



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

FUNCIONALIZACIÓN DIRECTA Y REGIOSELECTIVA DE POLI(ESPIROFOSFACENOS) USANDO BASES COOPERATIVAS

SANDRA RODRÍGUEZ ÁLVAREZ

2017

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2016-2017

D.^a **Sandra Rodríguez Álvarez**, Graduada en Química, ha realizado la Memoria titulada “**FUNCIONALIZACIÓN DIRECTA Y REGIOSELECTIVA DE POLI(ESPIROFOSFACENOS) USANDO BASES COOPERATIVAS**” bajo la dirección del Doctor M. Alejandro Presa Soto y del Profesor Gabino A. Carriedo Ule y en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

D. M. Alejandro Presa Soto y D. Gabino A. Carriedo Ule 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 Master Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al Curso Académico 2016-2017.

Oviedo, Julio 2017

Fdo.: Sandra Rodríguez Álvarez

Fdo.: Dr Gabino A. Carriedo Ule

Tutor

Fdo.: Dr. M. Alejandro Presa Soto

Tutor

Listado de abreviaturas y símbolos

ATG	análisis termogravimétrico
Bu	butilo
Cp	ciclopentadieno
δ	desplazamiento químico
$D_{h,ap}$	diámetro hidrodinámico aparente
DLS	dispersión dinámica de luz (D ynamic L ight S cattering)
DMSO-d ₆	dimetil sulfóxido deuterado
D_n	diámetro promedio en número
DSC	calorimetría diferencial de barrido (D ifferential S canning C alorimetry)
D_w	diámetro promedio en peso
Ec.	ecuación
GF	grado de funcionalización
G_n	grosor de la doble capa o membrana
GPC	Cromatografía de permeación en gel o de exclusión por tamaños (G el P ermeation C hromatography)
HMBC	(H eteronuclear M últiple Q uantum C oherence)
HSQC	(H eteronuclear S imple Q uantum C oherence)
IPD	índice de polidispersidad
J	constante de acoplamiento
KO ^t Bu	tert-butoxido de potasio
Li ^t Bu	tert-butillitio
M	molaridad

Me	Metilo
M_n	peso molecular promedio en número
nm	nanómetro
PFS	poliferrocenilsilano
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
RMN	resonancia magnética nuclear
ROP	polimerización por apertura del anillo (Ring Opening Polymerization)
T.A.	temperatura ambiente
TCB	(1, 2, 4-triclorobenceno)
TEM	microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)
T_g	temperatura de transición vítrea
THF	tetrahidrofurano
TMS-	trimetilsilano
UV	ultravioleta
Vis	visible

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Polímeros inorgánicos.....	3
1.2. Polifosfacenos	4
1.2.1. Síntesis de polifosfacenos	5
1.2.1.1. Polimerización por apertura del anillo (ROP) seguida de macrosustitución .	6
1.2.1.2. Polimerización por condensación de fosforaniminas	8
(a) <i>Polimerización aniónica de fosforaniminas</i>	8
(b) <i>Polimerización catiónica de fosforaniminas</i>	9
1.2.2. Síntesis, reactividad y propiedades de poli(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilfosfaceno), [N=P(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _n (3).....	11
1.2.2.1. Reacciones de sustitución sobre el anillo aromático de [N=P(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _n (3)	13
2. OBJETIVOS	19
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	23
3.1 Síntesis de [N=P(O ₂ C ₁₂ H ₈)] ₁₀₀₀ (3)	25
3.2 Síntesis del polímero [N=P(O ₂ C ₁₂ H ₇ -PPh ₂)] _n (4).....	25
3.3 Propiedades físicas de [N=P(O ₂ C ₁₂ H ₇ -PPh ₂)] (4).....	28
3.4 Síntesis de los copolímeros de injerto [N=P(O ₂ C ₁₂ H ₇ -PPh ₂)] ₁₀₀₀ -graft- [N=P(O ₂ CH ₂ CF ₃) ₂] _m (m = 5, 6a ; m = 30, 6b ; m = 60, 6c)	29

3.5. Auto-organización de los copolímeros de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7)]_{1000}$ -graft- $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_n$ (6a-c)	33
4. CONCLUSIONES	37
5. PARTE EXPERIMENTAL	41
5.1 Condiciones generales de reacción	43
5.2 Instrumentación utilizada.....	43
5.3 Síntesis de reactivos de partida	46
5.3.1 Síntesis de N-trimetilsilil-P,P,P-triclorofosforanimina, $Cl_3P=NSiMe_3$ (2).....	46
5.3.2 Síntesis de Poli(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilfosfaceno) $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (3)	46
5.4. Reacción de funcionalización del polímero Poli(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilfosfaceno) $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (3)	49
5.4.1. Síntesis del polímero $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_n$ (4).....	49
5.4.2 Reacción de oxidación de $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_n$ (4a).....	49
5.5. Síntesis de los copolímeros de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ -graft- $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_m$ (m = 5, 6a ; m = 30, 6b ; m = 60, 6c)	50
5.5.1. Síntesis del copolímero de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ -graft- $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_{30}$ (m = 30, 6b)	50
5.5.2. Síntesis del copolímero de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ -graft- $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_5$ (m = 5, 6a).....	51
5.5.3. Síntesis del copolímero de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ -graft- $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_{60}$ (m = 60, 6c).....	52
5.5.4. Experimentos de oxidación de los copolímeros de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ -graft- $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_m$ (m = 5, 6a ; m = 30, 6b ; m = 60, 6c)	53

5.6. Auto-organización de los copolímeros de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7)]_{1000}$ -graft-	
$[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_n$ (6a-c).....	53

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Polímeros inorgánicos

La incorporación de elementos inorgánicos en la cadena principal de un polímero permite acceder a materiales con propiedades muy diferentes a aquellas que poseen los polímeros orgánicos más clásicos (poliolefinas, polietilenos, policarbonatos, etc). De esta forma la presencia de elementos de los grupos principales (13-16) origina polímeros con una alta flexibilidad a baja temperatura y una alta estabilidad térmica, química y fotoquímica.¹

Los polímeros inorgánicos más importantes desde el punto de vista académico y tecnológico se muestran en la Figura 1.

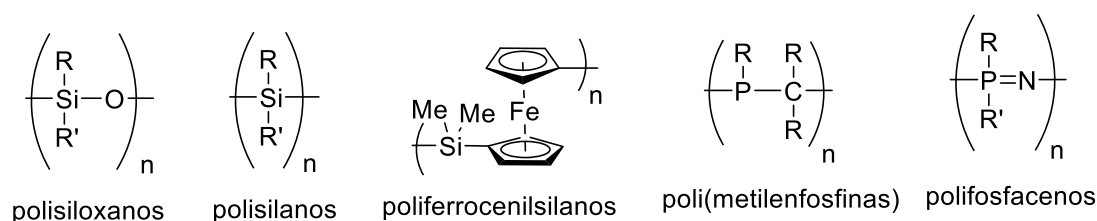


Figura 1. Fórmula molecular de algunos de los polímeros inorgánicos más representativos: polisiloxanos, polisilanos, poliferrocenilsilanos, poli(metilenfosfinas) y polifosfacenos.

Los polisiloxanos son resistentes a la radiación UV (Ultravioleta) y tienen temperaturas de transición vítrea (T_g) muy bajas por lo que son materiales muy flexibles incluso en frío;² los polisilanos poseen propiedades semiconductoras y fotoconductoras;³ los poliferrocenilsilanos son muy cristalinos, resisten al plasma y

¹(a) Mark, J. E.; Allcock, H. R.; West, R. *Inorganic Polymers*, 2^a ed.; Oxford University Press: N. Y., **2005**. (b) Rider, D. A.; Manners, I. *Inorganic Polymers with Precise Structures*. In *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*; Matyjaszewski, K., Gnanou, Y., Leibler, L., Eds.; Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; Vol. 1, pp 673-730.

²(a) Owen, M. J.; Dvornic, P. R. *Silicone Surface Science* Springer, London, **2012**. (b) Benedek, I. *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, New York, **2005**.

³(a) Lemmer, M.; Sepulchre, M.; Marc, N.; Moisan, J. Y. *Polymers for Advanced Technologies* Volumen 8, pp. 116–124, Wiley, Heidelberg, **1997**. (b) *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements* Volumen 10: *Photophysics and Photochemistry of Metal Containing Polymers*, Abd-El-Aziz, A. S.; Carraher, C. E.; Harvey, P. D.; Pittman, C. U.; Zeldin, M., Wiley, Hoboken, New Jersey, **2010**.

poseen actividad electroquímica;⁴ las polimetilenfosfinas presentan una alta capacidad coordinativa frente a metales de transición lo que les hace muy útiles en aplicaciones catalíticas;⁵ por último, los polifosfacenos, están entre los polímeros inorgánicos más versátiles, y serán objeto de estudio de la presente memoria.⁶

1.2. Polifosfacenos

Los polifosfacenos, son polímeros inorgánicos de fórmula general $[N=PR_2]_n$. La unidad repetida está formada por la unión de un átomo de fósforo pentavalente con un nitrógeno trivalente (Figura 2). El fósforo lleva como sustituyentes dos grupos monovalentes R por lo que el enlace entre el átomo de fósforo y el de nitrógeno es formalmente doble (Figura 2).⁷ 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) permite modificar todas sus propiedades, como la solubilidad, la cristalinidad, o la flexibilidad. Por ello son polímeros muy versátiles con un amplio rango de aplicaciones que van desde el encapsulamiento y transporte de medicamentos^{8a} y otras aplicaciones biomédicas^{8a-c} hasta su empleo como lubricantes^{8d} y baterías.^{8e}

⁴ Hailes, R. L. N.; Oliver, A. M.; Gwyther, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5358-5407.

⁵ (a) Tsang, C. W.; Baharloo, B.; Riendl, D.; Yam, M.; Gates, D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5682-5685. (b) Gillon, B. H.; Patrick B. O.; Gates, D. P. *Chem. Commun.* **2008**, 2161-2163. (c) Noonan, K. J. T.; Feldscher, B.; Bates, J. I.; Kingsley, J. J.; Yam, M.; Gates, D. P. *Dalton Trans.* **2008**, 4451-4457.

⁶ (a) *Phosphazenes: A Worldwide Insight*; Gleria, M., De Jaeger, R., Eds.; Nova Science Publishers, Inc., Nueva York, **2004**. (b) Allcock, H. R. *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, Wiley, Nueva York, **2003**.

⁷ Allcock, H. R. *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*; John Wiley & Sons: NY, **2003**.

⁸(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.

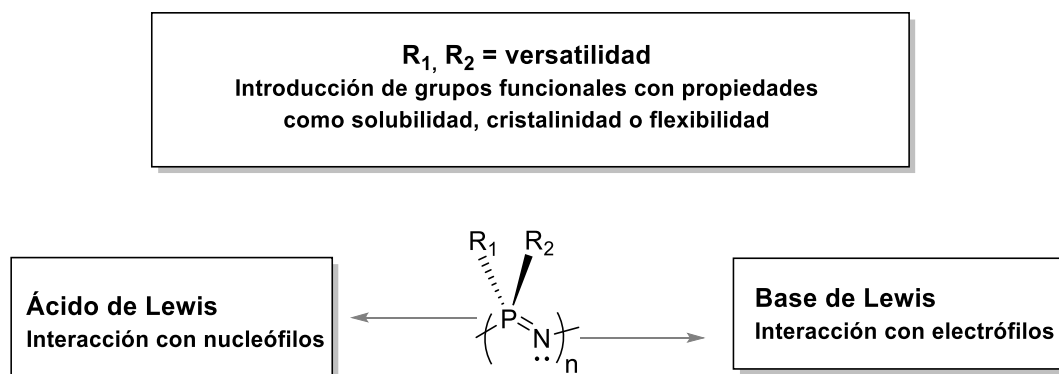


Figura 2. Fórmula molecular general y principales características de los polifosfacenos.

El primer polifosfaceno del que se tiene constancia, publicado por Stokes en 1897, fue obtenido por calentamiento (250° C) de una mezcla de PCl_5 y NH_4Cl . Debido a su insolubilidad y al desconocimiento sobre su estructura química, en un primer momento se le denominó “goma inorgánica”.⁹ En realidad se trataba de cadenas de polidiclorofosfaceno, $[\text{N}=\text{PCl}_2]_n$ (**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 H. R. Allcock y colaboradores lograron sintetizar polifosfacenos de alto peso molecular lineales y estables.¹⁰

A continuación, se describirán los métodos de síntesis más importantes de estas macromoléculas.

1.2.1. Síntesis de polifosfacenos

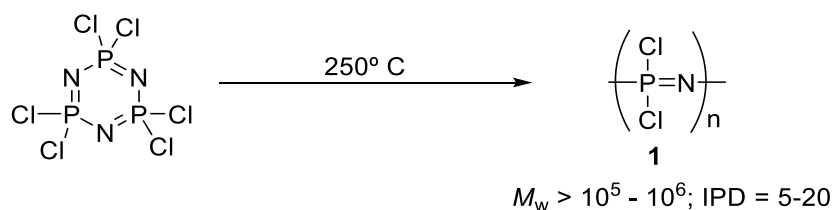
Existen dos métodos generales para sintetizar polifosfacenos, la polimerización por apertura del anillo (ROP) del $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$, seguida de sustitución macromolecular de los cloros por otros átomos o grupos, y la polimerización por condensación de fosforaniminas o iminofosforanos.

⁹ Stokes, H. R. *Amer. Chem. J.* **1897**, 19, 782.

¹⁰ Kugel, R. L.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4216.

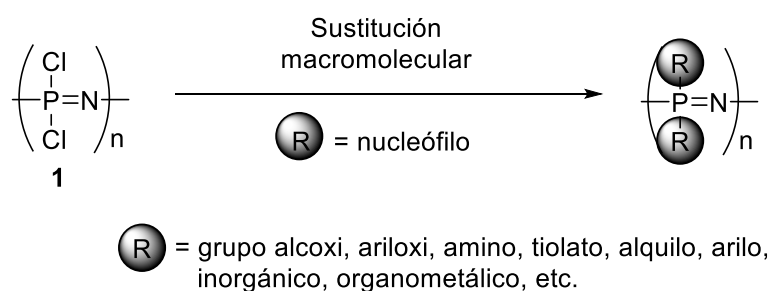
1.2.1.1. Polimerización por apertura del anillo (ROP) seguida de macrosustitución

Al ser calentado a 250 °C, el hexaclorociclotrifosfaceno, $[N=PCl_2]_3$ experimenta una apertura de anillo (Esquema 1) transformándose en polidiclorofosfaceno $[N=PCl_2]_n$ (**1**) de alto peso molecular y elevados índices de polidispersidad (IPD).



Esquema 1. Síntesis de $[N=PCl_2]_n$ (**1**) mediante polimerización térmica por apertura del anillo (ROP) del ciclo hexaclorociclotrifosfaceno, $[N=PCl_2]_3$ en estado sólido.

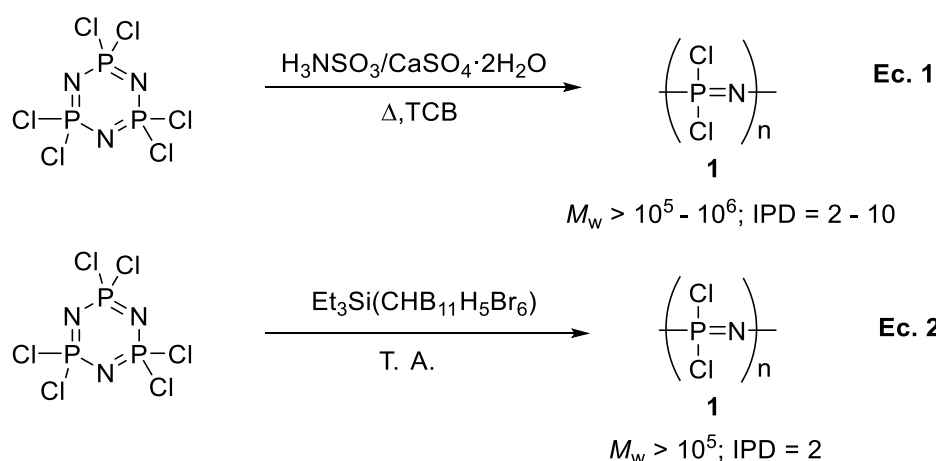
El polidiclorofosfaceno $[N=PCl_2]_n$ (**1**) posee enlaces P-Cl hidrolíticamente inestables, pero la sustitución macromolecular con nucleófilos tales como alcóxidos, aminas, tioles, etc, (Esquema 2) conduce a una gran variedad de polifosfacenos muy estables. Por ello, la preparación de polidiclorofosfaceno, como precursor de otros muchos polímeros, generó mucha investigación.



Esquema 2. Sustitución macromolecular sobre el $[N=PCl_2]_n$ (**1**)

Así, Magill y colaboradores realizaron la polimerización del $[N=PCl_2]_3$ en disolución a 210 °C utilizando 1,2,4-triclorobenceno (TCB) como disolventes y una serie de aditivos (ac. sulfámico y sulfato de calcio dihidratado) que actúan como

promotores de la ROP (Esquema 3, Ec.(Ecuación) 1).¹¹ Más tarde, nuestro grupo de investigación desarrolló la preparación “one-pot” de $[N=PCl_2]_n$ (**1**) lineal de alto peso molecular por calentamiento de una mezcla de PCl_5 y NH_4Cl en TCB, en presencia de los precursores empleados en la reacción de Magill.¹² Estas dos síntesis permiten obtener $[N=PCl_2]_n$ (**1**) con pesos moleculares altos y rendimientos mayores a los obtenidos en la ROP del ciclo $[N=PCl_2]_3$ en estado sólido. Por último, en 2008 se publicó la polimerización por apertura del anillo de $[N=PCl_2]_3$ a temperatura ambiente en presencia de (trialquilsililcarboranos) que actúan como catalizadores de la reacción. Con esta metodología se obtuvieron $[N=PCl_2]_n$ (**1**) de alto peso molecular y con IPD más bajos (aprox. 2) que los obtenidos por las vías de alta temperatura (Esquema 3, Ec. 2).¹³



Esquema 3. Obtención de $[N=PCl_2]_n$ (**1**) mediante polimerización por apertura del ciclo $[N=PCl_2]_3$ en disolución a 210 °C (Ec. 1) o a temperatura ambiente (T. A.)(Ec. 2).

¹¹ Mujumdar, A. N.; Young, S. G.; Merker, R. L.; Magill, J. H. *Macromolecules* **1990**, *23*, 14-21.

¹² Carriedo, G. A.; García Alonso, F. J.; Gómez-Elipe, P.; Fidalgo, J. I.; García Álvarez, J. L.; Presa-Soto, A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3833-3836.

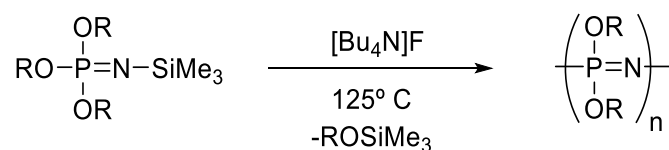
¹³ Zhang, Y.; Huynh, K.; Manners, I.; Reed, C. A. *Chem. Commun.* **2008**, 494-496.

1.2.1.2. Polimerización por condensación de fosforaniminas

Aunque la polimerización por apertura de anillo (ROP) es muy utilizada para acceder al polidiclorofosfaceno de alto peso molecular, las limitaciones que presenta (empleo de alta temperatura, bajo control del peso molecular y elevados índices de polidispersidad) han incentivado la búsqueda de otras rutas, lo que ha conducido hasta la poli-condensación de fosforaniminas (o iminofosforanos) de fórmula general $R_3P=N-R'$.¹⁴ Según su mecanismo, estas pueden ser aniónicas o catiónicas.

(a) Polimerización aniónica de fosforaniminas

Matyjaszewski publicó la síntesis del poli[bis(trifluoroetoxipolifosfaceno)] $[(CF_3CH_2O)_2P=N]_n$ mediante tratamiento térmico de la fosforanimina $(CF_3CH_2O)_3P=N-SiMe_3$ en presencia de fluoruro de tetrabutilamonio (Esquema 4).¹⁵



Esquema 4. Polimerización aniónica de la fosforanimina $(CF_3CH_2O)_3P=NSiMe_3$ promovida por $[Bu_4N]F$.

La etapa de iniciación de la polimerización está catalizada por $[Bu_4N]F$, donde el anión fluoruro favorece la eliminación de $F-SiMe_3$ generando de esta manera el intermedio aniónico $[(CF_3CHO)_3P=N]^-$, el cual es capaz de iniciar la etapa de propagación de la polimerización.

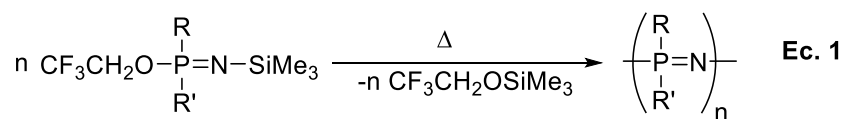
¹⁴ Steiner, A.; Stalke, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1752-1755.

¹⁵ Montague, R. A.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6721-6723.

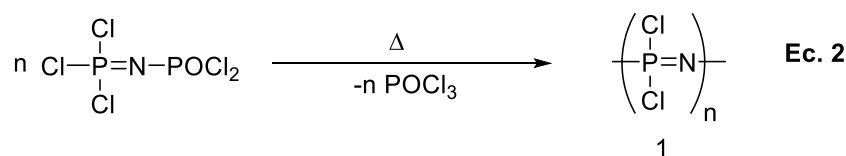
(b) Polimerización catiónica de fosforaniminas

En 1980 P. Wisian-Neilson y colaboradores publicaron la síntesis de poli(alquil/aril)fosfacenos por condensación térmica de las fosforaniminas $(CF_3CH_2O)R_2P=NSiMe_3$ (R= alquilo o arilo, Esquema 5, Ec. 1).¹⁶

Posteriormente, De Jaeger y colaboradores publicaron la síntesis de $[N=PCl_2]_n$ (1) de alto peso molecular mediante policondensación térmica ($> 200^\circ C$) de $Cl_3P=NP(O)Cl_2$ (Esquema 5, Ec. 2).¹⁷



R, R' = grupos alquilo o arilo $M_w = 10^4 - 10^5$, IPD = 2



$M_w = 10^4-10^6$, IPD = 5 - 10

Esquema 5. Polimerización térmica catiónica de fosforaniminas

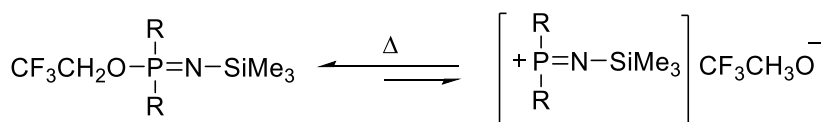
El mecanismo aceptado para ambas polimerizaciones viene descrito en el Esquema 6 e implica, tanto en las etapas de iniciación como de propagación, la existencia de especies catiónicas intermedias de P(V). La existencia de estos intermedios catiónicos fue demostrada recientemente por G. Bertrand y colaboradores.¹⁸

¹⁶(a) Wisian-Neilson, P.; Neilson, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2848-2849; (b) Neilson, R. H.; Hani, R.; Wisian-Neilson, P.; Meister, J. J.; Roy, A. K.; Hagnauer, G. L. *Macromolecules* **1987**, *20*, 910-916.

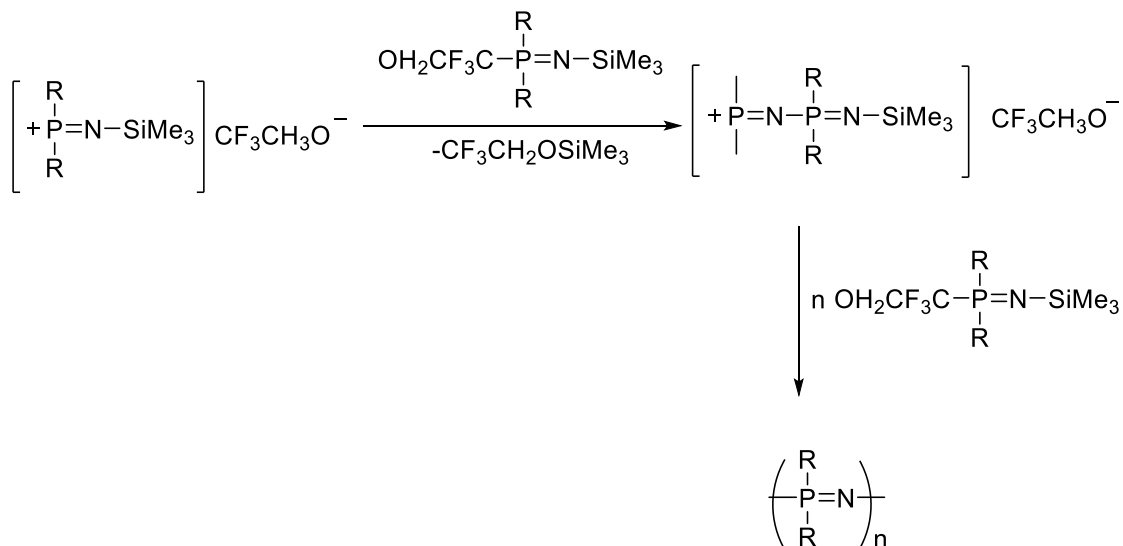
¹⁷(a) D'Halluin, G.; De Jaeger, R.; Chambrette, J. P.; Potin, P. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1254-1258. (b) Helioui, M.; De Jaeger, R.; Puskaric, E.; Heuberl, J. *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 1137-1143.

¹⁸ Dielmann, F.; Moore, C. E.; Arnold L. Rheingold, A. L.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14071-14073.

Iniciación

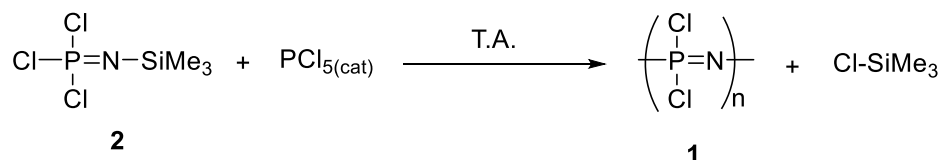


Propagación



Esquema 6. Mecanismo propuesto para la polimerización catiónica de $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})\text{R}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3$

En 1995, I. Manners y H. R. Allcock publicaron la que, hasta ahora, es la única polimerización “viva” de fosforaniminas. Este método permite la síntesis de $[\text{N}=\text{P}(\text{Cl})_2]_n$ (**1**) con un perfecto control del peso molecular e índices de polidispersidad muy bajos (< 1.2). Consiste en la polimerización catiónica a temperatura ambiente de tricloro-*N*-(trimetilsilil)fosforanimina, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (**2**), promovida por PCl_5 (Esquema 7).¹⁹

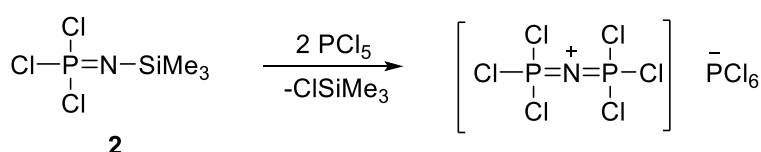


Esquema 7. Polimerización catiónica “viva” a T.A. de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (**2**) promovida por PCl_5

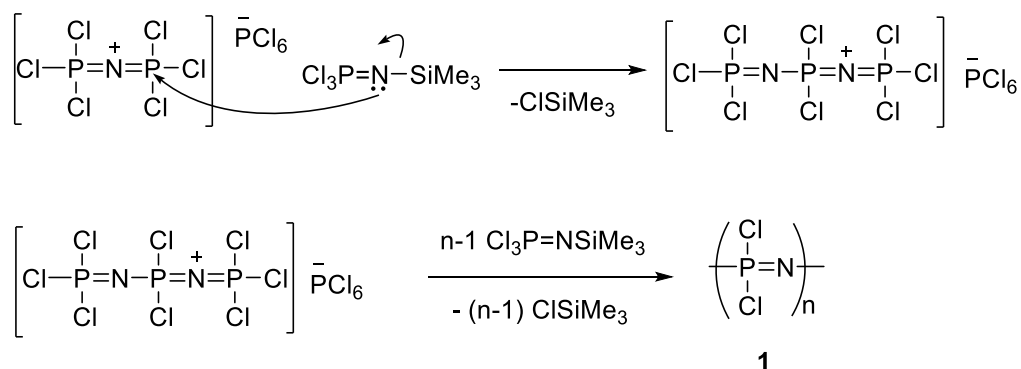
¹⁹ Honeyman, C. H.; Manners, I.; Monrisey, C. T.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7035-7036.

En la etapa de iniciación dos equivalentes de PCl_5 reaccionan con una molécula de **1** para dar el iniciador catiónico $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$, el cual posee dos grupos terminales $=\text{PCl}_3$.^{20,21} Estos pueden reaccionar con más equivalentes de **2** dando lugar, en la etapa de propagación, al crecimiento de la cadena polimérica con eliminación de Cl-SiMe_3 (Esquema 8).

Iniciación



Propagación



Esquema 8. Polimerización catiónica viva de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (**2**) promovida por PCl_5 .

1.2.2. Síntesis, reactividad y propiedades de poli(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilfosfaceno), $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_n$ (3**).**

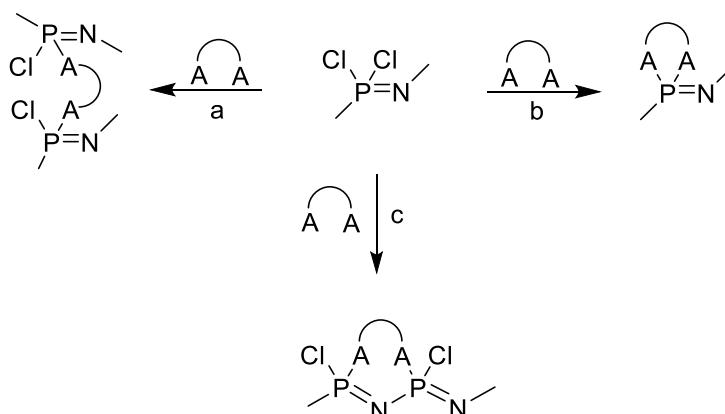
El poli(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilfosfaceno) $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_n$ (**3**) pertenece a la familia de los poli(espiro)fosfacenos los cuales tienen en su unidad repetida unidades λ^5 -P-dioxi-biaril-fosfaceno que cierran un ciclo de 7 eslabones incluyendo al átomo de

²⁰ (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 Denus, C. R.; Crane, C. A. *Macromolecules* **2001**, 34, 748. (e) Allcock, H. R.; Powell, E. S.; Mather, A. E.; Prange, R. L.; de Denus, C. R. *Macromolecules* **2004**, 37, 3635.

²¹ Rivard, E.; Lough, A. J.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2765.

fósforo pentavalente de la cadena fosfacénica. Estos polímeros presentan una estructura y propiedades muy interesantes.²²

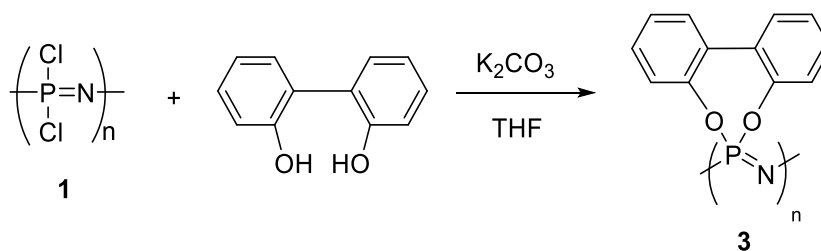
Durante muchos años, la síntesis de poli(espiro)fosfacenos a partir de $[N=PCl_2]_n$ (**1**) con unidades cíclicas $-N=P(A-A)-$ resultó ser un desafío sintético importante, debido a las distintas posibilidades de reacción entre el $[N=PCl_2]_n$ (**1**) y los nucleófilos bifuncionales A-A necesarios (Esquema 9). La ruta b, que origina el polifosfaceno deseado, está casi siempre acompañada por reacciones de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas (Ruta a) y de sustitución de dos átomos de cloro no geminales (Ruta c), todo lo cual provoca la imposibilidad de completar la sustitución de los cloros de la cadena y origina productos insolubles de composición indefinida hidrolíticamente inestables.



Esquema 9. Distintas rutas para la reacción de $[N=PCl_2]_n$ (**1**) con reactivos bifuncionales.

En 1996, nuestro grupo publicó la primera síntesis de $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (**3**), lineal, soluble y de alto peso molecular a partir de $[N=PCl_2]_n$ (**1**) por tratamiento con (1,1'-bifenil)-2,2'-diol y K_2CO_3 en THF (tetrahidrofurano) a reflujo (Esquema 10).^{22a}

²² (a) Carriedo, G. A.; Fernández-Catuxo, L.; García Alonso, F. J.; Gómez-Elipe, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5320. (b) Carriedo, G. A.; García Alonso, F. J.; González, P. A.; García-Álvarez, J. L. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3189. (c) Carriedo, G. A. *J. Chir. Chem. Soc.* **2007**, *52*, 1191-1195. (d) Carriedo, G. A.; Pesa Soto, A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5437-5443.



Esquema 10. Síntesis de $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (**3**) mediante la sustitución macromolecular de $[N=PCl_2]_n$ (**1**) por tratamiento con (1,1'-bifenil)-2,2'-diol y K_2CO_3 en THF.

Además de $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (**3**) se han sintetizado otros poli(espiro)fosfacenos (Figura 3) con distintos nucleófilos bifuncionales tanto quirales como no quirales.^{22b-d}

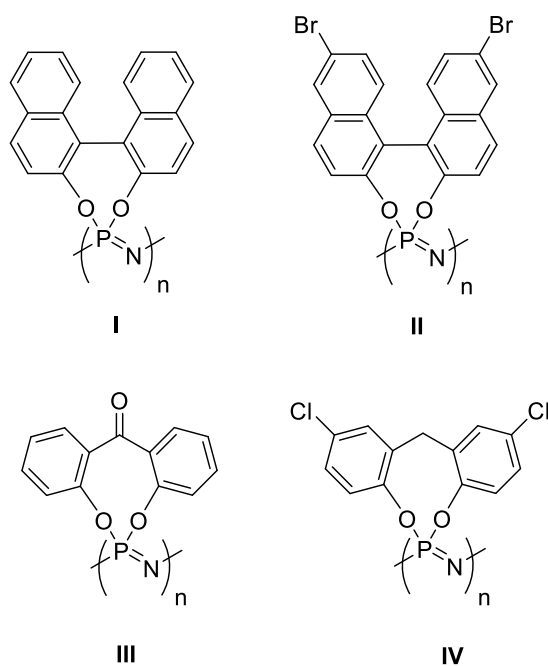
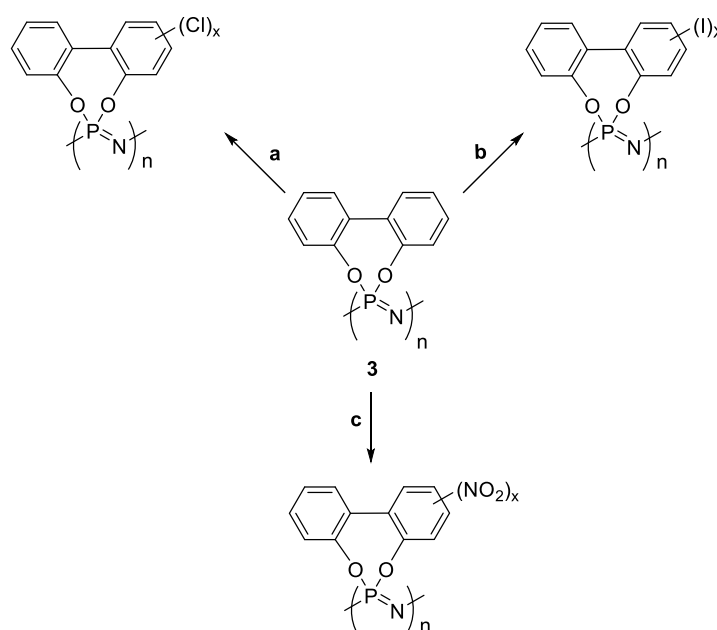


Figura 3. Fórmula molecular de los distintos tipos de poli(espiro)fosfacenos.

1.2.2.1. Reacciones de sustitución sobre el anillo aromático de $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (**3**)

La modificación de las propiedades físicas y químicas del polímero $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (**3**), se puede llevar a cabo mediante la introducción de funcionalidades químicas adecuadas en los anillos aromáticos. De esta forma, nuestro grupo ha demostrado que el tratamiento del polifosfaceno **3** con Cl_2 o el agente de

iodación $[Ipy_2]BF_4$ (Esquema 11, rutas a y b) origina, con buenos rendimientos, los poli(espiro)fosfacenos funcionalizados con átomos de Cl ó I en la posición 5 y 5' de los anillos aromáticos.²³ Además, cuando el polifosfaceno **3** se trató con una mezcla sulfonítrica (H_2SO_4/HNO_3), se obtuvo el polifosfaceno funcionalizado con grupos $-NO_2$ en las posiciones 5, 5' de los anillos aromáticos (Esquema 11, ruta c).²⁴



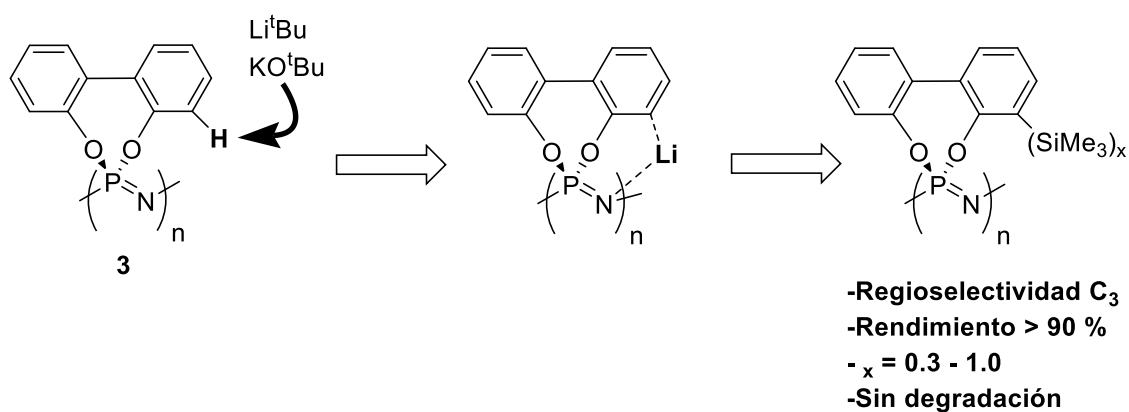
Esquema 11. (a) $Cl_2(g) / H_2SO_4 / T.A.$ (b) $[Ipy_2]BF_4 / HSO_3CF_3 / T.A.$ (c) $HNO_3 / H_2SO_4 / T.A.$

En general, aunque estas reacciones de derivación química del polifosfaceno **3** dan lugar a polifosfacenos funcionalizados con buenos rendimientos, exigen medios ácidos fuertes de H_2SO_4 o HSO_3CF_3 , lo que provoca la degradación de las cadenas. Además, aunque la sustitución se produce principalmente en las posiciones 5, 5' del anillo de bifenóxido, también se puede observar sustitución en las posiciones 3, 3', por lo que las reacciones no son regioselectivas.

²³ Carriedo, G. A.; Valenzuela, M. L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 126–130.

²⁴ Carriedo, G. A.; Presa-Soto, A.; Valenzuela, M. L. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6972–6976.

Recientemente, nuestro grupo ha encontrado una forma de funcionalizar de forma directa y regioselectiva los anillos aromáticos del poli(espiro)fosfaceno $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ usando bases cooperativas (base de Schlosser²⁵ = Li^tBu/Bu^tOK , Esquema 12). Esto nos ha permitido sintetizar copolifosfacenos funcionalizados con grupos $-SiMe_3$, con muy buenos rendimientos ($< 90\%$) y sin degradación de las cadenas poliméricas (polidispersidad < 1.2). Además, el grado de funcionalización (GF) alcanzado corresponde a $[GF = (1 \text{ grupo funcional}) / (\text{unidad repetida})]$, lo que significa que se obtienen homopolímeros regulares funcionalizados.²⁶



Esquema 12. Funcionalización regioselectiva de $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ con $-SiMe_3$ usando la base de Schlosser.

Con estos antecedentes, al comenzar el presente trabajo se planteó como objetivo la litiación del poliespirofosfaceno $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (**3**) utilizando la base de Schlosser para funcionalizarlo posteriormente con grupos $-PPh_2$ de tal forma que el polímero resultante pueda servir como precursor de copolímeros de injerto del tipo polifosfaceno-*graft*-polifosfaceno (Figura 4).

²⁵ Schlosser, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 376

²⁶ De la Campa, R.; García, D.; Rodríguez, S.; Carriedo, G. A.; Presa Soto, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1700039.

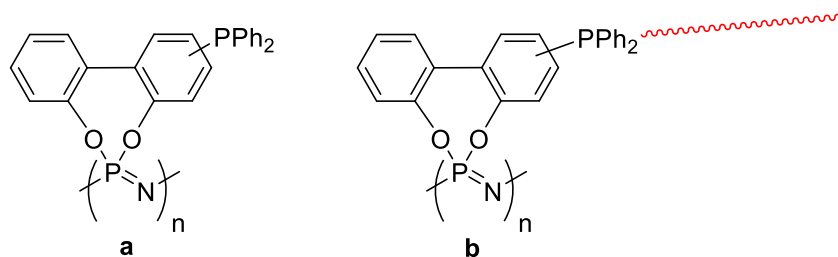


Figura 4. (a) $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ funcionalizado con grupos $-PPh_2$ en los anillos aromáticos. (b) Copolímero de injerto del tipo polifosfaceno-*graft*-polifosfaceno.

Hasta la fecha se conocen polifosfacenos de injerto con poli(metilmetacrilato),²⁷ poli(óxido de etileno),²⁸ poliestireno,²⁹ poli(oxazolinas),³⁰ poli(acrilamidas),³¹ poli(metacrilatos),³² y poli(ácido láctico).³³ Por último, en el 2005, nuestro grupo publicó la síntesis de copolifosfacenos de injerto con poli(caprolactamas) (ver Esquema 13).³⁴ Por lo tanto, al comienzo de este trabajo, no existían precedentes bibliográficos de polifosfacenos-*graf*-polifosfacenos.

²⁷ a) Cambre, J. N.; Wisian-Neilson, P. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2006**, *16*, 311; b) Kmecko, T.; Wang, X.; Wisian-Neilson, P. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17*, 413;

²⁸ I. Teasdale; Wilfert, S.; Nischang, I.; Brüggemann, O. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 828-834.

²⁹ Prange, R.; Reeves, S. D.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5763-5765.

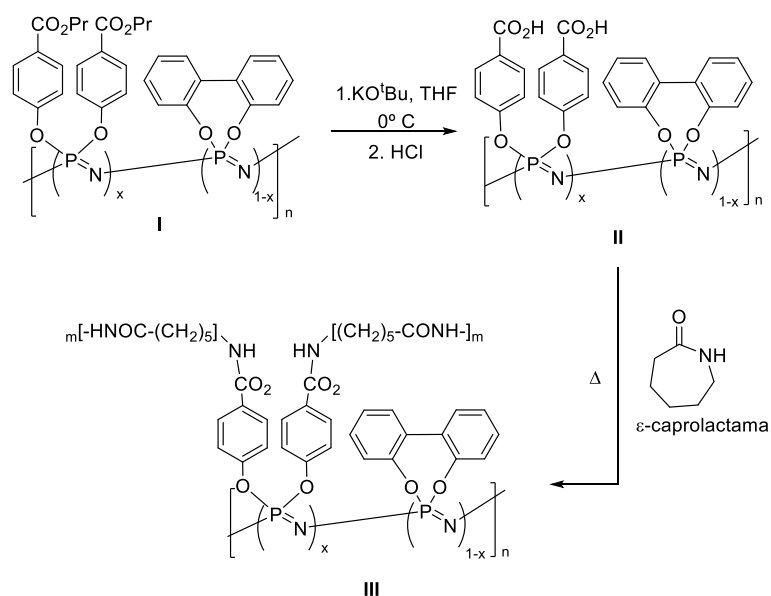
³⁰ Chang, J. Y.; Park, P. J.; Han, M. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 321-325.

³¹ (a) Zhang, J. X.; Qiu, L. Y.; Zhu, K. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1716-1723. (b) Zhang, J. X.; Qiu, L. Y.; Zhu, K. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 15636-1567.

³² Allcock, H. R.; Powell, S.; Maher, A. E.; Berda, E. B. *Macromolecules* **2004**, *25*, 5824-5829.

³³ Krogman, N. R.; Weikel, A. L.; Nguyen, N. Q.; Nair, L. S.; Laurencin, C. T.; Allcock, H. R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7824-7828.

³⁴ Carriedo, G. A.; García Alonso, F. J.; Díaz Valenzuela, C.; Valenzuela, M. L. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3255-3262.



Esquema 13. Síntesis de copolifosfacenos de injerto del tipo polifosfaceno-*graft*-poli(ϵ -caprolactama)s.

Muy recientemente ha quedado establecido que los copolímeros de injerto (A-*graft*-B) pueden auto organizarse originando nanomorfologías poco comunes y de difícil acceso.³⁵ Así por ejemplo, J. Lin, C. Cai y colaboradores, han publicado la formación de micelas toroidales durante la auto-organización de copolímeros poli(bencilglutamato)-*graft*-poli(etilenglicol).³⁶ En el caso de los copolifosfacenos de injerto, existen muy pocos ejemplos de estudios de auto-organización. La mayoría de los estudios se limitan a la detección de agregados mediante técnicas de difusión dinámica de la luz, y a determinar sus tamaños, sin profundizar en la morfología de los mismos.³⁷ Existen sin embargo dos ejemplos donde se ha observado la formación de vesículas esféricas en medios acuosos por auto-organización de polifosfacenos-*graft*-

³⁵ (a) Bishop, K. J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1598-1600. (b) Chremos, A.; Theodorakis, P. E. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 1096-1100. (c) Catrouillet, S.; Bouteiller, L.; Boyron, O.; Lorthioir, C.; Nicol, E.; Pensec, S.; Colombani, O. *Langmuir*, **2016**, *32*, 8900-8908. (d) Ballauff, M.; Borisov, O. V. *Polymer*, **2016**, *98*, 402-408.

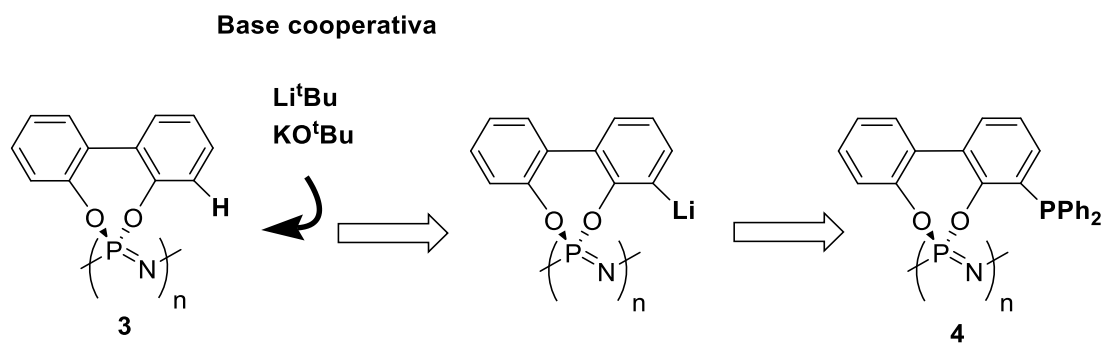
³⁶ Yang, C.; Gao, L.; Lin, J.; Wang, L.; Cai, C.; Wei, Y.; Li, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5546-5550.

³⁷ Véase la revisión reciente del tema en: Teasdale, I.; Brüggemann, O. *Polymers* **2013**, *5*, 161-187.

poli(acrilamidas).³¹ Por lo tanto, el segundo objetivo, planteado al comienzo de esta investigación, es el estudio preliminar de la auto-organización de los copolifosfacenos de injerto sintetizados.

2. OBJETIVOS

1. Funcionalización de los anillos aromáticos del poli(espiro)fosfaceno $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (**3**) con grupos $-PPh_2$, mediante reacciones de litiación directa usando bases cooperativas.



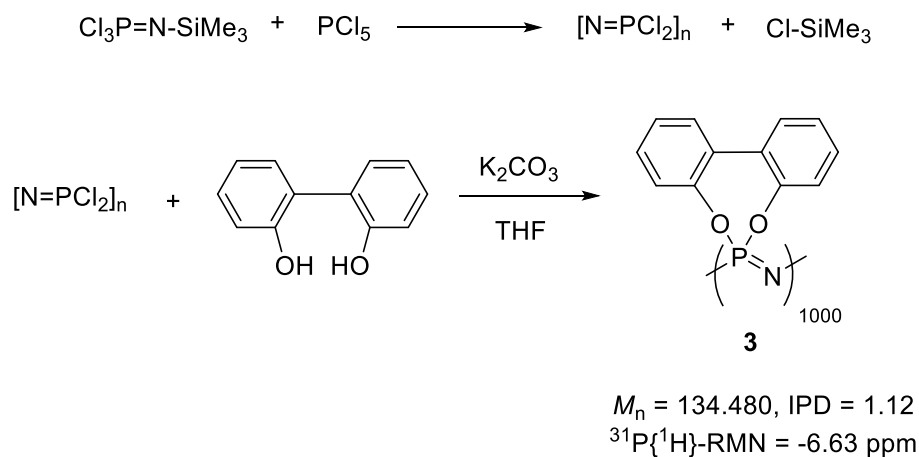
2. Preparación de copolímeros de injerto polifosfaceno-*graft*-polifosfaceno a partir del poli(espiro)fosfaceno funcionalizado con grupos $-PPh_2$, $[N=P(O_2C_{12}H_{8-x}(PPh_2)_x)]_n$.

3. Investigación de auto-organización de los copolímeros de injerto sintetizados.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Síntesis de $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_{1000}$ (**3**)

En primer lugar, se hizo reaccionar $Cl_3P=NSiMe_3$ (**2**) con PCl_5 para obtener polidiclorofosfaceno, $[N=PCl_2]_n$ (**1**). El transcurso de la reacción se siguió por $^{31}P\{^1H\}$ -RMN observándose la desaparición de la señal a $\delta = -54$ ppm correspondiente a $Cl_3P=NSiMe_3$ (**2**) y la aparición de una nueva señal a $\delta = -17.5$ ppm correspondiente a $[N=PCl_2]_n$.¹⁹ Posteriormente, el $[N=PCl_2]_n$ (**1**) se trató con K_2CO_3 y (1,1'-bifenil)-2,2'-diol en THF a reflujo (Esquema 14). El seguimiento de la reacción se realizó mediante $^{31}P\{^1H\}$ -RMN observándose al cabo de 8 horas la desaparición de la señal a $\delta = -17.5$ ppm ($[N=PCl_2]_n$) y la aparición de una nueva señal más ancha a $\delta = -6.63$ ppm que corresponde a $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (**3**).^{22a}

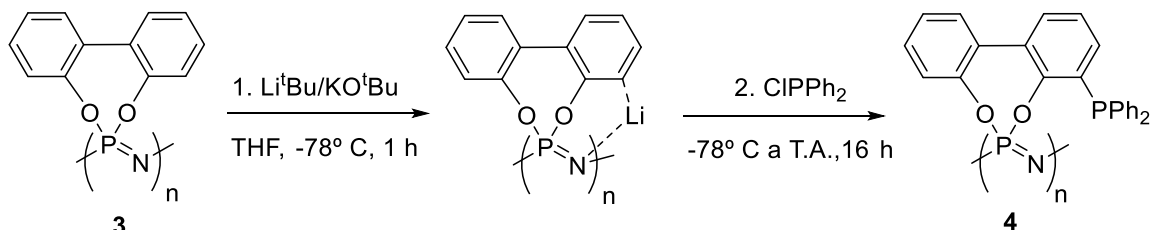


Esquema 14. Síntesis de $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_{1000}$ (**3**).

3.2 Síntesis del polímero $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_n$ (**4**).

Utilizando las condiciones experimentales optimizadas para la preparación de homopolímeros regulares ($GF = 1.0$) con grupos $-SiMe_3$ localizados exclusivamente en el C_3 del polifosfaceno $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_n$ (**3**) (ver Parte Experimental),²⁶ se decidió emplearlas para sintetizar un polifosfaceno con grupos $-PPh_2$ situados en esa posición

(Esquema 15). Para ello se hizo reaccionar el polímero de partida **3** con la base Schlosser, $[Li^tBu/KO^tBu] = [1/1]$, en THF a $-78^\circ C$ y, tras 1 hora de reacción, se adicionó gota a gota el electrófilo $ClPPh_2$. Se dejó que la reacción alcanzara temperatura ambiente durante 16 horas. El exceso de $ClPPh_2$ se eliminó realizando una extracción sólido-líquido (primero empleando Et_2O y luego $MeOH$ secos) bajo atmósfera inerte.



Esquema 15. Síntesis del polímero $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_n$ (**4**).

El polímero **4** se obtuvo como un sólido blanco, con buen rendimiento (98 %). El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN mostró dos señales que se solapan con máximos a $\delta = -7.0$ ($[N=P(O_2C_{12}H_7)]$) y -5.3 ppm ($-PPh_2$, Figura 5a). Para determinar el grado de funcionalización mediante integración relativa de las señales en el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN, se llevó a cabo la oxidación de los grupos $-PPh_2$ contenidos en el polímero $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]$ (**4**) con H_2O_2 (ver Parte Experimental). En el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN del producto se observaron dos señales, una a $\delta = -7.0$ ppm, asignable a los fósforos de la cadena $[N=P(O_2C_{12}H_7)]$, y otra a $\delta = 28.6$ ppm correspondiente a los grupos $-P(O)Ph_2$ (**4a**) (Figura 5b). La integración relativa de ambas demostró la presencia en el polímero **4** de 1.0 grupos $-PPh_2$ por cada unidad repetida, lo que coincide con el grado de sustitución obtenido para la reacción del intermedio litiado con $Cl-SiMe_3$ o D_2O en lugar de con $ClPPh_2$.

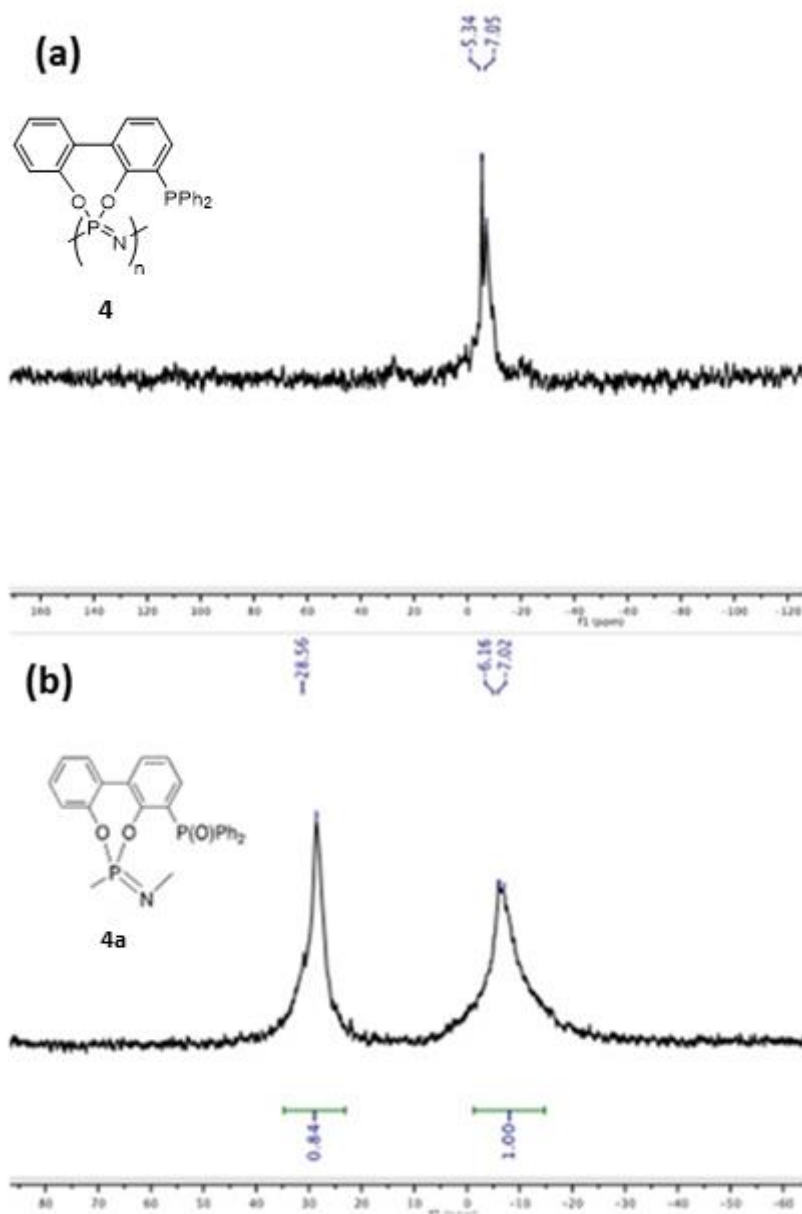


Figura 5. (a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN correspondiente al polifosfaceno **4**. (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN correspondiente a **4a**.

Aunque el espectro de ^1H -RMN de **4** únicamente muestra una señal muy ancha correspondiente a los protones aromáticos de las unidades $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{PPh}_2)]$, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN reveló claramente las señales correspondientes a los carbonos aromáticos del grupo $-\text{PPh}_2$. Además, y como era de esperar, la menor intensidad de la señal a 122 ppm correspondiente al C_3 del sustituyente bifenilo del polifosfaceno de partida **3**, confirmó la regioselectividad de la reacción de sustitución.

El cromatograma GPC del polímero **4** muestra una única distribución gaussiana y estrecha de pesos moleculares. Como consecuencia de la funcionalización con grupos $-PPh_2$ muy voluminosos, el peso molecular promedio (M_n) del polímero **4** calculado en base al cromatograma de GPC, resultó ser más alto que el del polímero precursor **3** ($M_n = 134.480$). Sin embargo, el índice de polidispersidad resultó ser muy similar (PDI = 1.12), todo lo cual demuestra que, al igual que en las reacciones de sustitución anteriores, no se produce degradación de la cadena polimérica durante el proceso de litación ni durante la reacción de sustitución de los anillos aromáticos.

3.3 Propiedades físicas del polímero $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]$ (**4**)

El análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) del polímero **4** evidenciaron cambios en sus propiedades calorimétricas con respecto a las del polifosfaceno de partida **3** (Tabla 1). Los análisis TGA revelaron que el polifosfaceno funcionalizado con grupos $-PPh_2$ (**4**), origina un mayor residuo cerámico a 800 °C (40 %) que el precursor **3** (30 %, Tabla 1). Los termogramas DSC pusieron de manifiesto que la presencia de los grupos $-PPh_2$ en **4**, provoca un aumento de la temperatura de transición vítrea (T_g , ver la Tabla 1) debido a que promueven un mayor número de interacciones de Van der Waals y de tipo- π stacking entre las cadenas poliméricas. Así, mientras que para el polímero precursor **3** $T_g = 160^\circ C$, el polímero **4** con grupos $-PPh_2$, tiene una T_g de 215° C.

Tabla 1. Propiedades calorimétricas del polímero precursor **3**, y del polímero funcionalizado **4**.

Ent.	Polímero	X (Grado de sustitución)	Estabilidad térmica (° C) ^[a]	Residuo cerámico (%) ^[b]	T_g ^[c]
1	3	-	300	30	160
2	4	1.0	360	40	215

^[a]Temperatura de descomposición calculada por TGA (temperatura de calentamiento = 10 ° C/min, atmósfera de N₂). ^[b]Residuo cerámico a 800° C calculado por TGA. ^[c]Temperatura de transición vítrea calculada por DSC.

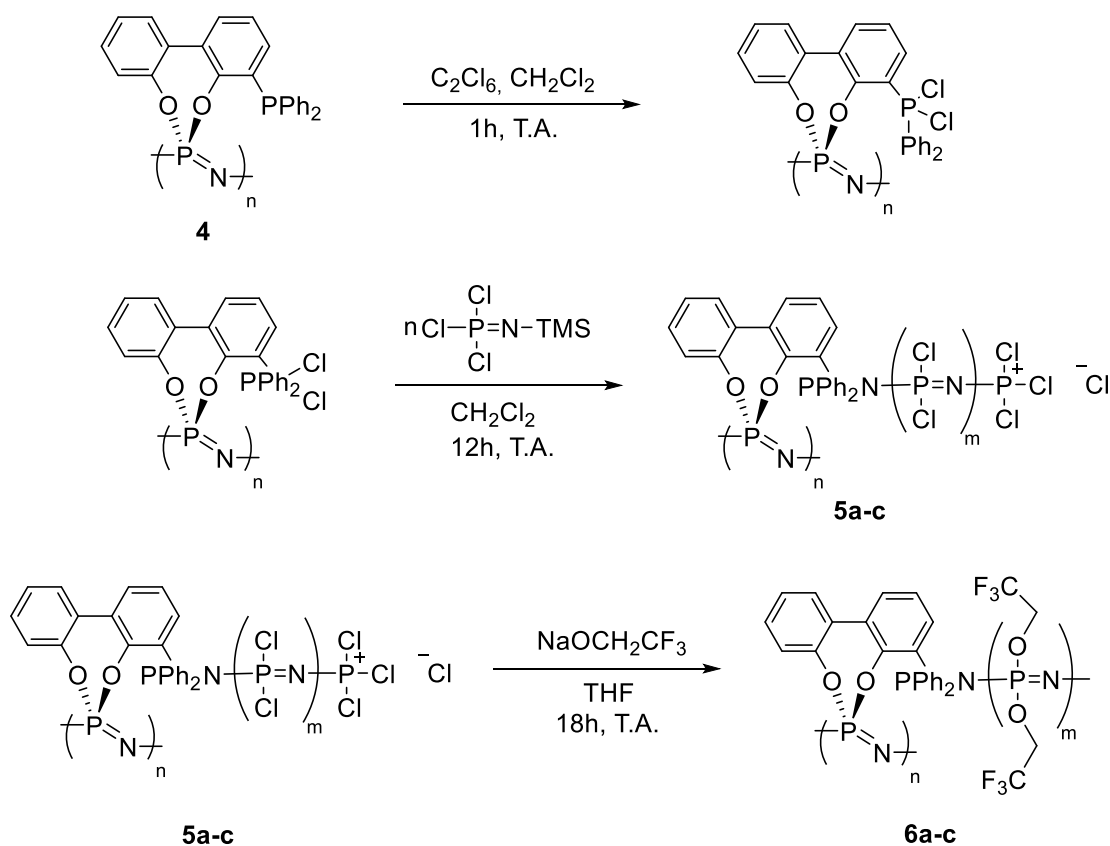
3.4 Síntesis de los copolímeros de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ -*graft*- $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_m$ ($m = 5$, **6a**; $m = 30$, **6b**; $m = 60$, **6c**)

La preparación del polifosfaceno $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ (**4**) con grupos $-PPh_2$, permitió la síntesis de polifosfacenos de injerto del tipo polifosfaceno-*graft*-polifosfaceno. Trabajos recientes de nuestro grupo de investigación³⁸ y otros³⁹ han demostrado que las diclorotriphenilfosfinas de fórmula general Ph_3PCl_2 pueden actuar como iniciadores de la polimerización catiónica “viva” de $Cl_3P=N-SiMe_3$ (**2**). De esta forma, se hizo reaccionar el polifosfaceno $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ (**4**) con C_2Cl_6 en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente (Esquema 16). El seguimiento de la reacción mediante $^{31}P\{^1H\}$ -RMN mostró, al cabo de 1 hora de reacción, la total desaparición de la señal de los grupos $-PPh_2$ ($\delta = -5.34$ ppm) y la aparición de una nueva señal a $\delta = 81.74$ ppm correspondiente a la presencia de grupos $-PPh_2Cl_2$. La posterior adición de $Cl_3P=NSiMe_3$ (**2**) ($\delta = -54.9$ ppm) condujo, tras 12 horas de reacción a temperatura ambiente, a la formación de polidiclorofosfaceno $[N=PCl_2]_n$ (**1**), ($\delta = -17.8$ ppm). Variando la proporción de $Cl_3P=NSiMe_3$ (**2**) con respecto a la cantidad de grupos $-PPh_2Cl_2$ en el polifosfaceno (**5b**), se pudo variar el grado de polimerización (es decir, el número de unidades repetidas) del segmento de $[N=PCl_2]$ en los copolímeros de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ -*graft*- $[N=PCl_2]_m$ ($m = 5$, **5a**; $m = 30$, **5b**; $m = 60$, **5c**, Esquema 16). La sustitución macromolecular de los enlaces P-Cl en los copolímeros $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ -*graft*- $[N=PCl_2]_m$ (**5a-c**) con el nucleófilo CF_3CH_2ONa en THF a temperatura ambiente, originó los copolímeros de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7-$

³⁸ Presa-Soto, D.; Carriedo, G. A.; De la Campa, R.; Presa-Soto, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1-7.

³⁹ a) Wilfert, S.; Henke, H.; Schoefberger, W.; Briggemann, O.; Teasdale, I. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1135–1141; b) Soto, P. A.; Manners, I. *Macromolecules* **2009**, *42*, 40–42; c) Suarez-Suarez, S.; Presa-Soto, D.; Carriedo, G. A.; Presa-Soto, A.; Staubitz, A. *Organometallics* **2012**, *31*, 2571–2581; d) Suarez-Suarez, S.; Carriedo, G. A.; Tarazona, M. P.; Presa-Soto, A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5644–5653; e) Suarez-Suarez, S.; Carriedo, G. A.; Presa-Soto, A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15933–15940; f) Suarez-Suarez, S.; Carriedo, G. A.; Presa-Soto, A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14129–14139.

PPh_2)]₁₀₀₀-graft-[N=P(O₂CH₂CF₃)₂]_m (m = 5, **6a**; m = 30, **6b**; m = 60, **6c**) que fueron aislados como sólidos blancos con rendimientos moderados (Esquema 16 y Tabla 2).



Esquema 16. Síntesis de los copolímeros de injerto $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{-PPh}_2)]_{1000}\text{-graft-}[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_m$ (m = 5, **6a**; m = 30, **6b**; m = 60, **6c**).

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los copolímeros de injerto **6a-c**, realizados en DMSO- d_6 a 80° C, mostraron dos señales anchas; una a $\delta = -9.60$ ppm correspondiente las cadenas laterales de $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_m$, y otra a $\delta = -7.86$ ppm correspondiente la cadena principal de $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{-PPh}_2)]$. De igual forma, los espectros de ^1H -RMN (DMSO- d_6 a 80° C) mostraron dos grupos de señales anchas correspondientes a las cadenas de $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_m$ ($\delta = 4.42$ ppm) y de $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{-PPh}_2)]$ ($\delta = 7.5$ ppm) respectivamente. La integración relativa de ambas señales, tanto en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN como de ^1H -RMN, permitió determinar el grado de polimerización experimental de las cadenas laterales de $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_m$ en los copolímeros de

injerto **6a-c**, siendo estos concordantes con los esperados a partir de las cantidades relativas (en moles) de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (**2**) y $-\text{PPh}_2\text{Cl}_2$. Además, es importante destacar que en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los copolímeros **6a-c** aislados, no se observa señal alguna que se pueda asignar a la presencia de los grupos $-\text{PPh}_2$ o $-\text{PPh}_2\text{Cl}_2$ [o su producto de hidrólisis $-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$], por lo que, en promedio, los copolímeros de injerto **6a-c** presentan una cadena lateral de $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_m$ por cada unidad repetida de $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7-\text{PPh}_2)]$. Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN mostraron las señales características de las cadenas laterales de $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_m$ ($\delta = 62.9$ ppm, q , $J(\text{C-F}) = 36.6$ Hz, $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]$ y $\delta = 123.2$ ppm, q , $J(\text{C-F}) = 284.3$ Hz, $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]$) y aquellas correspondientes a los carbonos aromáticos del anillo de bifenóxido ($\delta = 132.18$ ppm, m y 129.39 ppm, m). Por último, en el espectro de ^{19}F -RMN (realizado en DMSO-d_6 a 80°C) mostró, como era de esperar, una única señal a -75.03 ppm correspondiente con los grupos $-\text{CF}_3$ de las cadenas laterales de $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_m$.

Tabla 2. Datos de caracterización para los copolímeros $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7)]_{1000-g}-[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ **6a-c**

	$[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7)]_{1000-g}-[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_n$		$10^4 M_n$	Rendimiento
	n Teórico ^[a]	n Experimental ^[b]	(IPD) ^[c]	(%)
6a	5	7	19.5 (3.5)	19.5
6b	30	32	21.8 (2.2)	28.8
6c	60	62	72.0 (2.0)	34.4

[a] Grados de polimerización calculados en función de las relaciones molares [iniciador / $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N-SiMe}_3$ (**2**)] utilizadas para la síntesis de los copolímeros de bloques. [b] Grados de polimerización calculados mediante la integración relativa (^1H -RMN y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN) de las señales de los grupos finales de cada copolímero con respecto a las del resto de unidades monoméricas en cada bloque. [c] Peso molecular promedio en número (M_n) determinado por cromatografía de exclusión por tamaños (GPC).

Los cromatogramas de exclusión por tamaños (GPC) de los copolímeros de injerto **6a-c** (Figura 6) mostraron una sola distribución gaussiana de los pesos moleculares, lo que descarta que se trate de dos polímeros independientes. Como era de esperar, los valores de los pesos moleculares promedio (M_n) aumentan a medida que crece el grado de polimerización de la cadena lateral de $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_m$ en el sentido **6a** > **6b** > **6c** (Tabla 2 y Figura 6). Los índices de polidispersidad de los copolímeros de injerto **6a-c** son sensiblemente mayores que los del copolímero precursor **4**, probablemente debido a que los impedimentos estéricos de los grupos iniciadores $-PPh_2Cl_2$ localizados en la posición C_3 de los anillos del bifenóxido que pueden influir en la velocidad de polimerización de las cadenas de injerto. De hecho, los índices de polidispersidad son mucho mayores cuando las cadenas de $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_m$ tienen grados de polimerización más pequeños ($m = 5$, IPD = 3.5, **6a**, Tabla 2) que cuando estos son más altos ($m = 60$, IPD = 2.0, **6c**, Tabla 2), ya que a medida que crecen las cadenas laterales, los grupos responsables de la propagación de la cadena están más alejados de la cadena principal de $[N=P(O_2C_{12}H_7-)]$ y por lo tanto son más accesibles (es decir, las velocidades de propagación de la cadena polimérica se van igualando paulatinamente).

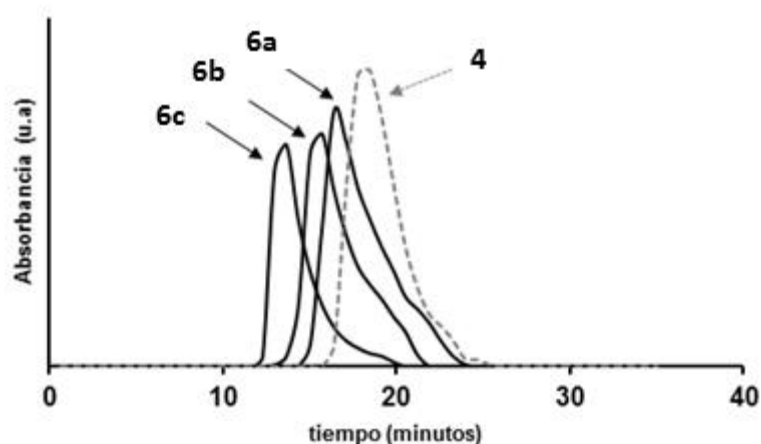


Figura 6. Espectros de GPC para los polímeros **4**, **6a**, **6b** y **6c**.

Los termogramas (TGA) de los copolímeros de injerto **6a-c** mostraron un menor residuo cerámico a 800° C que el del polímero precursor **4** (Tabla 3). Ello sugiere que la presencia de las cadenas laterales de $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_n$ favorece la descomposición térmica de estos materiales. En efecto, se observa claramente que el residuo cerámico disminuye a medida que aumenta el grado de polimerización de las cadenas laterales en el orden **6a** > **6b** > **6c** (Tabla 3). Los termogramas de DSC no mostraron cambios en la capacidad calorífica asignables a una transición vítrea.

Tabla 3. Propiedades calorimétricas del polímero precursor **4**, y de los copolímeros de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000-graft-[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_m}$ ($m = 5$, **6a**; $m = 30$, **6b**; $m = 60$, **6c**).

Ent.	Polímero	$m^{[a]}$	Estabilidad térmica (°C) ^[b]	Residuo cerámico (%) ^[c]
1	4	-	360	40
2	6a	5	180	22
3	6b	30	180	12
4	6c	60	280	6

^[a] número de unidades repetidas del grupo $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]$. ^[b] Temperatura de descomposición calculada por TGA (temperatura de calentamiento = 10 °C/min, atmósfera de N₂). ^[c] Residuo cerámico a 800° C calculado por TGA.

3.5. Auto-organización de los copolímeros de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7)]_{1000-graft-[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_n}$ (**6a-c**)

Dado que en los copolímeros de injerto **6a-c** ambas cadenas poliméricas presentan propiedades muy distintas (el homopolímero $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_{1000}$ es amorfo y muy rígido, mientras que las cadenas laterales de $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_{30}$ son cristalinas y muy flexibles)⁴⁰, se decidió realizar un estudio preliminar de la auto-organización.

⁴⁰ (a) Suarez-Suarez, S.; Carriedo, G. A.; Tarazona, M. P.; Presa Soto, A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5644–5653. (b) Suarez-Suarez, S.; Carriedo, G. A.; Presa Soto, A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15933–15940. (c) Suarez-Suarez, S.; Carriedo, G. A.; Presa Soto, A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14129–14139. (d) Suarez-Suarez, S.; Carriedo, G. A.; Presa Soto, A. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4483–4491. (e) Suarez-Suarez, S.; Carriedo, G. A.; Presa Soto, A. *Soft Matter* **2016**, *12*, 3084–3092.

Como disolvente se escogió THF ya que, en trabajos anteriores de nuestro grupo sobre copolímeros de bloques con el segmento $[N=P(O_2CH_2CF_3)]_n$ y en ese disolvente, se obtuvieron vesículas muy bien definidas, estabilizadas por la tendencia a cristalizar de ese bloque que se sitúa en la pared de las mismas.^{40d}

La auto organización de los copolímeros de injerto **6a-c** en THF a distintas concentraciones se estudió primero mediante difusión dinámica de la luz (DLS). A la concentración de 2 mg/ml, el DLS reveló que el copolímero **6a** no experimenta agregación alguna, mientras que en las disoluciones de **6b** y **6c** aparece un pico de agregación a $D_{h,Ap}$ (diámetro hidrodinámico aparente) de 150 nm y 205 nm respectivamente. La microscopía de TEM tras el secado de las disoluciones, reveló la presencia de vesículas esféricas muy regulares en tamaño y forma. En el caso del copolímero **6b** las vesículas son relativamente abundantes y tienen un D_n (diámetro promedio en número) = 380 nm; $D_w/D_n = 1.1$ (Figura 7). El copolímero **6c** también forma vesículas [$D_n = 132$ nm; $D_w/D_n = 2$ (Figura 8)] pero en menor proporción, más pequeñas y menos regulares. Las vesículas formadas por **6b** presentan claramente una circunferencia o halo exterior más oscuro y una parte interior más clara, lo que es debido al mayor contraste originado por la membrana (doble capa) al situarse perpendicularmente al haz de electrones incidente justo en la circunferencia que correspondería al ecuador.^{40d} Siendo este un estudio preliminar de la auto-organización de los copolímeros **6a-c** y apoyándonos en los estudios anteriores del grupo comentados antes^{40d} podemos proponer que en la doble capa de las vesículas se sitúa el bloque $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_{1000}$, menos soluble en THF y con una mayor tendencia a agregarse por interacciones de π -stacking entre los anillos aromáticos, mientras que las coronas interior y exterior, que son necesariamente muy delgadas, están formadas por el bloque $[N=P(O_2CH_2CF_3)]_{30}$, mas soluble en THF (Figura 9). Como ya hemos demostrado,³⁸ la

alta flexibilidad del bloque fluorado $[N=P(O_2CH_2CF_3)]_n$ facilita los procesos de auto-organización y la formación de estructuras en bicapa como las vesículas. Cabe mencionar que vesículas similares han sido observadas por Feng, Huang y colaboradores como resultado de la auto-organización de copolímeros de injerto orgánicos dotados también de cadenas fluoradas.⁴¹

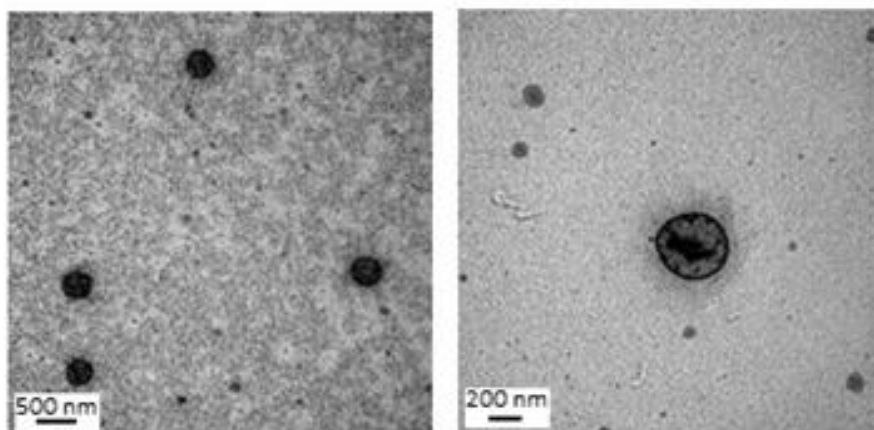


Figura 7. Micrografías de TEM de campo claro de las vesículas obtenidas por auto-organización del copolímero $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)_2]_{1000}$ -graft- $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_{30}$ (**6b**) en THF a la concentración de 2 mg/mL. Las muestras fueron tintadas con RuO_4 , tintado selectivo para las cadenas de $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_{1000}$, para mejorar el contraste. Las zonas interiores de las vesículas presentan diferentes contrastes debido a la no homogeneidad del tintado.

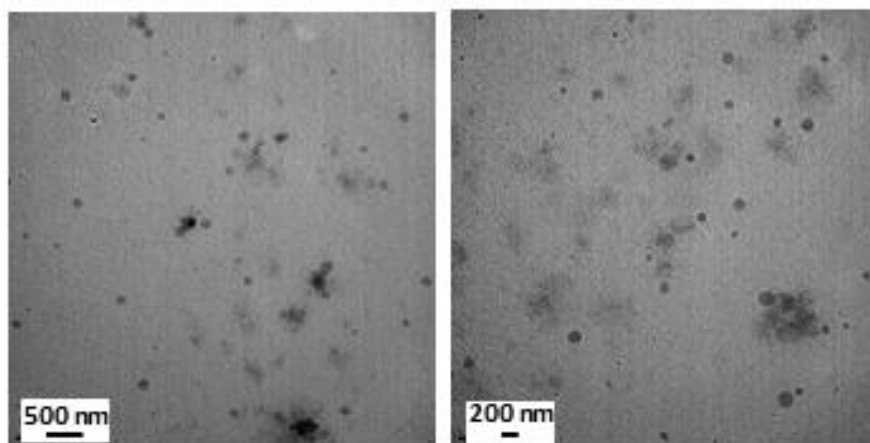


Figura 8. Micrografías de TEM de campo claro de las vesículas obtenidas por auto-organización de (**6c**) en THF a la concentración de 2 mg/mL. Las muestras fueron tintadas con RuO_4 , tintado selectivo para las cadenas de $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_{1000}$, para mejorar el contraste.

⁴¹ Liu, H.; Zhang, S.; Feng, C.; Li, Y.; Lu, G.; Huang, X. *Polym.Chem.* **2015**, *6*, 4309–4318.

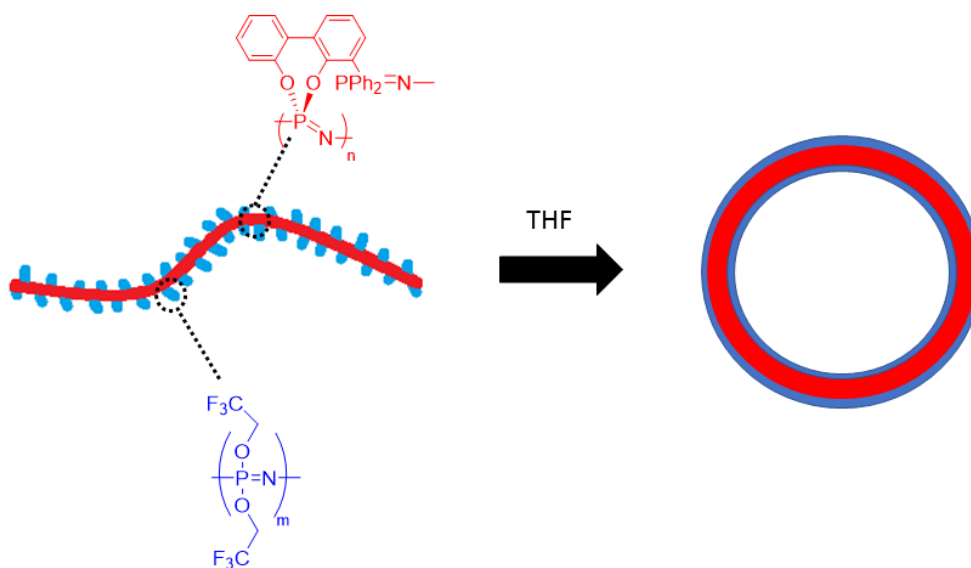


Figura 9. Representación esquemática de la formación de vesículas por auto-organización de los copolímeros **6b-c** (2 mg/ml en THF).

Las diferencias observadas entre los $D_{h,Ap}$ de los agregados en disolución y los D_n de las vesículas obtenidas por TEM en las películas delgadas pueden indicar que los agregados presentes en disolución difieren de los finalmente formados en fase sólida, pero también pueden tener su origen en las deformaciones de la geometría esférica que sufren los agregados al depositarse sobre un sustrato sólido y evaporarse el disolvente retenido en su interior. El grosor de la doble capa o membrana (G_n) se puede estimar midiendo la anchura del halo exterior más oscuro en las micrografías de TEM, resultando de 28 ± 3 nm (**6b**) y de 13 ± 3 nm (**6c**).

Es muy importante destacar que este es el primer estudio de auto-organización que se ha llevado a cabo con copolímeros polifosfaceno-*graft*-polifosfaceno. La observación experimental de que se pueden originar vesículas con tamaños y formas definidas, y estables en disolución, cuya formación parece depender de la longitud de la cadena principal, abre una nueva línea de trabajo en nuestro grupo de investigación que promete aportar resultados relevantes en química de polímeros y nanociencia.

1. CONCLUSIONES

1. La reacción del polímero organolítico $[N=P(O_2C_{12}H_7-Li)]_{1000}$ con $Cl-PPh_2$, permite sintetizar, con altos rendimientos y sin degradación de la cadena polimérica, el poli(espiro)fosfaceno $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ (**4**), funcionalizado regioselectivamente en C_3 .
2. La presencia de grupos $-PPh_2$ modifica las propiedades calorimétricas de los polifosfacenos funcionalizados mostrando un aumento de la temperatura de transición vítrea muy considerable cuando se introduce el grupo $-PPh_2$ capaz de aumentar el número de interacciones de tipo- π entre las cadenas poliméricas.
3. El polímero $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ (**4**) puede actuar de precursor para la síntesis de copolímeros de injerto de fórmula molecular $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000-graft-[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_m}$ ($m = 5$, **6a**; $m = 30$, **6b**; $m = 60$, **6c**). Estos copolímeros se prepararon con rendimientos moderados y un perfecto control sobre los grados de polimerización de las cadenas laterales.
4. La auto-organización del polímero **6b** y **6c** en THF (disolvente selectivo para el bloque $[N=P(O_2C_{12}H_8)]_{1000}$ mostro la presencia de vesículas esféricas muy regulares en tamaño y forma ($D_n = 380$ nm; $D_w/D_n = 1.1$ (**6b**) y $D_n = 132$ nm; $D_w/D_n = 2$ (**6c**)).

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Condiciones generales de reacción

Todas las reacciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte. De manera general y excepto en casos donde los sustratos son sensibles a la presencia de oxígeno, la etapa final de aislamiento de los polímeros se llevó a cabo al aire.

El THF y el Et₂O, adquiridos comercialmente a Merck, fueron destilados sobre Na en presencia de benzofenona, previo uso. El CH₂Cl₂ (Merk) fue purificado antes de usar mediante destilación sobre CaH₂. El *n*-Hexano y el 2-isopropanol, adquiridos a Merck, fueron usados sin previa purificación. Los reactivos sólidos C₂Cl₆ (Aldrich) y PCl₅ (Merk) fueron purificados previo uso mediante sublimación. El PCl₃ (Aldrich) y el SO₂Cl₂ (Aldrich) fueron destilados antes de su uso. Los reactivos comerciales Li^tBu (Aldrich), KO^tBu (Aldrich) K₂CO₃ (Aldrich), D₂O (Aldrich), PPh₂Cl (Aldrich), 2,2'-bifenol, LiN(SiMe₃)₂ (Aldrich), NaH (Aldrich), CF₃CH₂OH (Aldrich), NaClO (Aldrich), NaHSO₃ (Aldrich) y RuCl₃·3H₂O fueron utilizados según fueron recibidos.

5.2 Instrumentación utilizada

Espectroscopía de Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ³¹P{¹H}, ¹H, ¹³C{¹H} y ¹⁹F fueron realizados en los espectrómetros Bruker DPX-300, AV-300, NAV-400 y AV-400. Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C{¹H}-RMN fueron calibrados según la señal del disolvente deuterado usado. Los valores utilizados fueron: CDCl₃: 7.26 ppm (¹H-RMN) y 77.36 ppm (¹³C-RMN); DMSO-d₆: 2.54 ppm (¹H-RMN) y 40.45 (¹³C-RMN).

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 D₂O 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), *t* (triplete), *q* (cuatriplete), *m* (multiplete).

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 ± 2 cm^{-1} . Las muestras se prepararon en pastillas de KBr. Los espectros se registraron entre 4000 cm^{-1} y 400 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} .

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 0° C hasta 800° C bajo flujo constante de nitrógeno.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido fue realizada en un equipo DSC 822 de la marca Mettler-Toledo. Las muestras se sometieron a 2 ciclos de calentamiento/enfriamiento desde una temperatura de -65° C hasta una temperatura de 220° C.

Cromatografía de exclusión de tamaño (GPC)

El peso molecular medio de los copolímeros de injerto 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 injerto y homopolímeros. Las muestras fueron eluidas 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.

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 una laser 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.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

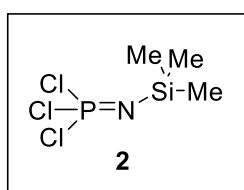
Microscopio Electrónico de Transmisión (MET JEOL-2000 EX-II) de kilovoltaje máximo 200 kV. Poder de resolución 3.4 Å entre líneas. Sistema fotográfico: cámara de placas 6,5x9,5 y película 35 mm, e imagen digitalizada con salida a PC (sistema digital micrograph GATAN).

Los sustratos empleados fueron rejillas de cobre recubiertas de una lámina fina de carbono (200 mesh, cuadrados de 105µm de lado).

5.3 Síntesis de reactivos de partida

5.3.1 Síntesis de *N*-trimetilsilil-*P,P,P*-triclorofosforanimina, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (**2**).

La *N*-trimetilsilil-*P,P,P*-triclorofosforanimina [$\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$] (**2**), se preparó siguiendo un procedimiento análogo al descrito en la bibliografía.⁴² Bajo atmósfera de N_2 a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ se disuelve $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (28,90 g, 0.17 mol) en Et_2O (300 mL). Bajo agitación se adiciona lentamente PCl_3 (15,11 mL, 0.17 mol). La suspensión resultante se agita durante 1 hora a 0°C . Transcurrido ese tiempo se realiza un espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN observándose una señal a 186.99 ppm correspondiente a 1,1-dicloro-*N,N*-bis(trimetilsilil)fosfinamina [$\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]. En ese punto se adicionan lentamente SO_2Cl_2 (13,96 mL, 0.17 mol) a 0°C . La suspensión se agita a 0°C durante 1 hora y se mantiene media hora más a temperatura ambiente. Se realiza un espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN observándose la desaparición de la señal a 186.99 ppm y la aparición de una nueva señal a -57.90 ppm correspondiente al producto final **2**. La suspensión se filtra para eliminar LiCl y el producto **2** se aísla por destilación a temperatura ambiente y presión controlada (120 mbar para eliminar Et_2O ; 33 mbar para eliminar ClSiMe_3). **2** se obtuvo como un líquido incoloro con un 81.1 % de rendimiento (31.44 g, 0.14 mol).



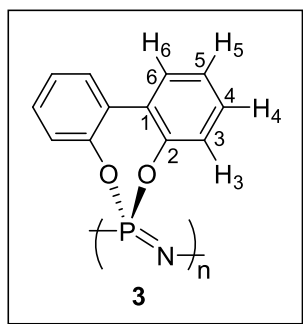
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 0.19 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{-Si}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ -54.92 (s, $(-\text{P}=\text{N}-)$)

5.3.2 Síntesis de Poli(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilfosfaceno) [$\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)_n$] (**3**)

En un matraz, bajo atmósfera inerte, se adicionó $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (**2**) (10 g, 44.54 mmol) y PCl_5 (18 mg, 0.0864 mmol). La suspensión se mantuvo bajo agitación

⁴² Bing Wang, E. R.; Manners, I. *Inor. Chem.* **2002**, 41, 1690

constante y a temperatura ambiente durante 3 días. Para determinar la finalización de la reacción se realizó un espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN observándose una señal a -17.5 ppm correspondiente al compuesto $[\text{N}=\text{PCl}_2]_n$ (**1**) y la desaparición de la señal a -54 ppm correspondiente a $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (**2**). La mezcla de reacción se sometió a condiciones de presión reducida para eliminar el ClSiMe_3 que se genera en la reacción. Sobre el polidiclorofosfaceno resultante $[\text{N}=\text{PCl}_2]_n$ (**1**) se añadió, en este orden, K_2CO_3 (24.66 g, 178.48 mmol), [1,1'-bifenil]-2,2'-diol (9.12 g, 49.03 mmol) y THF (100 mL) La mezcla de reacción se calentó durante 12 horas a reflujo. La finalización de la reacción se determinó mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, observándose la desaparición de la señal a -17.5 ppm y la aparición de una nueva señal a -6.63 ppm correspondiente al compuesto polimérico **3**. El aislamiento y purificación de **3** se llevó a cabo mediante precipitación de una disolución concentrada del polímero en THF sobre agua (2 veces), IPA (2 veces) y hexano (2 veces). **3** se obtuvo como un sólido blanco con un 70% de rendimiento (7.1 g, 30.91 mmol).



^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 6.83-6.93 (m, ^3H , Ar-**H**), 7.19 (br s, 1H Ar-**H**); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 123.2 (**CHAr**), 125.3 (**CHAr**), 129.1 (**CHAr**), 129.6 (**CAr**, **CHAr**), 149.0 (**CAr**); ^1H -RMN (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 100 °C) δ 6.70 (d, J (H,H) = 12 Hz, 1H, Ar-**H**₃), 6.97 (m, 1H, Ar-**H**₄), 7.03 (m, 1H, Ar-**H**₅), 7.30 (d, J (H,H) = 6 Hz, 1H, Ar-**H**₆); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 100 °C) δ 122.4 (**C**₃HA**r**), 125.7 (**C**₅HA**r**), 129.0 (**C**₁Ar), 129.4 (**C**₆HA**r**), 129.6 (**C**₄HA**r**), 148.5 (**C**₂Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.9 MHz, CDCl_3) δ -6.63 (**C**₂H₈O₂-**P=N**-); M_n = 134,480; PDI = 1.12; FT-IR (KBr pastilla, cm^{-1}): 2852, 1476, 1272, 1192, 1095, 952, 916; TGA (10 °C/min bajo N_2) el polímero es estable hasta 300 °C. Pierde

70% de su masa inicial en un solo paso centrado a 510 °C. El residuo cerámico final fue un 30% de la masa inicial. DSC (10 °C/min bajo N₂): T_g observada a 160 °C.

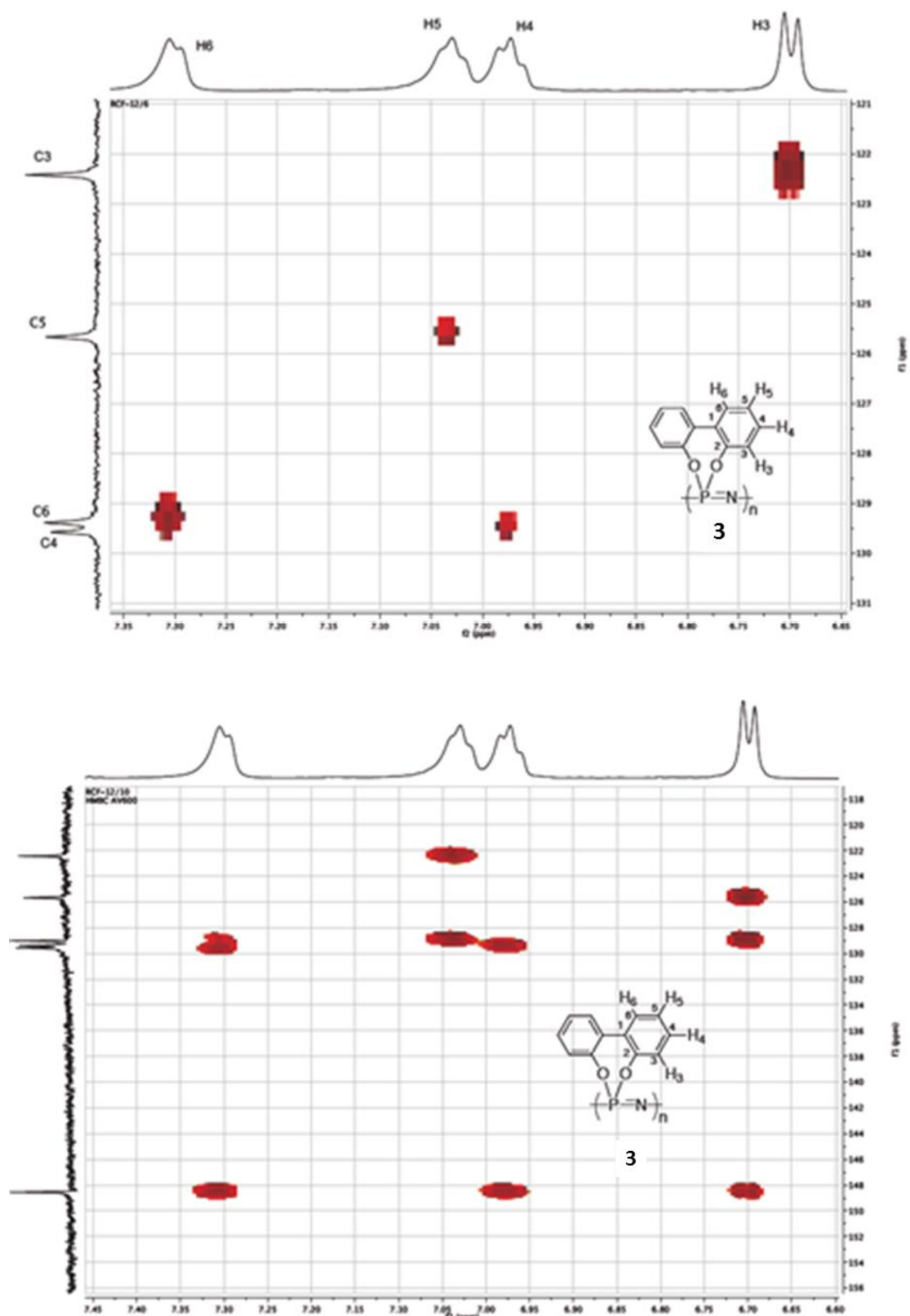
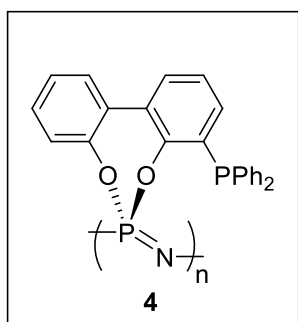


Figura 12. HSQC y HMBC RMN (DMSO-d₆ 100° C) del polímero 3.

5.4. Reacción de funcionalización del polímero Poli(2,2'-dioxi-1,1'-bifenilfosfaceno) [N=P(O₂C₁₂H₈)_n] (3)

5.4.1. Síntesis del polímero [N=P(O₂C₁₂H₇-PPh₂)_n] (4).

En un matraz, bajo atmósfera inerte, se adicionó [N=P(O₂C₁₂H₈)_n] (3) (1.53 g, 6.66 mmol) y se disolvió en THF (120 mL). La disolución se enfrió a -78° C (baño de acetona/N₂ líquido). Después, se adicionó KO^tBu (1M en THF, 26.64 ml, 26.64 mmol) y LiⁱBu (1.7 M en pentano, 15.69 ml, 26.64 mmol) y la mezcla se mantuvo a -78° C de 1 hora. A la disolución naranja y turbia resultante se adicionó gota a gota Cl-PPh₂ (9.85 ml, 53.28 mmol) a -78° C. Se dejó que la reacción alcanzara temperatura ambiente durante 16 horas. Se eliminaron los disolventes a vacío y el producto final obtenido se purificó mediante una extracción sólido-líquido con Et₂O y una segunda extracción con MeOH bajo atmósfera inerte. El polímero 4 se obtuvo como un sólido blanco con un 98.2 % de rendimiento (2.7 g, 6.54 mmol).

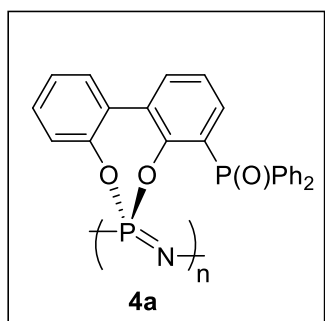


¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 6.0-8.56 (s, 17H, Ar-H);
¹³C{¹H}-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 125.5 (CHAr), 128.4 (CHAr), 128.8 (CHAr), 129.0 (CAr), 130.6 (CHAr), 130.8 (CHAr), 131.4 (CHAr), 131.4 (CHAr), 131.6 (CHAr), 132.6 (CAr), 148.5 (CAr); ³¹P{¹H}-RMN (121.4 MHz, CDCl₃) δ -

7.05 (-P=N-), -5.34 (P-Ph₂); *M_n* = 183,289; PDI = 1.16; FT-IR (KBr pastilla, cm⁻¹): 3051, 1584, 1447, 1246, 1193, 949, 694; TGA (10 °C/min bajo N₂) el polímero es estable hasta 360 °C. Pierde el 64% de su masa inicial en un solo paso centrado a 510 °C. El residuo cerámico final fue un 36% de la masa inicial DSC (10 °C/min bajo N₂): *T_g* observada a 215 °C.

5.4.2 Reacción de oxidación de [N=P(O₂C₁₂H₇-PPh₂)_n] (4a)

Se disolvió el polímero **4** (50 mg, 0.12 mmol) en CDCl_3 y se añadieron 4 gotas de H_2O_2 obteniendo la fosfina oxidada **4a** la cual se caracterizó por $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.



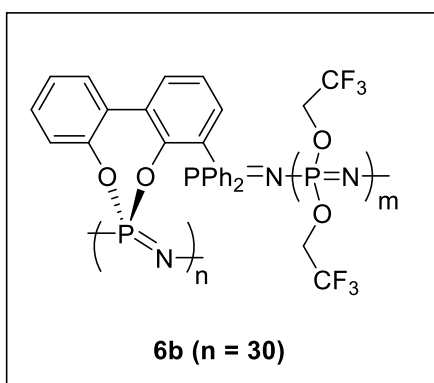
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (121.4 MHz, CDCl_3) δ -6.0 (-P=N-), 28.6 (s, (O)P-Ph₂).

5.5. Síntesis de los copolímeros de injerto $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{-PPh}_2)]_{1000}\text{-graft-}[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_m$ ($m = 5$, **6a**; $m = 30$, **6b**; $m = 60$, **6c**)

5.5.1. Síntesis del copolímero de injerto $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{-PPh}_2)]_{1000}\text{-graft-}[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_{30}$ ($m = 30$, **6b**)

En un matraz, bajo atmósfera inerte, se disolvió el polímero **4** (0.5 g; 1.21 mmol) en CH_2Cl_2 (60 mL). Posteriormente se adicionó C_2Cl_6 (315 mg, 1.331 mmol) y se mantuvo una agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente. La reacción de cloración se siguió mediante un espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, el cual mostró la aparición de una señal a 81.74 ppm correspondiente a $[-\text{Cl}_2\text{-PPh}_2]$. A continuación, se adicionó $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NTMS}$ (**2**) (6.22 ml, 36.31 mmol) obteniéndose una disolución amarilla que se mantuvo bajo agitación constante durante 16 horas. Transcurrido este tiempo, se realizó un espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN y se observó la desaparición de la señal a 81.74 ppm y la aparición de una nueva señal a -17.82 ppm correspondiente a las unidades de $[\text{N}=\text{P}\text{Cl}_2]$. Se eliminaron los disolventes a vacío obteniendo $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{-PPh}_2)]_{1000}\text{-graft-}[\text{N}=\text{P}\text{Cl}_2]_{30}$ (**5b**) como un sólido amarillo. De manera paralela, en un matraz, bajo atmósfera inerte, se suspendió NaH (2.09 g, 87.14 mmol) sobre THF (100 mL) y posteriormente se adicionó HOCH_2CF_3 (6.35 ml, 87.14 mmol) gota a gota a 0° C. La

Mezcla de reacción se agitó durante 30 min a temperatura ambiente y se adicionó sobre $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ -*graft*- $[N=PCl_2]_{30}$ (**5b**) a 0° C, formándose una disolución amarilla que se mantiene bajo agitación constante y a temperatura ambiente 18 horas. La reacción fue seguida mediante $^{31}P\{^1H\}$ -RMN y se observó la desaparición de la señal a -17.82 ppm y aparición de una nueva señal a -8.25 ppm correspondiente al compuesto **6b**. Se eliminaron los disolventes a vacío y el producto obtenido se purificó por precipitación de la disolución concentrada del polímero en THF sobre agua (2 veces) y hexano (2 veces). El polímero final **6b** se obtuvo como un sólido blanco con un 28.8 % de rendimiento (2.5 g, 3.73 mmol).

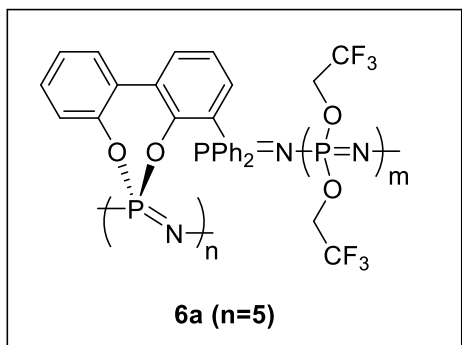


1H -RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , 80° C) δ 4.42 (s, 4H, $-OCH_2CF_3$) 7.75-7.10 (m, 17H, Ar-H); $^{13}C\{^1H\}$ -RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , 25° C) δ 62.9 (q, $J(C-F) = 36.6$ Hz (CF_3CH_2O)-P=N-), 123.16 (q, $J(C-F) = 284.3$ Hz, (CF_3CH_2O)-P=N-); $^{31}P\{^1H\}$ -RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , 80° C) -9.60 (s,

(CF_3CH_2O)-P=N-), δ -7.86 (s, ($H_7C_{12}O_2$)-P=N-); ^{19}F -RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , 80° C) δ -75.03 (s, 3F, $-OCH_2CF_3$). $M_n = 218.967$; PDI = 2.2; FT-IR (KBr pastilla, cm^{-1}): 2970.0; 2345.4, 1420.1, 1284.6, 1635.8, 1629.5, 1576.2, 1458.1, 1172.5, 1083.7, 753.6, 963.3, 875.4, 844.0, 805.1, 722.9, 695.6, 661.1, 564.1, 523.4; TGA (10 °C/min bajo N_2) el polímero es estable hasta 180 °C. Pierde el 88 % de su masa inicial en un solo paso centrado a 360° C. El residuo cerámico final fue un 12 % de la masa inicial.

5.5.2. Síntesis del copolímero de injerto $[N=P(O_2C_{12}H_7-PPh_2)]_{1000}$ -*graft*- $[N=P(O_2CH_2CF_3)_2]_5$ (m = 5, **6a**)

El procedimiento experimental es análogo al de la síntesis del copolímero de injerto **6b**. El polímero final **6a** se obtuvo como un sólido blanco con un 19.5 % de rendimiento (0.724 g, 1.08 mmol).

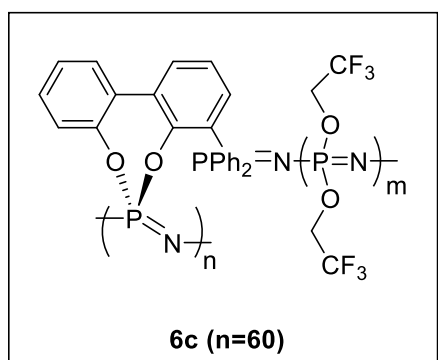


^1H -RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , 80° C) δ 4.42 (s, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$) 7.73-6.69 (m, 17H, Ar-**H**);
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (400 MHz, DMSO- d_6 , 25° C) δ 62.9 (q, 2C, $J(\text{C-F}) = 32$ Hz (($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$)-P=N-), 124.0 (q, 2C, $J(\text{C-F}) = 276.3$ Hz, (($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$)-P=N-), 129.4 (m, Ar-**C**), 132,18 (m, Ar-**C**);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , 80° C) δ -9.85 (s, ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$)-P=N-), -4.04 (s, ($\text{H}_7\text{C}_{12}\text{O}_2$)-P=N-); ^{19}F -RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , 80° C) δ -74.60 (s, 3F, $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$).
 $M_n = 195.212$; PDI = 3.5 FT-IR (KBr pastilla, cm^{-1}): 2969.3, 2362.5, 1420.1, 1284.7, 1635.9, 1623.8, 1576.3, 1440.0, 1458.0, 1172.3, 1083.6, 753.2, 963.2, 874.0, 844.1, 805.0, 723.4, 694.6, 660.7, 561.9, 522.6; TGA (10 °C/min bajo N_2) el polímero es estable hasta 180 °C. Pierde el 78 % de su masa inicial en un solo paso centrado a 380 °C. El residuo cerámico final fue un 22 % de la masa inicial.

5.5.3. Síntesis del copolímero de injerto $[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{-PPh}_2)]_{1000}\text{-graft-}[\text{N}=\text{P}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)_2]_{60}$ (**m = 60**, **6c**)

El procedimiento experimental es análogo al de la síntesis del copolímero de injerto **6b**. El polímero final **6c** se obtuvo como un sólido blanco con un 34.4 % de rendimiento (2.32 g, 3.46 mmol).



^1H -RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , 80° C) δ 4.00 (s, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$) 8.04-6.71 (m, 17H, Ar-**H**);
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , 80° C) δ -

9.17 (s, (CF₃CH₂O)-P=N-), -6.77 (s, (H₇C₁₂O₂)-P=N-); ¹⁹F-RMN (300 MHz, DMSO-d₆, 80° C) δ -75.18 (s, 3F, -OCH₂CF₃). M_n = 720.954; PDI = 2.0; FT-IR (KBr pastilla, cm⁻¹): 2964.2, 2346.0, 1420.1, 1282.6 y 1261.6, 1636.0, 1617.1, 1570.0, 1458.1, 1172.5, 1087.2, 753.6, 963.4, 874.1, 843.3, 803.3, 696.4, 661.3, 564.9, 521.9; TGA (10 °C/min bajo N₂) el polímero es estable hasta 280 °C. Pierde el 94 % de su masa inicial en un solo paso centrado a 410 °C. El residuo cerámico final fue un 6% de la masa inicial.

5.5.4. Experimentos de oxidación de los copolímeros de injerto [N=P(O₂C₁₂H₇-PPh₂)]_{1000-graft}-[N=P(O₂CH₂CF₃)₂]_m (m = 5, **6a**; m = 30, **6b**; m = 60, **6c**)

Se disolvió el polímero **6a** (100 mg, 0.24 mmol) en una mezcla de CH₂Cl₂ (3 ml) y THF (1 ml). A la disolución se adicionó S₈ (15.5 mg, 0.48 mmol) obteniéndose una disolución transparente que se agitó durante 1 día. El producto final se caracterizó mediante ³¹P{¹H}-RMN.

Las reacciones de oxidación de los polímeros **6b** y **6c** se realizaron empleando el procedimiento experimental de **6a**.

Caracterización de **6a** (n = 5): ³¹P{¹H}-RMN (300 MHz) δ -7.56 (s, (CF₃CH₂O)-P=N-); Caracterización de **6b** (n = 30): ³¹P{¹H}-RMN (300 MHz) δ -7.36 (s, (CF₃CH₂O)-P=N-); Caracterización de **6c** (n = 60): ³¹P{¹H}-RMN (300 MHz) δ -7.27 (s, (CF₃CH₂O)-P=N-).

5.6. Auto-organización de los copolímeros de injerto [N=P(O₂C₁₂H₇)]_{1000-graft}-[N=P(O₂CH₂CF₃)₂]_n (**6a-c**).

Se prepararon 3 disoluciones de 2 mg/ml en THF de cada uno de los copolímeros (**6a-c**). Estas disoluciones se prepararon disolviendo 6 mg del correspondiente copolímero **6a-c** en 3 mL de THF (de calidad HPLC y previamente

microfiltrado). Las disoluciones se sonicaron durante 5 minutos en un baño de ultrasonidos (160 W) termostatzado a 20 °C. Al cabo de 24 horas se estudiaron las disoluciones mediante DLS observándose un pico de agregación de $D_{h,Ap} = 150$ nm para el copolímero **6b** y de $D_{h,Ap} = 205$ nm para el copolímero **6c**, mientras que para **6a**, no se observó agregación. Estos agregados se analizaron mediante TEM. Las muestras de TEM fueron preparadas por *drop-casting* (consiste en la deposición de una gota de la muestra sobre la rejilla de cobre y posterior evaporación del disolvente a temperatura ambiente, sobre un papel de filtro para quitar el exceso de disolvente). Se hicieron reaccionar en un vial 20 mg de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ con 1 ml de NaClO, generándose así vapores de RuO_4 los cuales se emplearon para tinar las rejillas durante 2 horas.