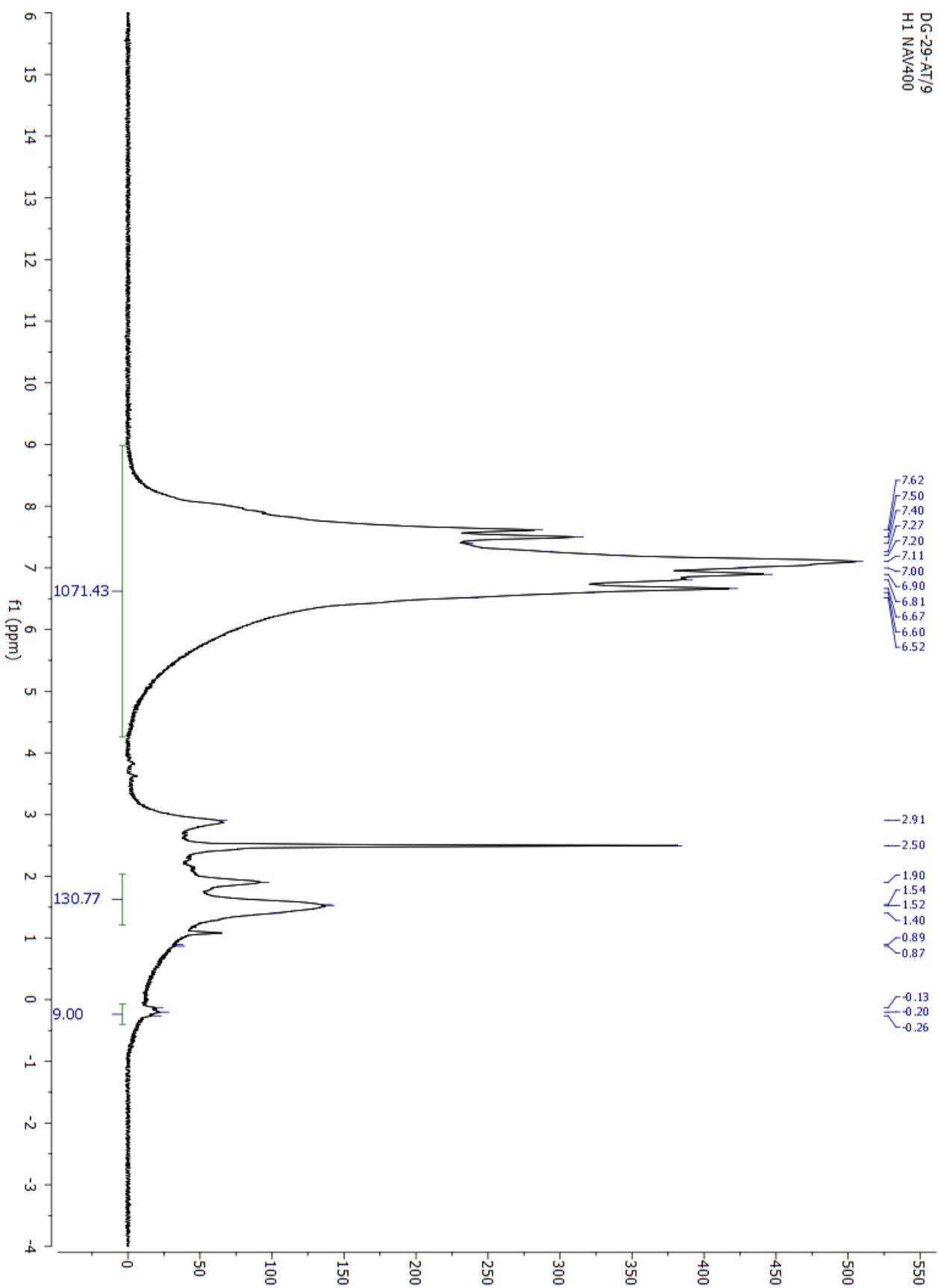
DC-29-AT/5
H1 NAW/400

Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 80° C) de R-16.

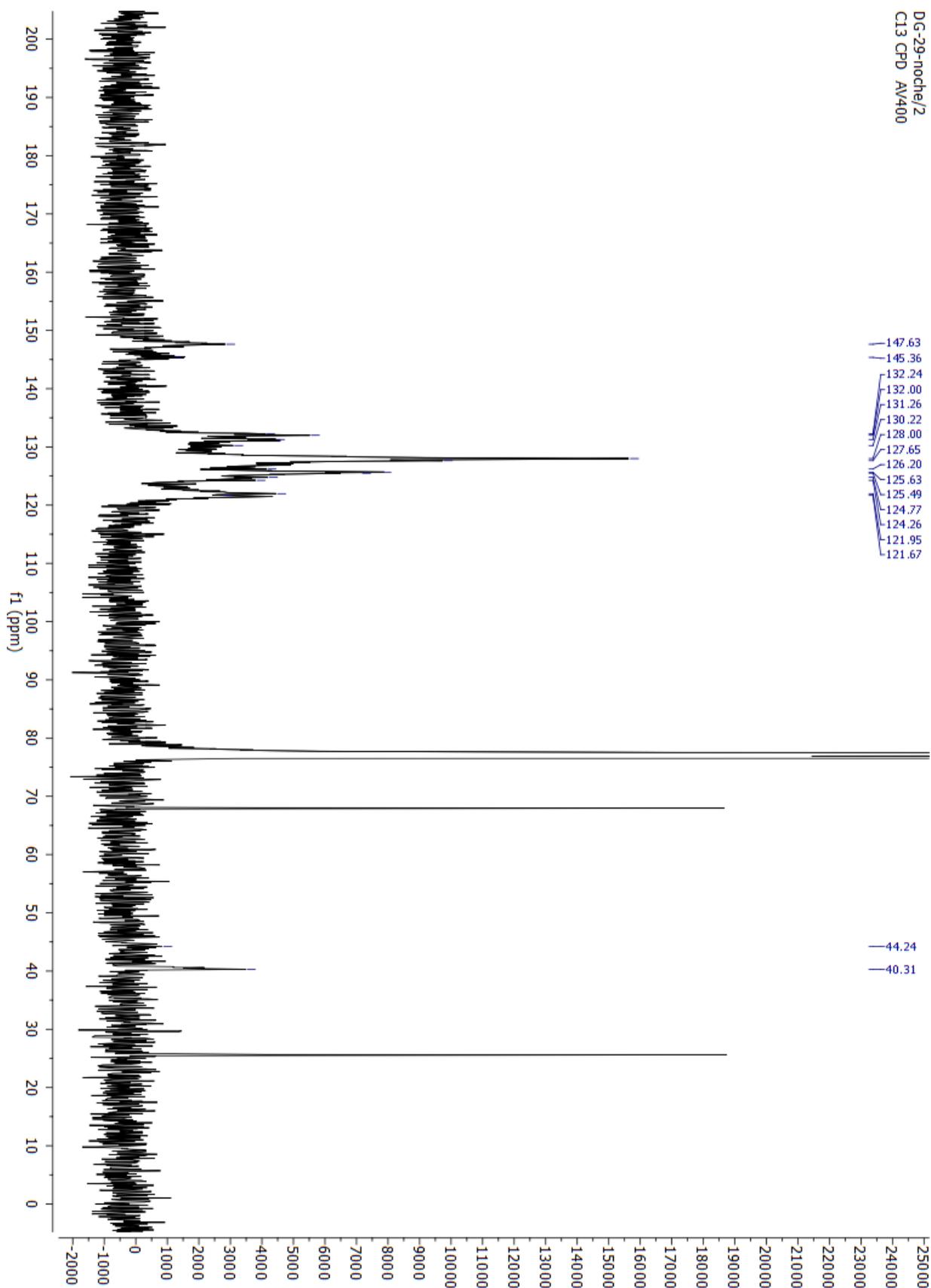


DG-29-AT/6
H1 NAV/400

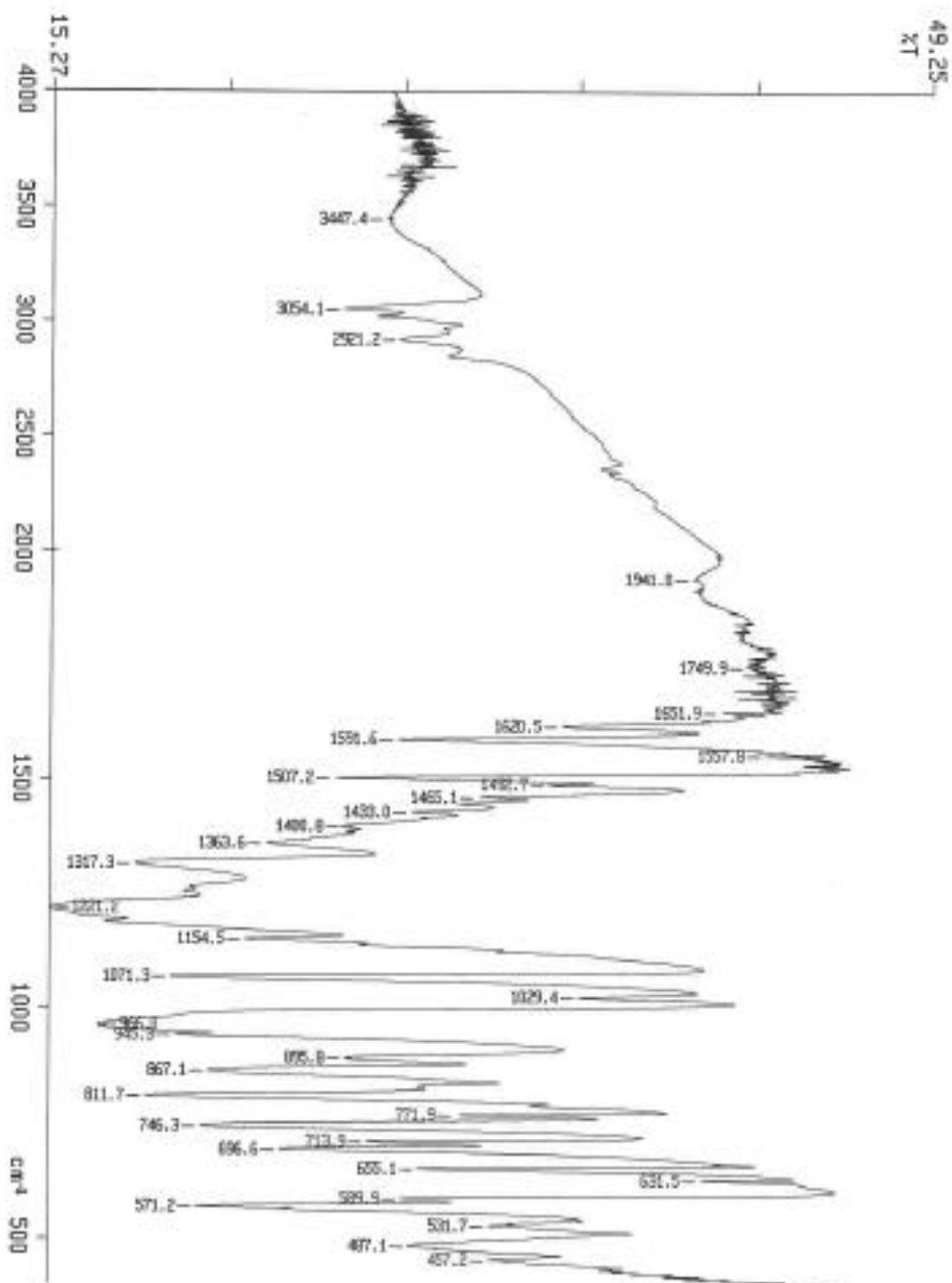
Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 100° C) de R-16.



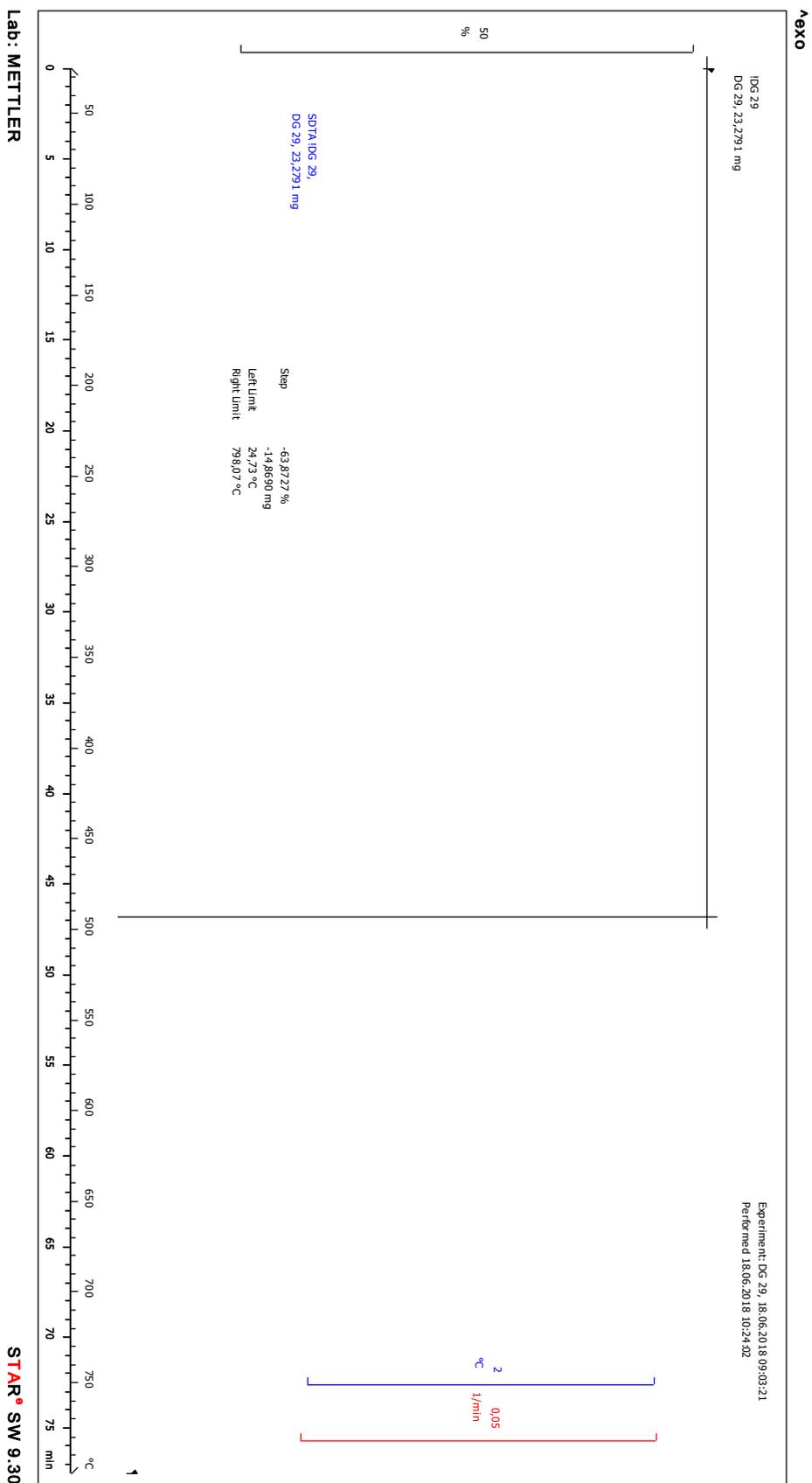
Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3 , 20°C) de R-16.



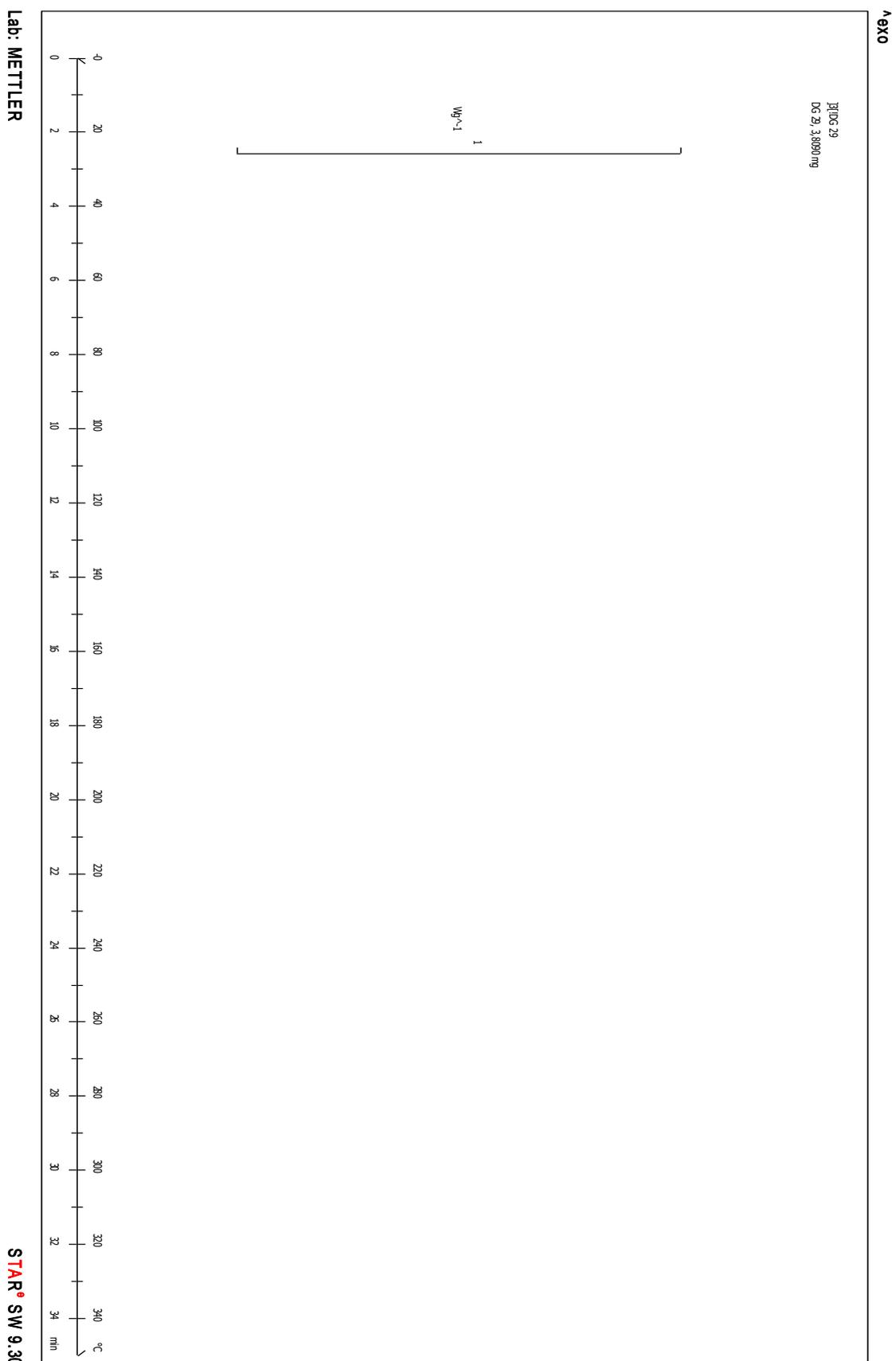
Espectro de FT-IR (KBr) de R-16.



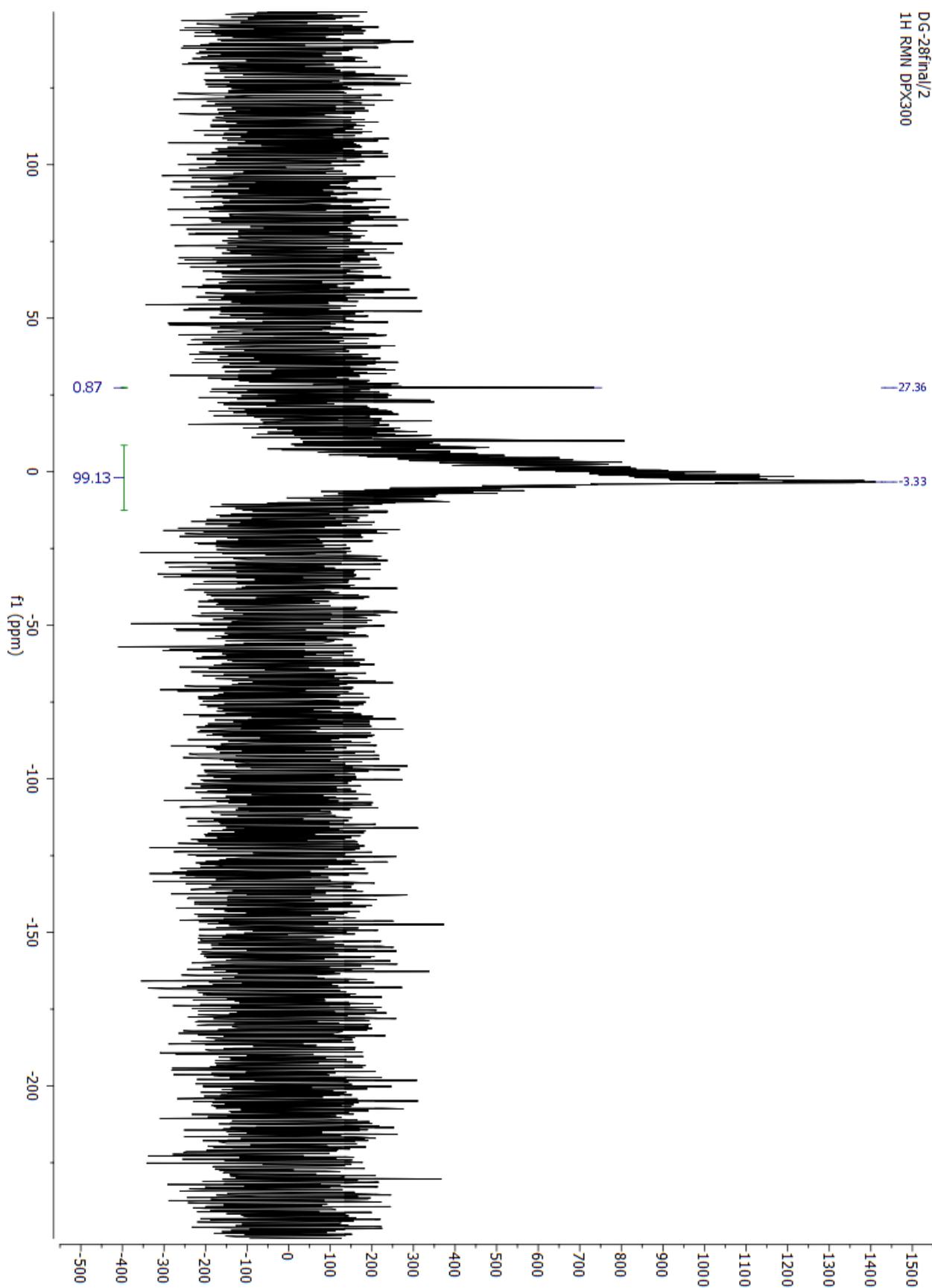
Análisis termogravimétrico (ATG) de R-16.



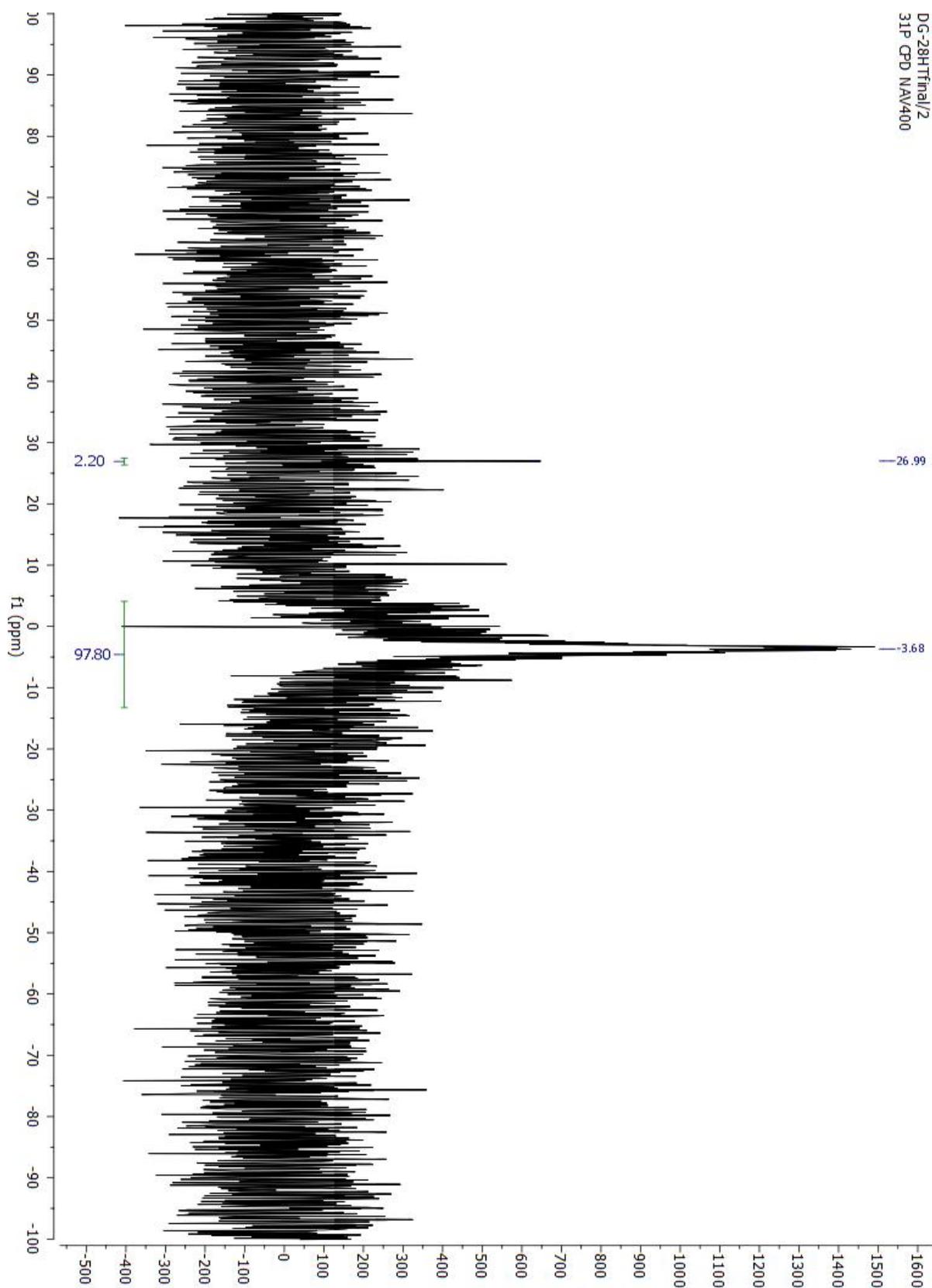
Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de R-16.



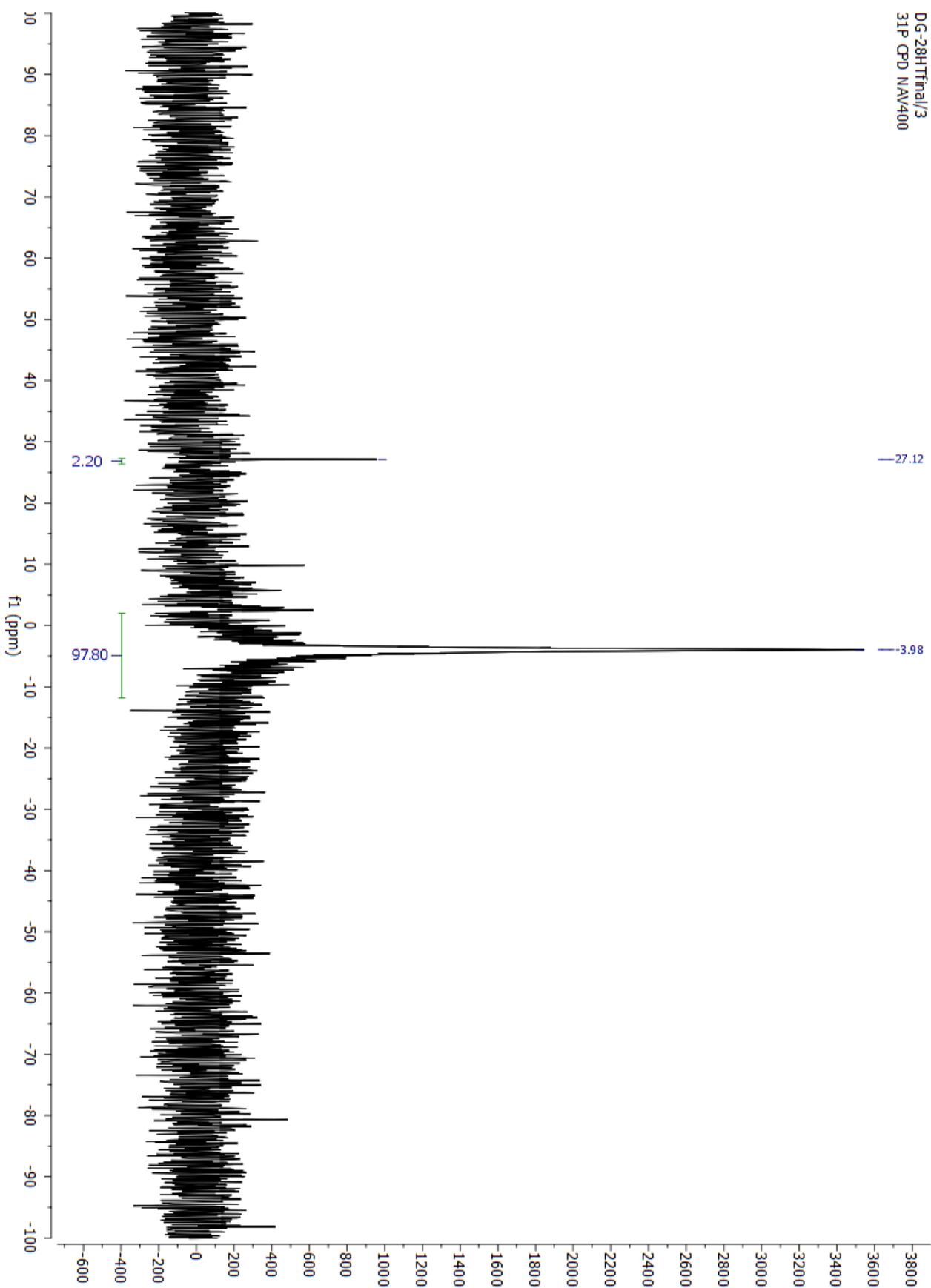
Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3 , 20°C) de S-16.



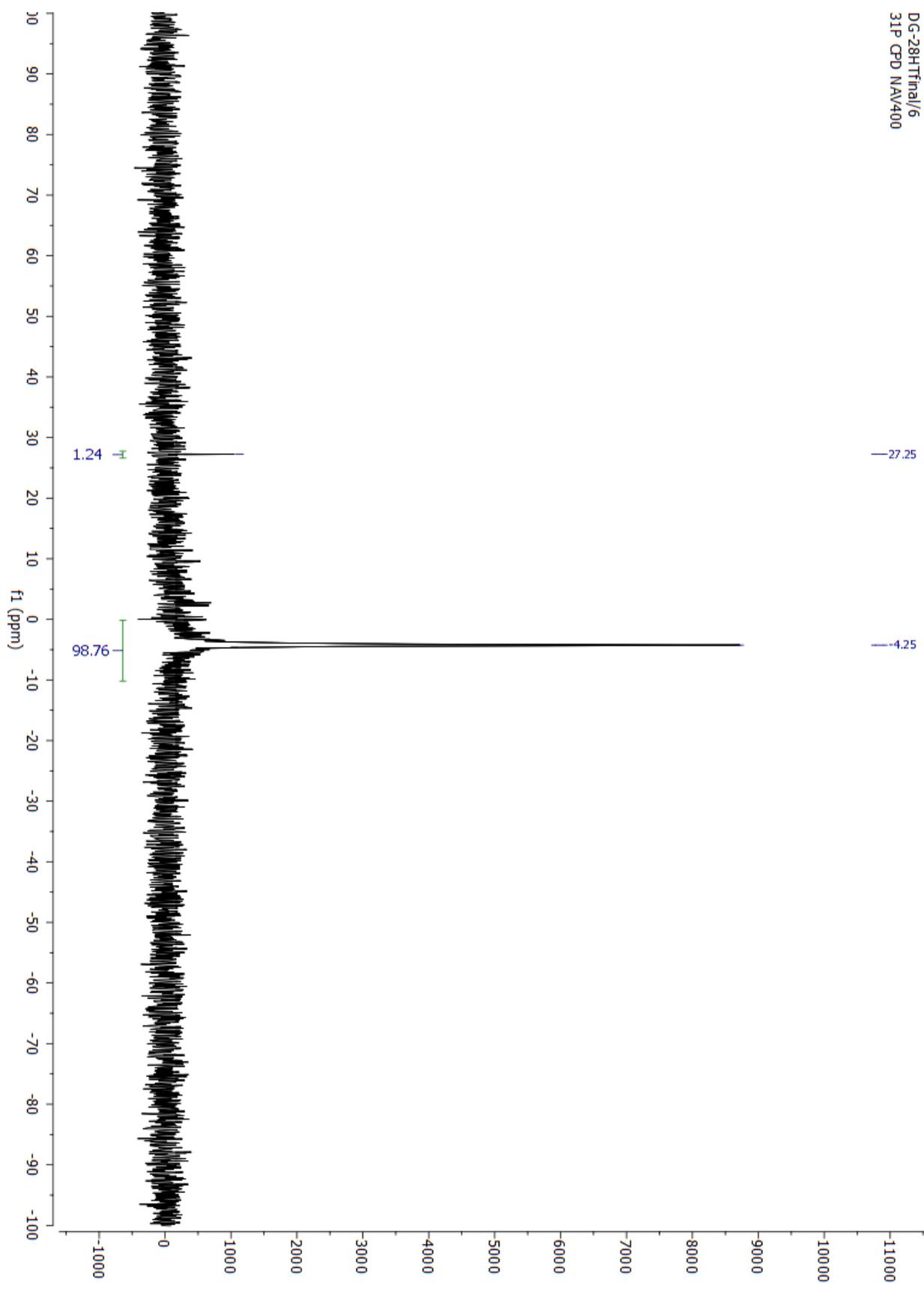
Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (DMSO- d_6 , 40° C) de S-16.



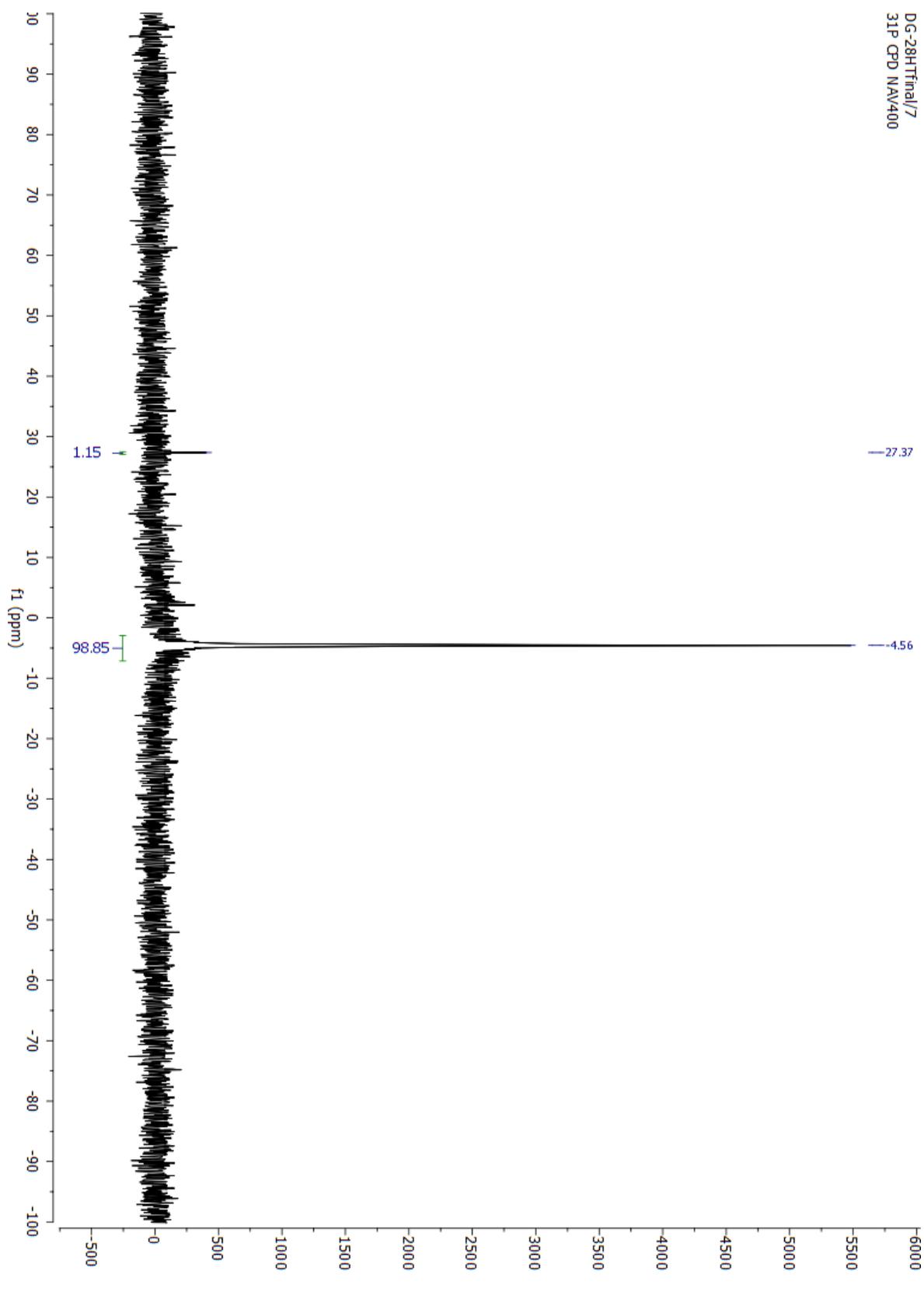
Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (DMSO- d_6 , 60° C) de S-16.



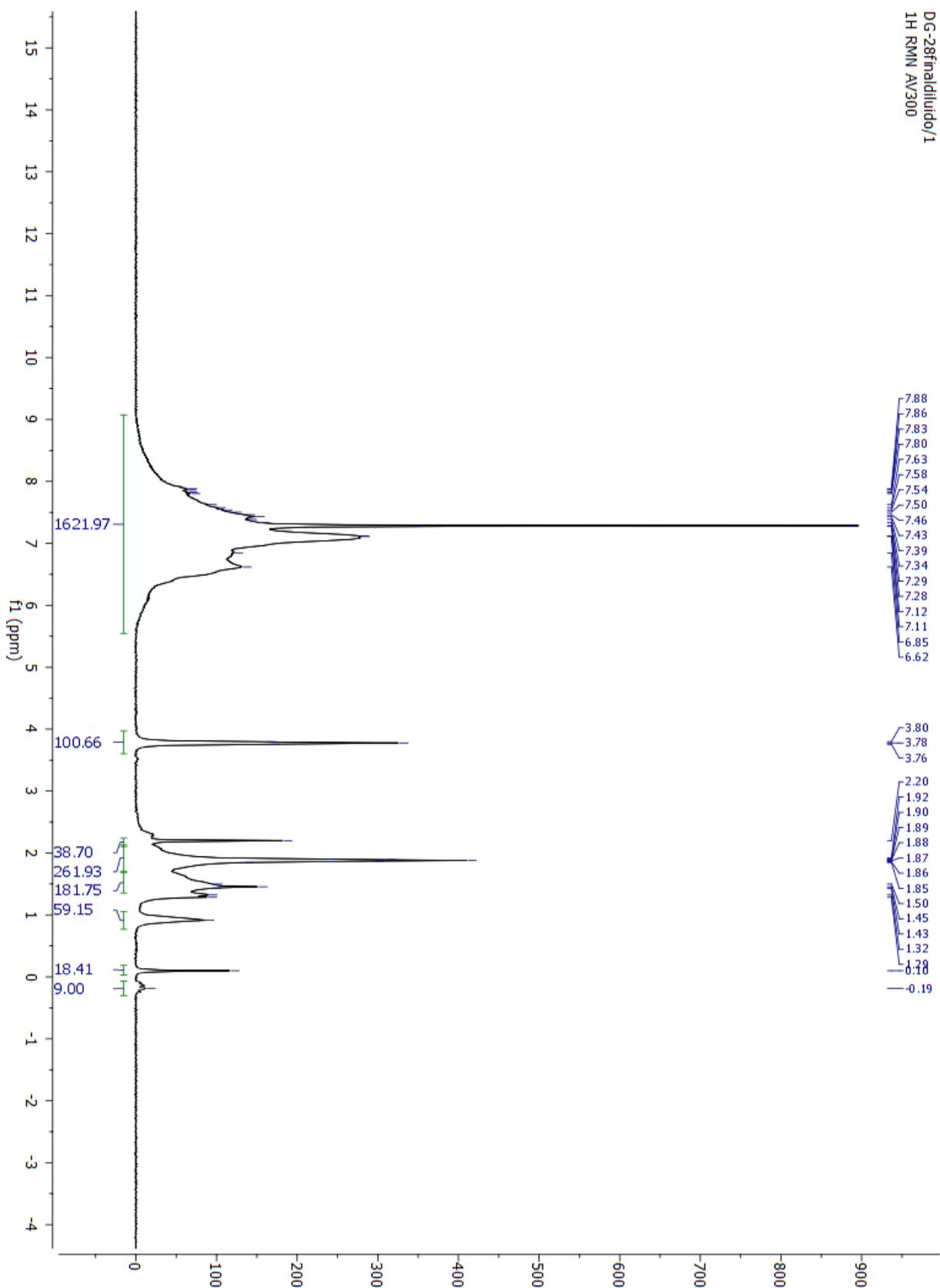
Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (DMSO- d_6 , 80° C) de S-16.



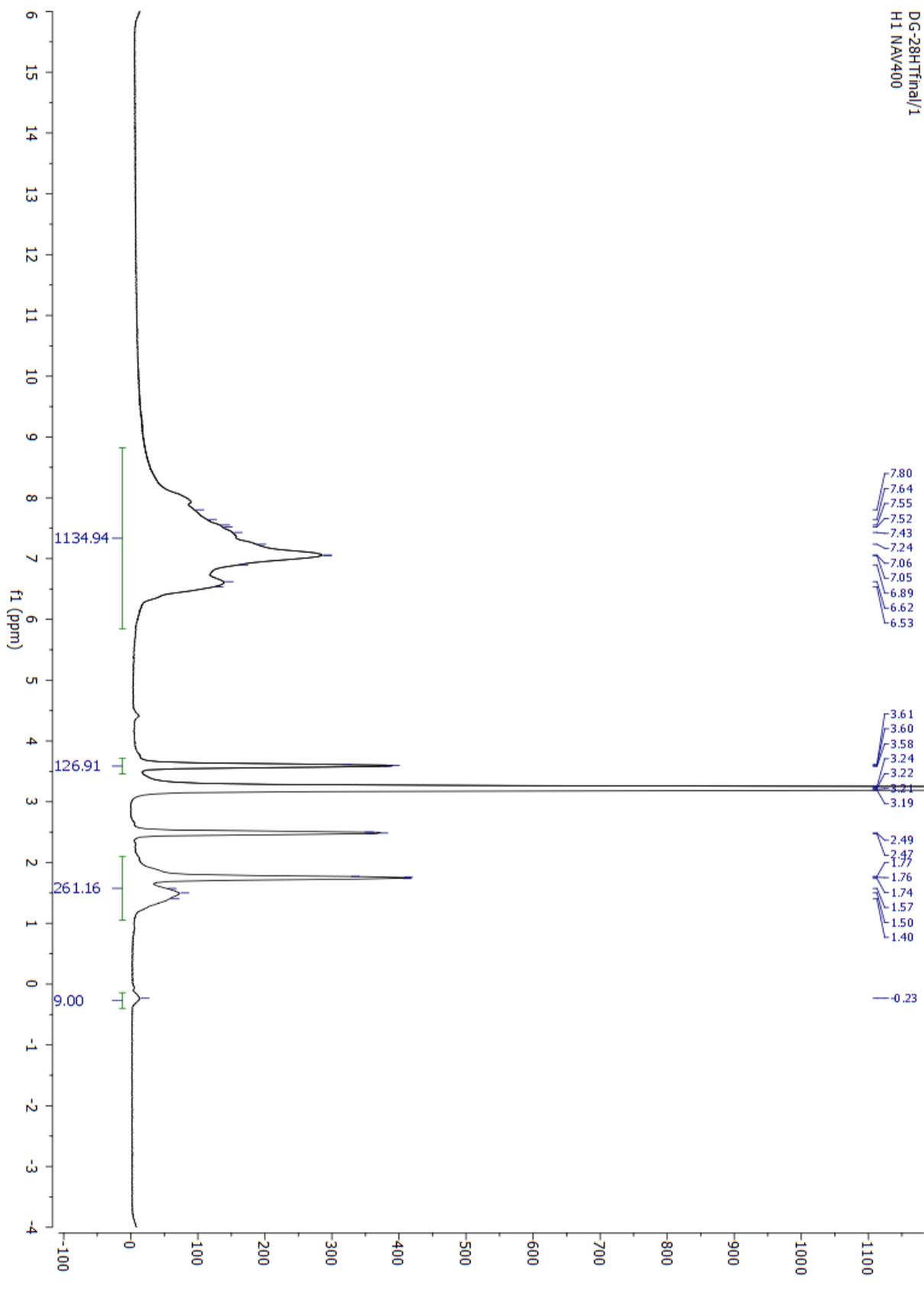
Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (DMSO- d_6 , 100° C) de S-16.



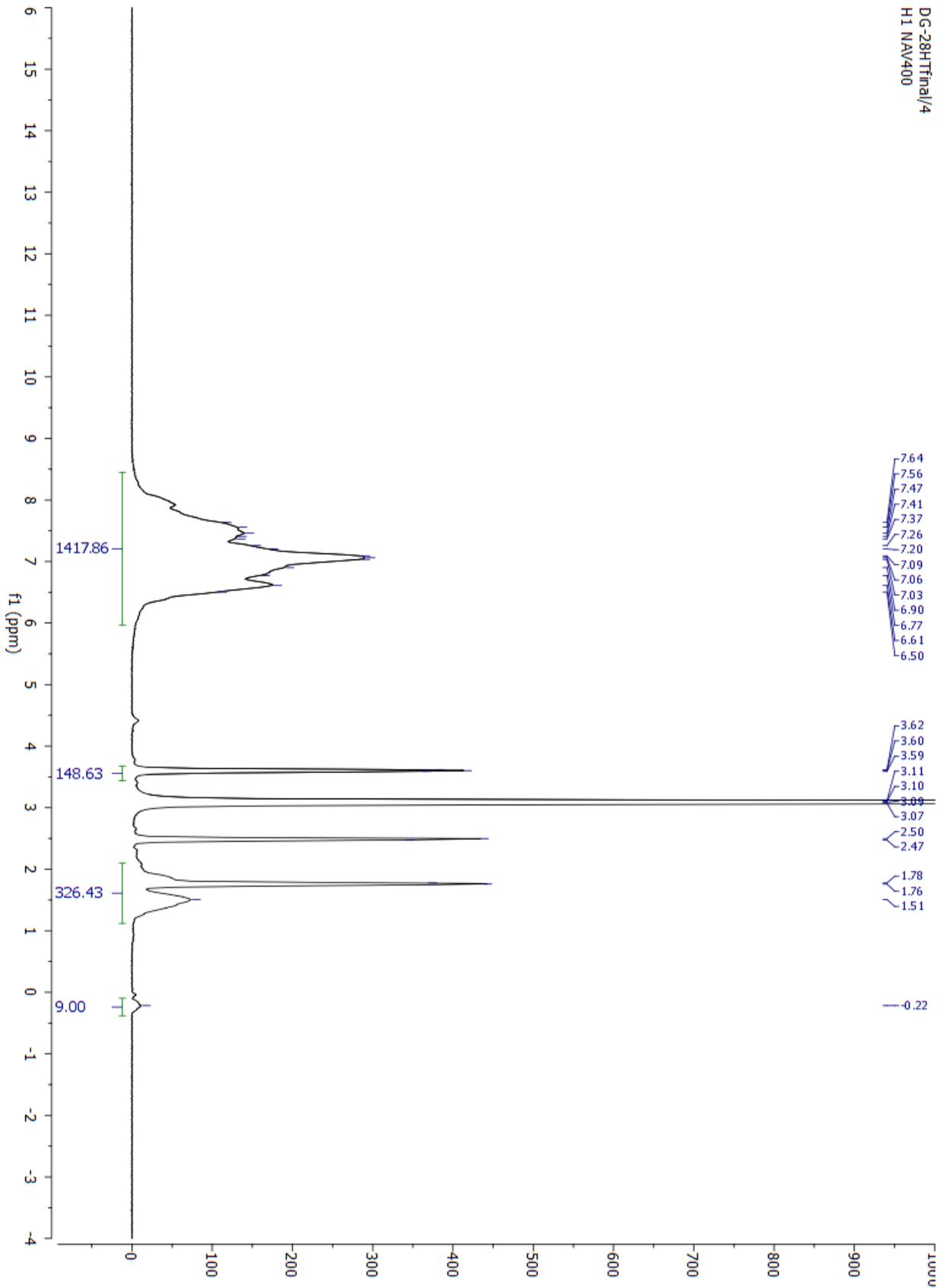
Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 20°C) de S-16.



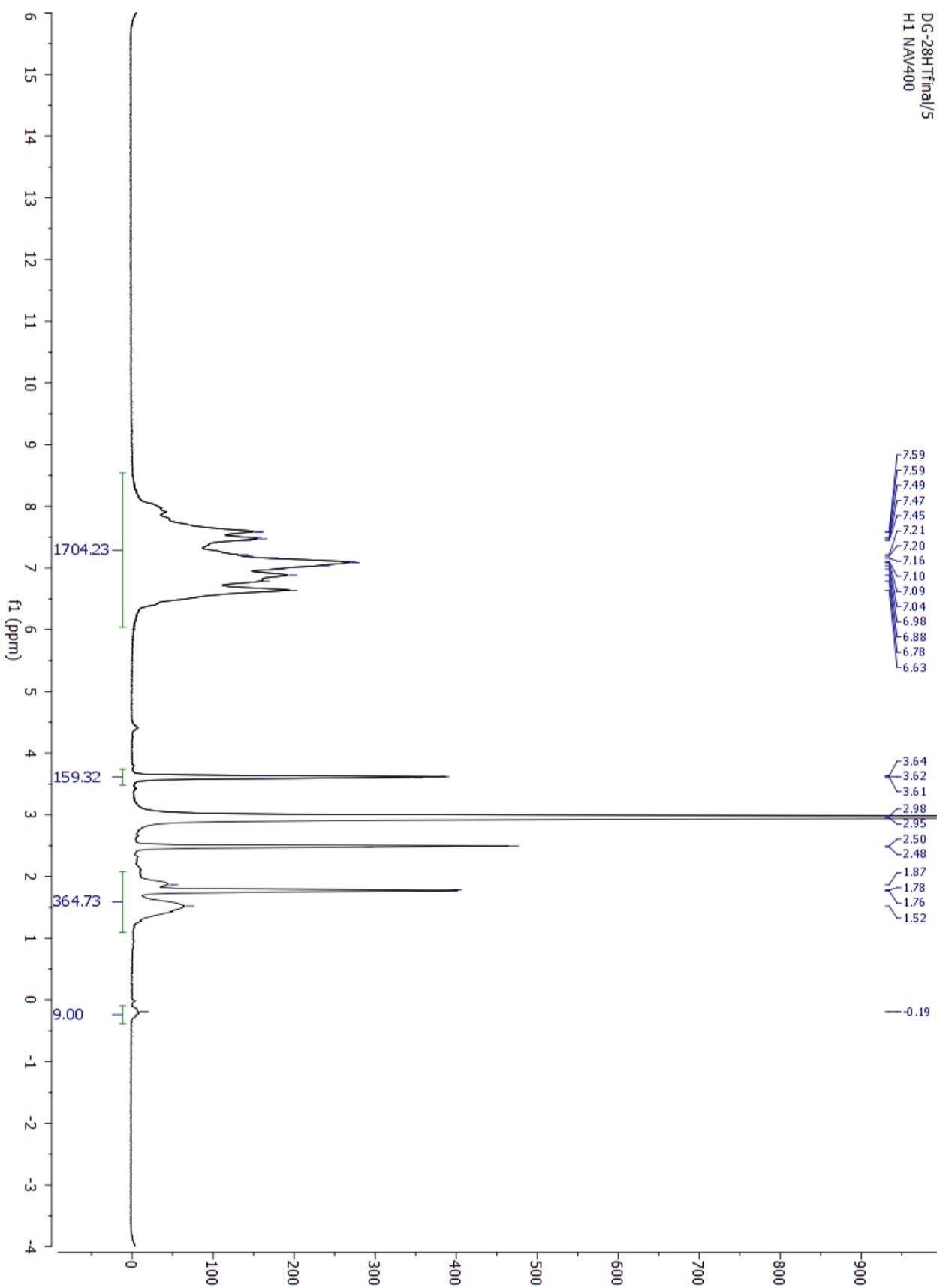
Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 40° C) de S-16.



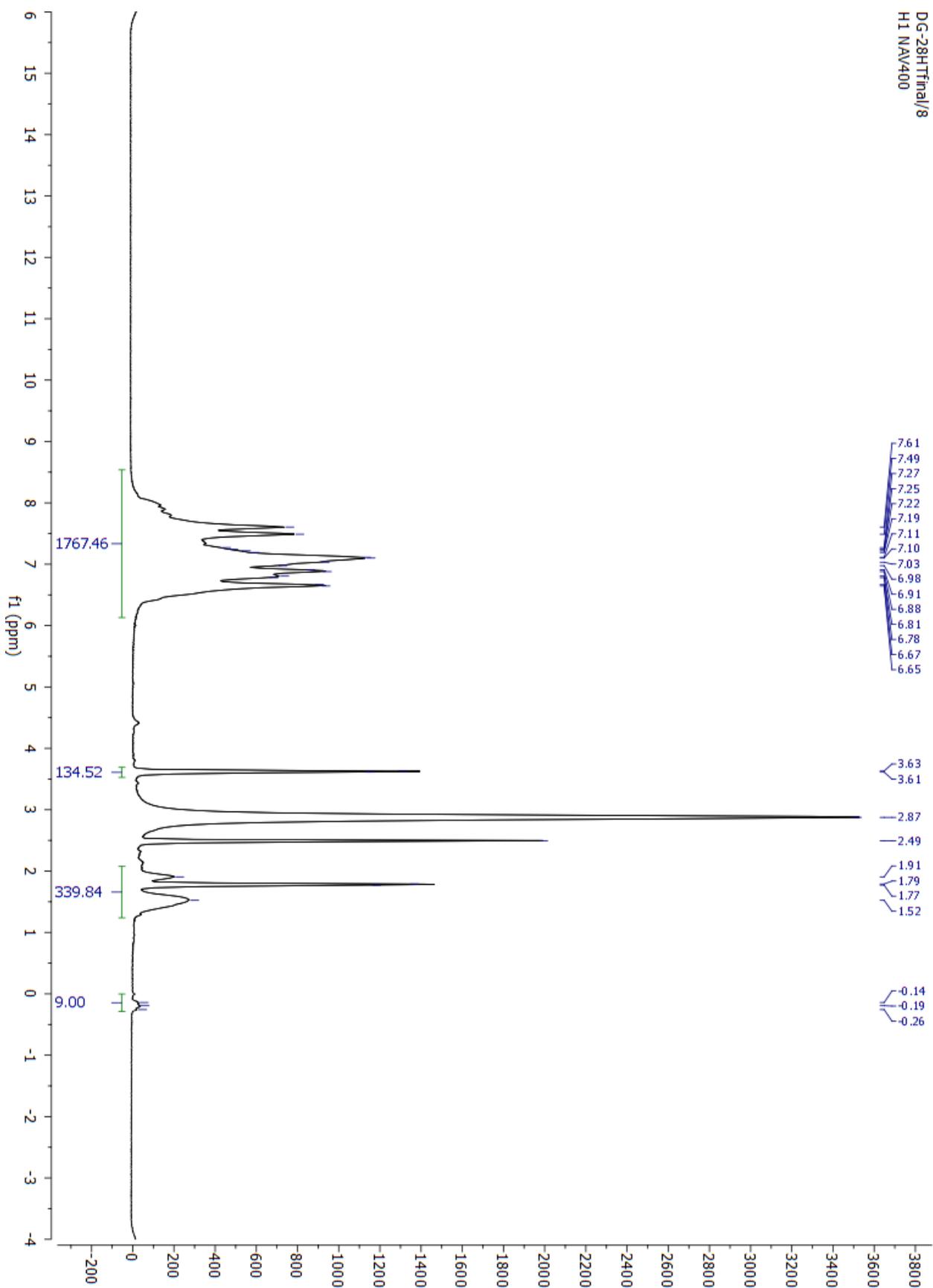
Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 60° C) de S-16.



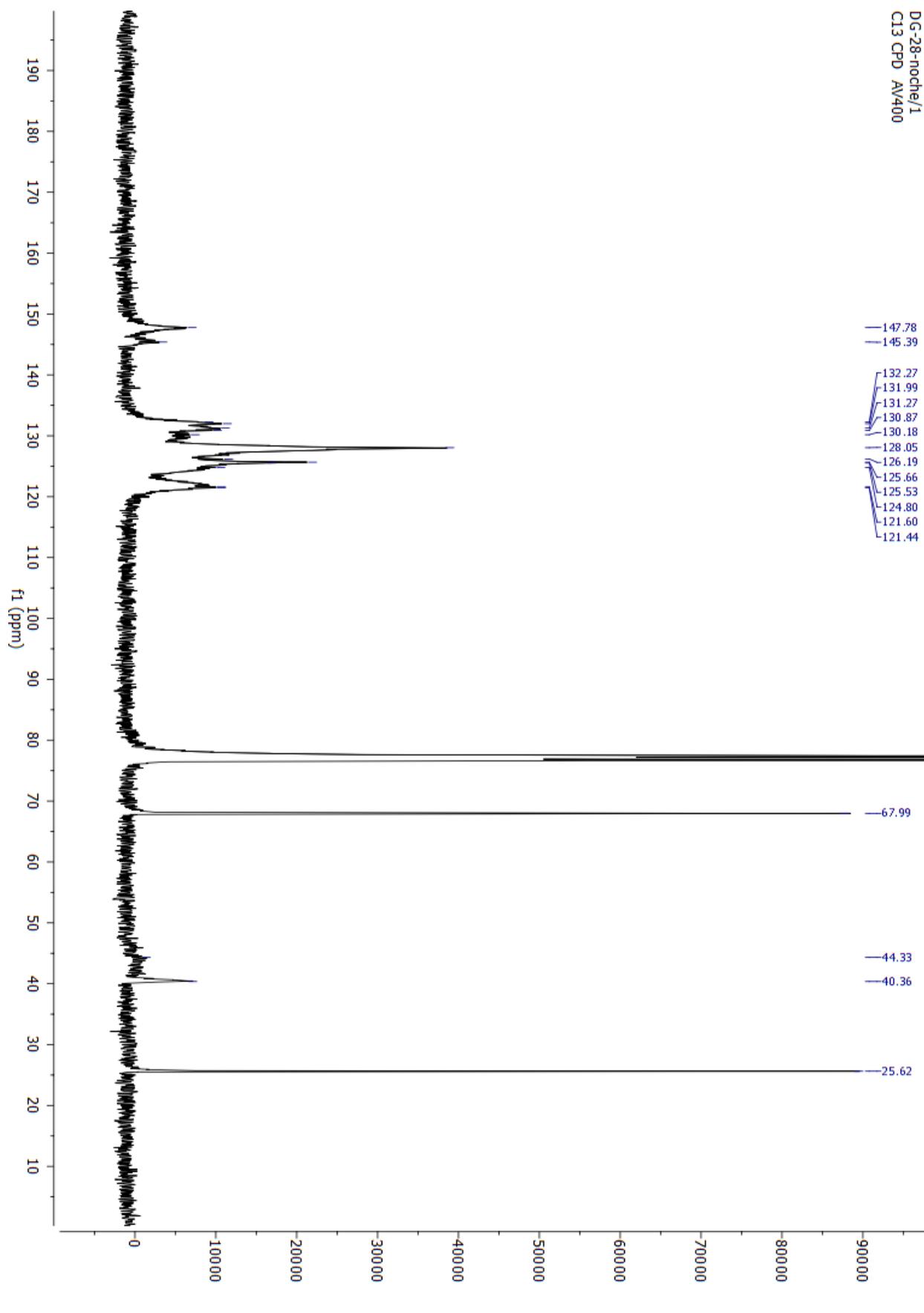
Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 80° C) de S-16.



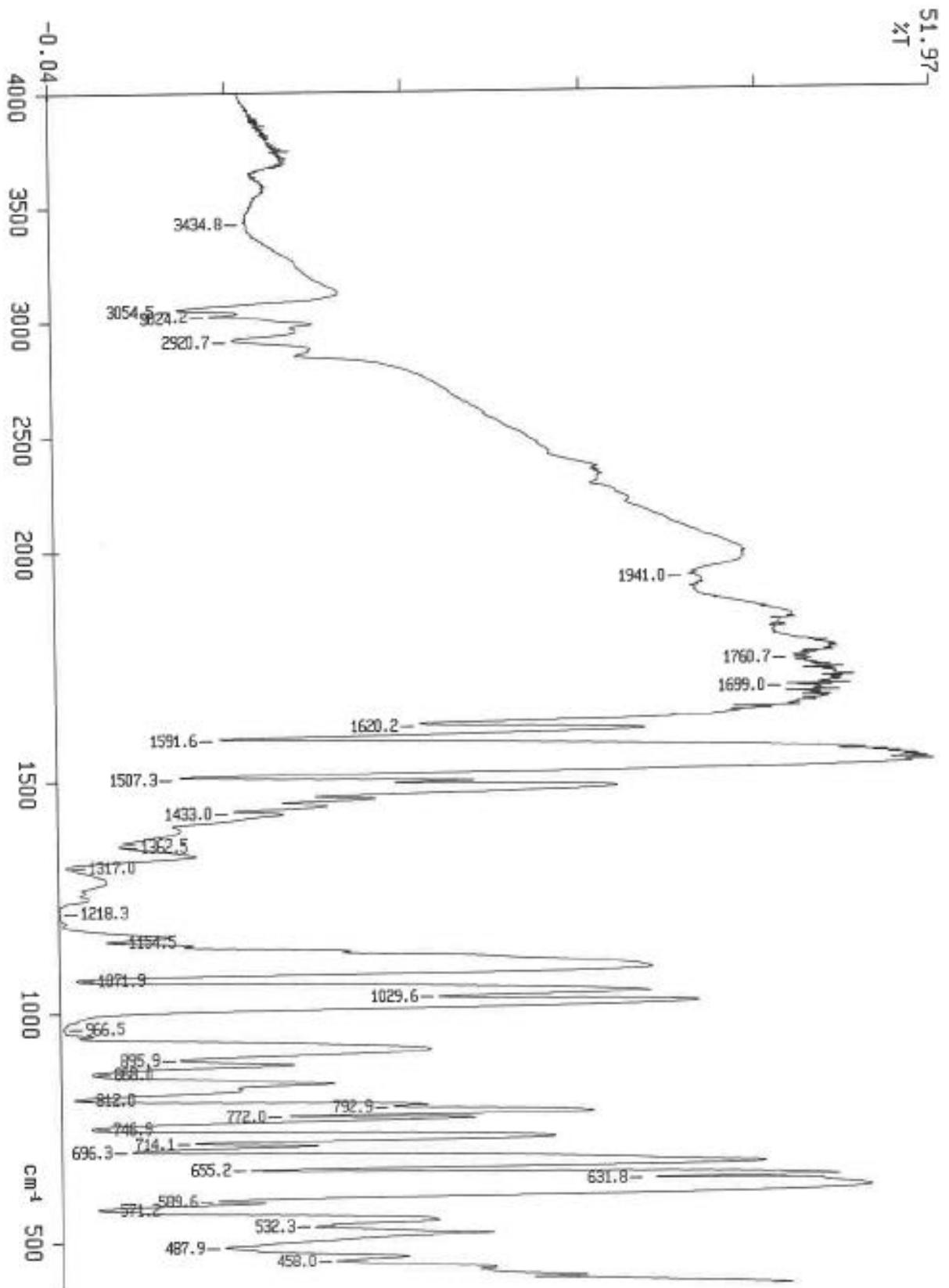
Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , 100° C) de S-16.



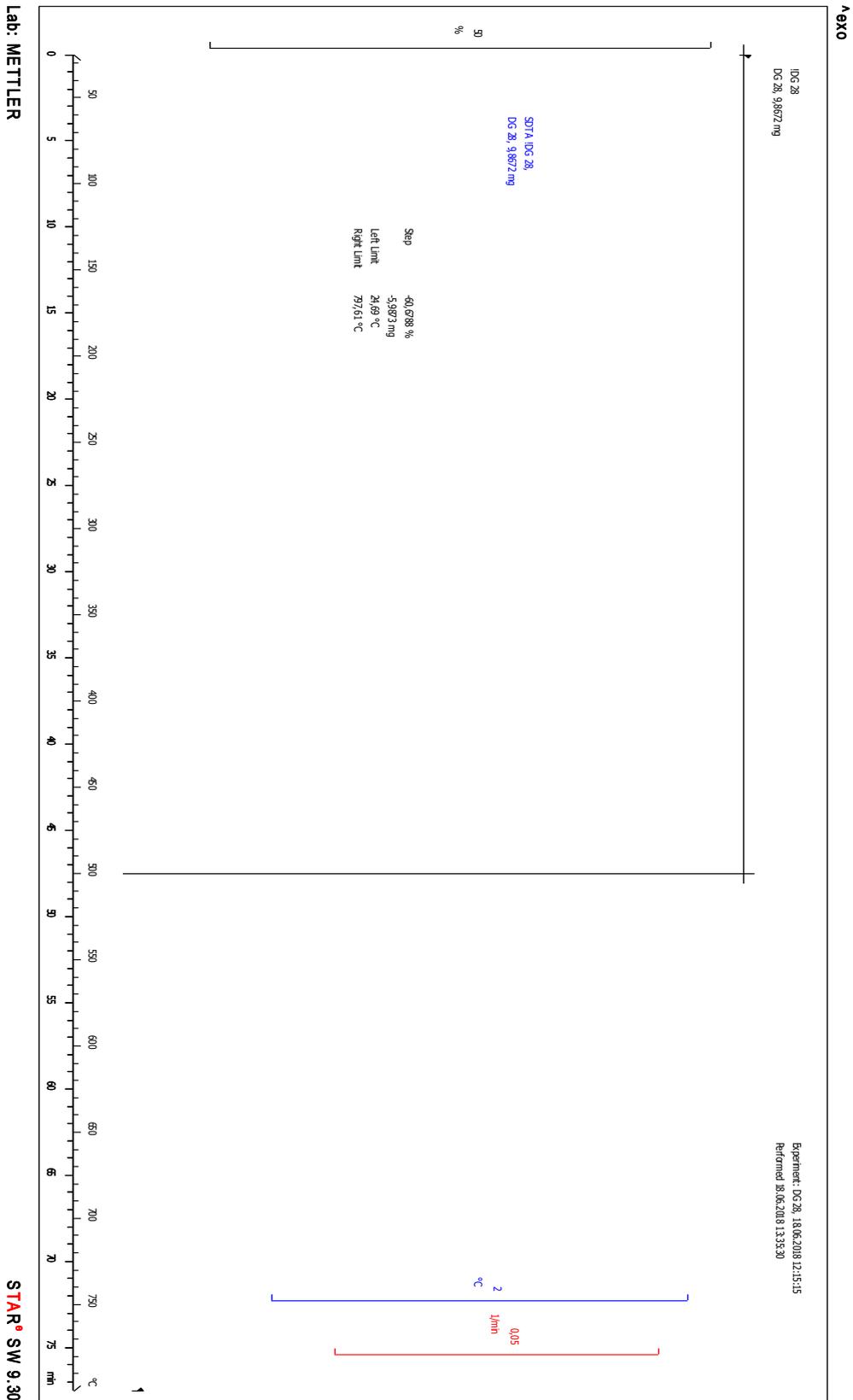
Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3 , 20°C) de S-16.



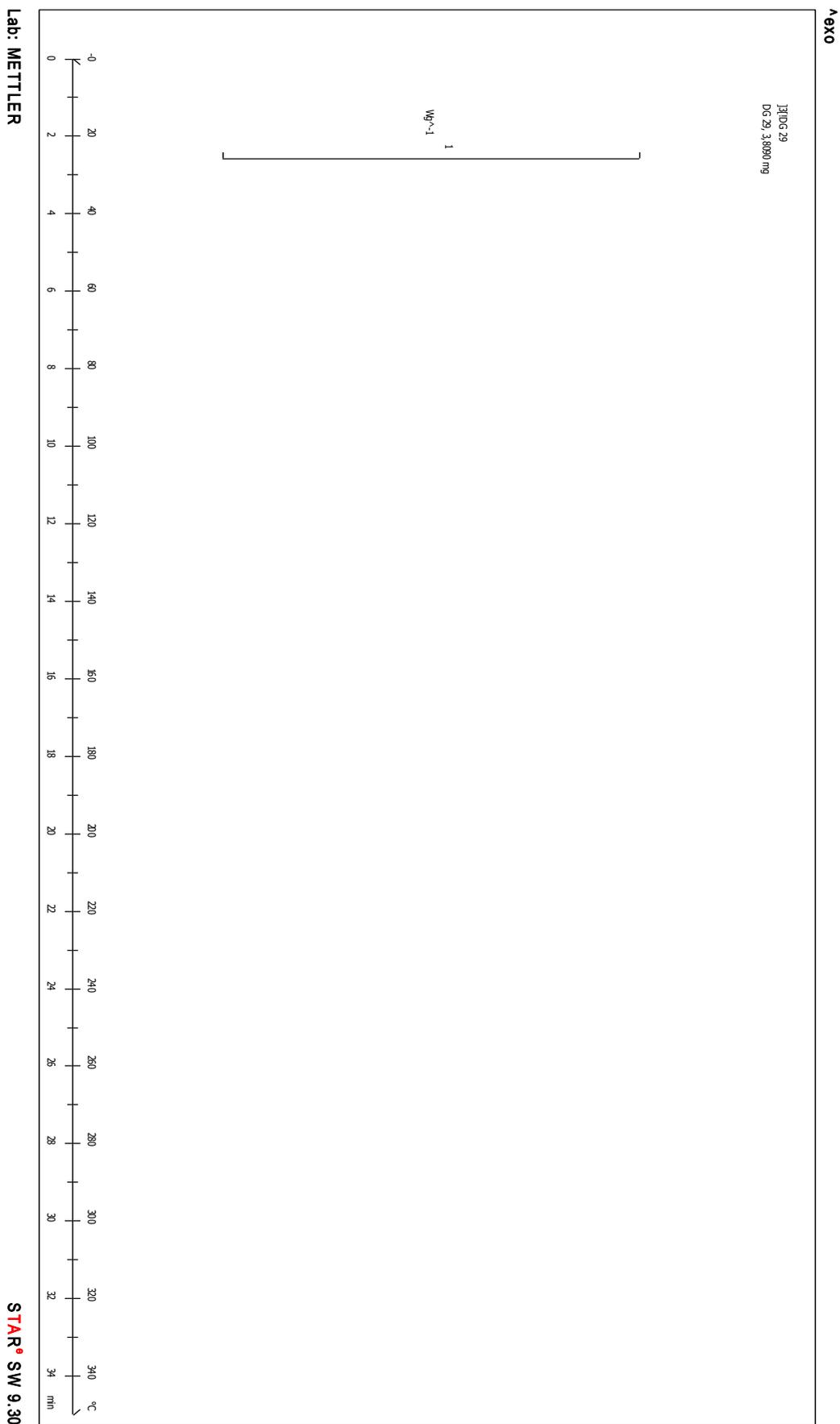
Espectro de FT-IR (KBr) de S-16.



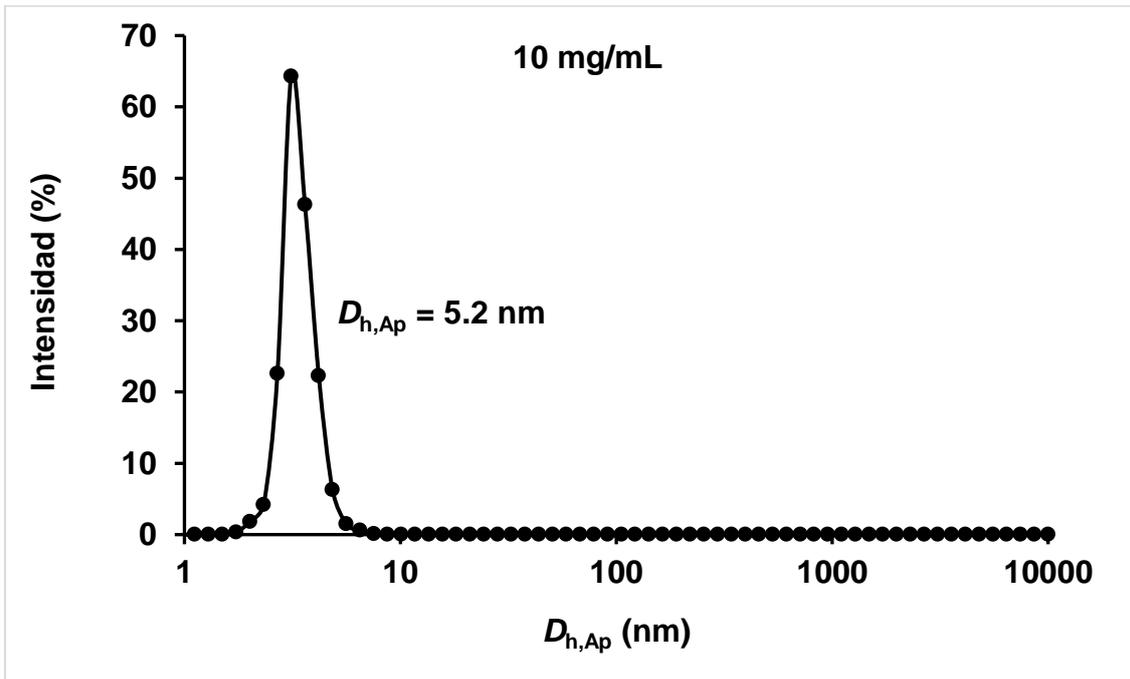
Análisis termogravimétrico (ATG) de S-16.



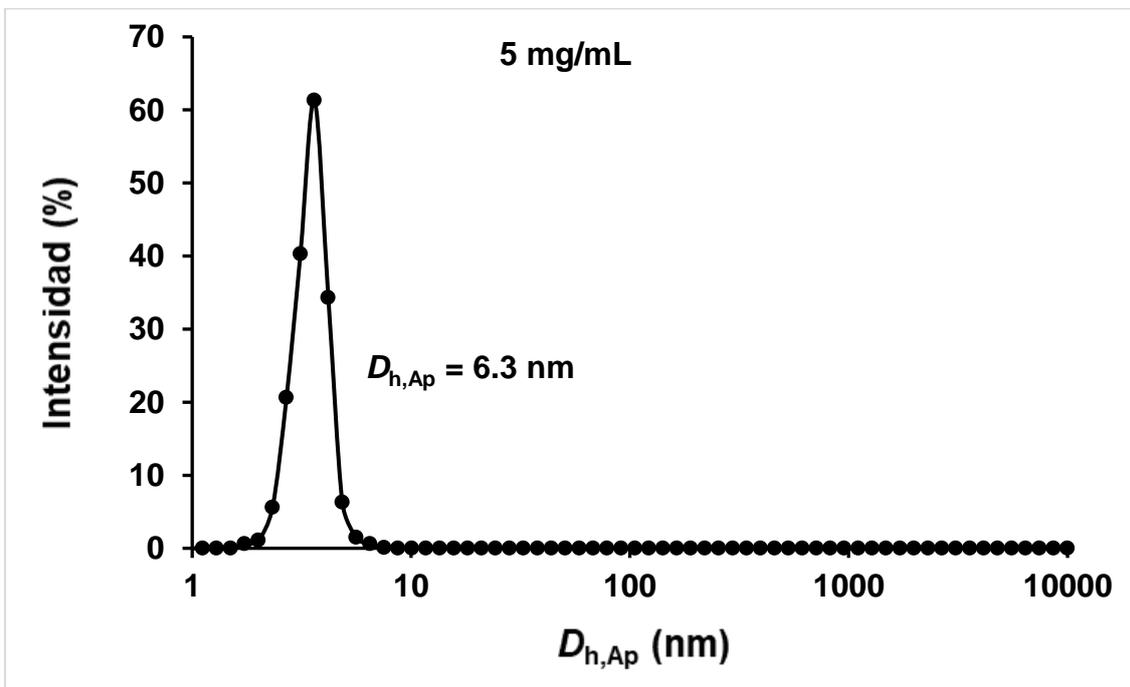
Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de S-16.



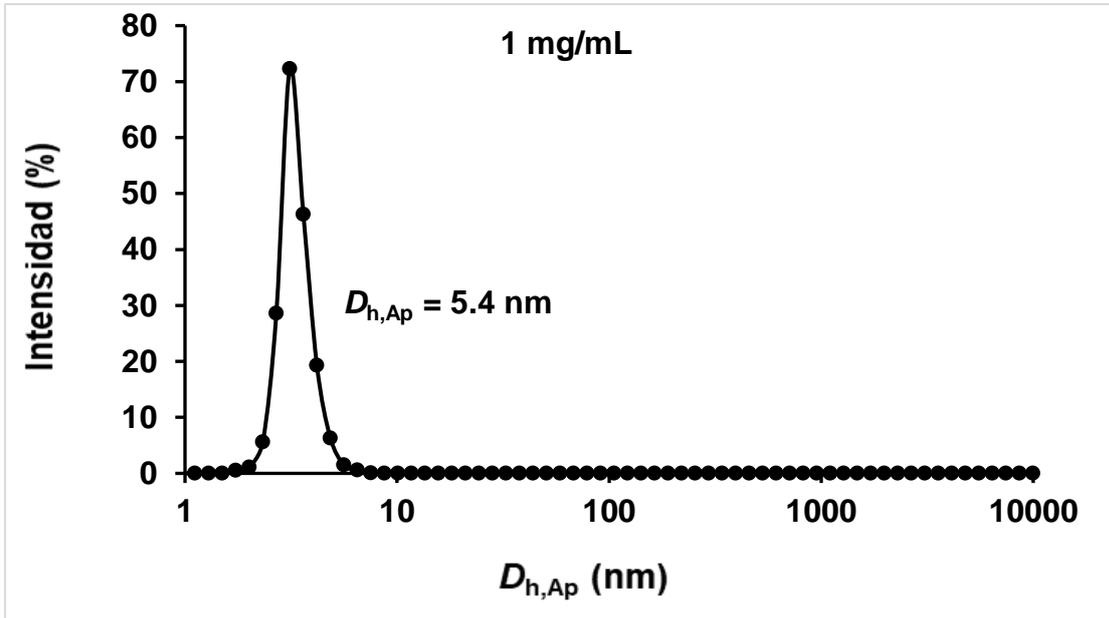
DLS de una disolución de los CPBs estudiados a concentración 10 mg/mL en THF.



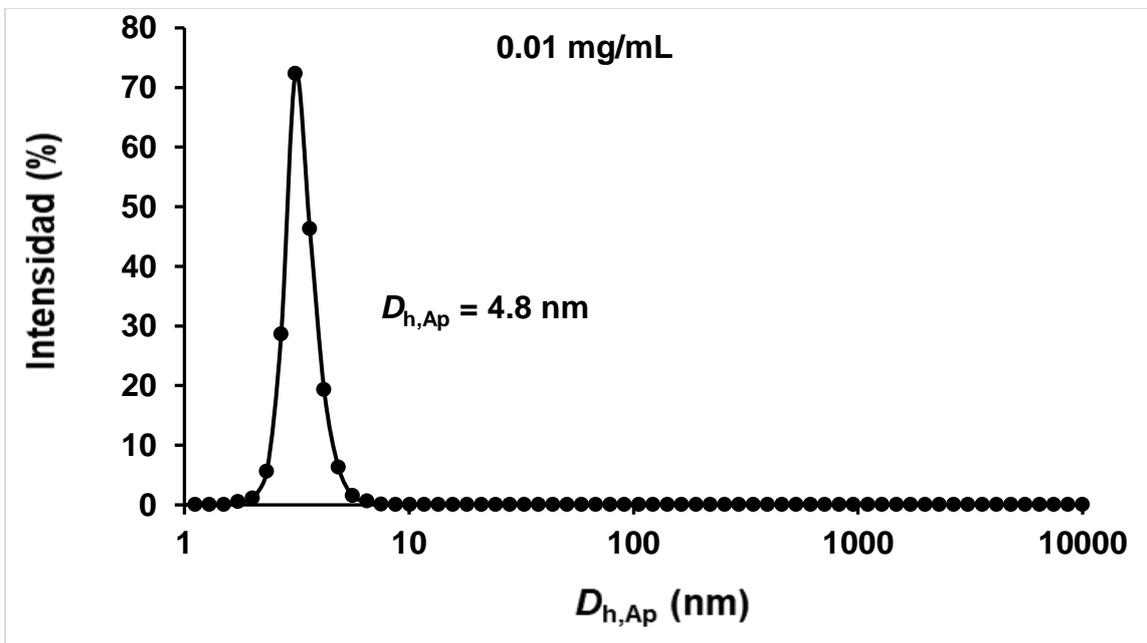
DLS de una disolución de los CPBs estudiados a concentración 5 mg/mL en THF.



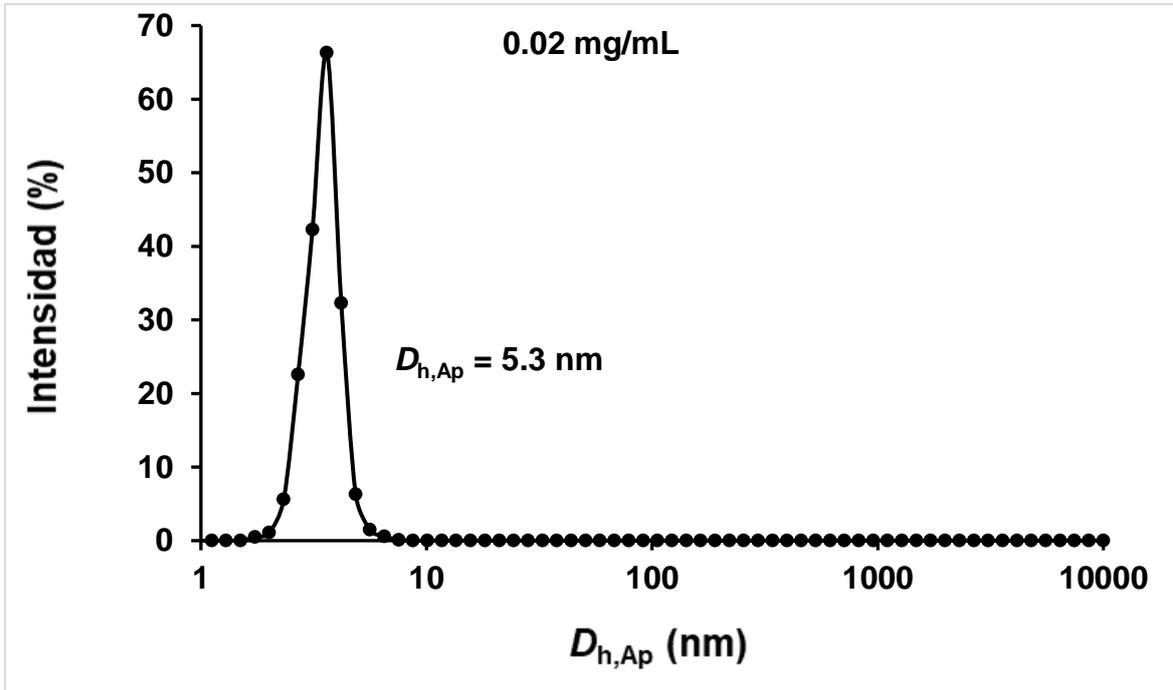
DLS de una disolución de los CPBs estudiados a concentración 1 mg/mL en THF.



DLS de una disolución de los CPBs estudiados a concentración 0.01 mg/mL en THF.



DLS de una disolución de los CPBs estudiados a concentración 0.02 mg/mL en THF.



DLS de una disolución de los CPBs estudiados a concentración 0.03 mg/mL en THF.

