

UCH - FC
DOC - C2
V 161
C. 1



**POLIFOSFACENOS COPOLÍMEROS
FUNCIONALIZADOS Y RAMIFICADOS CON
POLIAMIDA. FORMACIÓN DE POLICOMPLEJOS
ORGANOMETÁLICOS.**

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Química

Facultad de Ciencias

Por

María Luisa Valenzuela Valdés

Directores de Tesis: Dr. Carlos Díaz Valenzuela, Universidad de Chile, Chile.

Dr. Gabino Carriedo, Universidad de Oviedo, España.



UNIVERSIDA DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato:

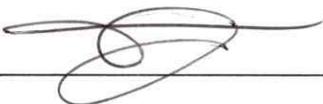
María Luisa Valenzuela Valdés

Ha sido aprobada por la comisión informante de Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el 7 de abril de 2005.

Directores de Tesis:

Dr. Carlos Díaz

Dr. Gabino Carriedo



Comisión Informante de Tesis:

Dr. Raúl Quijada (Presidente)

Dr. Jaime Retuert

Dr. Francisco Martínez

Dr. Mauricio Valderrama

Dr. Hugo Klahn



DEDICATORIA

"Lo importante es no dejar de hacerse preguntas " (Albert Einstein)

*A mis padres por apoyarme en todas mis decisiones.
A mis hermanos por ser como son.
A mis abuelos.*



Soy la mayor de tres hermanos, nací el 9 de agosto de 1977, en Santiago, mi madre es María Luisa Valdés Fernández y mi padre Luis Alberto Valenzuela Merino, tengo dos hermanos llamados Luis Alberto y Andrés Alejandro, éramos una familia bien constituida hasta 1990, de ahí mis padres se separaron. En 1994 salí del colegio, muy segura de querer estudiar Química, pero el puntaje no alcanzo, entonces me prepare bien durante un año y en 1996 entre a la carrera de Licenciatura en Ciencias Mención Química. Actualmente vivo con mi hermano Andrés y mi querida nana María quien a sido un apoyo importante para poder realizar mis estudios ya que me ha ayudado a guiar mi casa desde 1999.

AGRADECIMIENTOS

- A mis directores de tesis Dr. Carlos Díaz y Dr. Gabino Carriedo, por creer en mi, por su apoyo y dedicación, por guiarme y darme las herramientas necesarias para hacer realidad esta tesis.
- A todos los integrantes del Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica de la Universidad de Chile: Dr. Guillermo González, Dr. Nicolás Yutronic, Dra. Eglantina Benavente, Dr. Juan Merchan, Dr. Poul Vázquez, Profesora María Angélica Santana que me han visto crecer desde 1998.
- A los integrantes del Laboratorio de Polímeros Inorgánicos de la Universidad de Oviedo, España: Dr. Francisco Javier García Alonso, Dr. José Luis García Álvarez, Dr. Alejandro Presa Soto que me recibieron con una excelente disposición y me aportaron todos sus conocimientos.
- A los integrantes de mi Comisión de Evaluación de Tesis: Dr. Raúl Quijada, Dr. Jaime Retuert, Dr. Francisco Martínez, Dr. Mauricio Valderrama, Dr. Hugo Klahn por sus valiosos aportes.
- A la Comisión de Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) por la Beca Doctoral, la Beca de Apoyo de tesis, Proyecto CSIC/CONICYT 2003CL0027.
- A los proyectos Fondecyt 1030515, FYCIT (PB-EXPO1-15 y BP-01-130), DGICYT (BQU2001-3676).
- Al Instituto de Química Organometálica Enrique Moles, Universidad de Oviedo, España.
- A mis amigos: Yurina Cifuentes, Carolina Pizarro, Carolina Vargas, Mario Vera, Francisco Remonsellez, Pablo Reyes, Jaime Montes, Cristián Laytte, Jessica Narváez, Rodrigo Montecinos, Alejandra Pesce por su amistad incondicional durante todos estos años.
- A mis amigos de Oviedo, España: Lorena Martínez, Gabriel García Fernández, Marta Pérez, Marta Suárez, Pablo García, Gabriela Sánchez por ser mi familia durante el período que estuve allá. Y muy especialmente a Gabriel García Peláez por su incondicional apoyo y optimismo.
- Finalmente a todas las personas que de una u otra forma estuvieron conmigo en estos años.

RESUMEN

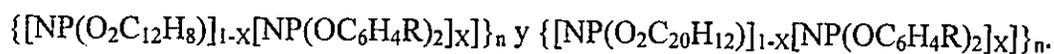
La demanda creciente de nuevos materiales hace necesario desarrollar nuevos tipos de polímeros que combinen propiedades físicas y químicas novedosas.

En este sentido, los polifosfacenos, que constan de cadenas lineales con unidades repetidas $-N=PR_2-$ presentan un interés extraordinario, debido sobre todo a su elevada estabilidad térmica y química y a la facilidad con que pueden ser funcionalizados.

La preparación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos a partir de polifosfacenos y polímeros orgánicos (poliestireno, polietilenos, etc.) es un área casi inexplorada que podría conducir a materiales que combinen las propiedades de estabilidad y resistencia de los polifosfacenos con las ventajosas propiedades de procesabilidad de los polímeros orgánicos.

En la presente Tesis Doctoral se desarrollan algunas aplicaciones sintéticas de esta idea general, que puedan conducir al desarrollo de nuevos tipos de polímeros con interés potencial en ciencia de materiales. Específicamente se ha trabajado en:

1.- Síntesis y caracterización de copolímeros al azar del tipo:



Con $R = CO_2Pr^n$ y $R = COOH$. Donde X varía entre 0 y 1.

Para esta serie de polímeros se encontró que propiedades tales como morfología, peso molecular, temperatura de transición vítrea (T_g), distancias interplanares de sus mesofases, como también la rotación específica en los compuestos quirales, dependen en forma lineal de la composición química (X).

2.- Síntesis y caracterización de copolímeros ramificados con cadenas de poliamida, a partir de la apertura de anillo de la ϵ -caprolactama promovida por los grupos COOH de los polímeros precursores respectivos.

Esto conduce a la serie de polifosfacenos del tipo:

$\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_a\text{H}_b)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5\text{-CO}]_y)_2]_x\}_n$. Donde $a = 12$, $b = 8$
Bifenoxifosfacenos, y $a = 20$, $b = 12$ Binaftoxifosfacenos.

Estos materiales son polifosfacenos lineales no entrecruzados [solubles en la mezcla de solventes $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:1)], ramificados con cadenas cortas de poliamidas.

3.- Síntesis y caracterización de copolímeros organometálicos. Estos se obtienen por la reacción de $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{R})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{R}')_2]_x\}_n$ donde $\text{R} = \text{CO}_2\text{Pr}^n$ y $\text{R}' = \text{CN}$, PPh_2 , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{R}' = \text{OC}_5\text{H}_4\text{N}$ con los complejos organometálicos $[\text{W}(\text{OMe})(\text{CO})_5]$ y $[\text{Mn}(\text{THF})(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]$.

Las propiedades térmicas (ATG, DSC) de estos policomplejos muestran que ellos son materiales de altas temperaturas de transición vítrea que experimentan una completa descarbonilación por debajo de los 300°C , formando especies metálicas que estabilizan las matrices poliméricas. Los residuos pirolíticos a 800°C son del orden de 30-50%.

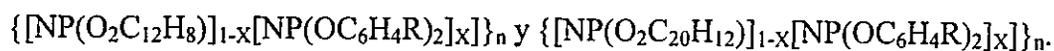
ABSTRACT

The growing demand of new materials makes necessary the development of new types of polymers that combine novelty physical and chemical properties. In these context, polyphosphazenes that contain a backbone of alternating phosphorus and nitrogen atoms, exhibit an expanding interest due to their high thermal and chemical stability to the fact that they can be easily functionalized.

The preparation of organic-inorganic hybrid materials from polyphosphazenes and organic polymers (polystyrene, polyethylene, etc) is an lacking area that could give rise to materials that combine the stability and properties of the polyphosphazene with the advantages of the higher procesability of the organic polymers.

In this Doctoral Thesis some synthetic routes are developed, which can afford new types of polymers with potential interest in the material science. This work was made considering the following points:

1.-Synthesis y characterization of random copolymers of the type:



With $\text{R} = \text{CO}_2\text{Pr}^n$ y $\text{R} = \text{COOH}$, where X varies between 0 y 1.

For these series of polymers, it was found that the properties such as morphology, molecular weight, glass transition temperature (T_g), interplanar distances of their mesophases, as well as, the specific optical rotation, varied linearly with the chemical composition (X).

2.- Synthesis and characterization of copolymers branched with polyamide chains from the ring opening of the ϵ -caprolactam, promoted by COOH groups present in the respective polymers precursors.

This gives the series of polyphosphazenes:

$\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_a\text{H}_b)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_y)_2]_x\}_n$, where $a = 12$, $b = 8$

Dioxibiphenylphosphazene and $a = 20$, $b = 12$ Dioxybinaphthylphosphazene.

These materials are uncrosslinked linear phosphazene polymers (soluble in a 3:1 mixture of $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) that are branched with short polyamide chains.

3.- Synthesis y characterization of organometallic copolymers. These are obtained by reactions of $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{R})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{R}')_x]\}_n$ where $\text{R} = \text{CO}_2\text{Pr}^n$ and $\text{R}' = \text{CN}$, PPh_2 , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{R}' = \text{OC}_5\text{H}_4\text{N}$ with the respective organometallic complexes $[\text{W}(\text{OMe})(\text{CO})_5]$ and $[\text{Mn}(\text{THF})(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]$.

The thermal properties (TGA, DSC) of the polymeric complexes showed that they are materials with high glass transition that undergo a complete decarbonylations below 300°C , forming metal containing species that have a stabilizing effect on the polymeric matrices. The pyrolysis residues at 800°C are of the order of 30-50%.

INDICE DE MATERIAS

	Página
1. INTRODUCCION	1
1.1 Antecedentes bibliográficos de Polifosfacenos	1
1.2 Materiales Híbridos Inorgánicos-Orgánicos	11
1.3 Derivado de Polímeros con Metales	13
1.4 Postulados e Hipótesis	20
1.5 Objetivos Generales y Específicos	21
2. PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1 Reactivos	23
2.2 Condiciones Generales de Reacción	24
2.3 Técnicas Instrumentales	25
2.4 Procedimientos Experimentales	29
2.4.1 Síntesis del precursor $(\text{NPCI}_2)_n$	29
2.4.2 Síntesis y Caracterización de los nuevos fosfacenos copolímeros funcionalizados.	30
2.4.2.1 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_x\}_n$ (1)	30
2.4.2.2 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_x\}_n$ (2)	34
2.4.3 Obtención de los Derivados Ácidos Carboxílicos mediante la Hidrólisis a partir de los Carboxilatos.	38
2.4.3.1 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]_x\}_n$ (3)	38
2.4.3.2 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]_x\}_n$ (4)	41

2.4.4 Reacción de Polímeros ácidos (3 y 4) con ϵ -Caprolactama para obtener Polifosfacenos con injertos de Poliamida.	44
2.4.4.1 Síntesis y Caracterización de	44
{[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _{1-x} [NP(OC ₆ H ₄ CO[NH-(CH ₂) ₅ -CO] _y)] ₂] _x] _n (5)	
y {[NP(O ₂ C ₂₀ H ₁₂)] _{1-x} [NP(OC ₆ H ₄ CO[NH-(CH ₂) ₅ -CO] _y)] ₂] _x] _n (6)	
2.4.5 Síntesis y Caracterización de Copolímeros Ligandos	47
2.4.5.1 {[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _{0.5} [NP(OC ₆ H ₄ CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)(OC ₆ H ₄ CN)] _{0.5}] _n (7)	47
2.4.5.2 {[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _{0.5} [NP(OC ₆ H ₄ CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)(OC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)] _{0.5}] _n (8)	49
2.4.5.3 {[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _{0.6} [NP(OC ₆ H ₄ CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)(OC ₅ H ₄ N)] _{0.4}] _n (9)	51
2.4.6 Síntesis y caracterización de Copolímeros Organometálicos.	53
2.4.6.1 {[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _{0.5} [NP(OC ₆ H ₄ CO ₂ Pr ⁿ)(OC ₆ H ₄ CN[W(CO) ₅] _{0.4})] _{0.5}] _n (10)	53
2.4.6.2 {[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _{0.5} [NP(OC ₆ H ₄ CO ₂ Pr ⁿ)(OC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂)[W(CO) ₅] _{0.7}] _{0.5}] _n (11)	55
2.4.6.3 {[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _{0.6} [NP(OC ₆ H ₄ CO ₂ Pr ⁿ)(OC ₅ H ₄ N[W(CO) ₅] _{0.4})] _{0.4}] _n (12)	57
2.4.6.4 {[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _{0.6} [NP(OC ₆ H ₄ CO ₂ Pr ⁿ)(OC ₅ H ₄ N[W(CO) ₅] _{0.4})] _{0.4}] _n (13)	59
2.4.6.5 {[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈)] _{0.5} [NP(OC ₆ H ₄ CO ₂ Pr ⁿ)(OC ₆ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂ ;Mn(CO) ₂ (n ⁵ -C ₅ H ₄ Me)] _{0.5}] _n (14)	61
3. RESULTADOS Y DISCUSION	63
3.1- Síntesis y Caracterización de Copolímeros al azar con unidades Bifenóxido y BinaftóxiFosfecenos portadores de grupos CO ₂ Pr ⁿ .	63
3.2.- Síntesis y Caracterización de Copolímeros Ramificados con Cadenas de Poliamida, obtenidos por la apertura de anillo	81

de la ϵ -caprolactama sobre los grupos COOH de los polímeros precursores respectivos.	
3.3.- Síntesis y Caracterización de Copolímeros Ligandos.	97
3.4.- Síntesis y Caracterización de Copolímeros Organometálicos.	102
4. CONCLUSIONES	114
ANEXO 1: Figuras complementarias de la tesis	116
1.- Representación general de GPC para las series 1 y 2 . Específicamente (2c): $\{[NP(O_2C_{20}H_{12})]_{0.55}[NP(OC_6H_4COOCH_2CH_2CH_3)_2]_{0.45}\}_n$	116
2.- Representación general de RMN ^{31}P (en $CDCl_3$) para las series 1 y 2 . Específicamente (1c): $\{[NP(O_2C_{12}H_8)]_{0.5}[NP(OC_6H_4COOCH_2CH_2CH_3)_2]_{0.5}\}_n$	117
3.- Representación general de RMN 1H (en $CDCl_3$) para las series 1 y 2 . Específicamente (1e): $\{[NP(O_2C_{12}H_8)]_{0.15}[NP(OC_6H_4COOCH_2CH_2CH_3)_2]_{0.85}\}_n$	118
4.- Representación general de RMN ^{13}C (en $CDCl_3$) para las series 1 y 2 . Específicamente (1e): $\{[NP(O_2C_{12}H_8)]_{0.15}[NP(OC_6H_4COOCH_2CH_2CH_3)_2]_{0.85}\}_n$	119
5.- Representación general de RMN 1H (en DMSO- d_6) para las series 3 y 4 . Específicamente (3e): $\{[NP(O_2C_{12}H_8)]_{0.15}[NP(OC_6H_4COOH)_2]_{0.85}\}_n$	120
6.- Representación general de RMN ^{13}C (en DMSO- d_6) para las series 3 y 4 . Específicamente (3e): $\{[NP(O_2C_{12}H_8)]_{0.15}[NP(OC_6H_4COOH)_2]_{0.85}\}_n$	120
ANEXO 2: Generación fotoquímica de los fragmentos organometálicos $[W(MeOH)(CO)_5]$ y $[Mn(THF)(CO)_2(C_5H_4Me)]$.	121
ANEXO 3: Publicaciones generadas por esta tesis.	122
Presentaciones a Congresos generadas por esta tesis	123

INDICE DE TABLAS

	Página
1. Rendimientos para la serie 1.	31
2. Análisis Elemental para la serie 1.	31
3. RMN ³¹ P (ppm, CDCl ₃) para la serie 1.	32
4. Temperatura de transición vítrea (DSC), Distancias interplanares (RX) y Pesos moleculares (GPC) para la serie 1.	32
5. Perdida de masa (ATG) para la serie 1.	33
6. Rendimientos para la serie 2.	34
7. Análisis Elemental para la serie 2.	35
8. RMN ³¹ P (ppm, CDCl ₃) para la serie 2.	36
9. Pesos moleculares (GPC) para la serie 2.	36
10. Temperatura de transición vítrea (DSC), distancias interplanares (RX) y Rotación Especifica para la serie 2.	36
11. Perdida de masa (ATG) para la serie 2.	37
12. Rendimientos para la serie 3.	38
13. Análisis Elemental para la serie 3.	39
14. RMN ³¹ P (ppm, DMSO-d ₆) y distancias Interplanares para la serie 3.	40
15. Perdida de masa (ATG) para la serie 3.	40
16. Rendimientos para la serie 4.	41
17. Análisis Elemental para la serie 4.	41
18. RMN de ³¹ P (ppm, DMSO-d ₆) para la serie 4.	42

19. Distancias Interplanares (RX) y Rotación específica para la serie 4.	43
20. Pérdida de masa (ATG) para la serie 4.	43
21. Análisis elemental, Rendimientos y % de Fósforo para las series 5 y 6.	44
22. Análisis térmico Gravimétrico (ATG) para las series 5 y 6.	46
23. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para las series 5 y 6.	46
24. IR (cm^{-1} , KBr) para la series 1 y 2.	71
25. Termocalorimetría ATG y DSC de los compuestos 7-13.	105
26. Residuos TGA esperados y encontrados para los policomplejos 10-13.	105

INDICE DE FIGURAS

	Página
1. Estructura general de los polifosfacenos	1
2. Reacción de sustitución de polidiclorofosfaceno con arilóxidos y aminas	4
3. Reacción por apertura de anillo de $N_3P_3Cl_6$.	4
4. Reacción de condensación de especies lineales.	5
5. Reacción de condensación térmica de fosforaniminas.	5
6. Síntesis de polidialquilfosfacenos.	6
7. Apertura de anillo de fosfacenos cíclicos.	6
8. Reacción de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.	7
9. Reacción directa de polidiclorofosfaceno con fenoles.	8
10. Síntesis de poliespirofosfaceno.	9
11. Complejos macromoleculares con fragmentos Metal-Ligando.	13
12. Representación general de los complejos macromoleculares.	14
13. Polifosfaceno soportado por un grupo fenóxido funcionalizado.	15
14. Polímero con ligante P-dadores.	15
15. Polifosfaceno-fosfinas unido directamente al P del esqueleto.	16
16. Polifosfacenos que soportan fragmentos ferrocenilo.	17
17. Polímeros con unidades benceno-cromo.	17
18. Complejo polimérico cuyo grado de carga del metal es del 100%.	18
19. Reacción entre el polifosfaceno ligando y un complejo precursor del fragmento ML_n .	19

20. Reacción entre un polímero funcionalizado y un complejo capaz de reaccionar con esa función.	19
21. Micrografía SEM: (a) Polímero 1b; (b) Polímero 1a; (c) Polímero 1e; (d) Polímero 2a; (e) Polímero 2a; (f) Polímero 2f.	67
22. Representación general de un espectro IR para series 1 y 2.	70
23. Representación general de difractograma para las series 1 y 2.	73
24. Termograma general de análisis térmico gravimétrico (ATG) para las series 1 y 2.	76
25. Termograma DSC para el polímero 2e.	77
26. (a) Tg vs composición (X) para serie 1 bifenóxifosfacenos copolímeros. (b) Tg vs composición (X) para serie 2 binaftóxifosfacenos copolímeros.	78
27. Representación de los copolímeros 3 y 4.	81
28. Fotografías SEM de a) Polímero 3c (70x), b) Polímero 3c (1000x), c) Polímero 3d (70x) y d) Polímero 3d (1000x).	83
29. Espectro infrarrojo de compuesto 3e.	85
30. Termograma general de análisis térmico gravimétrico (ATG) para las series 3 y 4.	87
31. Fotografías SEM de Fosfaceno-Poliamida a) 5a (70x) y b) 5a (1000x).	89
32. Espectro IR (pastilla de KBr) de 5b.	90
33. Difractograma de RX de (a) 5b y (b) 5f.	91
34. Termograma general de análisis térmico gravimétrico (ATG) para las series 5 y 6.	92

35. Termograma DSC de 5b .	93
36. Espectro de RMN ^{31}P para 5b en $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:1).	94
37. Fórmula ideal para el polímero 5b .	96
38. Espectro IR de 7 .	99
39. Espectro de RMN de ^{31}P de compuesto 8 .	100
40. Espectro de RMN de ^1H para 9 .	101
41. Espectro IR de compuesto 13 .	104
42. Termograma del policomplejo 10 .	106
43. Espectros IR para el complejo 13 a distintas temperaturas.	108
44. Representación de policomplejo 14 .	111
45. Espectro IR de policomplejo 14 .	112
Esquema 1. Síntesis de los Copolímeros al Azar 1 y 2 .	64
Esquema 2. Secuencia de sustitución controlada por RMN ^{31}P para $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{0.3}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_{0.7}\}_n$	65
Esquema 3. Reacción de sustitución para obtener copolímeros ligandos 7 , 8 y 9 .	98
Esquema 4. Representación policomplejos 10 , 11 , 12 y 13 .	102
Gráfico 1: Frecuencias de tensión $\nu(\text{CO})$ vs X, serie (1).	72
Gráfico 2: Distancia Interplanar vs Composición (X) para las series 1 y 2 .	74
Gráfico 3: Rotación específica $[\alpha]_D$ vs Composición (X).	74
Gráfico 4: Porcentaje residuo final vs composición de las series 1 y 2 .	76

LISTADO DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
BTBA	Bromuro de Tetrabutil Amonio
PMMA	Polimetilmetacrilato
THF	Tetrahidrofurano
IPA	Isopropanol
IR	Espectroscopía Infrarroja
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ppm	Partes por millón
DMSO	Dimetilsulfóxido
NMP	n-Metilpirrolidona
GPC	Cromatografía de exclusión de gel.
M_w	Pesos moleculares en peso del Polímero
PDI	Índice de polidispersidad
DSC	Análisis Calorimétrico Diferencial
T_g	Temperatura de Transición Vítrea
ΔC_p	Cambio en la Capacidad Calorífica
ΔH_f	Cambio en la Entalpía de Fusión
ΔH_c	Cambio en la Entalpía de Cristalización
ATG	Análisis Térmico Gravimétrico
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
RX	Espectroscopia de Rayos X
2θ	Angulo de Reflexión
dÅ	Distancia Interplanar
PM	Pesos moleculares en g/mol
Py	Piridina

1. INTRODUCCION

1.1. Antecedentes Bibliográficos de Polifosfacenos.

Debido a la demanda creciente de nuevos materiales se hace necesario desarrollar nuevos tipos de polímeros que combinen propiedades físicas y químicas novedosas.

En este sentido, los Polifosfacenos, que son polímeros inorgánicos que constan de cadenas lineales formadas por unidades repetitivas $-N=PX_2-$ en las que los átomos de fósforos están unidos a dos átomos o grupos monovalentes X, presentan un interés extraordinario, ya que son térmicamente y químicamente muy estables, y pueden ser fácilmente funcionalizados para transformarse en materiales poliméricos muy variados y versátiles^[1-5].

La estructura general de estos polímeros como se muestra en la figura 1, consta de enlaces sencillos y dobles fósforo-nitrógeno alternados.

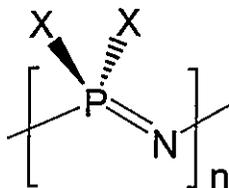


Figura 1: Estructura general de los Polifosfacenos.

1. H.R.Allcock, "Inorganic Macromolecules". *Chem. Eng. News*. 63, (1985), 22.
2. M.Zeldin, K.J.Wynne, H.R.Allcock. "Inorganic and Organometallic Polymers". A.C.S. Sym.Ser. 360. Washington DC 1988, caps. 19 a 24.
3. J. E.Mark, H.R.Allcock, R.West "Inorganic Polymers". Prentice Hall. 1992.
4. H.R.Allcock. *Advanced Materials*. 6, (1994), 106.
5. H.R.Allcock. *Chem. Mat.* 6, (1994), 1476.

Si bien es cierto que la longitud de los enlaces fósforo-nitrógeno es la misma en toda la cadena, experimentalmente se encuentra que los polifosfacenos son aislantes, transparentes a partir de 220 nm y además pueden ser muy flexibles^[3,6]. Estudios teóricos^[7] muestran que no hay deslocalización electrónica a lo largo de la cadena, lo cual es concordante con todas esas observaciones experimentales que se indicaron anteriormente.

Las propiedades físicas y químicas de los polifosfacenos dependen principalmente del grupo X. Por lo tanto, la selección de estos sustituyentes permite la síntesis de polímeros con propiedades predeterminadas.

Así, grupos perfluoroalcóxidos producen polímeros hidrófobos y aislantes que mantienen sus propiedades elastómeras incluso a bajas temperaturas^[8,9]. Estos polímeros también presentan permeabilidad a gases y en particular al oxígeno^[10].

Polifosfacenos con grupos laterales cargados como tetraalquilamonios, sulfonatos y con el grupo 2-(2-metoxietoxi)etoxi, son conductores iónicos^[11-13] con temperaturas de transición vítrea (Tg) bajas, siendo candidatos ideales para electrolitos sólidos en ciertos tipos de baterías.

6. M.Gleria. *Res.Adv.in Macromolecules*. 1, (2000), 103.
7. V.Luaña, A.Martín Pendás, A.Costales, G. A.Carriado, F.J.García-Alonso. *J.Phys.Chem.* 105, (2001), 5280.
8. S.H.Rose. *J.Polym.Sci:Part B*. 6, (1968), 837.
9. D.P.Tate. *J.Polym.Sci:Polym.Symp.* 48, (1974), 33.
10. C.J.Nelson, W.D.Coggio, I.Manners, H.R.Allcock, D.W.Walker, L.Pessan, W.J.Koros. *Macromolecules*. 26, (1993), 1493.
11. P.M.Blosky, D.F.Shriver, P.Austin, H.R.Allcock. *J.Am.Chem.Soc.* 106, (1984), 6854.
12. H.R.Allcock, W.R.Laredo, E.C.Kellam III, R.V.Morford. *Macromolecules*. 34, (2001), 787.
13. S.Ganapathiappan, K.Chen, D.F.Shriver. *J.Am.Chem.Soc.* 111, (1989), 4091.

Debido a las características de la cadena fosfacénica los polifosfacenos pueden formar mesofases sin necesidad de grupos mesogénicos^[14], conociéndose además varios casos de formación de mesofases promovidas por la presencia de grupos mesogénicos^[15,16].

En general los polifosfacenos son estables en H₂O, pero esta estabilidad puede verse modificada por la naturaleza de los grupos X. Así, los aminofosfacenos (X = NHR) son compuestos biodegradables y han sido utilizados para la administración controlada de medicamentos^[17-21].

Otras muchas propiedades químicas y físicas pueden verse modificadas a través de los sustituyentes sobre el fósforo, como la hidrofilia y la temperatura de transición vítrea^[3], por lo que, los polifosfacenos son materiales muy versátiles a los que se les pueden encontrar aplicaciones muy diversas.

Los polifosfacenos pueden prepararse por varias rutas sintéticas^[3,6], pero la más general consiste en la derivación del polidiclorofosfaceno mediante reacciones de sustitución con nucleófilos, normalmente alcóxidos (o arilóxidos) RO⁻ y aminas (RNH₂) como se muestra en la figura 2.

14. M.A.Gómez, C.Marco, J.M.Gómez Fatou, G.A.Carriedo, F.J.García Alonso, P.Gómez Elípe. *Eur.Polym.J.* 32, (1996), 717.
15. H.R.Allcock, C.Kim. *Macromolecules*, 24, (1991), 2841.
16. H.R.Allcock, E.H.Klingenberg. *Macromolecules*, 28, (1995), 4351.
17. A.Conforti, S.Bertani, and col. *J.Pharm.Parmacol.*, 48, (1996), 468.
18. E.Schacht, J.Vandorpe, S.Dejardin, Y.Leumouchi, L.Seymour. *Biotenchnol.Bioeng.* (1996), 102
19. H.R.Allcock, S.R.Pucher, A.G.Scopelianos. *Biomaterials*, 15, (1994), 563.
20. E.M.Ruiz, C.A.Ramírez, M.A.Aponte, G.V.Barbosa-Cánovas. *Biomaterials*, 14, (1993), 491.
21. J.H.Crommen, E.Schacht. *Biomaterials*, 13, (1992).

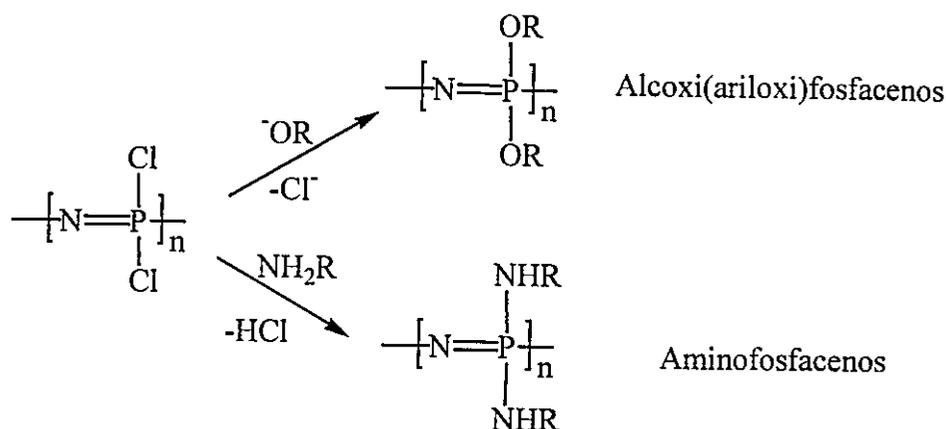


Figura 2: Reacción de sustitución de polidiclorofosfaceno con arilóxidos y aminas.

Así, puede generarse una gran diversidad^[3,22] de polifosfacenos lineales de alto peso molecular, muy estables en condiciones normales y con propiedades diferentes, dependiendo del sustituyente^[3].

Por lo tanto, el producto de partida básico es el $(\text{N}=\text{P}(\text{Cl})_2)_n$. Este a su vez puede obtenerse por varios métodos entre los que destacan:

a) Reacciones de apertura del anillo $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (figura 3):

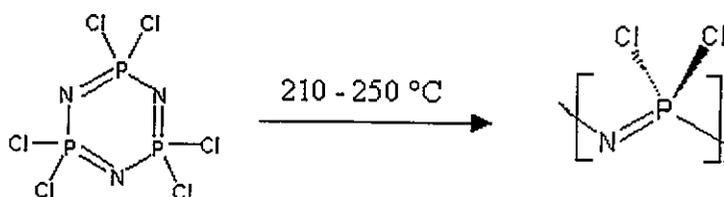


Figura 3: Reacción por apertura de anillo de $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$.

22. R.C.Haddon, S.V.Chichester-Hicks. *Macromolecules*, 22, (1989), 1027.

Esta reacción puede llevarse a cabo calentando el hexaclorociclotrifosfaceno a 250 °C en un tubo a vacío^[23,24] o puede realizarse en disolución con un solvente de alto punto de ebullición, a temperaturas cercanas a 230 °C, en presencia de catalizadores y promotores, cuya participación en el proceso no ha sido del todo aclarada^[25].

b) La condensación de especies lineales $O=P(Cl)_2-N=P(Cl)_2$ (figura 4)^[26].

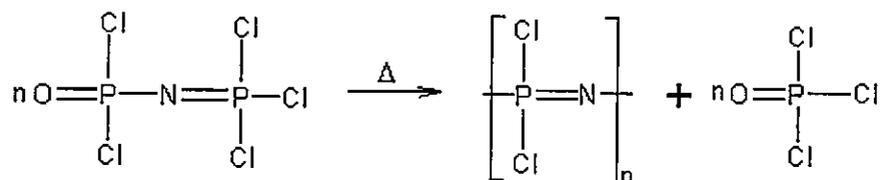


Figura 4: Reacción de condensación de especies lineales.

c) Condensación térmica de fosforaniminas (figura 5)^[27,28].

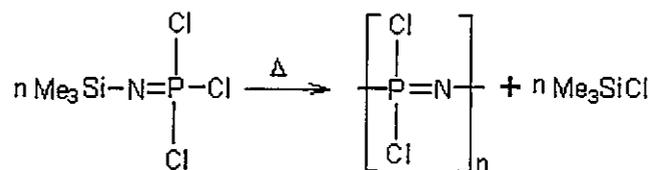


Figura 5: Reacción de condensación térmica de fosforaniminas.

23. H.R.Allcock, R.L.Kugel, K.J.Valen. *Inorg.Chem.* 5, (1966), 1709.

24. G.H.Hagnawer, *J.Macromol.Sci.Chem.* A16, (1981), 385.

25. A.N.Mujumdar, S.G.Young, R.L.Merkery, J.H.Magill. *Macromolecules.* 23, (1990), 14.

26. G.D'Halluin, R.D.De Jager, J.P.Chambrette, Ph.Potin. *Macromolecules.* 25, (1992), 1254.

27. H.R.Allcock, S.D.Reeves, J.M.Nelson, I.Manners. *Macromolecules.* 33, (2000), 4007.

28. J.M.Nelson, A.P.Primrose, T.J.Hartle, H.R.Allcock. *Macromolecules.* 31, (1998), 947.

Además de la sustitución de cloro en $(N=PCl_2)_n$ mostrada en la figura 2, se han descrito otros métodos de síntesis de polifosfacenos^[29]. Entre los más importantes destacan:

- Las reacciones de condensación de fosforoaniminas que conducen a la síntesis polidialquilfosfacenos de fórmula $(NPR_2)_x$ ^[30]. La ruta general se muestra en la figura 6:

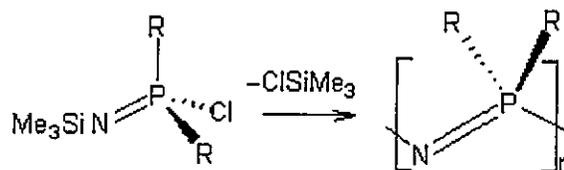


Figura 6: Síntesis de Polidialquilfosfacenos.

Esta reacción es muy interesante porque conduce a poli(dialquilfosfacenos) que no son accesibles por otras rutas^[31].

- Reacciones de apertura de fosfacenos cíclicos sustituidos^[32,33]. (Figura 7).

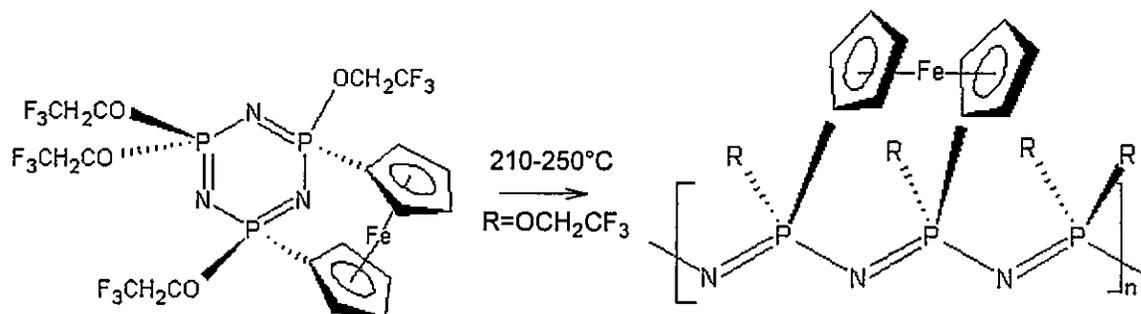


Figura 7: Apertura de anillo de fosfacenos cíclicos.

29. R.De Jaeger, M.Gleria. *Prog.Polym.Sci.* 23, (1998), 179.

30. R.H.Neilson, P.Wisian-Neilsson. *Chem.Rev.* 88, (1988), 541.

31. J.A.Gruneich, P.Wisian-Neilsson. *Macromolecules.* 29, (1996), 551.

32. J.Rasburn, D.A.Foucher, W.F.Reynolds, I.Manners, G.J.Vancso. *Chem.Commun.* (1998), 843.

33. P.Nguyen, G.Stojcevic, K.Kulbaba, M.J.MacLachlan, X.Liu, A.J.Lough, I.Manners. *Macromolecules.* 31, (1998), 5977.

Este método, sin embargo no es general, ya que está restringido a ciclos que como en el ejemplo, están tensionados.

De todos los métodos de síntesis mencionados, los más utilizados son los que se basan en la reacción de sustitución del átomo de cloro en el $(N=PCl_2)_n$.

En el caso particular de los ariloxifosfacenos suele emplearse un fenolato de sodio^[34]. La principal limitación de estas reacciones de sustitución es que no pueden utilizarse reactivos bifuncionalizados^[35]. Con estos reactivos, se espera que en los inicios de la sustitución de cloro, tengan lugar reacciones de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas, resultando al final materiales insolubles (figura 8) los que, debido a la presencia de enlaces P-Cl residuales, son inestables frente a la hidrólisis.

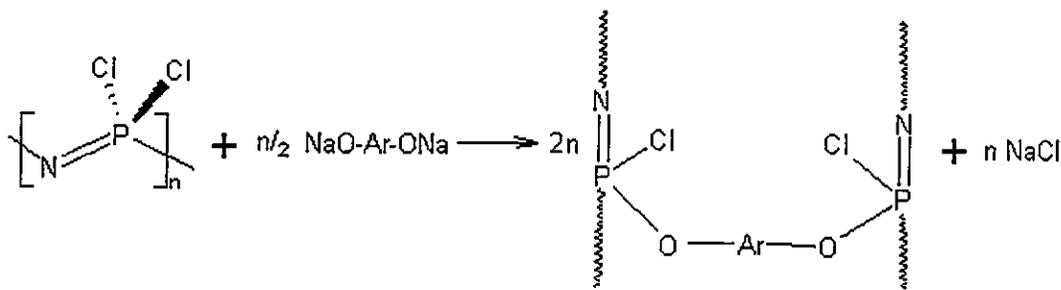


Figura 8: Reacción de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.

34. H.R.Allcock. R.L.Kugel. *J.Am.Chem.Soc.* 87, (1965), 4216.

35. I.Manners. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 35, (1996), 1602.

Sin embargo, recientemente se ha desarrollado un nuevo método basado en la reacción directa del $[\text{NPCl}_2]_n$ con fenoles en presencia de carbonato de potasio, que actúa como base^[36], ver figura 9.

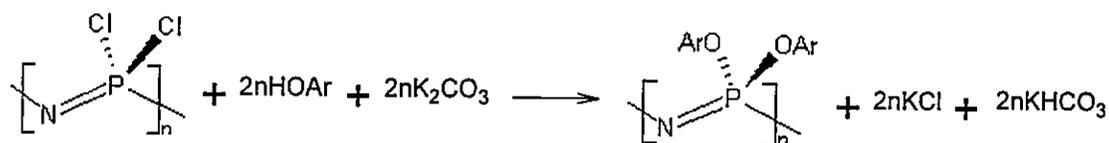


Figura 9: Reacción directa de polidiclorofosfaceno con fenoles.

Por este método la preparación de los polidiarilofosfacenos resulta en un solo paso y su purificación es sencilla, ya que, el resto de los productos de reacción son solubles en agua y el polímero formado generalmente no lo es, así, realizando sucesivos lavados de agua y posterior secado se obtienen los polímeros puros.

Una de las consecuencias de ese avance fue el descubrimiento de la reacción directa del polidiclorofosfaceno con un reactivo bifuncionalizado como 2,2'-dioxi-difenilo^[37] y carbonato de potasio para dar polifosfacenos no entrecruzados, tanto homopolímeros, como copolímeros funcionalizados al azar, llamados en general poliespiro fosfacenos, cuyas altas temperaturas vítreas son indicativas de una elevada rigidez estereoquímica (figura 10).

36. G.A.Carriedo, L.Fernández-Catuxo, F.J.García Alonso, P.Gómez Elípe, et all. *J.Appl.Polym.Sci.* 59, (1996), 1879.

37. G.A.Carriedo, L.Fernández Catuxo, F.J.García Alonso, P.Gómez Elípe, P.A.González, *Macromolecules.* 29, (1996), 5320.

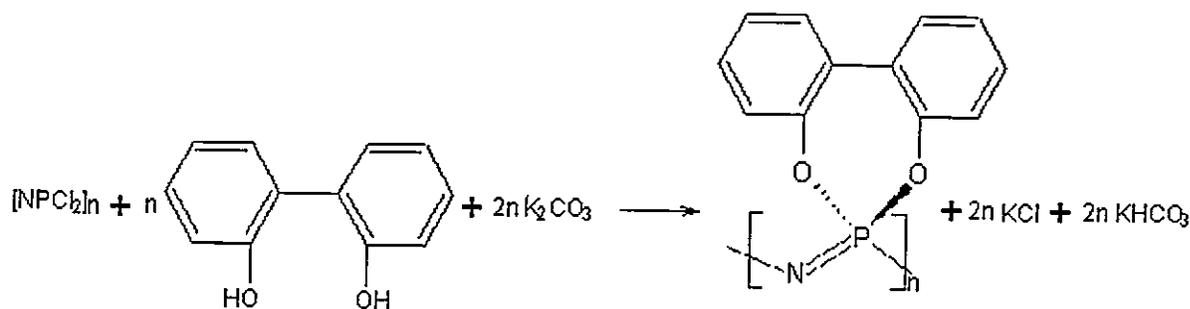


Figura 10: Síntesis de Poliespirofosfaceno.

El polifosfaceno cuya preparación se muestra en la figura anterior es el primer ejemplo de poliespirofosfaceno de alto peso molecular que aparece en la bibliografía^[37].

Es probable que en esa reacción, la formación de las unidades cíclicas $NP(O_2C_{12}H_8)$ este favorecida por razones entrópicas, ya que reacciones de entrecruzamiento involucrarían un menor número de moléculas. Esta reacción es similar a la encontrada en la formación de 1,3-dioxepinas derivadas del binaftol^[38], en la que el producto de ciclación es el único que se obtiene. Además, estas condiciones de reacción, parecen evitar la ionización simultánea de los dos hidroxilos del bifenol, por lo que no se producen posibles repulsiones que alejarían al segundo hidroxilo de la posición más favorable para formar ciclo.

38. H.J.Deussen, E.Hendrickx, C.Boutton, D.Krog, K.Clays, K.Bechgaard, A.Persoos, T.Bjørnholm. *J.Am.Chem.Soc.* 118, (1996), 6841.

Se encuentra una limitación para el método del carbonato de potasio cuando se usa fenol y fenoles sustituidos en posición para con grupos alquílicos o dadores de electrones (fenoles poco ácidos). En estos casos la reacción es muy lenta no llegando a finalizar, aún en gran exceso de nucleófilo y con tiempos de reacción largos.

Sin embargo, esta limitación se ve superada si en vez de K_2CO_3 se usa Cs_2CO_3 ^[41].

Con este último reactivo es posible la preparación de los polifosfacenos derivados del fenol y del 4-^tbutilfenol en tiempos relativamente cortos.

También es posible obtener polímeros con dos sustituyentes distintos en los átomos de fósforo de fórmula general $[NPR_xR'_{(2-x)}]_n$ por reacción de $[NPCl_2]_n$ con dos nucleófilos diferentes en las proporciones adecuadas^[3,40]. Por otra parte, la sustitución de cloro por nucleofilos pueden acelerarse haciendo uso de catalizadores^[42,43] como BTBA y otros.

Por lo tanto, este descubrimiento ha abierto una vía muy sencilla para la síntesis de polifosfacenos que combinan la estabilidad conformacional estereoquímica y la funcionalidad química^[39].

39. G.A.Carriedo, F.J.García Alonso, P.A.González, J.L.García. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 144, (1999), 73.

40. H.R.Allcock, Y.K.Yin. *Macromolecules*, 27, (1994), 3933.

41. G.A.Carriedo, F.J.García Alonso, P.A.González. *Macromol.Rapid Commun.* 18, (1997), 371.

42. P.E.Austin, G.H.Riding, H.R.Allcock. *Macromolecules*, 16, (1983), 719.

43. S.Uegama, Y.Yashikawa, T.Okamoto. Patente FR 2, 623, 511.

1.2 Materiales Híbridos Inorgánico-Orgánicos:

Los compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos combinan las propiedades ventajosas de ambos tipos, produciendo materiales que potencian tanto las propiedades químicas como físicas de cada uno de los componentes. Los polifosfacenos pueden ser considerados híbridos orgánicos-inorgánicos en los cuales las características de OR, R, NR₂, etc, modelan marcadamente las propiedades físicas y químicas del polímero. Aun cuando varios polímeros con diversos tipos de R han sido preparados, no se conocen polímeros con cadenas poliméricas del tipo poliolefinas y polipropileno. Hasta la fecha sólo se conocen polifosfacenos lineales^[44-52] o fosfacenos films^[53] a los que se les han injertado cadenas poliméricas tales como oligoéteres cortos^[44], poliestireno^[45], poli(dimetilsiloxano)^[46], PMMA^[47-48], poli(oxazolinas)^[49], poli(fenileno vinileno)^[50], oligopeptidos^[51] y otros^[52].

44. Y.Tada, M.Sato, N.Takeno, Y.Nakacho, K.Shigehara. *Chem.Mater.* 6, (1994), 27-30; B.H.Lee, Y.M.Lee, Y.S.Sohn, S.C.Song. *B.Kor.Chem.Soc.* 23, (2002), 549-554. See also, K.Inoue. *In Phosphazenes a Worldwide Insight*. M.Gleria, J.De Jaeger, Eds.; Nova Science Publishers, Inc.: New York, (2004). Chap. 22. p 543.
45. P.Wisian-Neilson, A.Schaefer. *Macromolecules.* 22, (1989), 2003.
46. P.Wisian-Neilson, M.Safiqul Islam. *Macromolecules.* 22, (1989), 2026.
47. J.N.Cambre, P.Wisian-Neilson. *Polymer Preprints.* 44, (2003), 919-920.
48. F.Minto, M.Scoponi, L.Fambri, M.Gleria, P.Bortolus, F.Pradella. *Eur. Polym.J.* 28, (1992), 167-173.
49. J.Young Chang, P.Jeung Park, M.Jung Han. *Macromolecules.* 33, (2000), 321-325.
50. L.M.Leung, C.M.Liu, C.K.Wong, C.F.Kwong. *Polymer.* 43, (2002), 233-237.
51. H.R.Allcock, J.Young Chang. *Macromolecules.* 24, (1991), 993.
52. F.Minto, M.Gleria, P.Bortolus, L.Fambri, A.Pegoretti. *J.Appl.Polym.Sci.* 56, (1995), 747-766; F.Minto, M.Gleria, G.Favero. *J. Macromol. Sci. Pure.* 34, (1997), 2177-2203.

También hay ejemplos de la aproximación inversa (anclaje de cadenas de polifosfacenos sobre polímeros orgánicos lineales^[54] o sobre films de polímeros orgánicos^[55]). Por otra parte también son conocidos polialcoxifosfacenos ramificados con grupos laterales poliéter relativamente cortos^[56,57], copolímeros de estrella basados en cadenas de poliamida pendientes de un ciclofosfaceno central^[58] y poliolefinas con ciclofosfacenos en los grupos laterales^[59].

53. H.R.Allcock, C.J.Nelson, W.D.Coggio. *Chem.Mater.* 6, (1994), 516-524; L.Pemberton, R.De Jaeger, L.Gengembre. *Polymer.* 39, (1998), 1299-1307; S.Lora, M.Carenza, G.Palma, G.Pezzin, P.Caliceti, P.Battaglia, A.Lora *Biomaterials.* 12, (1991), 275-280; F.Minto, V.Borzatta, M.Gleria. *J. Inorg.Organomet. P.* 6, (1996), 171-193; L.Fambri, F.Minto, M.Gleria. *J. Inorg. Organomet. P.* 6, (1996), 195-220.
54. H.R.Allcock, E.S.Powell, A.E.Maher, E.B.Berda. *Macromolecules.* 37, (2004), 5824-5829; H.R.Allcock, E.S.Powell, A.E.Maher, R.L.Prange, C.R.de Denuis. *Macromolecules.* 37, (2004), 3635-3641.
55. L.Pemberton, R.De Jaeger. *Chem.Mater.* 8, (1996), 1391-1395.
56. M.K.Harrup, F.F.Stewart. *J.Appl.Polym. Sci.* 78, (2000), 1092.
57. Y.Chang, S.C.Lee, K.T.Kim, C.Kim, S.D.Reeves, H.R.Allcock. *Macromolecules.* 34, (2001), 269.
58. K.Miyata, Y.Watanabe, T.Itaya, T.Tanigaki, K.Inoue. *Macromolecules.* 29, (1996), 3694.
59. D.E.Brwon, K.Ramachandran, K.R.Carter, C.W.Allen. *Macromolecules.* 34, (2001), 2870.

1.3 Derivados de Polímeros con Metales:

Los complejos macromoleculares son sustancias formadas por fragmentos metal-ligante (M-Ln) coordinados a grupos dadores, que se encuentran asociados a una macromolécula a través de una cadena de átomos o grupo espaciador. Estos compuestos pueden representarse de forma general como se indica en la figura 11.

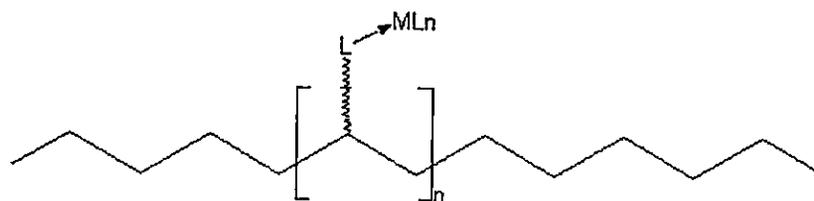


Figura 11: Complejos macromoleculares con fragmentos Metal-Ligante.

Estas especies pueden definirse también como polímeros que contienen metales, o policomplejos, y su estudio constituye un campo muy interesante dentro de la química inorgánica que ha experimentado un rápido desarrollo en los últimos años^[60]. Debido al hecho de soportar metales y a sus propiedades físicas, estas sustancias presentan interés tanto desde el punto de vista puramente científico como tecnológico^[60], ya que de su estudio se extrae información en campos tan diversos como la catálisis^[61-65], síntesis dirigida^[66], bioquímica^[67-70] y electroquímica^[71,72].

60. J.E.Sheats, C.E.Carraher, M.Zeldin, B.Currell. "Inorganic and Metal Containing Polymeric Materials". Plenum Press. Nueva York. (1990).

61. H.R.Allcock, K.D.Lavin, N.M.Tollefson, T.L.Evans. *Organometallics*. 2, (1983), 267.

62. S.C.Tenhaeff, D.R.Tyler. *Organometallics*. 10, (1991), 473.

63. R.A.Dubois, P.E.Garrou, K.D.Lavin, H.R.Allcock. *Organometallics*. 5, (1986), 460.

64. D.C.Sherrington, P.Hodge. "Synthesis and Eaparations using Functional Polymers". Jonh Wiley and Sons. (1988).

65. A.Akelah, A.Moet. "Functionalized Polymers and Their Applications". Chapman and Hall. Cap. 4, (1990), 93.

66. P.K.Dhal, F.H.Arnold. *J.Am.Chem.Soc.* 113, (1991), 7417.

67. H.R.Allcock, T.X.Neenan, B.Boso. *Inorg.Chem.* 24, (1985), 2656

68. H.Nishide, M.Ohyanagi, O.Okada, E.Tsuchida. *Macromolecules*. 19, (1986), 494.

69. H.Nishide, M.Ohyanagi, O.Okada, E.Tsuchida. *Macromolecules*. 21, (1988), 2910.

70. E.Tsuchida, H.Nishide, M.Yuasa, E.Hasegawa, K.Eshima, Y.Matsushita. *Macromolecules*. 22, (1989), 2103.

71. L.A.Worl, G.F. Strouse, J. N.Younathan, S.M.Baxter, T.J. Meyer. *J.Am.Chem.Soc.* 112, (1990), 7571.

72. M.A.Fox, D.A.Chandler, P.Wang. *Macromolecules*. 24, (1991), 4626.



Las propiedades de los policomplejos dependen en gran manera de todas aquellas variables que configuran su naturaleza. Esencialmente estas variables son:

- La cadena polimérica que constituye la base de la macromolécula, y que llamaremos esqueleto polimérico (Ep).
- El grupo dador que posee capacidad coordinativa frente al metal, o grupo ligante (L).
- El grupo espaciador (R) que conecta al ligante con el esqueleto polimérico.
- El fragmento metal-ligante (ML_n) coordinado al polímero.

Por otra parte, en muchas ocasiones no todos los grupos ligantes del complejo polimérico se hallan coordinados a un metal, sino que sólo una fracción de ellos. La proporción de éstos determina el grado de carga, constituyendo otro factor determinante de las propiedades de estas especies. De este modo, una representación aún más general de estos complejos macromoleculares se muestra en la figura 12.

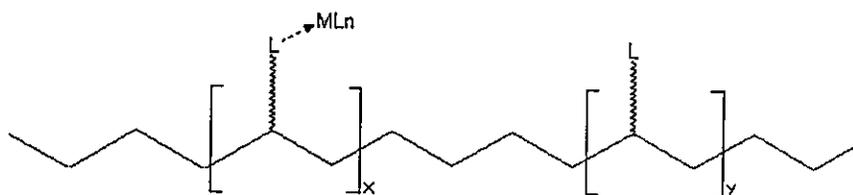


Figura 12: Representación general de los complejos macromoleculares.

Uno de los objetivos de la presente tesis es la preparación y estudio de complejos macromoleculares en los que el esqueleto polimérico es un polifosfaceno y el soporte un grupo fenóxido funcionalizado (figura 13).

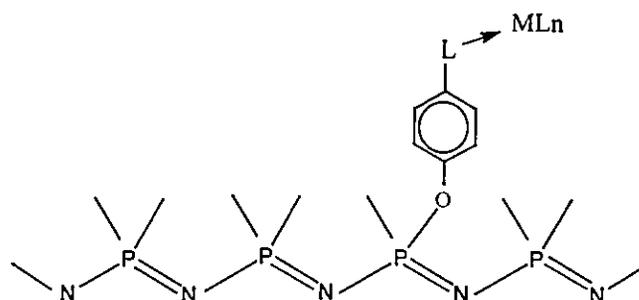


Figura 13: Polifosfacenos soportado por un grupo fenoxi funcionalizado.

En principio, como ligantes pueden utilizarse grupos muy variados, N-dadores de tipo nitrilo (-CN), P-dadores de tipo fosfina (-PR₂) y también C-dadores como los isonitrosos (-CNR) o alquinos (-C≡C-R), siendo este un campo donde convergen la química de polímeros y la química organometálica^[73]. Sin embargo, los complejos del tipo general mostrados en la figura 12 basados en cadenas polifosfacénicas (como el de la figura 13) siguen siendo relativamente escasos^[74]. Uno de los primeros polímeros con ligantes P-dadores fue el polifosfaceno-fosfina^[75] (figura 14).

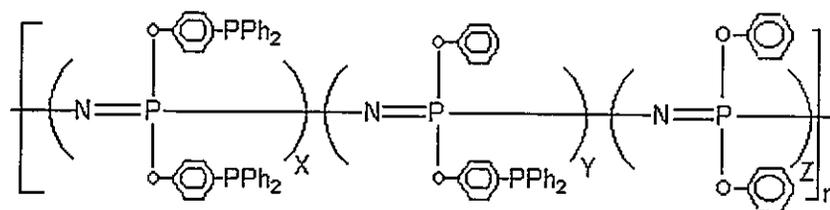


Figura 14: Polímero con ligante P-dadores.

73. H.R.Allcock, J.L.Desorcie, G.H.Riding. *Polyhedron*, 6, (1987), 119.

74. V.Chandrasekhar, K.R.Justin-Thomas. *Appl.Organomet.Chem.* 7, (1993), 1.

75. H.R.Allcock. *Chem.Eng.News*, March 8, (1985), 22.

Este polímero reacciona con AuCl, [H₂Os₃(CO)₁₀], [RhCl(CO)₂]₂, [Fe(CO)₃(diolefina)] y [Mn(THF)(CO)₂(C₅H₄Me)] para dar complejos con distintos grados de carga; algunos de ellos son insolubles por haberse producido entrecruzamiento^[61]. La reacción de Co₂(CO)₈ conduce a la formación de complejos poliméricos cuya capacidad catalítica ha sido ensayada^[63]. También se han preparado compuestos con SnPh₃ y otros grupos^[76]. De la misma forma se han preparado Polifosfaceno-fosfinas con un PPh₂ unido directamente a los átomos de P del esqueleto, es decir, sin grupos espaciadores^[77] (figura 15), los cuales son poco estables y por esto han sido menos estudiado.

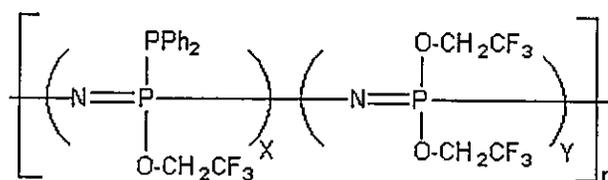


Figura 15: Polifosfaceno-fosfinas unido directamente al P del esqueleto.

76. H.R.Allcock, T.J.Fuller, T.L.Evans. *Macromolecules*. 6, (1980), 1325.

77. H.R.Allcock, I.Manners, M.N.Mang, M.Parvaez. *Inorg.Chem.* 29, (1990), 522.

Otro ejemplo de polifosfacenos que soportan fragmentos organometálicos lo constituyen aquellos que contienen grupos ferrocenilo, de los cuales se conocen varias especies^[78,79] como por ejemplo las mostradas en la figura 16:

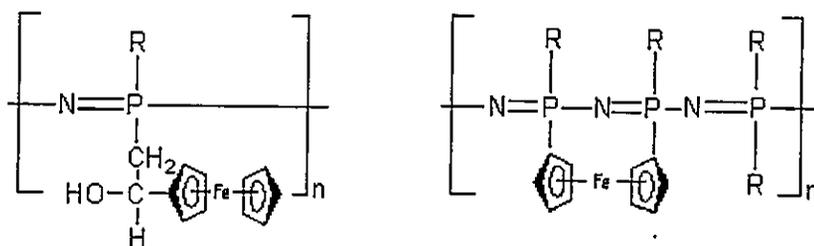


Figura 16: Polifosfacenos que soportan fragmentos ferrocenilo.

Hace un tiempo también se prepararon polímeros con unidades benceno-cromo (figura 17)^[80].

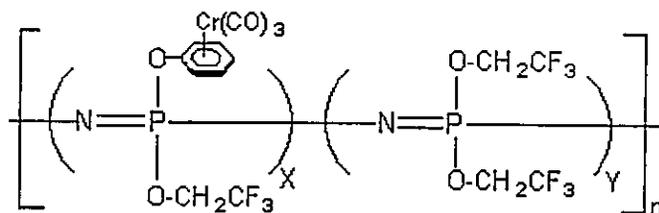


Figura 17: Polímeros con unidades benceno-cromo.

78. P.Wisian-Neilson, R.R.Ford. *Organometallics*, 6, (1987), 2258.

79. H.R.Allcock, J.A.Dodge, I.Manners, G.H.Riding. *J.Am.Chem.Soc.* 113, (1991), 9596.

80. H.R. Allcock, A.A.Dembek, E.H.Klingenberg. *Macromolecules*, 24, (1991), 5208.

Es precisamente con este grupo dador, con el que se logró por primera vez la síntesis de un complejo polimérico cuyo grado de carga del metal es del 100% (figura 18)^[80].

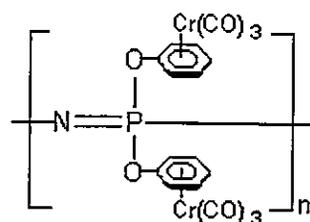


Figura 18: Complejo polimérico cuyo grado de carga del metal es del 100%.

Recientemente se han preparado otros complejos soportados en polifosfacenos a través de ligantes nitrilos^[81-83], piridinas^[84] y fosfinas^[85] con fragmentos $W(CO)_5$, $Cr(CO)_5$ y $Mn(CO)_2(C_5H_4Me)$.

81. G.A.Carriedo, L.Fernández-Catuxo, F.J.García Alonso, P.Gómez-Elipe. *J.Organomet. Chem.* 503, (1995), 59.
 82. C.Díaz, P.Castillo, G.A.Carriedo, F.J.García-Alonso, P.Gómez-Elipe. *Macromol.Chem. And Phys.* 203, (2002), 1912.
 83. C.Díaz, P.Castillo. *J.Inorg. and Organomet.Polym.* 11, (2001), 185.
 84. G.A.Carriedo, P.Gómez Elipe, F.J.García Alonso, L.Fernández Catuxo, M.R.Díaz, S.García Granda. *J.Organomet.Chem.* 498, (1995), 207; G.A.Carriedo, F.J.García-Alonso, J.L.García, C.Díaz, N.Yutronic. *Polyhedron.* 21, (2002), 2587.
 85. G.A.Carriedo, F.J.García-Alonso, P.A.González, J. L.García, C.Díaz, N.Yutronic. *Polyhedron.* 21, (2002), 2579.

Los métodos de síntesis actualmente en uso son los siguientes:

Reacción entre el polifosfaceno ligante y un complejo precursor del fragmento MLn (figura 19). Generalmente se trata de una reacción de sustitución en la esfera de coordinación del metal.

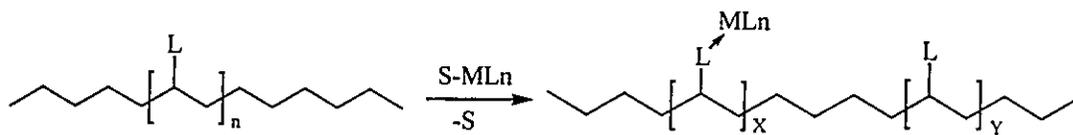


Figura 19: Reacción entre el polifosfaceno ligante y un complejo precursor del fragmento MLn.

Reacción entre un polímero funcionalizado y un complejo capaz de reaccionar con esa función (figura 20). Es también una reacción de sustitución, pero ahora ésta se realizará en el grupo espaciador del esqueleto fosfaceno.

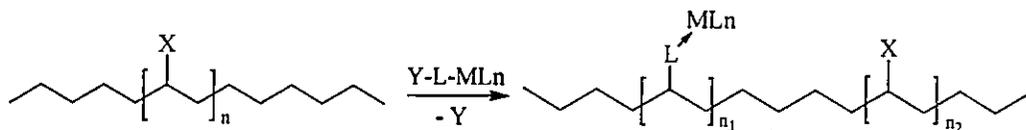


Figura 20: Reacción entre un polímero funcionalizado y un complejo capaz de reaccionar con esa función.

Otras posibilidades como la formación de un complejo monomérico u oligomérico y su posterior polimerización son más raras ya que presentan muchos problemas que las hacen poco útiles desde el punto de vista práctico.

Cada uno de los procedimientos presenta diferentes características y no conducen a resultados equivalentes.

1.4. Postulados e Hipótesis

La presente tesis se basa en los siguientes postulados bien fundamentados en los conocimientos actuales sobre los polímeros inorgánicos del tipo fosfaceno:

- La síntesis de polifosfacenos funcionalizados con grupos CO_2Pr^n y COOH se podrá realizar a través de la reacción secuencial de sustitución de cloro a partir de $[\text{NPCI}_2]_n$, cuyo mecanismo es no-geminal, seguido por un proceso de hidrólisis. Este proceso está muy favorecido en presencia de carbonatos alcalinos, lo que permitirá el empleo de condiciones de reacción muy suaves.
- La generación de cadenas de poliamida sobre los grupos laterales de los polifosfacenos, será posible a través de la conocida apertura de anillo de ϵ -caprolactama promovida sobre grupos $-\text{COOH}$, ya utilizada en modelos cíclicos para formar poliamidas estrella.
- Los complejos organometálicos poliméricos deberían presentar características estructurales y morfológicas que estarían influenciadas por la presencia de metales de transición.

Hipótesis

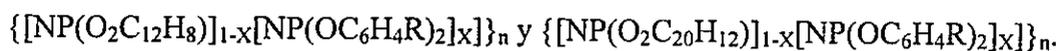
Los conocimientos teóricos y experimentales acumulados sobre copolímeros al azar $[(NPR_2)_{1-x}(NPR_2')_x]_n$ permiten adelantar que sus propiedades variarán en función de su composición química (X y R), lo que permitirá avanzar en el diseño de materiales poliméricos con propiedades predeterminadas.

1.5. Objetivos generales y específicos.

El objetivo general de esta tesis es desarrollar algunas metodologías sintéticas, que puedan conducir al desarrollo de nuevos tipos de polímeros con interés potencial en ciencia de materiales.

Sobre la base de lo expuesto anteriormente y acorde a la investigación bibliográfica, se establecieron los siguientes **Objetivos Específicos**:

1.- Síntesis y caracterización de copolímeros al azar del tipo:



Con $R = CO_2Pr^n$ y $R = COOH$. Donde X varía entre 0 y 1.

2.- Síntesis y caracterización de fosfacenos tipo "peine" con cadenas de poliamida.

Esto conduce a la serie de polifosfacenos del tipo:

$\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_a\text{H}_b)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_y)_2]_x\}_n$. Donde $a = 12$, $b = 8$

Bifenóxifosfacenos, y $a = 20$, $b = 12$ Binaftóxifosfacenos

3. Síntesis y caracterización de copolímeros ligantes de fórmula general:

$\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{R})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{R}')_x]\}_n$ Con $\text{R} = \text{CO}_2\text{Pr}^n$ y $\text{R}' = \text{CN}$, PPh_2 ,

$\text{OC}_6\text{H}_4\text{R}' = \text{OC}_5\text{H}_4\text{N}$ portadores de complejos organometálicos basados en los fragmentos $\text{W}(\text{CO})_5$ y $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})$.

4. Estudio de las propiedades físicas con la variación de X, de cara al desarrollo de nuevos materiales y su posible aplicación.

2.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

Sólidos

Pentacloruro de Fósforo, Sigma-Aldrich p.a.

Cloruro de Amonio, Sigma-Aldrich p.a.

Acido Sulfámico, Sigma-Aldrich p.a.

Sulfato de Calcio Dihidratado, Sigma-Aldrich p.a

Carbonato de Potasio, Sigma-Aldrich p.a.

Carbonato de Cesio, Sigma-Aldrich p.a.

2-2'Dihidroxibifenilo, Sigma-Aldrich p.a.

R(+)-2-2'-1-1'Dihidroxibinaftilo, Merck p.a..

4-Hidroxipropilbenzoato, Sigma-Aldrich p.a.

4-Hidroxipiridina, Sigma-Aldrich.

4-Hidroxicianofenol, Sigma-Aldrich p.a.

Terbutóxido de Potasio, Sigma-Aldrich p.a.

ϵ -Caprolactama, Sigma-Aldrich p.a.

Hexacarbonil Wolframio, Sigma-Aldrich p.a

(Metylciclopentadienil)-Tricarbonil Manganeso, Sigma-Aldrich p.a.

Solventes

1,2,4-Triclorobenceno, Sigma-Aldrich p.a.

Tetrahidrofurano, Merck p.a.

Isopropanol, Merck p.a.

Hexano, Merck p.a.

Diclorometano, Sigma-Aldrich p.a.

Metanol, Sigma-Aldrich p.a.

Trifluoretanol, Sigma-Aldrich.

Cloroformo Deuterado, Sigma-Aldrich.

DimetilSulfóxido Deuterado, Sigma-Aldrich.

2.2 Condiciones Generales de Reacción

Todas las reacciones se realizaron bajo atmósfera de N_2 . Las sales K_2CO_3 y Cs_2CO_3 fueron secadas a $140\text{ }^\circ\text{C}$ antes de ser usadas. Algunos disolventes fueron previamente destilados bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando como agentes deshidratantes sodio, en el caso del Hexano y sodio/benzofenona para THF, este último ha sido tratado previamente con KOH. El hexano utilizado se refiere a la fracción de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición dentro del rango de 60°C a 65°C .

La purificación de PCl_5 se realizó mediante sublimación a vacío.

2.3 Técnicas Instrumentales

Espectroscopía Infrarroja (IR).

Los espectros de IR han sido realizados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Paragon 1000 (Universidad de Oviedo) y en un espectrofotómetro Bruker Vector 22 (Universidad Católica), en pastilla de KBr seco de calidad analítica. Se han registrados en la zona comprendida entre 4000 y 450 cm^{-1} . Las intensidades relativas están expresadas en inglés (m, s, vs, w, vw, br).

Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de RMN de ^1H , ^{31}P , ^{13}C se realizaron en los espectrómetros Bruker AC-200, AV-300, DPX-300 (Universidad de Oviedo) y en un espectrómetro Bruker AC-300 (Universidad Católica), usando CDCl_3 y DMSO-d_6 como disolvente. Todos los valores de los desplazamientos químicos (δ) están expresados en partes por millón (ppm). Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\delta)$ han sido registrados usando como referencia interna la señal de tetrametilsilano (TMS).

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ han sido registrados usando como referencia interna la señal del H_3PO_4 al 85%. En los casos en que el solvente no era deuterado se usó un capilar de D_2O para fijar el campo.

Análisis Elemental.

Los análisis de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno (% en peso) fueron obtenidos mediante un microanalizador Perkin-Elmer 240 (Universidad de Oviedo) y en un microanalizador Fissons CE instruments modelo AE-1108 (Universidad Católica).

Los análisis de Cloro y Wolframio fueron realizados por el laboratorio Galbraith (USA).

Determinación del Peso Molecular (GPC).

El peso molecular medio de los polímeros fueron medidos con un equipo de cromatografía de permeación de gel (GPC) Perkin-Elmer constituido por una bomba isocrática modelo LC-250, un detector ultravioleta-visible modelo LC-290 y un detector de índice de refracción modelo LC-30. Dado que todos los polímeros tienen fenilo los pesos moleculares se obtuvieron utilizando el detector UV, que es más sensible ($\lambda = 254$ nm).

Las muestras fueron preparadas en THF (calidad HPLC) con 0.1% en peso de bromuro de tetra-n-butilamonio a una concentración de 1 mg/ml y se eluyeron con la misma disolución (THF + NBu₄Br) a través de una columna Perkin-Elmer PLGel de tamaño de poro de 10⁵, 10⁴ y 10³ Å a 30°C. Los pesos moleculares aproximados fueron obtenidos usando un calibrado universal de poliestireno estándar.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) fueron medidos en un calorímetro Diferencial Metler DSC 300 equipado con un computador TA 1100 en un rango de temperatura de -50°C a 250°C , salvo que se especifiquen condiciones diferentes. Las muestras de polímeros se calentaron a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo flujo de constante de nitrógeno.

Termogravimetría (ATG).

El análisis térmico gravimétrico fue realizado con un instrumento Mettler TA 4000. Las muestras de polímeros fueron calentadas a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 800°C y mantenidas por $\frac{1}{2}$ hora a esa temperatura bajo flujo de nitrógeno constante.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Las diferentes muestras se colocaron en el portamuestra adecuado y se recubrieron con una capa de oro por algunos minutos a vacío en una cámara dispersora. Las fotografías SEM fueron realizadas en un microscopio electrónico JEOL JSM 1600.

Difracción de Rayos X (RX).

Los difractogramas fueron medidos entre 25 y 300°C con un difractómetro Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ Siemens D-500, usando $\text{Cu(K}\alpha)$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), equipado con una cámara de temperatura Anton Paar TTK (-196 a 300°C).

Polarimetría.

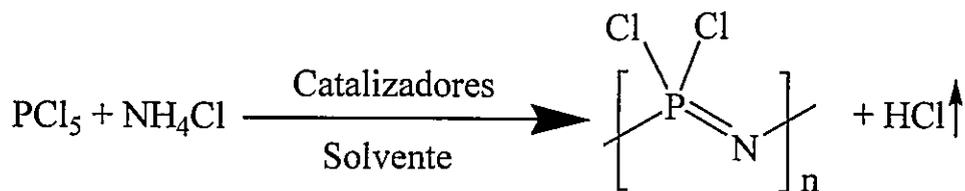
La rotación óptica específica $[\alpha]$ fue medida con un polarímetro Perkin-Elmer 343 a la longitud de onda de la línea D del sodio o a las longitudes de onda disponibles en la lámpara de mercurio (578 nm, 546 nm y 436 nm). La temperatura de medida fue 25°C y el disolvente usado fue CHCl_3 a una concentración de $c = 1 \text{ gmL}^{-1}$. La exactitud de las medidas fue comprobada usando como muestra patrón la (-)-Zinconidina en etanol siendo el rango de $106 \pm 3 \text{ }^\circ\text{mLdm}^{-1}\text{g}^{-1}$ a $c = 1.5 \text{ gmL}^{-1}$.

2.4 Procedimientos Experimentales

2.4.1 Síntesis del precursor $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n$

El polímero precursor $[\text{N}(\text{PCl}_2)]_n$ fue generado en solución, a través del calentamiento de PCl_5 (20 g, 96 mmol) y NH_4Cl (5.14 g, 96 mmol) en 1,2,4-triclorobenceno a la temperatura de ebullición en presencia del catalizador ácido sulfámico (23 mg, 0.24 mmol) y una cantidad conocida de agua en forma de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21 mg, 0.12 mmol), que también actúa como catalizador reduciendo el periodo de inducción. Siguiendo este procedimiento puede obtenerse poli(diclorofosfaceno) lineal tras 3,5 horas de agitación^[86]. La reacción se controló por RMN de ^{31}P obteniéndose una única señal a $\delta = -17$ ppm.

Esquema general de síntesis:



86. G.A.Carriedo, F.J.García Alonso, P.Gómez Elípe, J.I.Fidalgo, J.L.García Álvarez, A.Presa Soto. *Chem.Eur.J.* 9, (2003), 3833.

2.4.2 Síntesis y Caracterización de los nuevos fosfacenos copolímeros funcionalizados.

2.4.2.1 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_x\}_n$ (1)

A partir de a mmol de $[\text{NPCl}_2]_n$ disuelto en 200 ml de THF, se agregó $a(1-x)$ mmol de 2,2'-(OH) C_6H_4 - C_6H_4 (OH) y $4a(1-x)$ mmol de K_2CO_3 en la primera etapa y se dejó a reflujo entre 14 a 22 horas con agitación mecánica. Al cabo de este tiempo se confirma el grado de sustitución con RMN de ^{31}P y se procede a añadir $2.32ax$ mmol (16% de exceso) de $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr}$ con $2.32ax$ mmol de Cs_2CO_3 a reflujo entre 14 a 22 horas con agitación mecánica. En esta segunda etapa nuevamente se confirma el término de la sustitución con RMN de ^{31}P . Posteriormente se purificó precipitando el polímero sobre H_2O (1,5 L), obteniéndose un precipitado, que fue disuelto en THF, se concentró y reprecipitó en H_2O (1,5 L); luego se reprecipitó una vez de THF/IPA siempre y cuando sea $X < 0,5$ ya que cuando $X > 0,5$ son parcialmente solubles y finalmente en THF/Hexano. Estos fueron secados a vacío, primero a temperatura ambiente y después a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante tres días.

Tabla 1: Rendimientos para la serie 1.

Polímero	X	Fórmula (PM, unidad repetida)	Rendimiento (%)
1a	0.2	C _{13.6} H _{10.8} NO _{2.8} P (264.01)	72
1b	0.35	C _{14.8} H _{12.9} NO _{3.4} P (290.14)	55
1c	0.5	C ₁₆ H ₁₅ NO ₄ P (316.27)	57
1d	0.7	C _{17.6} H _{17.8} NO _{4.8} P (351.11)	46
1e	0.85	C _{18.8} H _{19.9} NO _{5.4} P (377.24)	40
1f	1.0	C ₂₀ H ₂₂ NO ₆ P (403.36)	65

Tabla 2: Análisis Elemental para la serie 1.

Polímero	X	%C Calc.(Enc)	%H Calc.(Enc)	%N Calc.(Enc)
1a	0.2	61.9 (62.0)	4.10 (3.90)	5.30 (5.37)
1b	0.35	61.3 (59.2)	4.48 (4.64)	4.83 (4.81)
1c	0.5	60.8 (60.3)	4.78 (4.51)	4.43 (4.52)
1d	0.7	60.2 (59.6)	5.11 (4.85)	3.99 (4.14)
1e	0.85	59.9 (58.5)	5.32 (4.99)	3.71 (3.52)
1f	1.0	59.5 (59.0)	5.50 (5.08)	3.47 (3.17)

Caracterización Espectroscópica General:

¹H-RMN (ppm, CDCl₃): 7.5-6.5 m, br. (C₁₂H₈ y C₆H₄); 4.1 m, br. (OCH₂); 1.7 m, br. (-CH₂); 1.0m, br.(CH₃).

¹³C-RMN (ppm, CDCl₃): 166 (CO); 155 (C₁-OC₆H₄), 131 (C_{3,3'}-OC₆H₄), 126 (C₄-OC₆H₄), 120 (C_{2,2'}-OC₆H₄); 148 (C₂-C₁₂H₈), 130-122 (C₁₂H₈); 66 (OCH₂); 22 (-CH₂); 10 (CH₃).

IR (cm⁻¹, KBr): 3064-3072 w [νCH-Aryl]; 2965-2969 m, 2876-2881m [νCH-Alquil]; 1716-1721, ausente para X=0 y vs para X=1 [νCO]; 1603, w para X=0 y Vs para X=1; 1501-1504 s, 1478-1465, s para X=0 y w para X=1 [νC=C Aryl anillo]; 1278-1275, m para X=0 y vs para X=1, 1245-1250, s para X=0 y sh para X=1, 1192-1211, vs para X=0 y s para X=1 [νNP]; 1115-1110, ausente para X=0 y vs para X=1, 1096 s [νPOC]; 951-940 vs, br [δPOC].

Tabla 3: RMN ³¹P (ppm, CDCl₃) para la serie 1.

Polímero	X	δ [NP(C ₁₂ H ₈ O ₂)]	δ [NP(OC ₆ H ₄ CO ₂ Pr) ₂]
1a	0.2	- 5.3	- 23.4
1b	0.35	- 4.4	- 22.4
1c	0.5	- 4.5	- 21.4 a - 23.0
1d	0.7	- 4.0	- 21.4
1e	0.85	- 4.2	- 20.2 a -22.3
1f	1.0	-	- 20

Tabla 4: Temperatura de transición vítrea (DSC), Distancias interplanares (RX) y Pesos moleculares (GPC) para la serie 1.

Polímero	X	T _g (°C)	2θ	d (Å)	Mw	(PDI)
1a	0.2	113	7.5	11.8	850 000	(3.3)
1b	0.35	77	6.3	14.0	670 000	(2.5)
1c	0.5	41	6.0	14.7	1 250 000	(3.4)
1d	0.7	16	5.7	15.5	1 580 000	(3.4)
1e	0.85	-1	5.5	16.1	1 590 000	(2.2)
1f	1.0	- 14	4.5	19.6	1 000 000	(2.0)

Tabla 5: Pérdida de masa (ATG) para la serie 1.

Polímero	X	30-300°C	300-800 °C	0.5 h a 800°C	Residuo final (%)
1a	0.2	2.5	71.5	4	22
1b	0.35	2	77	2.5	18.5
1c	0.5	3	84	4	9
1d	0.7	1	71	7.5	20.5
1e	0.85	2.5	74	12	11.5
1f	1.0	1	71	11	17

2.4.2.2 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_x\}_n$ (2)

A una disolución de a mmol de $[\text{NPCI}_2]_n$ en THF, se agregó $a(1-x)$ mmol de R(+)-2,2'-(OH)₂C₂₀H₁₂ y $4a$ mmol de Cs₂CO₃ en la primera etapa y se dejó a reflujo entre 4 a 14 horas. Al cabo de este tiempo se confirmó el grado de sustitución con RMN de ³¹P y se añadió $3ax$ mmol (50% de exceso) de OHC₆H₄CO₂Pr a reflujo por 22 horas. En esta segunda etapa nuevamente se confirmó el término de la sustitución con RMN de ³¹P. Posteriormente se purificó precipitando el polímero sobre H₂O (1,5 L), obteniéndose un precipitado blanco, que se disolvió en THF, se concentró y reprecipitó en H₂O (1,5 L); luego se reprecipitó una vez de THF/IPA siempre y cuando sea $X < 0,5$ ya que cuando $X > 0,5$ son parcialmente solubles y finalmente en THF/Hexano. Estos fueron secados a vacío, primero a temperatura ambiente y después a 70 °C durante tres días.

Tabla 6: Rendimientos para la serie 2.

Polímero	X	Fórmula (PM, unidad repetida)	Rendimiento (%)
2a	0.2	C ₂₀ H ₁₄ NO _{2.8} P (344.10)	82
2b	0.4	C ₂₀ H ₁₆ NO _{3.6} P (358.92)	77
2c	0.45	C ₂₀ H _{16.2} NO _{3.68} P (362.62)	64
2d	0.5	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄ P (366.33)	66
2e	0.55	C ₂₀ H _{17.5} NO _{4.2} P (370.03)	85
2f	0.7	C ₂₀ H ₁₉ NO _{4.8} P (381.14)	75
2g	0.8	C ₂₀ H ₁₉ NO _{4.8} P (388.55)	54

Tabla 7: Análisis Elemental para la serie 2.

Polímero	X	%C Calc.(Enc)	%H Calc.(Enc)	%N Calc.(Enc)
2a	0.2	69.8 (69.1)	4.10 (3.96)	4.07 (4.14)
2b	0.4	66.9 (65.0)	4.49 (4.47)	3.90 (3.95)
2c	0.45	66.2 (64.3)	4.59 (4.61)	3.89 (4.02)
2d	0.5	65.6 (62.6)	4.68 (4.59)	3.82 (4.34)
2e	0.55	64.9 (63.4)	4.77 (5.14)	3.78 (3.89)
2f	0.7	63.0 (60.2)	5.02 (4.69)	3.67 (3.64)
2g	0.8	61.8 (59.9)	5.19 (5.13)	3.60 (3.93)

Caracterización Espectroscópica General:

¹H-RMN (ppm, CDCl₃): 8.3-6.5 m, br. (C₂₀H₁₂ y C₆H₄); 4.1 m, br. (OCH₂); 1.7 m, br. (-CH₂); 0.9m, br.(CH₃).

¹³C-RMN (ppm, CDCl₃): 166 (CO); 154 (C₁-OC₆H₄), 131 (C_{3,3'}-OC₆H₄), 126 (C₄-OC₆H₄), 120 (C_{2,2'}-OC₆H₄); 147 (C₂-C₂₀H₁₂), 133-121 (C₂₀H₁₂); 66 (OCH₂); 22 (-CH₂); 10 (CH₃).

IR (cm-1, KBr): 3054-3072 w [νCH-Aryl]; 2965-2969 m, 2877-2881 w [νCH-Alquil]; 1717-1721, ausente para X=0 y vs para X=1 [νCO]; 1602, ausente para X=0 y s para X=1; 1506-1504 s, 1459-1465 m [νC=C Aryl anillo]; 1320-1311, ausente para X=1 m, 1260-1275, s para X=0 y vs para X=1, 1220-1215 vs [νNP]; 1109 ausente para X=0 y vs para X=1, 1096 ausente para X=0 y vs para X=1, 1073 vs para X=0 y ausente para X=1 [νPOC]; 966-930 vs, br [δPOC].

Tabla 8: RMN ^{31}P (ppm, CDCl_3) para la serie 2.

Polímero	X	δ [$\text{NP}(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2)$]	δ [$\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr})_2$]
2a	0.2	- 3.5	- 25.0
2b	0.4	- 4.0	- 22.1a -24.6
2c	0.45	- 3.6	- 22.4 a - 24.3
2d	0.5	- 4.1	- 22.4 a - 24.3
2e	0.55	- 4.3	- 22.0 a -24.3
2f	0.7	-2.3	-18.7 a -22.4
2g	0.8	-3.8	- 20.3 a -22.2

Tabla 9: Pesos moleculares (GPC) para la serie 2.

Polímero	X	Mw (PDI)
2a	0.2	1 200 000 (2.5)
2b	0.4	1 330 000 (2.4)
2c	0.45	1 380 000 (2.2)
2d	0.5	1 860 000 (3.0)
2e	0.55	1 470 000 (2.4)
2f	0.7	1 570 000 (2.1)
2g	0.8	1 690 000 (2.3)

Tabla 10: Temperatura de transición vítrea (DSC), Distancias Interplanares (RX) y Rotación Especifica para la serie 2.

Polímero	X	Tg (°C)	2θ	d (Å)	$[\alpha]$
2a	0.2	227	6.0	14.7	- 131
2b	0.4	134	5.4	16.4	- 125
2c	0.45	116	5.7	15.5	- 112
2d	0.5	92	5.6	15.7	-119
2e	0.55	86	5.5	16.1	-108
2f	0.7	33	5.0	17.6	-73
2g	0.8	24	5.0	17.6	- 58

Tabla 11: Pérdida de masa (ATG) para la serie 2.

Polímero	X	30-300°C	300-800 °C	0.5 h a 800°C	Residuo final (%)
2a	0.2	1.5	56	6.5	36
2b	0.4	2.5	72	7.5	18
2c	0.45	1	72	6	11
2d	0.5	2.5	72	5	20.5
2e	0.55	1	75	3.5	21.5
2f	0.7	2	65.5	8.5	24
2g	0.8	2	67.5	8	22.5

2.4.3 Obtención de los derivados ácidos carboxílicos mediante la hidrólisis a partir de los carboxilatos.

2.4.3.1 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]_x\}_n$ (3)

Se disolvió KOBU^t (4 mmol por mmol de $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr}$) en 25 ml de THF, se adicionaron 2 gotas de agua y se agitó a 0°C por algunos minutos. Paralelamente se disolvieron los copolímeros seleccionados de las familias 1 en 25 ml de THF, una vez disuelto se introduce en la solución de KOBU^t y se dejó en agitación por 48 horas a temperatura ambiente. Luego se preconcentró a mitad de volumen y se precipitó en HCl diluido (formado por 100 ml de ácido concentrado y 400 ml de agua), posteriormente se lavó con agua hasta pH neutro. Se obtuvieron sólidos blancos. Se dejó a vacío por 3 días a 25°C .

Tabla 12: Rendimientos para la serie 3.

Polímero	X	Fórmula (PM, unidad repetida)	Rendimiento (%)
3a	0.2	$\text{C}_{12.4}\text{H}_{8.4}\text{NO}_{2.8}\text{P}$ (247.2)	97.1 %
3b	0.35	$\text{C}_{12.7}\text{H}_{8.7}\text{NO}_{3.4}\text{P}$ (260.7)	42 %
3c	0.5	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_4\text{P}$ (274.2)	98.9 %
3d	0.7	$\text{C}_{13.4}\text{H}_{9.4}\text{NO}_{4.8}\text{P}$ (292.2)	97.8 %
3e	0.85	$\text{C}_{13.7}\text{H}_{9.7}\text{NO}_{5.4}\text{P}$ (305.7)	97.1 %
3f	1.0	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{P}$ (319.2)	97.7 %

Tabla 13: Análisis Elemental para la serie 3.

Polímero	X	%C Calc.(Enc.)	%H Calc.(Enc.)	%N Calc.(Enc.)
3a	0.2	60.2 (59.2)	3.4 (4.34)	5.66 (5.38)
3b	0.35	58.5 (57.8)	3.86 (3.43)	5.37 (5.23)
3c	0.5	56.8 (54.4)	3.28 (3.5)	5.1 (4.93)
3d	0.7	55.1 (53)	3.24 (3.28)	4.79 (4.09)
3e	0.85	53.8 (51.5)	3.18 (3.27)	4.58 (4.69)
3f	1.0	52.7 (50.23)	3.15 (3.26)	4.39 (4.23)

Caracterización Espectroscópica General:

^1H -RMN (ppm, DMSO- d_6): 12.7 (OH), 7.5-6.5 m, br. (C_{12}H_8 y C_6H_4).

^{13}C -RMN (ppm, DMSO- d_6): 166 (CO); 155 ($\text{C}_1\text{-OC}_6\text{H}_4$), 133 ($\text{C}_{3,3'}\text{-OC}_6\text{H}_4$), 126 ($\text{C}_4\text{-OC}_6\text{H}_4$), 120 ($\text{C}_{2,2'}\text{-OC}_6\text{H}_4$); 148 ($\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8$), 130-122 (C_{12}H_8).

IR (cm^{-1} , KBr): 3400-3450 s con un máximo a 3440 más definido a medida que X aumenta [νOH]; 3064-3075 w [$\nu\text{CH-Aryl}$]; 2655 w, 2530 w [dimerico COOH-HOOC]; 1692-1694 br, ausente para $X=0$ y vs para $X=1$ [νCO]; 1603, w para $X=0$ y Vs para $X=1$; 1505-1503 m, 1478-1425, s para $X=0$ y w para $X=1$ [$\nu\text{C=C Aryl anillo}$]; 1273 m para $X=0$ y s para $X=1$, 1246-1248, s para $X=0$ y s para $X=1$, 1192-1209, vs para $X=0$ y s para $X=1$ [νNP]; 1097 w a m [νPOC]; 950-920 br [$\delta\text{-POC}$]; 786 [$\delta\text{-PNP}$]; 752 decrece cuando X aumenta, 770 aumenta cuando X aumenta [$\delta\text{-CHarom}$]; 609 w, 540 w [otros].

Tabla 14: RMN ³¹P (ppm, DMSO-d₆) y Distancias Interplanares para la serie 3.

Polímero	X	δ [NP(C ₁₂ H ₈ O ₂)]	δ [NP(OC ₆ H ₄ CO ₂ H) ₂]	2θ	d (Å)
3a	0.2	- 5	- 22.5	7.0	12.6
3b	0.35	- 4.6	- 22.3	6.7	13.2
3c	0.5	- 4.5	- 21.9	6.0	14.7
3d	0.7	- 4.0	- 21.3	5.7	15.5
3e	0.85	- 3.5	- 19.8 a -20.4	5.3	16.7
3f	1.0	-	- 20.3	5.0	17.7

Tabla 15: Pérdida de masa (ATG) para la serie 3.

Polímero	X	Secado %	Rango °C	%	Rango °C	%	0.5 h a 800°C	Residuo (%)
3a	0.2	4.0	220 - 280	4.0	280 - 800	64	3.5	24.5
3b	0.35	1.5	230 - 308	12	308 - 800	61	2.5	23
3c	0.5	4.5	220 - 350	23	350 - 800	55	3.0	14.5
3d	0.7	1	140 - 253	8.5	253 - 800	43	4.0	43.5
3e	0.85	2.5	172 - 430	37	430 - 800	18	9.5	33
3f	1.0	2.5	172 - 428	32	428 - 800	19.5	9	37

2.4.3.2 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]_x\}_n$ (4)

Sé disolvió KOBU^t (4 mmol por mmol de $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr}$) en 25 ml de THF y se adicionó 2 gotas de agua y se agitó a 0°C por algunos minutos. Paralelamente se disolvieron los copolímeros seleccionados de las familias 2 en 25 ml de THF, una vez disuelto se introduce en la solución de KOBU^t y se dejó en agitación por 48 horas a temperatura ambiente. Luego se preconcentró a mitad de volumen y se precipitó en HCl diluido (formado por 100 ml de ácido concentrado y 400 ml de agua), posteriormente se lavó con agua hasta pH neutro. Se obtuvieron sólidos blancos. Se deja a vacío por 3 días a 25°C .

Tabla 16: Rendimientos para la serie 4.

Polímero	X	Fórmula (PM, unidad repetida)	Rendimiento (%)
4a	0.2	$\text{C}_{18.8}\text{H}_{11.6}\text{NO}_{2.8}\text{P}$ (327.3)	97.7
4b	0.4	$\text{C}_{17.6}\text{H}_{11.2}\text{NO}_{3.6}\text{P}$ (325.3)	98.8
4c	0.45	$\text{C}_{17.3}\text{H}_{11.1}\text{NO}_{3.8}\text{P}$ (324.8)	96.3
4d	0.7	$\text{C}_{15.8}\text{H}_{10.6}\text{NO}_{4.8}\text{P}$ (322.2)	97.9

Tabla 17: Análisis Elemental para la serie 4.

Polímero	X	%C Calc.(Enc.)	%H Calc.(Enc.)	%N Calc.(Enc.)
4a	0.2	69.0 (66.8)	3.57 (3.22)	4.28 (4.07)
4b	0.4	65.0 (63.0)	3.47 (3.19)	4.31 (4.81)
4c	0.45	64.0 (62.9)	3.45 (3.16)	4.31 (4.71)
4d	0.7	58.8 (56.3)	3.32 (3.47)	4.35 (4.43)

Caracterización Espectroscópica General:

^1H -RMN (ppm, DMSO- d_6): 12.7 (OH); 7.6-6.7 m, br. ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ y C_6H_4).

^{13}C -RMN (ppm, DMSO- d_6): 166 (CO); 154 ($\text{C}_1\text{-OC}_6\text{H}_4$), 131 ($\text{C}_{3,3'}\text{-OC}_6\text{H}_4$), 126 ($\text{C}_4\text{-OC}_6\text{H}_4$), 120 ($\text{C}_{2,2'}\text{-OC}_6\text{H}_4$); 147 ($\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{H}_{12}$), 133-121 ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$).

IR (cm^{-1} , KBr): 3440 m ausente para $X=0$ y vs para $X=1$ [νOH], 3055-3075 w [$\nu\text{CH-Aryl}$]; 2650 w, 2530 w [dimerio COOH--HOOC]; (1694-1698, ausente para $X=0$ y s para $X=1$) [νCO]; (1593-1602 m para $X=0$ y Vs para $X=1$); 1505-1508 m, 1425-1459, s para $X=0$ y sh para $X=1$ [$\nu\text{C=C Aryl anillo}$]; 1313-1318, 1258-1272, 1215-1219, vs para $X=0$ y s para $X=1$) [νNP]; 1072-1100 s [νPOC]; 960-935 s, br) [δPOC]; 860, 812 decrece cuando X aumenta; 772 aumenta cuando X aumenta; 748, 714, 695 decrecen cuando X aumenta [$\delta\text{-CHarom}$]; 570 s [otros] .

Tabla 18: RMN de ^{31}P (ppm, DMSO- d_6) para la serie 4.

Polímero	X	δ [$\text{NP}(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2)$]	δ [$\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})$]
4a	0.2	- 3.2	- 23.2
4b	0.4	- 3.4	- 22.7
4c	0.45	-3.5	-22.3
4d	0.7	- 3.9	- 21.3

Tabla 19: Distancias Interplanares (RX) y Rotación específica para la serie 4.

Polímero	X	2 θ	d(Å)	[α]
4a	0.2	6.0	14.7	-83.4
4b	0.4	5.7	15.5	-79.1
4c	0.45	5.7	15.5	-77.2
4d	0.7	5.5	16.1	-58.4

Tabla 20: Pérdida de masa (ATG) para la serie 4.

Polímero	X	Secado %	Rango °C	%	Rango °C	%	0.5 h 800°C	Residuo (%)
4a	0.2	1.5	115 - 600	52	600 - 800	5.5	7.5	33.5
4b	0.4	1.5	180 - 340	14	340 - 800	52	6	27
4c	0.45	2	140 - 340	14	340 - 800	53	7	24.5
4d	0.7	2	140 - 250	4.5	250 - 800	41	9	43.5

Todos los derivados ácidos fueron insolubles en THF por lo que las medidas de Peso molecular vía GPC, no se hicieron.

Las medidas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) no nos permitieron distinguir los valores de Tg de estas familias.

2.4.4 Reacción de Polímeros ácidos (3 y 4) con ϵ -Caprolactama para obtener Polifosfacenos con injertos de poliamida.

2.4.4.1 Síntesis y Caracterización de $\{[NP(O_2C_{12}H_8)]_{1-x}[NP(OC_6H_4CO[NH-(CH_2)_5-CO]_m)_2]_x\}_n$ (5) y $\{[NP(O_2C_{20}H_{12})]_{1-x}[NP(OC_6H_4CO[NH-(CH_2)_5-CO]_m)_2]_x\}_n$ (6)

En el siguiente procedimiento general el grado de funcionalización (GF) corresponde a los mmol de grupos COOH por gramo de polímero.

Una mezcla sólida de los polímeros seleccionados de las familias 3 o 4 (0.1 g, 0.1GF mmol de COOH) y ϵ -Caprolactama (0.0113.GF.R g., 0.1.GF.R mmol, siendo $R = 5$ o 10) se introdujeron en un tubo Carius, el cual se selló a vacío y se calentó en un horno a 230 °C por 15 horas (cerca de 160 °C la mezcla funde). El producto sólido se sacó del tubo y se dejó en agitación con 150 ml de THF por 7 días, posteriormente se filtró y lavó con THF caliente, obteniéndose sólidos blancos.

Tabla 21: Análisis elemental, Rendimientos y % de Fósforo para las series 5 y 6.

Polímero	X	R ^a	%C	%H	%N	Rendimiento ^b	P ^c
5a	0.5	5	57.8	7.58	10.1	75	65
5b	0.7	5	58.6	7.80	10.3	82	79
5c	1.0	5	58.6	8.65	11.7	85	62
5d	0.2	10	52.4	6.21	8.36	76	48
5e	0.5	10	58.0	8.18	10.8	86	55
5f	0.7	10	59.6	8.66	10.8	91	64
5g	1.0	10	59.1	8.47	11.3	92	50
6a	0.2	5	55.3	5.88	9.36	11	----
6b	0.45	5	58.5	7.57	10.1	61	50
6c	0.7	5	57.0	8.68	10.7	74	64

^a R es la razón entre mmol ϵ -caprolactam/ mmol-COOH.

^b % de producto lavado insoluble de la masa total de los reactantes.

^c % de átomos de Fósforo en el producto, que son $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]$, $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]$, o $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-CO-})_2]$, medido por RMN ^{31}P en solución de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:1).

Caracterización espectroscópica general:

^{31}P -RMN (ppm, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:1) capilar de D_2O): -3 br $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]$; -4 br $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]$; desde -23 a -20 cuando X aumenta $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONH-Nylon-6})_2]$.

IR (cm^{-1} , KBr): 3450 sh, 3003 s, 3084 w, 2940 s, 2866 w (ν -CH poliamida); 1641 vs $\nu(\text{CO})$; 1544 (δ -NH); 1249, 1209-1201, 1169 (ν -PN); 1096 int. aumenta cuando X decrece (ν -PCO); 930-940 (δ -POC); 788 int. aumenta cuando X decrece (δ -CH aromáticos de Bifenol). Otras bandas: 1500 w, 1463 w, 1417 w, 1372 w, 1264 w, 1213 w, 1016 w, 853 w, 691 w, 611 w, 520-540 w, br.

Tabla 22: Análisis térmico Gravimétrico (ATG) para las series 5 y 6.

Polímero	Secado 50-200 (°C)	T _{max} (°C)	Pérdida de masa (%)	Pérdida ½ h a 800 °C	Residuo final(%)
5a	3.6	372	85.2	1.6	9.6
5b	1.5	334	90	2.0	6.5
5c	5.1	335	89.2	2.0	3.7
5d	3.5	392	84.9	1.2	10.4
5e	4.0	380	88.4	2.0	5.6
5f	3.0	390	91.0	2.0	4.0
5g	3.0	378	92.8	1.4	3.3
6a	6.1	432	88.6	1.6	3.7
6b	3.5	370	86.4	2.7	7.4
6c	7.8	373	91.0	0.6	0.6

Tabla 23: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para las series 5 y 6.

Polímero	Calentamiento ^a		Cristalización ^b		$\Delta H_c(4)/\Delta H_c(2)^c$	%poliamida ^d
	T _{máx} (°C)	ΔH_f (Jg ⁻¹)	T _{max} (°C)	ΔH_c (Jg ⁻¹)		
5a	170,180	25	135	24	1.1	56
5b	175, 185	37	135	37	1.0	67
5c	180, 200	18	150	56	1.1	78
5d	180	64	135	17	0.55	65
5e	195, 205	24	170	45	1.0	81
5f	200, 210	42	170	49	1.1	83
5g	205, 215	42	180	58	1.0	86
6a	----	----	----	----	----	----
6b	180	36	----	----	----	58.2
6c	185	35	140	31.8	0.93	71
Nylon-6^e	225	47	170	57	1.0	100

^a Medición en el segundo calentamiento (barrido N° 3).

^b Medición en el segundo enfriamiento (barrido N° 4)

^c Relación de los ΔH_c del 2° y 1^{er} proceso de enfriamiento (i.e. 4° y 2° barrido)

^d Máxima (%) de poliamida calculada para un hipotético 100 % de conversión.

^e Se midió bajo las mismas condiciones para efectos comparativos.

2.4.5 Síntesis y Caracterización de Copolímeros Ligantes.

2.4.5.1 {[NP(O₂C₁₂H₈)_{0.5}[NP(OC₆H₄CO₂CH₂CH₂CH₃)(OC₆H₄CN)]_{0.5}]_n (7)

A una solución de [NPCl₂]_n (2.08 g; 17.9 mmol) en THF (200 ml) se adicionó 2,2'-(OH)C₆H₄-C₆H₄(OH) (1.67 g; 8.96 mmol), K₂CO₃ (2.48 g; 17.9 mmol) y más THF (50 ml), se dejó a reflujo por 15 horas con agitación mecánica. Al cabo de este tiempo se confirmó el grado de sustitución con RMN de ³¹P y se procedió a añadir OHC₆H₄CO₂Pr (1.61 g; 8.97 mmol) y Cs₂CO₃ (6.4 g; 19.7 mmol), se continuó el reflujo por 9 horas con agitación mecánica. Luego se añadió HOC₆H₄CN (1.2 g, 9.87 mmol) y más THF (100 ml) a reflujo por 24 horas con agitación mecánica. Se confirmó el término de la sustitución por RMN de ³¹P. Posteriormente se procedió a purificar precipitando el polímero en THF/AGUA (2 veces), THF/IPA y finalmente en THF/Hexano. Se secó en estufa a vacío a 50 °C por 72 horas.

Rendimiento: 3.67 g (71.8 %). PM = 285.8 g/mol.

<u>Análisis elemental:</u>	% C	% H	% N
Calculado para C _{14.5} H _{11.5} N _{1.5} O ₃ P	60.9	4.06	7.35
Encontrado	57.9	3.38	6.37

Datos Espectroscópicos:

^{31}P -RMN (ppm, CDCl_3): -4.8[$\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)$]; -22,2 [($\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})$)]

^1H -RMN (ppm, CDCl_3): 7,5- 6,5 m, br. (C_{12}H_8 y C_6H_4); 4.2 m, br. (OCH_2);
1.73 m, br. (CH_2); 0.94 m, br. (CH_3).

^{13}C -RMN (ppm, CDCl_3): 166 (CO); 154 (s, $\text{C}_1\text{-OC}_6\text{H}_4$), 133 ($\text{C}_{3,3}\text{-OC}_6\text{H}_4$), 126 ($\text{C}_4\text{-OC}_6\text{H}_4$), 120 ($\text{C}_{2,2}\text{-OC}_6\text{H}_4$); 148.2 ($\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8$), 130-122 (C_{12}H_8); 112.4 (CN); 66,4 (OCH_2); 22,1 (CH_2); 10,5 (CH_3).

IR (cm^{-1} , KBr): 3067 w [$\nu\text{CH-Aryl}$]; 2965 m [$\nu\text{CH-Alifáticos}$]; , 2877 w [$\nu\text{CH-Alquil}$]; 2228 m [$\nu(\text{CN})$]; 1717 s [$\nu(\text{CO})$]; 1603 s, 1505 s, [$\nu\text{C}=\text{C aromaticos}$]; 1478 m [$\delta\text{CH-Alifáticos}$]; 1273 s, 1244 m [$\nu(\text{COP})$]; 1196 vs, br. 1162 s, [(νPN)]; 1095 m [(νPOC)]; 928 s, br. [(νPOC)], 784 s, 752 m, 716 m, 609 w, 536 s [otros].

Otros datos:

Mw (GPC): 1.300.000; Polidispersidad (Mw/Mn): 2.4

TG (DSC): 64.5 °C; $\Delta\text{Cp}(\text{J}[\text{gK}]^{-1}) = 0.16$

ATG: Una pérdida de masa a los 347 °C del 72 % y tras calentar por 30 minutos a 800 °C sufre una segunda pérdida del 7.3 %, dejando un residuo final de 17.2 %.

2.4.5.2 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{0.5}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]_{0.5}\}_n$ (8)

A una solución de $[\text{NPCI}_2]_n$ (1.5 g; 12.9 mmol) en THF (200 ml) se agregó 2,2'-(OH) C_6H_4 - C_6H_4 (OH) (1.2 g; 6.45 mmol), K_2CO_3 (1.78 g; 12.9 mmol) y más THF (50 ml), luego se dejó a reflujo por 14 horas con agitación mecánica. Al cabo de este tiempo se confirmó el grado de sustitución con RMN de ^{31}P y se añadió $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr}$ (1.16 g; 6.45 mmol) y Cs_2CO_3 (10.5 g; 32.3 mmol), se continuó el reflujo por 9 horas con agitación mecánica. Luego se añadió $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (2.5 g, 9.03 mmol) y más THF (80 ml) a reflujo por 20 horas con agitación mecánica. Se confirmó el término de la sustitución por RMN de ^{31}P . Posteriormente se procedió a purificar preconcentrando a mitad de volumen y precipitando el polímero en THF/AGUA (2 veces), THF/IPA y finalmente en THF/Hexano. Se dejó secar en estufa a vacío a 50 °C por 72 horas.

Rendimiento: 3.2 g (67.5 %). PM = 365.2 g/mol.

<u>Análisis elemental:</u>	% C	% H	% N
Calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{16.5}\text{NO}_3\text{P}_{1.5}$	65.8	4.55	3.82
Encontrado	61.6	5.07	4.02

Datos Espectroscópicos:

^{31}P -RMN (ppm, CDCl_3): 28.5 [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\text{O})$]; -4.8 [$\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)$]; -6.4 [$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]; -22,2 $\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$].

$^1\text{H-RMN}$ (ppm, CDCl_3): 7.4- 6.6 m, br. (C_{12}H_8 , C_6H_4 y C_5H_4); 4.13 m br.(OCH_2); 1.67 m, br. (CH_2); 0.94 m, br.(CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (ppm, CDCl_3): 166 (CO); 154.7 ($\text{C}_1\text{-OC}_6\text{H}_4$), 148.3 ($\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8$), 130.6 ($\text{C}_{3,3}\text{-OC}_6\text{H}_4$), 125.9 ($\text{C}_4\text{-OC}_6\text{H}_4$), 120.9 ($\text{C}_{2,2}\text{-OC}_6\text{H}_4$); 128.8-122.1 (C_{12}H_8); 151.6 137.3 -120 (C_{12}H_8 , OC_6H_4 and C_6H_5); 66.1 (OCH_2); 22 (CH_2); 10,4 (CH_3).

IR (cm^{-1} , KBr): 3068 w [$\nu\text{CH-Aryl}$]; 2966 m, 2877 w [$\nu\text{CH-Alquil}$]; 1717 [$\nu(\text{CO})$]; 1603 s, 1503 s [$\nu\text{C=C arom}$]; 1477 m [$\delta\text{-CH-Alifatico}$]; 1272 s, 1245 m [$\nu(\text{COP})$]; 1198 vs, br. 1165 s [νPN]; 1095 s [$\nu(\text{POC})$]; 933 s, br. [$\nu(\text{POC})$], 784 s, 750 m, 969 m, 609 w, 540 s [otros].

Otros datos:

Mw (GPC): 1.350.000; Polidispersidad (Mw/Mn): 4.3

TG (DSC): 70.2 °C; $\Delta\text{Cp}(\text{J}[\text{gK}]^{-1}) = 0.203$

ATG: Una pérdida de masa a los 408 °C del 71 % y tras calentar por 30 minutos a 800 °C sufre una segunda pérdida del 6.6 %, dejando un residuo final de 20.4 %.

2.4.5.3 {[NP(O₂C₁₂H₈)_{0.6}[NP(OC₆H₄CO₂CH₂CH₂CH₃)(OC₅H₄N)]_{0.4}]_n (9)

A una solución de [NPCL₂]_n (2.83 g; 24.4 mmol) en THF (200 ml) se agregó 2,2'-(OH)C₆H₄-C₆H₄(OH) (2.27 g; 12.2 mmol), K₂CO₃ (6.74 g; 24.4 mmol) y más THF (50 ml), se dejó a reflujo por 13 horas con agitación mecánica. Al cabo de este tiempo se confirmó el grado de sustitución con RMN de ³¹P y se procedió a añadir OHC₆H₄CO₂Pr (1.48 g; 8.2 mmol) y Cs₂CO₃ (19.8 g; 60.9 mmol), se continuó el reflujo por 9 horas con agitación mecánica, luego se añadió HOC₅H₄N (1.86 g, 9.8 mmol) y más THF (80 ml) a reflujo por 12 horas con agitación mecánica. Se confirmó el término de la sustitución por RMN de ³¹P. Posteriormente se procedió a purificar preconcentrando a mitad de volumen y precipitando el polímero en THF/AGUA (2 veces), THF/IPA y finalmente en THF/Hexano. Se dejó secar en estufa a vacío a 50 °C por 72 horas.

Rendimiento: 2.22 g (34 %). PM = 264.84 g/mol.

<u>Análisis elemental:</u>	% C	% H	% N
Calculado para C _{13.2} H _{10.8} N _{1.4} O _{2.8} P	59.8	4.08	7.40
Encontrado	58.1	5.11	7.1

Datos Espectroscópicos:

³¹P-RMN (ppm, CDCl₃): -4.3 [NP(O₂C₁₂H₈)]; -23 [(NP(OC₆H₄CO₂Pr)(OC₅H₄N)]

$^1\text{H-RMN}$ (ppm, CDCl_3): 7.8 s, ($\sigma\text{-H}$, $\text{OC}_5\text{H}_4\text{N}$); 7.5- 6.6 m, br. (C_{12}H_8 , C_6H_4 y C_5H_4); 4.16 m, br. (OCH_2); 1.71 m, br. ($-\text{CH}_2-$); 1.0 m, br. (CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (ppm, CDCl_3): 166 (CO); 157.5 ($\text{C}_4\text{-OC}_5\text{H}_4\text{N}$), 154 ($\text{C}_1\text{-OC}_6\text{H}_4$), 151 ($\text{C}_2\text{OC}_6\text{H}_4$); 148.2 ($\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8$), 130-122 (C_{12}H_8 , OC_6H_4 and $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); 115.5 ($\text{C}_{3,3}\text{-OC}_5\text{H}_4\text{N}$); 66,2 (OCH_2); 21,9 (CH_2); 10,3 (CH_3).

IR (cm^{-1} , KBr): 3066 w [$\nu\text{CH-Aryl}$]; 3028 w [$\nu\text{CH-OC}_5\text{H}_4\text{N}$]; 2966 m, 2878 w [$\nu\text{CH-Alquil}$]; 1717 [$\nu(\text{CO})$]; 1604 s, 1585 s, 1503 s [νCC , $\nu\text{CN-OC}_5\text{H}_4\text{N}$]; 1477 m [$\delta\text{-CH Alifatico}$]; 1272 s, 1245 m [$\nu\text{-POC}$]; 1194 vs, br. 1163 s [νPN]; 1095 s [νPOC]; 928 s, br [$\delta\text{ POC}$]; 784 s, 752 m, 716 m, 609 w, 534 s, [otros].

Otros datos:

Mw (GPC): 1.100.000; Polidispersidad (Mw/Mn): 4.5

TG (DSC): 75.2 $^\circ\text{C}$; $\Delta\text{Cp}(\text{J}[\text{gK}]^{-1}) = 0.14$

ATG: Una pérdida de masa a los 130.7 $^\circ\text{C}$ del 3.4 % otra a los 392.7 $^\circ\text{C}$ del 71 % y tras calentar por 30 minutos a 800 $^\circ\text{C}$ sufre una tercera pérdida del 7.3 %, dejando un residuo final de 18.3 %.

2.4.6 Síntesis y Caracterización de Copolímeros Organometálicos.

2.4.6.1 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)_{0.5}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}[\text{W}(\text{CO})_5]_{0.4})]_{0.5}\}_n$ (10)

A una disolución de $\text{W}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CO})_5$ (0.062g, 0.175 mmol) generado fotoquímicamente se agregó $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)_{0.5}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})]_{0.5}\}_n$ (7) (0.2 g, 0.35 mmol de grupos CN) el cual se disolvió en la mínima cantidad de CH_2Cl_2 (aprox. 50 ml), se dejó agitar a temperatura ambiente por 0.5 horas. Posteriormente se eliminó el solvente a vacío quedando un sólido de color amarillo, el cual se siguió secando a vacío a temperatura ambiente por 12 horas. Al cabo de este tiempo se lavó con una mezcla de eter/hexano (1:1) y se secó a vacío a temperatura ambiente por 12 horas.

Rendimiento: 0.193 g (75.2 %). PM = 350 g/mol

<u>Análisis elemental:</u>	% C	% H	% N	% W
Calculado para $\text{C}_{14.85}\text{H}_{11.5}\text{N}_{1.5}\text{O}_{4.25}\text{PW}_{0.17}$	53.1	3.31	5.99	10.5
Encontrado	51.5	3.71	5.31	8.53

Datos Espectroscópicos:

^{31}P -RMN (ppm, NMP/ D_2O): - 4.2 $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]$;

-22 $[(\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}[\text{W}(\text{CO})_5])]$

IR (cm-1, KBr): 3067 m, br. [ν CH-Arom]; 2966 m, 2875 w [ν CH-Alquil]; 2228 vw [ν (CN)]; 2074 vw, 1982 w, 1939 sv [ν W(CO)₅]; 1717 s [ν (CO)]; 1602 m, 1502 s [ν C=C arom]; 1477 s [ν CC, O₂C₁₂H₈]; 1272 s, 1246 s [(ν COP)]; 1195 vs, 1163 m [(ν PN)]; 1095 s [(ν POC)]; 930 s [(δ POC)]; 784 m, 752 m [δ CH-Arom]; 609 m, 589 m, 538 m, br. [otros].

Otros datos:

TG (DSC): $69\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta C_p(\text{J}[\text{gK}]^{-1}) = 0.13$

ATG: Primera pérdida de masa a los $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ del 5.1 %, la segunda y más importante a los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ del 62 % y tras calentar por 30 minutos a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sufre una tercera pérdida del 0.8 %, dejando un residuo final de 32.4 %.

2.4.6.2 {[NP(O₂C₁₂H₈)_{0.5}{NP(OC₆H₄CO₂CH₂CH₂CH₃)(OC₆H₄P(C₆H₅)₂)}W(CO)₅]_{0.7}]_{0.5}]_n (11)

A una disolución de W(CH₃OH)(CO)₅ (0.1 g, 0.28 mmol) generado fotoquímicamente se agregó {[NP(O₂C₁₂H₈)_{0.5}{NP(OC₆H₄CO₂CH₂CH₂CH₃)(OC₆H₄P(C₆H₅)₂)}]_n (8) (0.2 g, 0.55 mmol de grupos P(C₆H₅)₂) el cual se disolvió en la mínima cantidad de CH₂Cl₂ (aprox. 50 ml), y se dejó agitar a temperatura ambiente por 2.5 horas. Posteriormente se eliminó el solvente a vacío quedando un sólido de color amarillo pálido, el cual se siguió secando a vacío a temperatura ambiente por 24 horas. Al cabo de este tiempo se lavó con una mezcla de eter/hexano (1:1) y se secó a vacío a temperatura ambiente por 12 horas.

Rendimiento: 0.19 g (72 %). PM = 479.3 g/mol

<u>Análisis elemental:</u>	% C	% H	% N	% W
Calculado para C _{21.75} H _{16.1} NO _{4.75} P _{1.5} W _{0.35}	54.5	3.47	2.93	13.4
Encontrado	50.8	3.64	3.43	11.3

Datos Espectroscópicos:

³¹P-RMN (ppm, NMP/D₂O): - 5 [NP(O₂C₁₂H₈)];

-22 [(NP(OC₆H₄CO₂Pr)(OC₆H₄P(C₆H₅)₂)W(CO)₅]); -24 [W-PPh₂].

IR (cm-1, KBr): 3063 w [vCH-Aryl]; 2966 m [vCH-Alquil]; 2071 w, 1979 vw, 1929 vs, br. [vW(CO)]; 1717 s [v(CO)]; 1603 m, 1501 s [vC=C arom]; 1478 s [vCC, OC₅H₄N]; 1273 vs, 1246 s [(vCOP)]; 1196 vs, 1165 m [(v PN)]; 1096 s [(vPOC)]; 931 vs, br. [(δ POC)]; 784 m, 752 m [δCH-Arom]; 609 m, 537 m, br. [otros].

Otros datos:

TG (DSC): $90\text{ }^{\circ}\text{C}; \Delta C_p(\text{J}[\text{gK}]^{-1}) = 0.10$

ATG: Primera pérdida de masa a los 170°C del 4.9 %, la segunda y más importante a los 433 °C del 57 % y tras calentar por 30 minutos a 800 °C sufre una tercera pérdida del 1.1 %, dejando un residuo final de 37.1 %.

2.4.6.3 {[NP(O₂C₁₂H₈)_{0.6}[NP(OC₆H₄CO₂CH₂CH₂CH₃)(OC₅H₄N[W(CO)₅])]_{0.4}]_n (12)

A una disolución de W(CH₃OH)(CO)₅ (0.1g, 0.27 mmol) generado fotoquímicamente se agregó {[NP(O₂C₁₂H₈)_{0.6}[NP(OC₆H₄CO₂CH₂CH₂CH₃)(OC₅H₄N)]_{0.4}]_n (9) (0.09 g, 0.125 mmol de grupos OC₅H₄N) el cual se disolvió en la mínima cantidad de CH₂Cl₂ (aprox. 50 ml), se dejó agitar a temperatura ambiente por 2.5 horas. Posteriormente se eliminó el solvente a vacío quedando un sólido de color amarillo, el cual se siguió secando a vacío a temperatura ambiente por 12 horas. Al cabo de este tiempo se lavó con hexano (4x50 ml) y se secó a vacío a temperatura ambiente por 24 horas.

Rendimiento: 0.114 g (85 %). PM = 394.4 g/mol

<u>Análisis elemental:</u>	% C	% H	% N	%W
Calculado para C _{15.2} H _{10.8} N _{1.4} O _{3.9} PW _{0.4}	46.3	2.74	4.97	18.7
Encontrado	41.7	2.67	4.5	19.2

Datos Espectroscópicos:

³¹P-RMN (ppm, NMP/D₂O): - 4.5 [NP(O₂C₁₂H₈)];

-23 [(NP(OC₆H₄CO₂Pr)(OC₅H₄N[W(CO)₅])]

IR. (cm-1, KBr): 3068 m, br. [ν CH-Arom]; 2966 m [ν CH-Alif]; 2071 w, 1977 m, 1922 s, br. [ν W(CO)₅]; 1716 s [ν (CO)]; 1603 m, 1501 s [ν C=C arom]; 1477 s [ν CC, O₂C₁₂H₈]; 1272 s, 1245s [(ν COP)]; 1193 vs, 1160 m [(ν PN)]; 1095 s [(ν POC)]; 928 vs, br. [(δ POC)]; 785 m, 753 m [δ CH-Arom]; 588 m, 536 m, br. [otros].

Otros datos:

TG (DSC): $87\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta C_p(\text{J}[\text{gK}]^{-1}) = 0.13$

ATG: Primera pérdida de masa a los 166°C del 12.4 %, la segunda y más importante a los 400°C del 33.8 % y tras calentar por 30 minutos a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sufre una tercera pérdida del 1.0 %, dejando un residuo final de 52.8 %.

2.4.6.4 {[NP(O₂C₁₂H₈)_{0.6}[NP(OC₆H₄CO₂CH₂CH₂CH₃)(OC₅H₄N[W(CO)₅]_{0.4})]_{0.4}]_n (13)

A una disolución de W(CH₃OH)(CO)₅ (0.1g, 0.27 mmol) generado fotoquímicamente se agregó {[NP(O₂C₁₂H₈)_{0.6}[NP(OC₆H₄CO₂CH₂CH₂CH₃)(OC₅H₄N)]_{0.4}]_n (9) (0.28 g, 0.48 mmol de grupos OC₅H₄N) el cual se disolvió en la mínima cantidad de CH₂Cl₂ (aprox. 50 ml), se dejó agitar a temperatura ambiente por 0.5 horas. Posteriormente se eliminó el solvente a vacío quedando un sólido de color amarillo, el cual se siguió secando a vacío a temperatura ambiente por 12 horas. Al cabo de este tiempo se lavó con una mezcla de eter/hexano (1:1) y se secó a vacío a temperatura ambiente por 12 horas.

Rendimiento: 0.178 g (53 %). PM = 316.6 g/mol

<u>Análisis elemental:</u>	% C	% H	% N	% W
Calculado para C ₁₄ H _{10.8} N _{1.4} O _{3.6} PW _{0.16}	53.1	3.44	6.19	9.29
Encontrado	51.2	3.92	5.27	10.2

Datos Espectroscópicos:

³¹P-RMN (ppm, NMP/D₂O): - 4.66 [NP(O₂C₁₂H₈)];

-23 [(NP(OC₆H₄CO₂Pr)(OC₅H₄N[W(CO)₅])]

IR (cm-1, KBr): 3068 m, br. [vCH-Arom]; 2966 m [vCH-Alif]; 2071 w, 1977 m, 1922 s, br. [vW(CO) s]; 1716 s [v(CO)]; 1603 m, 1501 s [vC=C arom]; 1585 m [vCC, O₂C₁₂H₈]; 1477 s [vCC, OC₃H₄N]; 1272 s, 1245 s [(vCOP)]; 1193 vs, 1160 m [(v PN)]; 1095 s [(vPOC)]; 928 vs, br. [(δ POC)]; 785 m, 753 m [δCH-Arom]; 588 m, 536 m, br. [otros].

Otros datos:

TG (DSC): 84 °C; $\Delta C_p(J[gK]^{-1}) = 0.08$

ATG: Primera pérdida de masa a los 160°C del 6.7 %, la segunda y más importante a los 390°C del 55.4 % y tras calentar por 30 minutos a 800 °C sufre una tercera pérdida del 1.2 %, dejando un residuo final de 36.7 %.

2.4.6.5 $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)_{0.5}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}))]_{0.5}\}_n$ (14)

A una disolución de $[\text{Mn}(\text{THF})(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]$ (0.060 g, 0.27 mmol) generado fotoquímicamente se agregó $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)_{0.5}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_{0.5}]\}_n$ (8) (0.2 g, 0.28 mmol de grupos $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) el cual se disolvió en la mínima cantidad de THF (aprox. 50 ml), a la temperatura de -30°C , luego se dejó agitar a temperatura ambiente por 6 horas. Posteriormente se concentró, eliminando el solvente a vacío y se precipitó en éter. Se secó a vacío a temperatura ambiente por 24 horas.

Rendimiento: 0.225 g (99 %). PM = 460 g/mol

<u>Análisis elemental:</u>	% C	% H	% N
Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{P}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}$	63.0	4.35	3.04
Encontrado	60.1	3.84	3.25

Datos Espectroscópicos:

^{31}P -RMN (ppm, NMP/ D_2O): 94 $[\text{MnPPH}_2]$; - 3.6 $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]$;

-21 $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$.

IR (cm-1, KBr):3063 w [vCH-Aryl]; 2966 m [vCH-Alquil]; 1928 vs, 1863 vs br. [vMn(CO)]; 1717 s [v(CO)]; 1604 m, 1502 s [vC=C arom]; 1390 w [CH₃, C₃H₄Me] 1272 vs, 1246 s [(vCOP)]; 1199 vs, 1167 m [(v PN)]; 1096 s [(vPOC)]; 938 vs, br. [(δ POC)]; 785 m, 753 m [δCH-Arom].

Otros datos:

TG (DSC): $87\text{ }^{\circ}\text{C}; \Delta C_p(\text{J}[\text{gK}]^{-1}) = 0.12$

ATG: Primera pérdida de masa a los 150°C del 3.8 %, la segunda y más importante a los 433 °C del 56 % y tras calentar por 30 minutos a 800 °C sufre una tercera pérdida del 0.2 %, dejando un residuo final de 39.8 %.

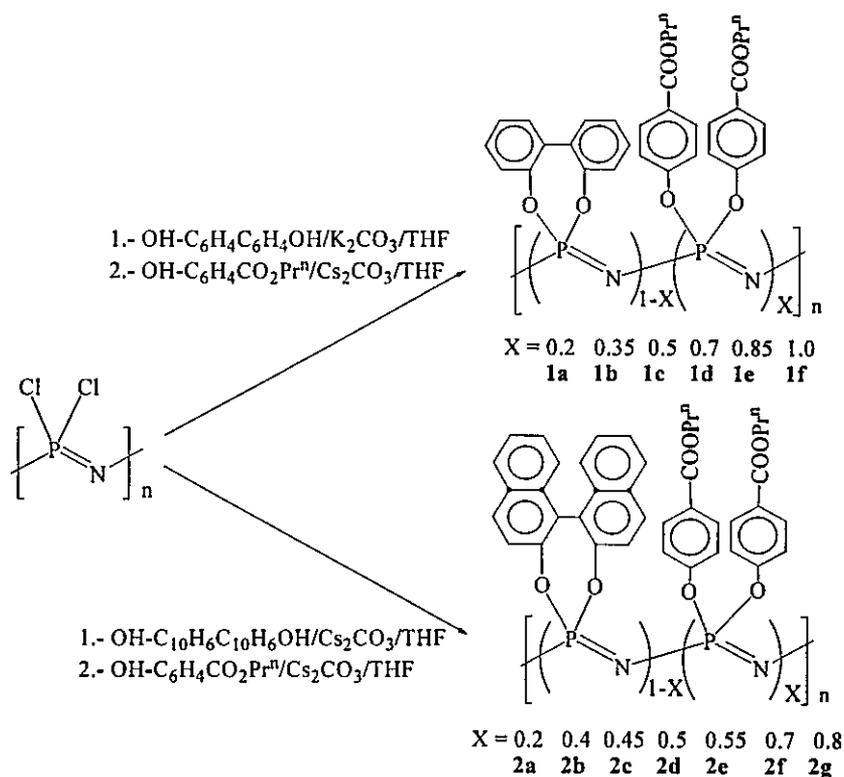
3.

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1- Síntesis y Caracterización de Copolímeros al azar con unidades Bifenóxido y Binaftóxifosfacenos, portadores de grupos CO_2Pr^n .

Los copolímeros al azar $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_x\}_n$ [$X = 0.2$ (**1a**), 0.35 (**1b**), 0.5 (**1c**), 0.7 (**1d**), 0.85 (**1e**)] (Esquema 1) fueron sintetizados mediante la sustitución secuencial de cloros a partir del polidiclorofosfaceno $[\text{NPCl}_2]_n$, primero con $1-X$ equivalentes de 2,2'-dihidroxibifenil y K_2CO_3 , para dar el intermediario $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{1-x}[\text{NPCl}_2]_x\}_n$, finalmente se agregó un exceso de 4-hidroxibenzoato de propilo ($\text{OHC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) en presencia de Cs_2CO_3 que actúa como atrapador de protones.

De forma similar se prepararon los análogos quirales binaftóxido $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_x\}_n$ [$X = 0.2$ (**2a**), 0.4 (**2b**), 0.45 (**2c**), 0.5 (**2d**), 0.55 (**2e**), 0.7 (**2f**), 0.8 (**2g**)] (Esquema 1), primero agregando $1-X$ equivalentes de 2,2'-dihidroxibinaftil y Cs_2CO_3 . En una etapa posterior se agregó un exceso de 4-hidroxibenzoato de propilo ($\text{OHC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) en presencia de Cs_2CO_3 .



Esquema 1: Síntesis de los Copolímeros al Azar 1 y 2.

Para propósitos comparativos, el homopolímero **1f** ($X = 1.0$), que ya se conoce en literatura^[87], ha sido sintetizado por el método del carbonato alcalino ocupado para el resto de las series.

Los compuestos se aíslan como sólidos de color blanco para X menores a 0.5 y como sólidos amarillos para X mayores a 0.5.

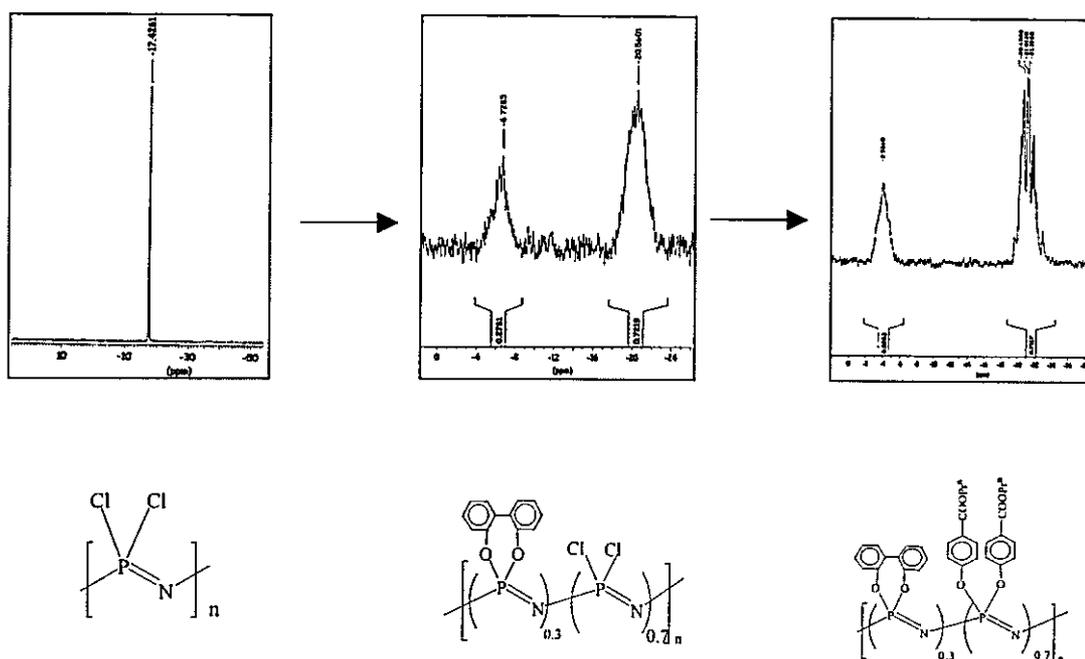
En estas condiciones el R(+) no racemiza, ya que es configuracionalmente estable^[88] y por lo tanto, se espera que los polímeros sean quirales.

87. H.R.Allcock, S.Kwon. *Macromolecules*. 22, (1989), 75.

88. J.W.Park, M.D.Ediger, M.M.Green. *J.Am.Chem.Soc.* 49, (2001), 123.

En todos los casos, los datos analíticos y espectroscópicos (ver parte experimental) concuerdan con la formulación química propuesta y el contenido de cloro residual no supera el 0.5 %.

La secuencia de sustitución fue controlada por RMN de ^{31}P observándose una señal para cada fósforo, ver esquema 2, comprobando la composición química con la integración de dichas señales.



Esquema 2: Secuencia de sustitución controlada por RMN ^{31}P para



El aspecto físico y las propiedades de los polímeros aislados varían sistemáticamente en función de la composición. Así, en la serie 1 (Bifenil) los derivados con contenidos altos en $[NP(O_2C_{12}H_8)]$ ($X < 0.5$) son sólidos blancos quebradizos. La micrografía SEM muestra que estos al ser precipitados en forma directa, obtenida de la concentración en solución de THF, sobre agua provoca una textura esponjosa (figura 21a) que, en algunos casos, contiene una red de canales hexagonales (figura 21b). En el otro extremo ($X > 0.5$) las micrografías evidencian una textura gomosa (figura 21c). Las Micrografías SEM de la serie 2 Binaftóxido revela una morfología esponjosa hasta $X = 0.7$ (figura 21d), en algunos casos con largos canales (figura 21e), y con una textura gomosa para X mayores (figura 21f).

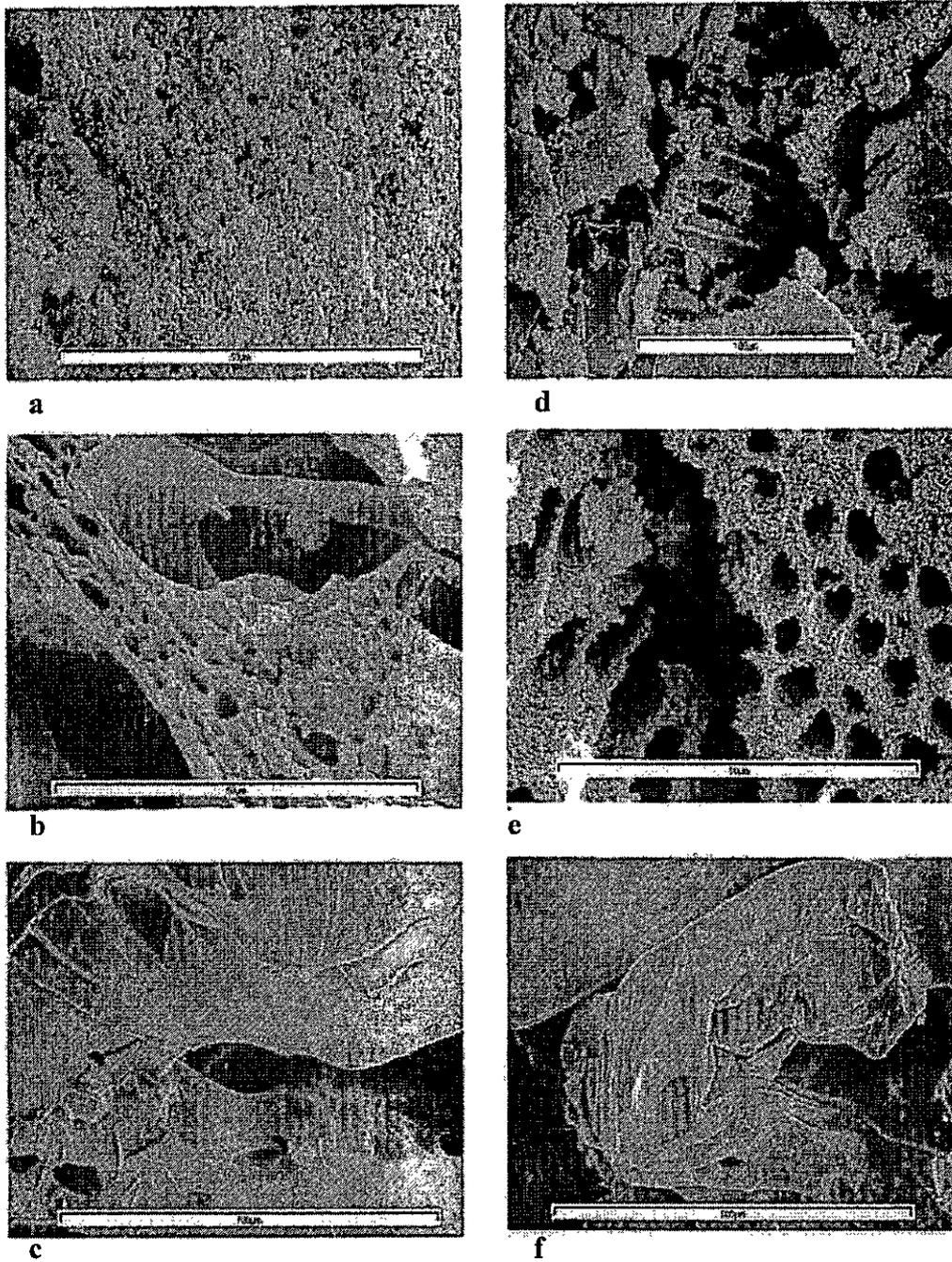


Figura 21. Micrografia SEM: (a) Polímero 1b; (b) Polímero 1a; (c) Polímero 1e;

(d) Polímero 2a; (e) Polímero 2a; (f) Polímero 2f.

Los valores de M_w , determinados por GPC (cromatograma en anexo 1, pag. 116), están en el rango de $(0.7 - 1.9) \times 10^6$. Aparentemente estos valores son más altos para los polímeros que contienen más unidades $[NP(OC_6H_4-CO_2Pr^n)_2]$, especialmente en la serie 2. Aun cuando las formas (globular, ovillo estadístico o helicoidal) y por tanto los tamaños para fosfacenos en solución^[89,90], dependen de muchos factores y no siempre es posible establecer correlaciones confiables entre sus M_w y su composición, la tendencia mostrada por los datos de la tabla 4 para la serie 1 y los datos de la tabla 9 para la serie 2 (ver parte experimental, pags. 32 y 36 respectivamente), podrían estar al menos parcialmente relacionadas con el hecho que durante la reacción de $[NPCl_2]_n$ con bifenol y a un menor grado con binaftol, se produzca algo de degradación de la cadena fosfacénica principal^[91].

Los espectros de RMN de ^{31}P (ver anexo 1, pag. 117) muestran dos señales de distribuciones anchas, producto del desplazamiento químico de los fósforos de ambas unidades repetidas. Las intensidades relativas de estas señales permiten una determinación de la composición de los copolímeros (dada por el valor de X, con una precisión de 0.05 unidades). En el caso de la serie con binaftóxidos (2), las señales son anchas y menos simétricas, por lo que los valores de X fueron reconfirmados haciendo las medidas en DMSO- d_6 a 110°C. Como se ha observado en preparaciones similares^[89], en algunos de los derivados con binaftóxido (2), X resulta ser distinta del valor esperado en unas 0.05-0.1 unidades.

89. G.A.Carriedo, F.García Alonso, M.P.Tarazona, J.I.Sáiz and col. *Macromolecules*. 33, (2000), 3671.

90. M.T.Laguna, M.P.Tarazona, G.A.Carriedo, F.García Alonso, F.J.Fidalgo, J.I.Sáiz. *Macromolecules*. 35, (2002), 7505.

91. G.A.Carriedo, F.García Alonso, L.Fernandez-Catuxo, P.Gomez Elipe, P.A.Gonzalez. *Macromolecules*. 29, (1996), 5320.

Si bien la complejidad de ambas señales y el desplazamiento químico promedio cambia como una función de X; en la serie **1** es posible observar un claro cambio a altas frecuencias para ambas unidades en cuanto X aumenta (desde -5,3 y -23,4 ppm en **1a** a -4,2 y -20 ppm en **1e**). Lo que también se observa para la serie **2**, aunque las señales de las unidades $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{Pr}^n)_2]$ son muy anchas y complejas mostrando varios peaks, la intensidad de las señales varían desde -3.5 y -25 ppm en **2a** a -3.8 y -20 ppm en **2g** (parte experimental, tablas 3 y 8, pags. 32 y 36 respectivamente).

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C muestran todas las señales esperadas^[92] (ver anexo 1, pags. 118 y 119, respectivamente) con ninguna variación significativa como función de la composición. La integración de las señales en los RMN de ^1H resulta en todo los casos consistentes con los valores de X en cada polímero.

Los espectros de IR (KBr pastillas, figura 22) también muestran las bandas de absorciones esperadas. Junto con la banda de estiramiento νCO (ca. 1720 cm^{-1}) las más importantes bandas son aquellas en la región de $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento νCH), $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento $\nu\text{C}=\text{C}$ aromáticos) y $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{PN})$. Un detalle interesante fue la observación de la frecuencia del primer armónico de la banda de estiramiento del carbonilo, especialmente en los espectros IR de los films, como una banda afilada y débil, centrada en el rango $3415\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$.

92. G.A.Carriedo, F.García Alonso, A.Presa Soto. *Eur.J.Inorg.Chem.* (2003), 4341.

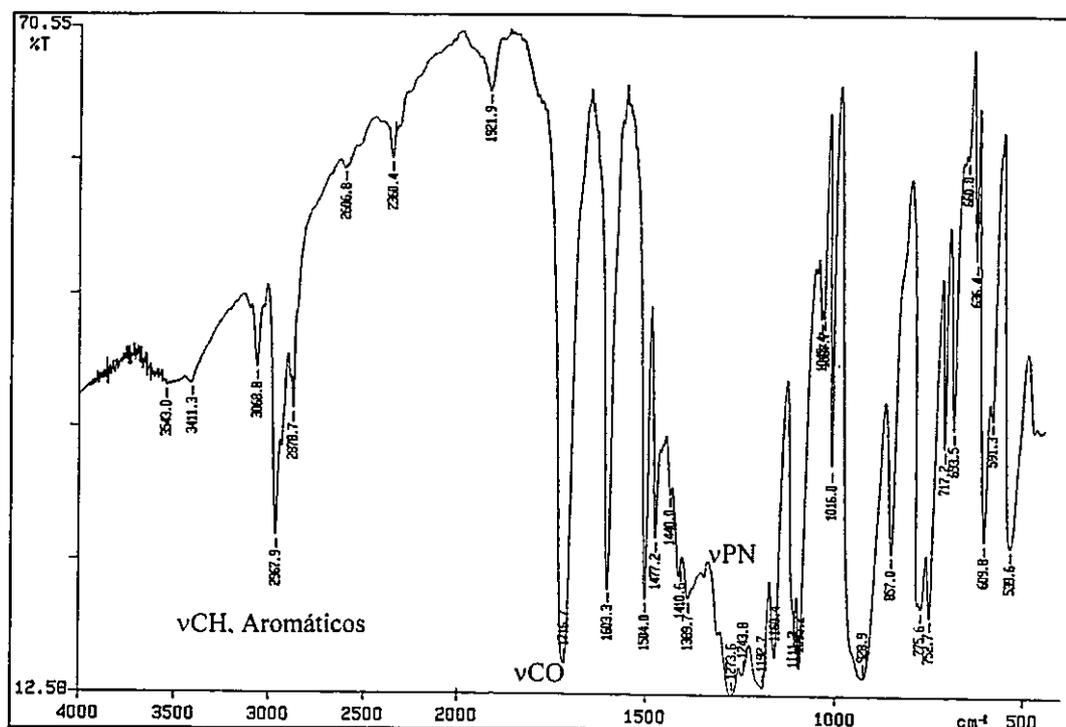


Figura 22: Representación general de un espectro IR para series 1 y 2.

Las intensidades relativas de las bandas, especialmente las $\nu(\text{CH alquil})$, $\nu(\text{CO})$, y $\nu(\text{C}=\text{C})$, son acordes con la composición de los copolímeros. Además, las razones entre las intensidades de algunas bandas, como $I(3065)/I(2969)$ e $I(1716)/I(1478)$, muestran una relación con la composición (X) casi lineal. Esta característica podría ser usada para la caracterización de materiales insolubles basado sobre estos tipos de polímeros. Los datos de IR muestran varias tendencias interesantes como se expresan en la tabla 24.

Tabla 24: IR (cm^{-1} , KBr) para la series 1 y 2.

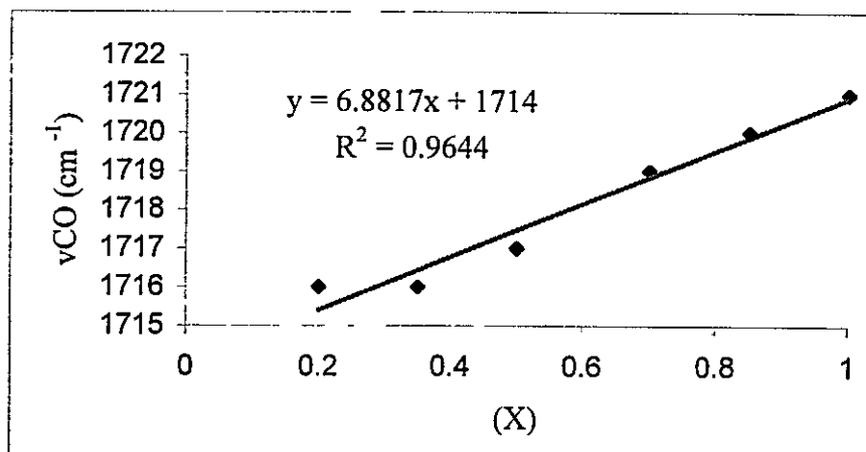
Polímero	X	νCO	νNP
1a	0.2	1716	1271 s, 1244 s, 1188 vs
1b	0.35	1716	1272 s, 1245 m, 1192 vs
1c	0.5	1717	1273 vs, 1243 sh, 1193 s
1d	0.7	1719	1273 vs, 1248 sh, 1211 s
1e	0.85	1720	1273 vs, 1250 sh, 1211 s
1f	1.0	1721	1275 vs, 1242 sh, 1211 s
2a	0.2	1717	1320m, 1273s, 1219vs
2b	0.4	1717	1315m, 1271s, 1217vs
2c	0.45	1717	1314m, 1271s, 1218vs
2d	0.5	1718	1313m, 1273s, 1217vs
2e	0.55	1718	1314m, 1272s, 1217vs
2f	0.7	1718	1316m, 1274vs, 1215s
2g	0.8	1719	1311m, 1273s, 1215vs

Así, la frecuencia de estiramiento del carbonilo aumenta progresivamente a lo largo de la serie 1, desde 1716 (en 1a) a 1721 cm^{-1} en el homopolímero $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{Pr}^n)_2]_n$ como se muestra en el gráfico 1. Esta variación se explica considerando que al disminuir la cantidad de grupos bifenóxidos y Binaftóxidos (que son grupos dadores de densidad electrónica) disminuye la densidad electrónica en la cadena $\text{P}=\text{N}$, lo que a su vez causa una menor extracción de dicha densidad electrónica por los grupos propilo, aumentando la contribución $>\text{C}=\text{O}$ respecto a la de su forma de resonancia $>\text{C}^+—\text{O}^-$. De forma similar se observó el aumento para la banda $\nu(\text{CH})$ del grupo bifenóxido (desde 3063 en el homopolímero $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_n$ a 3072 cm^{-1} en 1e). Significativamente, la absorción ancha y multicomponente correspondiente a la extensa distribución de los modos vibracionales del estiramiento

$\nu(\text{PN})$ cambia de forma en función de X , cambiando la absorción más intensa desde 1192 cm^{-1} en el homopolímero $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_n$ a 1275 cm^{-1} en **1f**. Las variaciones de las frecuencias de estiramiento de νPN pueden ser indicativas de que, la cadena $-\text{N}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-$, tienen menor densidad electrónica, a medida que aumenta la proporción de los grupos *n*-propil carboxilato, como ya se mencionó anteriormente.

Cabe destacar que los espectros de IR hechos de la mezcla física de los dos extremos homopolímeros y en diferentes proporciones, muestran las frecuencias de las componente individuales y que no cambian con la composición, mientras que si lo hacen sus intensidades relativas. Tendencias similares, pero menos acusadas se observan en la serie con Binaftóxido (**2**).

Gráfico 1: Frecuencias de tensión $\nu(\text{CO})$ vs X , para la serie (1).



La difracción de Rayos X de los sólidos obtenidos por precipitación (ver parte experimental) revela en todos los casos los ángulos de reflexión anchos, típicos de

las mesofases de los fosfacenos^[93] (representación general figura 23), cuya intensidad aumenta con la temperatura.

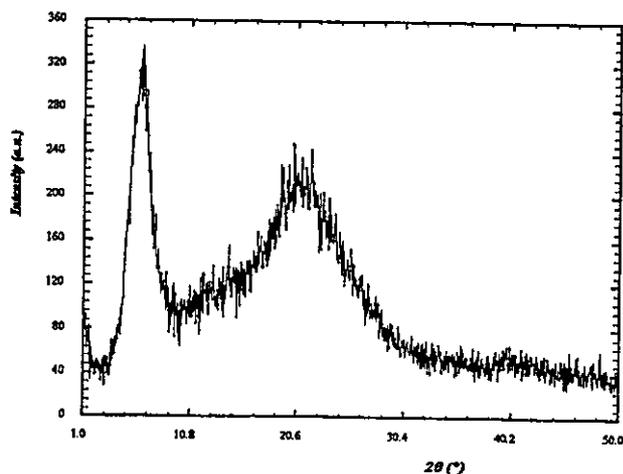


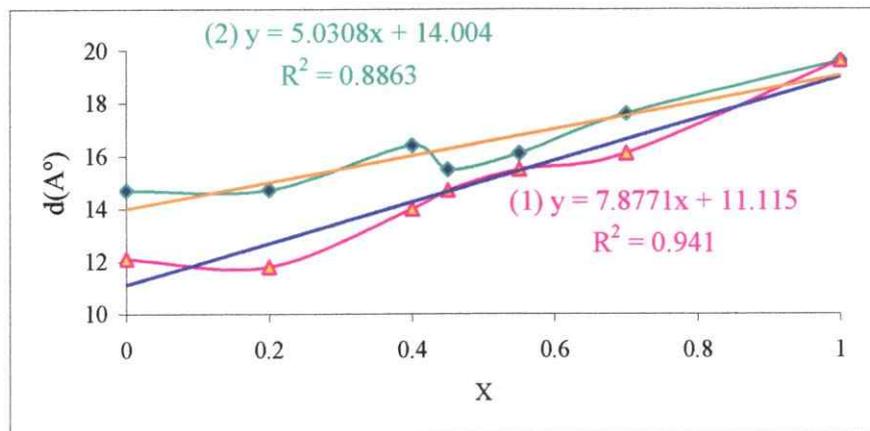
Figura 23: Representación General de Difractograma para las series 1 y 2.

Estos son menos intensos en el caso de la serie con dioxibifenilo (1). Los valores de 2θ (tablas 4 pag. 32 y 10 pag.36, parte experimental) indican que las distancias interplanares varían con la composición de una manera no muy lejana a la lineal (gráfico 2). Una relación casi lineal entre el espaciamiento de la mesofase y la composición de los copolímeros, ya había sido encontrada en otros polifosfacenos con diferentes grupos laterales fenólicos^[94], los que han sido interpretados en términos de la facilidad de acomodación de los grupos voluminosos, que en el caso de los polímeros 1 podrían ser el grupo lateral $\text{OC}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{Pr}^n$. En la serie 2 las distancias son aun más grandes debido a que el grupo binaftóxido es un grupo más voluminoso.

93. M.Gomez, C.Marco, G.Carriedo y col. *P.Eur.Polym.J.* 32, (1996), 717; G.Carriedo, F.J.Garcia Alonso y col. *J.Apply.Polym.Sci.* 77, (2000), 568.

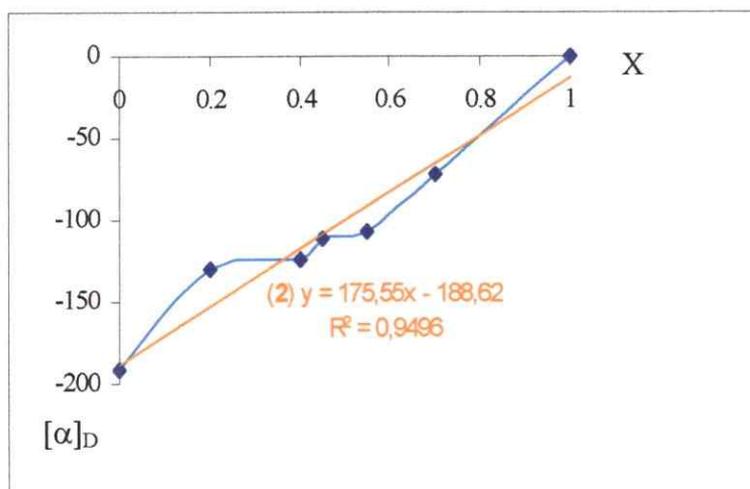
94. F.Futamura, J.K.Valaitis, K.Lucas, J.Fieldhouse, T.Cheng, D.Tate. *J.Polym.Sci.Polym.Phys.* 18, (1980), 767.

Gráfico 2: Distancia Interplanar vs Composición (X) para las series 1 y 2.



Los copolímeros con binaftóxido (serie 2), son quirales y ópticamente activos como lo demuestran las medidas de rotación específica (tabla 10 pag. 36, parte experimental). Estas revelan una dependencia con la X (gráfico 3), ya que su valor disminuye al reducirse la proporción de grupos binaftóxido.

Gráfico 3: Rotación específica $[\alpha]_D$ vs Composición (X)



La estabilidad térmica de los copolímeros 1 y 2 fue estudiada por ATG (tabla 5 pag. 33 y tabla 11 pag. 37 respectivamente, parte experimental). El termograma representado de forma general para las dos series (1) y (2) (figura 24) nos indica que todos los polímeros son estables hasta 300 °C, observándose en esta zona sólo la pérdida de solventes retenidos por la matriz polimérica de entre el 1-3 %. A partir de esta temperatura hasta los 800 °C sufren una única pérdida de masa la que se debe mayoritariamente a procesos de rompimiento de la cadena y su posterior entrecruzamiento^[90,95], destacando que su velocidad de descomposición depende de la composición, siendo más rápidos para $X > 0.5$. Tras calentar por media hora a 800 °C se produce una pequeña pérdida adicional de masa que oscila entre el 2.5 al 12 % para la serie 1 y entre el 3.5 al 8.5 % para la serie 2. El residuo final presenta un decrecimiento progresivo desde $X = 0$ a $X = 0.5$ (ver gráfico 4) y a partir de ese valor se mantiene aproximadamente constante, indicando que la presencia de las unidades bifenóxido y y binaftóxido disminuye la formación de volátiles durante la descomposición.

95. H.Allcock, G.Mcdonnell, G.Riding, I.Manners. Chem.Mater. 2, (1990), 245; A.Andrianov, J.Chen, M.LeGolvan. Macromolecules. 37, (2004), 414.

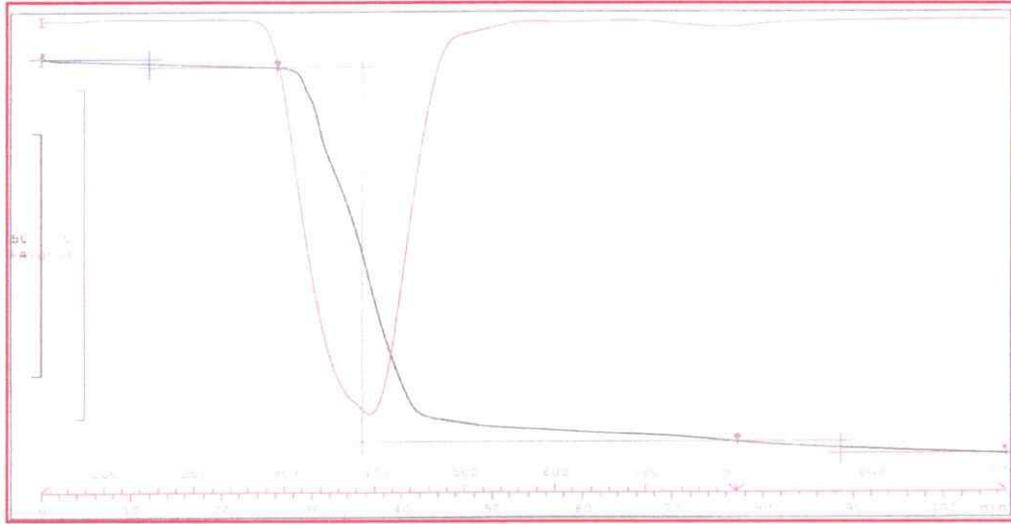
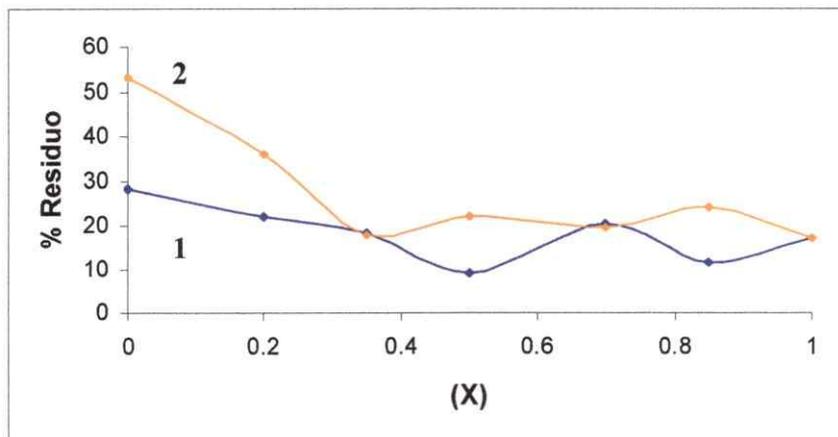


Figura 24: Termograma general de Análisis térmico gravimétrico (ATG) para las series 1 y 2.

Gráfico 4: Porcentaje residuo final vs composición de las series 1 y 2.



Las medidas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) representada de forma general para estas dos series de copolímeros 1 y 2 en la figura 25, muestra en todos los casos un claro aumento en la capacidad calorífica correspondiente a la transición vítrea (tabla 4 pag. 32 y tabla 10 pag.36, parte experimental), y que los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) varían con la composición (X) de una manera interesante (figura 26, parte a y b).

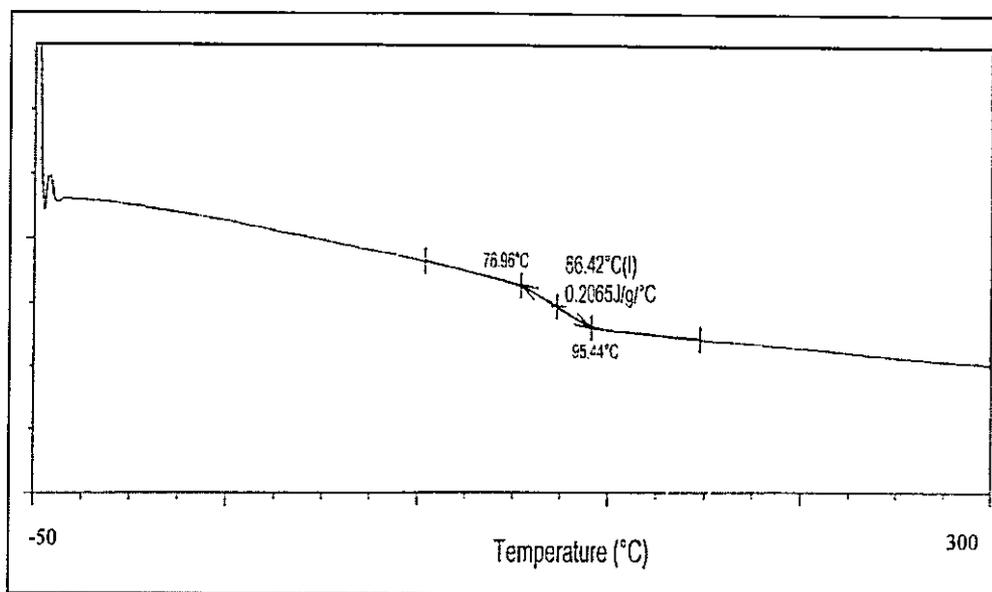


Figura 25: Termograma DSC para el polímero 2e.

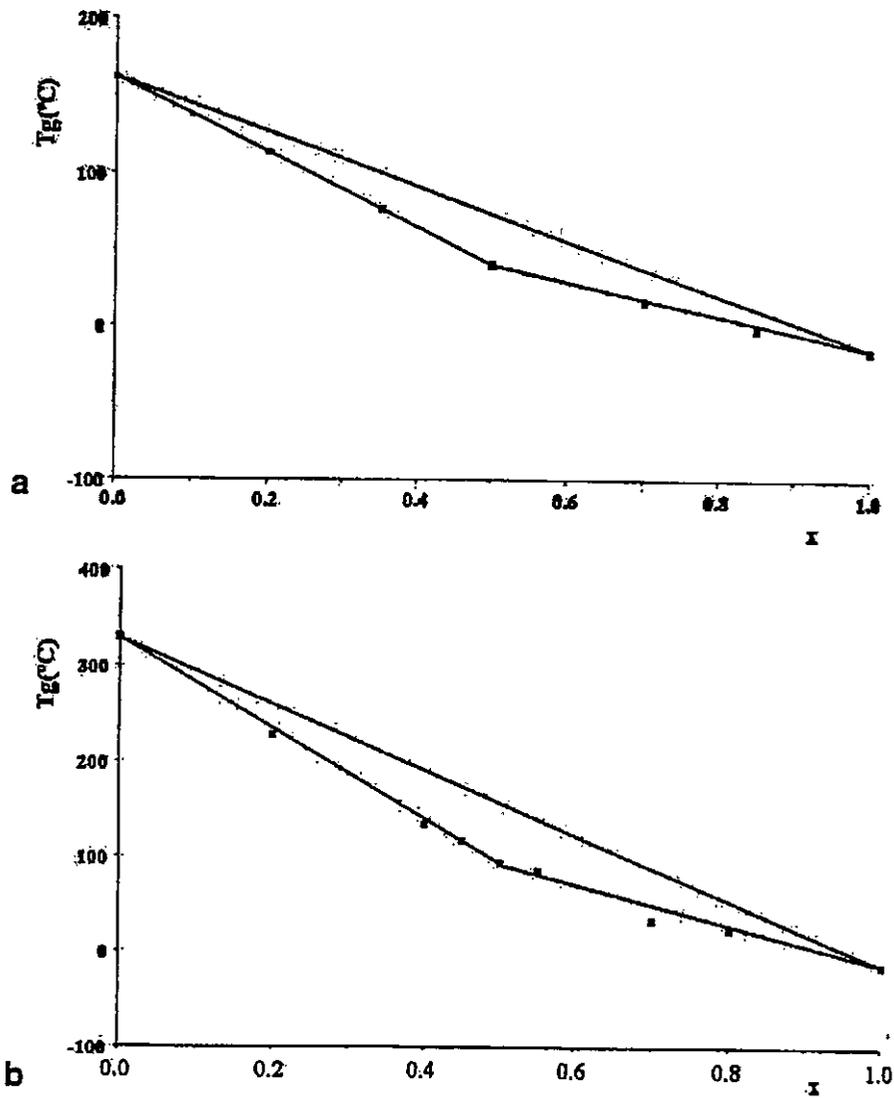


Figura 26: (a) T_g vs composición (X) para serie 1 bifenoxifosfacenos copolímeros.

(b) T_g vs composición (X) para serie 2 binaftoxifosfacenos copolímeros.

Observando los gráficos vemos que en ambos casos hay 2 rectas que se interceptan en $X = 0.5$, siendo la tercera recta la que corresponde a los Tg medios esperados para estas series de polifosfacenos.

Estas tendencias son las predichas por la ecuación de Barton^[96(a)] para copolímeros al azar del tipo $[(A)_{1-x}(B)_x]_n$ cuando son estrictamente alternados^[96(b)]; es decir, que para cada X hay un máximo posible de unidades A-B.

$$T_g = m_A T_{g_{AA}} + m_B T_{g_{BB}} + (R/100) \left(T_{g_{AB}} - \frac{(T_{g_{AA}} + T_{g_{BB}})}{2} \right)$$

donde R = Numero promedio de Unidades A-B

Segun este modelo en el rango de $X = 0$ a 0.5 $R = 200X$ (no habría unidades del tipo B-B) y en el rango desde $X = 0.5$ a 1 se debe cumplir que $R = 200(1-X)$ (no habría unidades A-A). El punto donde se interceptan las rectas $X = 0.5$ correspondería por lo tanto al parámetro $T_{g_{AB}}$ ^[96(b)]. Y los parámetros restantes son $m_A = (1-X)$ y $m_B = X$. Para nuestras dos series de copolímeros estas ecuaciones quedarían expresadas de la siguiente manera:

- (1) $T_{g_{AA}} = 161$; $T_{g_{BB}} = -14$; $T_{g_{AB}} = 41$ (en °C)
- $X < 0.5 \quad T_g = 161 - 240X$ $X > 0.5 \quad T_g = 96 - 110X$
- (2) $T_{g_{AA}} = 329$; $T_{g_{BB}} = -14$; $T_{g_{AB}} = 92$ (en °C)
- $X < 0.5 \quad T_g = 329 - 474X$ $X > 0.5 \quad T_g = 198 - 212X$

96. H.Shneider, J.Rieger, E.Penzel. *Polymer*. 38, (1997), 1323; H.Suzuki, T.Niyamoto. *Macromolecules*. 23, (1990), 1879 y referencias en ella.

Encontrándose la concordancia con los valores experimentales mostrados en la figura 26. Esto es considerando solamente si la conducta real de la distribución de los polímeros **1** y **2** es muy cercana a la de un copolímero estrictamente alternado, por lo tanto, en la serie **1** los valores de T_g nos proporciona una evidencia experimental que apoya la suposición de que la sustitución de cloro por bifenoóxido a lo largo de la cadena $[\text{N}(\text{PCl}_2)_n]$, promovida por el carbonato alcalino, ocurre esencialmente al azar para todos los valores de X y que la ubicación vecinal de dos $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]$ sucesivas no es preferida.

También, para la serie **2** podemos decir que durante la sustitución de cloros en la reacción de $[\text{N}(\text{PCl}_2)_n]$ con R-(+)Binaftol, no se producen preferencias por los sitios próximos a las unidades quirales $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})_n]$, indicando la ausencia de efectos estereoquímicos enantioselectivos. Aunque estos efectos de discriminación quiral han sido observados en ciclofosfacenos cristalinos con 2,2'-dioxibifenil^[97], en el caso del homopolímero enantioméricamente puro R-(-) $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})_n]$, el empaquetamiento en el sólido (amorfo)^[98] no presenta interacciones fuertes por “ π -stacking” entre el anillo aromático del binaftol capaces de generar una discriminación enantiomérica.

Esto proporciona una prueba experimental de que la sustitución de cloros por bifenoóxidos y binaftóxidos en el polímero de partida (polidiclorofosfacenos) transcurre siempre por un mecanismo aleatorio.

97. G.A.Carriedo, F.García Alonso, J.L.García Álvarez, G.Pappalardo, F.Punzo, P.Rossi, *Eur.J.Inorg.Chem.* (2003), 2413.

98. G.A.Carriedo, F.García Alonso, J.L.García Álvarez, G.Lombardo, G.Pappalardo, F.Punzo. *Chem-Eur.J.* 10, (2003), 4341.

3.2.- Síntesis y caracterización de copolímeros ramificados con cadenas de poliamida, obtenidos por la apertura de anillo de la ϵ -caprolactama sobre los grupos COOH de los polímeros precursores respectivos.

Los copolímeros al azar que contienen grupos ácidos carboxílicos $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]_x\}_n$ [$X = 0.2$ (**3a**); 0.35 (**3b**); 0.5 (**3c**); 0.7 (**3d**); 0.85 (**3e**) y 1.0 (**3f**)] y su análogo quiral $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]_{1-x}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]_x\}_n$ [$X = 0.2$ (**4a**); 0.4 (**4b**); 0.45 (**4c**) y 0.7 (**4d**)] (figura 27) fueron preparados a partir de la hidrólisis de los polímeros precursores propil carboxilatos, series 1 y 2, usando terbutóxido de potasio en THF como se describe en la literatura para polímeros análogos de fosfacenos^[99].

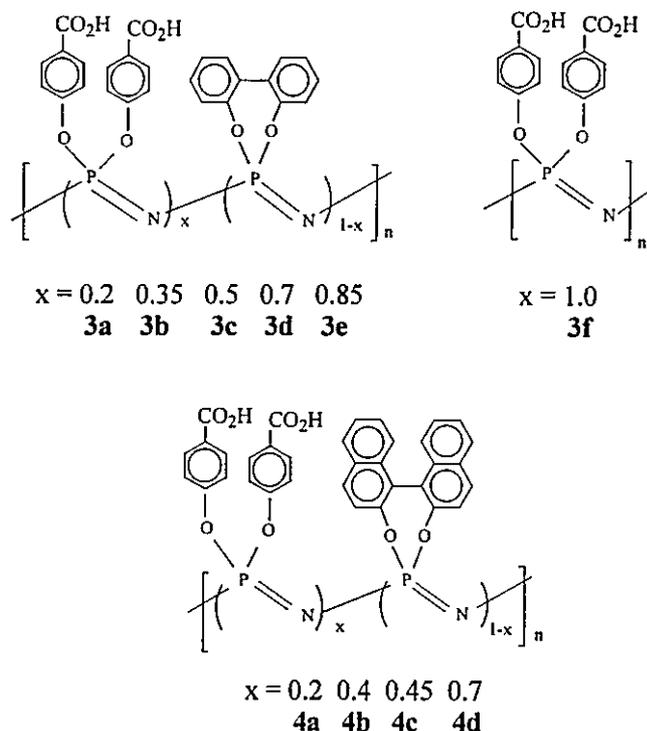


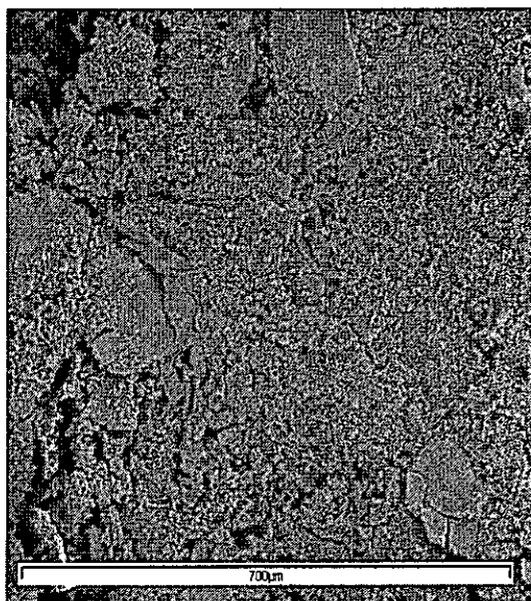
Figura 27: Representación de los copolímeros 3 y 4.

99. H. Allcock, S. Kwon. *Macromolecules*, 22, (1989),75.

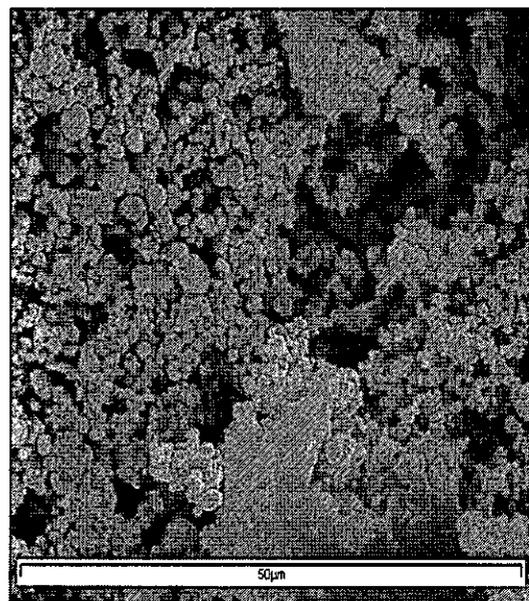
Para propósitos comparativos el homopolímero ($X=1$) que es conocido^[95(b),99] fue preparado por el mismo método.

Para estos compuestos las medidas de peso molecular M_w vía GPC no fueron posibles de realizar, debido a su baja solubilidad en THF, que decrece con el contenido de grupos OC_6H_4COOH (desde $X = 0.35$ todos son insolubles), pero es razonable suponer que los valores están cercanos a los polímeros precursores (**1** y **2**). Solo al polímero **3a** se le pudo realizar la medida de M_w , cuyo valor fue de 700.000 (PDI = 1.8), el cual está muy cercano al del polímero precursor **1a** que es 850.000 (PDI = 3.3).

Los productos aislados son sólidos blancos y las micrografías SEM (figura 28) revelan que sus características físicas cambian con la composición, desde materiales muy porosos (algunos de ellos como el polímero **3c** que contiene esferas regulares de entre $1\mu m$ de diámetro) a materiales sumamente compactos con una superficie muy rugosa como el polímero (**3d**).



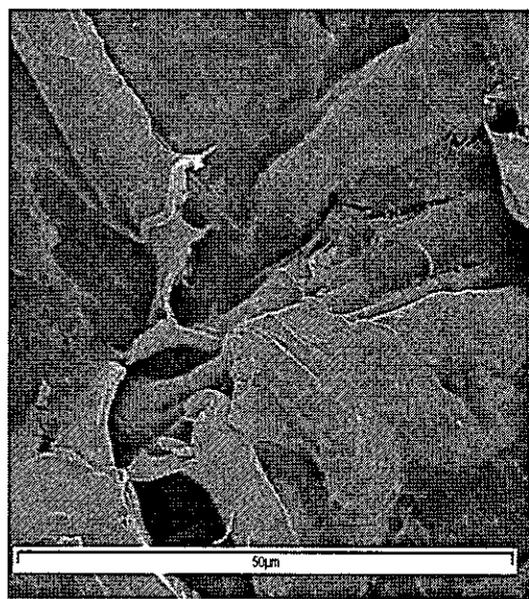
a



b



c



d

Figura 28. Fotografías SEM de a) Polímero 3c (70x), b) Polímero 3c (1000x),
c) Polímero 3d (70x) y d) Polímero 3d (1000x).

La difracción de rayos X revela el típico halo de difracción alrededor de $2\theta = 22^\circ$ y una reflexión de ángulo ancho atribuible a una fase mesomórfica (2θ bajo 7°). Sin embargo y a diferencia de los precursores **1** y **2**, las intensidades de estas últimas no aumentan al calentar hasta los 120°C de temperatura. Como se esperaba las distancias interplanares (tablas 14 pag. 40 y 19 pag. 43, parte experimental) incrementan con la composición (X), pero en menor medida que en los casos de derivados CO_2Pr^n **1** y **2**.

En todos los casos los datos analíticos y espectroscópicos (parte experimental) de estas dos series de copolímeros **3** y **4** están en concordancia con las fórmulas químicas propuestas.

Los espectros de IR (figura 29) muestran una banda ancha de absorción de $[\text{HO}-\text{C}(\text{O})]$ desde 3100 a 3500 cm^{-1} y la fuerte señal del $[\text{C}=\text{O}(\text{OH})]$ cercana a 1612 cm^{-1} , que también se observan en el espectro del homopolímero $\{[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]_x\}_n$. De mucho interés fue la observación de dos distintas absorciones a $2600\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, que pueden atribuirse a la formación de enlaces por puente de hidrógeno $\text{HOCO}\text{--}\text{HOOC}$ en la estructura sólida^[100], lo que explicaría su insolubilidad. Otras bandas importantes de mencionar son las correspondiente a la νPN ($1250\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{C}=\text{C}$ ($1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{P-OC}$ (1100 cm^{-1}), $\delta\text{-POC}$ (950 cm^{-1}) y $\delta\text{-PNP}$ (800 cm^{-1}). Todas estas bandas han sido asignadas de acuerdo con los datos de literatura^[101]. Las intensidades relativas de algunas de las bandas (ver parte experimental) varían con la proporción de las dos unidades poliméricas.

100. L.J.Bellamy. "The Infrared Spectra of complex Molecules". Chapman-Hall: London. Vol 1, (1975), 188.

101. G.A.Carriedo, F.García Alonso, P.Gonzalez, J. Menéndez. *J. Raman Spectrosc.* 29, (1998), 327.

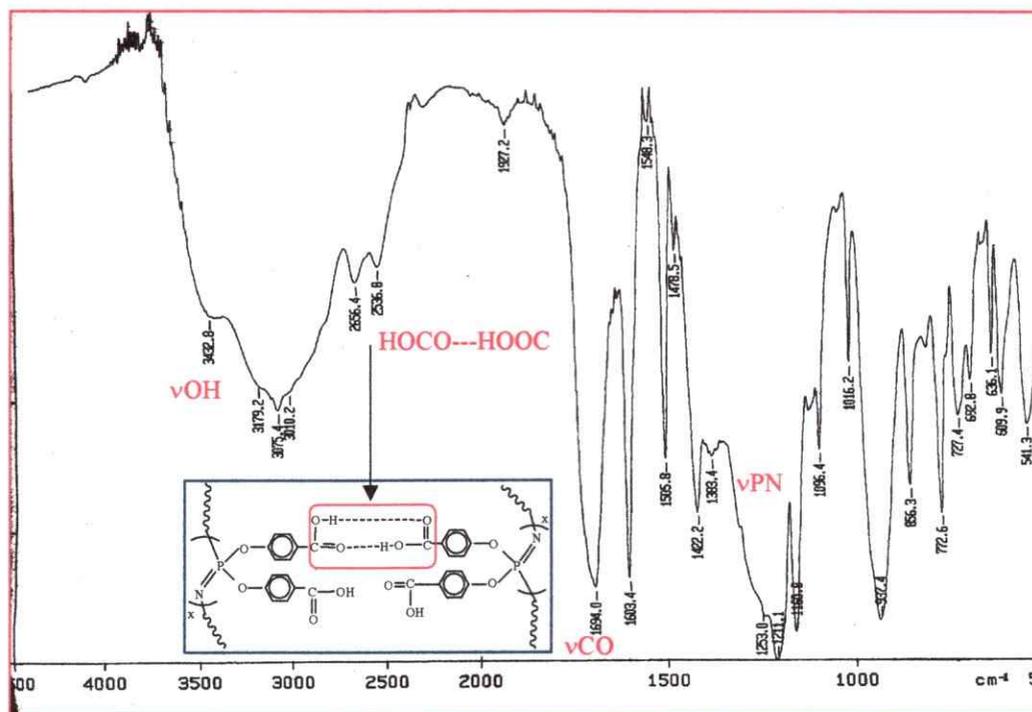


Figura 29: Espectro infrarrojo de compuesto 3e.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C (ver anexo 1 pag. 120), medidos en DMSO-d_6 , donde estos son solubles, demostraron la total ausencia del grupo n-propilester y la presencia de mínimas cantidades de solventes. Es interesante resaltar que no se observó la presencia de politetrahidrofurano (PTHF), que podría haberse formado durante la precipitación de la solución de los polímeros en THF sobre ácido clorhídrico. Lo que sí se observa muy claramente es el hidrógeno del grupo COOH como un ancho singlete a 12.7 ppm.

Los espectros de RMN de ^{31}P (también medidos en DMSO-d_6), muestran los anchos multipletes correspondientes a las dos unidades fosfacénicas con las mismas

intensidades encontradas para los precursores CO_2Pr^n (tablas 14 pag. 40 y 19 pag. 43, parte experimental).

Como se observa con el homopolímero $\{[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]_x\}_n$ ^[99], los miembros de la serie **3** y **4** ($X > 0.5$) son muy solubles en medio acuoso básico (solución 0.5 M de carbonato de sodio) desde donde pueden ser reprecipitados como geles blancos por adición a una solución de ácido clorhídrico. Los espectros de RMN de ³¹P tomados en estas condiciones (medio básico) también exhiben dos señales intensas y definidas señales con un ligero cambio en las frecuencias de resonancia, respecto de las encontradas en DMSO-d₆. Así, en **3d**, **3f** y **4d** estas señales están a -2 ppm (v.br. $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]$ y $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{12})]$) y -20 ppm (v.br. $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]$). Para el homopolímero **3f** se observa una única señal a -19 ppm.

Como el copolímero **4d** es quiral se midió la rotación específica en solución acuosa básica, encontrándose que es ópticamente activo {-9° en 0.5 M de carbonato de sodio (0.5C)}.

Los análisis de ATG realizados a estas dos series de copolímeros **3** y **4** (figura 30), nos indican una moderada estabilidad térmica, siendo más baja que la de los precursores carboxilatos, pero su residuo final es más alto (tablas 15 pag. 40 y 20 pag. 43, parte experimental). La primera descomposición se inicia hacia los 230°C con una continua pérdida de masa, resultado de la superposición de varios procesos de descomposición.

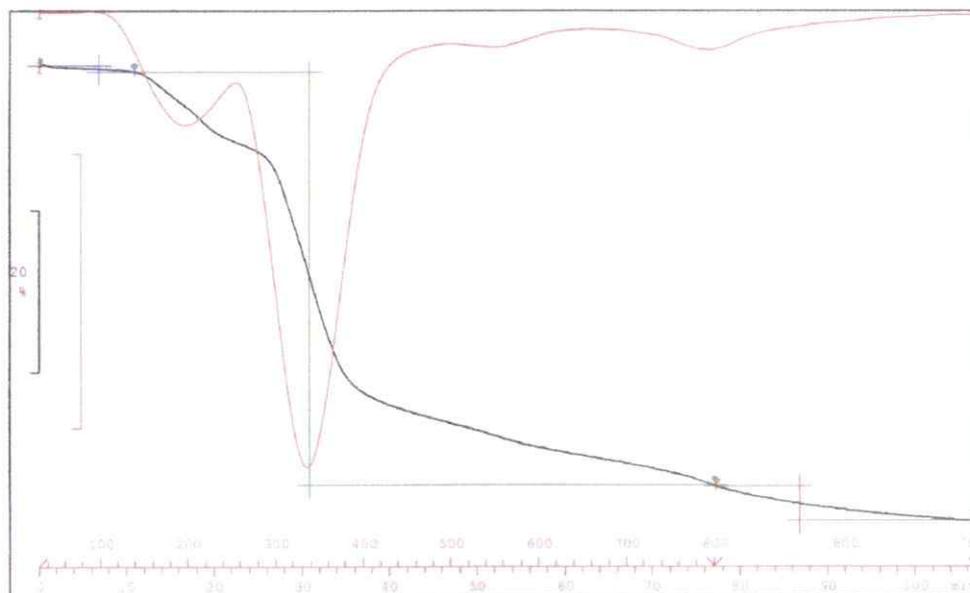


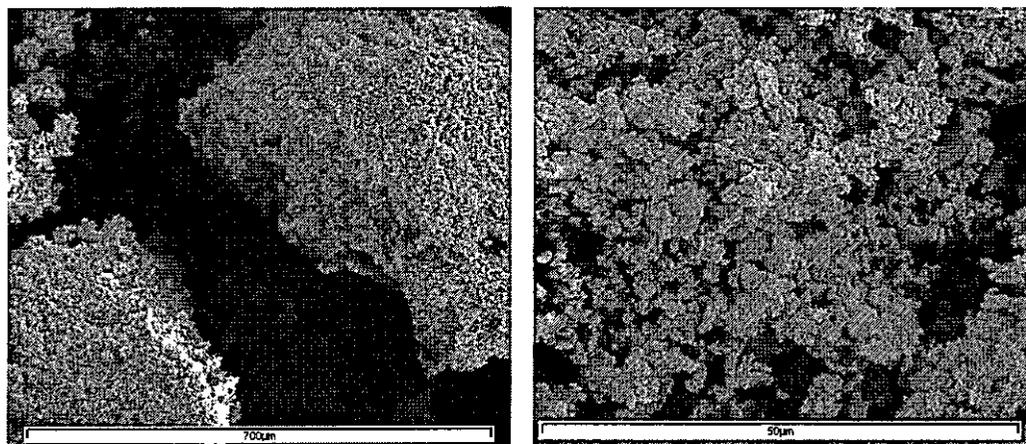
Figura 30: Termograma general de Análisis térmico gravimétrico (ATG) para las series **3** y **4**.

Los termogramas DSC (medidos en diversos intervalos de temperatura desde -100 a $+250^{\circ}\text{C}$) muestran varias señales que cambian con la repetición de los ciclos y solamente en el caso de **3a** ($X = 0.2$) se observa un distinguible y reproducible salto de la capacidad calorífica cuyo T_g es de 96°C . Como esperábamos, este valor es intermedio entre las temperaturas de transición vítreas de los homopolímeros **3f** (-4.7°C)^[98] y $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_n$ (161°C)^[37]. Suponiendo que los T_g 's, de los polímeros **3** decrecen linealmente con X , de la misma manera que la encontrada para los polímeros precursores **1**, los valores deberían estar por debajo de 161°C , la mayor parte de ellos suficientemente lejanos de la descomposición térmica. El que no se vea con claridad y se pueda detectar las T_g 's se puede atribuir a la formación de

puentes de hidrógeno detectados por IR. Algo semejante puede decirse de la serie 4, cuyos Tg's deberían estar muy por debajo de 320°C^[89].

Considerando la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactama sobre el grupo terminal COOH, que ya ha sido realizada con el trímero cíclico $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH})_6]$ ^[58], quisimos explorar la misma metodología sintética pero en moléculas de mayor peso molecular, como son los polímeros 3 y 4, para determinar la posibilidad de formación de copolímeros de fosfacenos al azar con ramificaciones de Nylon-6 poliamida. Por esto, todos los compuestos de estas dos series de copolímeros fueron calentados a 230°C en un tubo sellado a vacío con ϵ -caprolactama en razones ($R = \text{mmol } \epsilon\text{-caprolactama}/\text{mmol COOH}$) 5 y 10. A medida que el tubo se fue calentando observamos que la mezcla fundía quedando un líquido miscible muy claro y homogéneo indicando que los copolímeros con grupos COOH son solubles en la ϵ -caprolactama fundida.

Los productos obtenidos por esta reacción 5 y 6 son sólidos duros y quebradizos de color blanco y las micrografías SEM, hechas de los productos formados por enfriamiento de la mezcla (figura 31), evidencian que son perfectamente homogéneos.



a

b

Figura 31: Fotografías SEM de Fosfaceno-Poliamida a) **5a** (70x) y b) **5a** (1000x).

Los rendimientos (tabla 21 pag. 44, parte experimental) oscilan mayoritariamente entre el 60 y el 92% de la masa total de los reactantes, siendo más altos a medida que aumenta X y R. Sin embargo, para la serie con binaftóxido **6** estos valores son más bajos en comparación con la serie **5**, particularmente para $X = 0.2$ que se obtiene en un 11%, lo que probablemente es el reflejo del alto impedimento estérico que sufre el grupo COOH en estos polímeros.

Todos los datos analíticos, espectroscópicos y las propiedades térmicas confirman que los productos son Nylon6-poliamida unidas a cadenas de polifosfaceno lineal no entrecruzado. Las cadenas fosfacénicas deben ser algo más cortas que las de los polímeros iniciales, ya que es sabido^[102, 103] que los promedios de los pesos molecular M_w de los homopolímeros $[NP(O_2C_{12}H_8)]_n$ y $[NP(O_2C_{20}H_{12})]_n$ se reducen significativamente al calentarlos cerca de los 250°C.

102. M.Laguna, M.Tarazona, G.A.Carriedo, F.García Alonso, J.I.Fidalgo, E.Saiz. *Macromolecules* 35, (2002), 7505.

103. G.A.Carriedo, F.García Alonso, J.L.García Álvarez, A.Presa Soto, M.Tarazona, and col. *Macromolecules* 37, (2004), 5433.

Los espectros de IR (figura 32) muestran el típico patrón del Nylon-6 cristalizado en la fase- α ^[104] con enlaces de hidrógeno, con una intensa banda de estiramiento ν NH a 3300 cm^{-1} teniendo un hombro ancho alrededor de 3450 cm^{-1} y una débil absorción a 3084 cm^{-1} . La banda de estiramiento ν CH consiste en dos principales absorciones a 2940 cm^{-1} y 2866 cm^{-1} , la banda de estiramiento ν CO aparece a 1641 cm^{-1} . También muy indicativas son las absorciones debidas a las vibraciones de las cadenas fosfacénicas, especialmente las de estiramiento ν PN cercanas a 1200 cm^{-1} , cuyas intensidades son más altas en los derivados donde R es más bajo, que son los más ricos en fosfaceno.

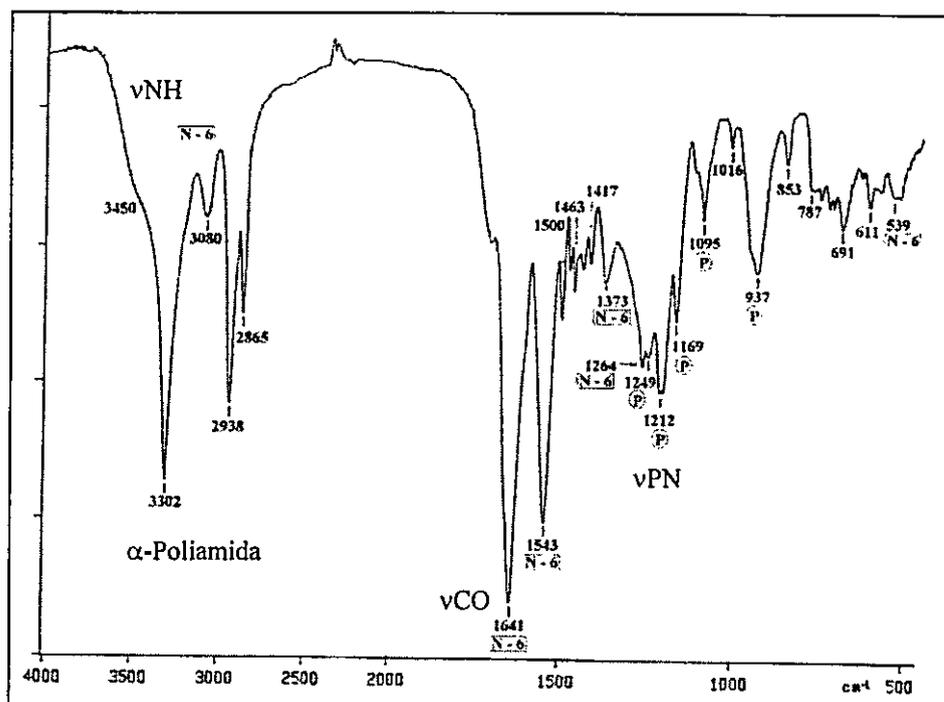


Figura 32: Espectro IR (pastilla de KBr) de 5b.

104. L.S.Loo, K.Gleason. *Macromolecules*. 36, (2003), 6114.

La presencia de la fase- α de la poliamida también fue confirmada por los difractogramas de Rayos X (Figura 33) que exhiben dos intensas y agudas reflexiones a $2\theta = 20^\circ$ y 24° típicas de los planos (200) y (002)^[104]. También se observa en los difractogramas el ángulo ancho cerca de 22° normalmente encontrado en los polifosfacenos^[105], cuya intensidad decrece con el contenido de fosfaceno.

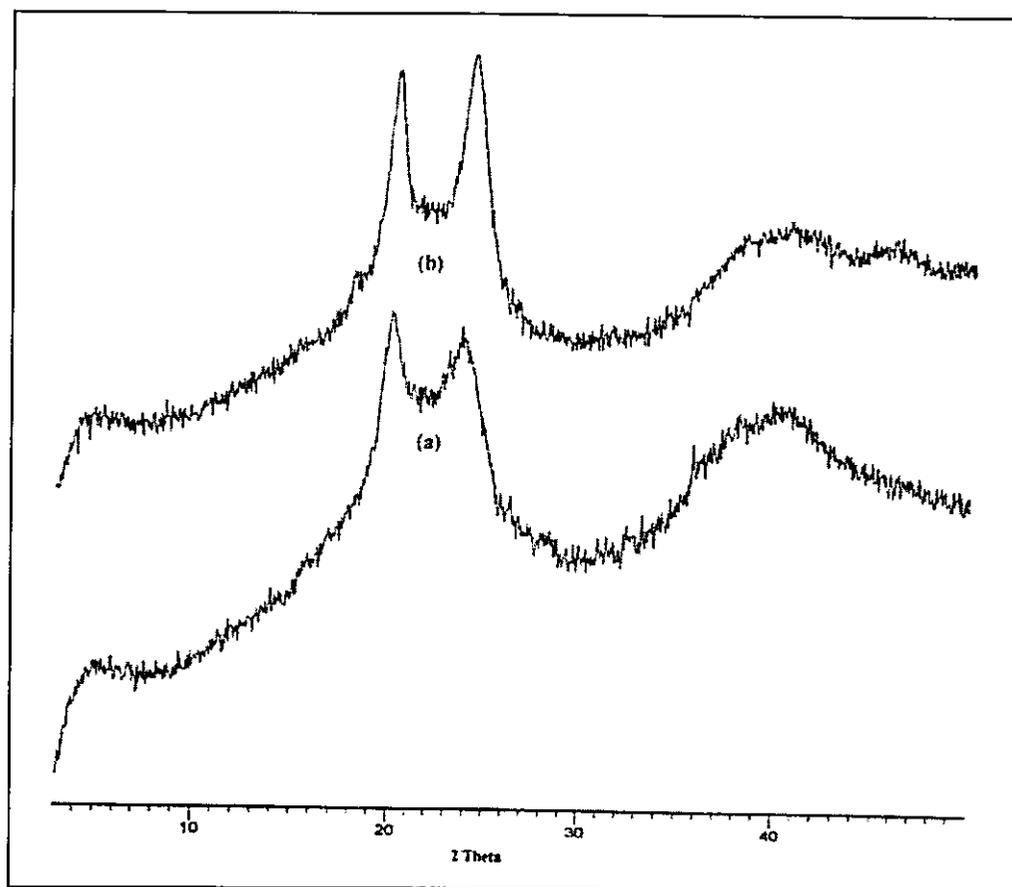


Figura 33: Difractograma de RX de (a) **5b** y (b) **5f**.

105. J.H.Magill, M.Kojima. In Phosphazene a Worldwide Insight. M.Gleria, R.DeJaeger. Eds. Nova Science Publisher, Inc: New York, Chap 13, (2004), 305.

Los termogramas ATG de las series 5 y 6, figura 34 (tabla 22 pag. 46, parte experimental) muestran una rápida descomposición a partir de 350 hasta 390°C, con una pérdida de masa cercana al 90% dejando un residuo final después de los 800 °C del orden del 4-10%, siendo los valores más altos para los que poseen mayor contenido de fosfaceno. Esto indica que en el proceso de calentamiento se va despolimerizando la cadena de poliamida para dar volátiles de ϵ -caprolactama y se va produciendo la degradación de los polifosfacenos hasta dejar un residuo estable. A mayor X mas se aproxima al comportamiento de Nylon-6 comercial.

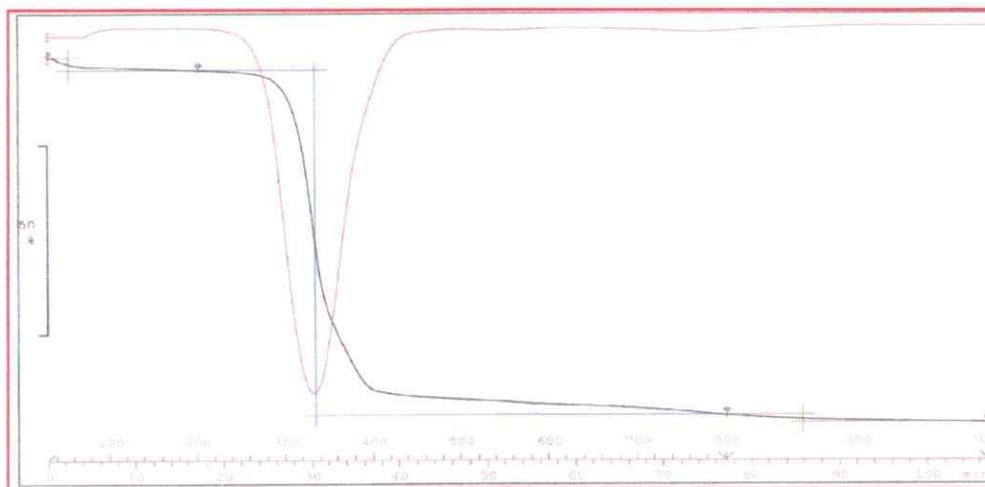


Figura 34: Termograma general de Análisis térmico gravimétrico (ATG) para las series 5 y 6.

Los termogramas DSC (Figura 35) exhiben en el calentamiento, una señal irregular muy endotérmica centrada en la región de 200°C y en el enfriamiento, una señal muy exotérmica centrada hacia 160°C, las cuales pueden asignarse a los procesos de fusión y posterior cristalización de la poliamida respectivamente. Los datos (tabla 23, pag. 46) muestran que, como podría esperarse, el ΔH de cristalización aumenta regularmente con la proporción de poliamida presente en el material aproximándose al valor del Nylon-6 comercial.

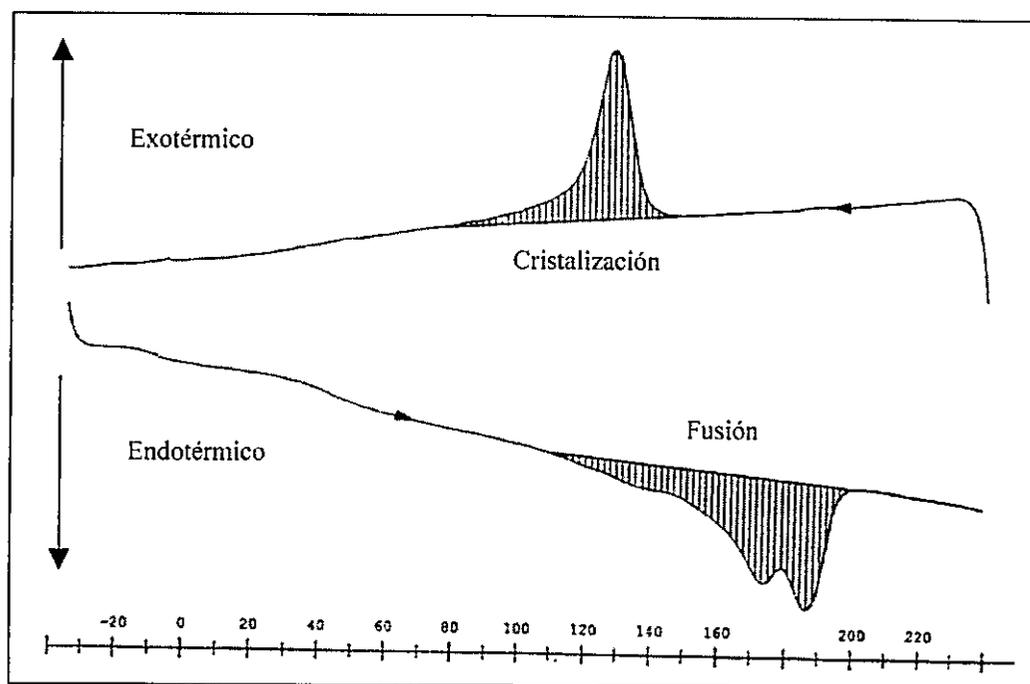


Figura 35: Termograma DSC de 5b.

La solubilidad de estos materiales es similar al de otras poliamidas^[106], siendo insolubles en THF, pero muy solubles en una mezcla de solventes 3:1 de CF₃CH₂OH/CH₂Cl₂ (en donde los precursores acidos son bastante insolubles). Esto nos permitió una caracterización más detallada por RMN de ³¹P. Así, el espectro de **5b** (figura 36) muestra claramente las dos señales anchas esperadas para las unidades fosfacénicas, una a - 20 ppm que correspondería a [NP(OC₆H₄CO-Ny-6)₂] y la otra a - 4 ppm que corresponde a las unidades [NP(O₂C₁₂H₈)]. Para la serie 6 se observaron señales similares. Además estas presentan las mismas intensidades relativas encontradas en los polímeros precursores.

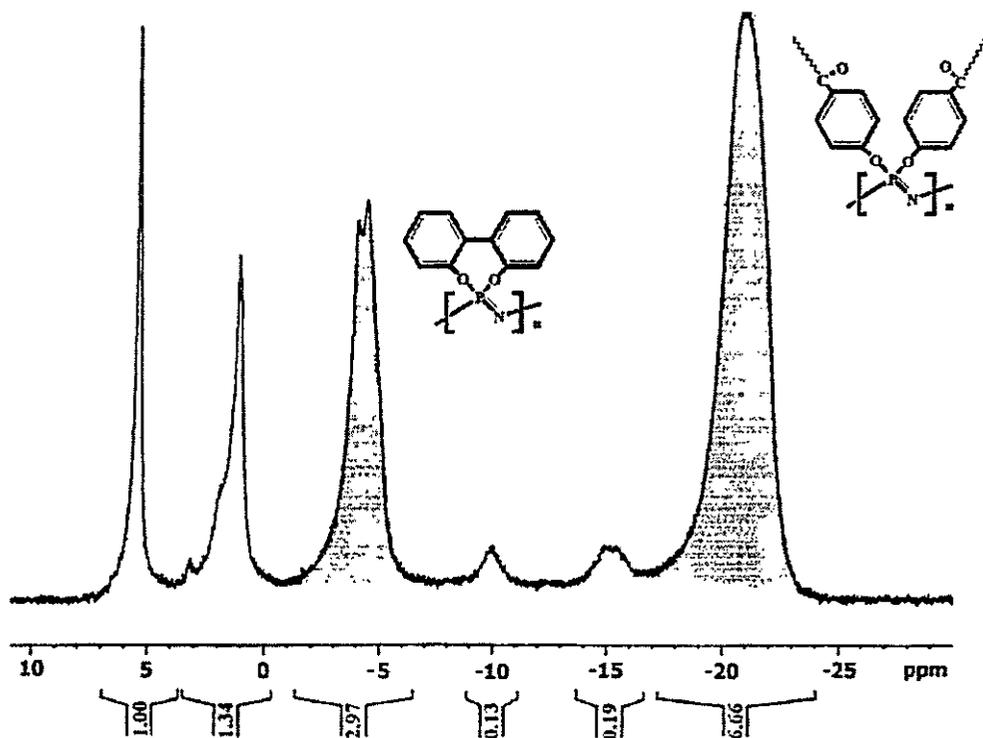


Figura 36: Espectro de RMN ³¹P para **5b** en CF₃CH₂OH/CH₂Cl₂ (3:1).

106. J.N. Weber. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed; Wiley Sons: New York. 19, (1996), 467.

Es muy significativo que estos desplazamientos químicos sean tan cercanos a los valores de los copolímeros 1 y 2 en la misma mezcla de solventes. Sin embargo, en todos los espectros se observaron otras señales cuyas intensidades relativas no varían después de reprecipitar y lavar los polímeros con más THF. Estos desplazamientos químicos son parecidos a los de los productos que se forman en la descomposición térmica de polifenoxifosfaceno^[107] sobre los 230°C y, por lo tanto, es posible que derivados similares estén relacionados con los encontrados en los materiales 5 y 6. En los casos de las poliamidas con $X < 1$ el espectro muestra una visible señal a - 6 ppm con una intensidad que aumenta con R y decrece con X, variando desde un 8% ($X = 0.7, R = 5$) a 91% ($X = 0.2, R = 56$). Tal observación indica que la apertura de anillo de la ϵ -caprolactama por el grupo COOH del fosfaceno esta acompañada por una reacción colateral que afecta a la composición de algunas unidades de fosfaceno. Las medidas de intensidad relativa de estas señales han hecho posible una determinación cuantitativa de la fracción de fósforos que permanecen como unidades fosfacénicas en los productos aislados (tabla 21 pag. 44, parte experimental). Los resultados muestran que solamente los materiales que contienen bifenóxifosfacenos con $X < 1$ y $R < 10$ estan dentro de lo esperado (más del 65%) para los poliamidas ancladas a fosfacenos. Así, 5b se acerca en un 80% a la composición ideal representada en la figura 37, donde proponemos que la unión de nylon-6 a la cadena fosfacénica se produce a través de grupos $-OC_6H_4-CONH$, lo que estaría de acuerdo con el mecanismo de polimerización aceptado como probable^[108].

107. S.J.Maynard, T.R.Sharp, J.F.Haw. *Macromolecules*. 24, (1991), 2794.

108.R.Puffr, J.Sebeda. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* 3, (1986), 249.

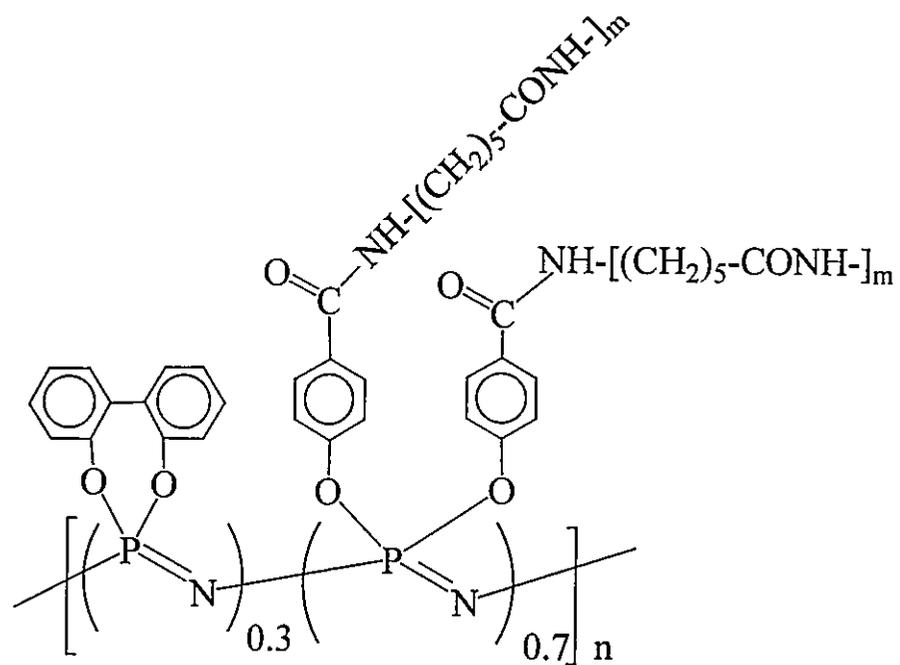


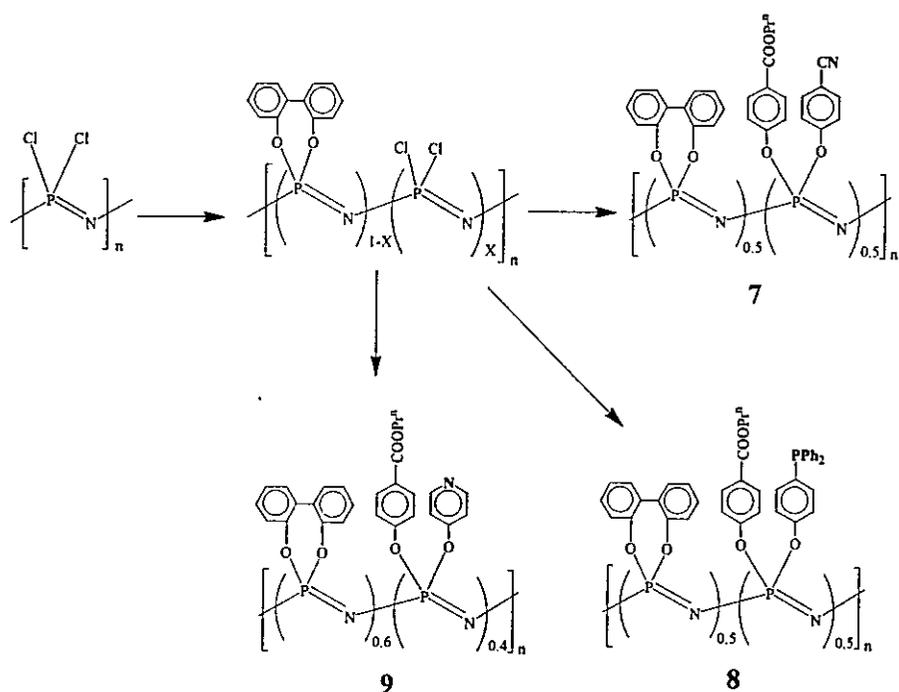
Figura 37: Fórmula idealizada para el polímero **5b**.

3.3.- Síntesis y Caracterización de Copolímeros Ligantes.

Una solución de $[\text{NP}(\text{Cl})_2]_n$ en THF se hizo reaccionar, primero con 0.5 equivalentes de 2,2' dihidroxibifenil $[(\text{OH})_2\text{C}_{12}\text{H}_8]$ y K_2CO_3 , seguido por 0.5 equivalentes de $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr}^n$ y Cs_2CO_3 , y finalmente con 0.6 equivalentes de $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{L}$ donde $\text{L} = \text{CN}, \text{PPh}_2$, para obtener los copolímeros al azar $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{0.5}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr}^n)(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{L})]_{0.5}\}_n$ [$\text{L} = \text{CN}$ (7), PPh_2 (8)].

La misma sustitución secuencial pero usando 4-hidroxipiridina en la tercera etapa produjo el polímero $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{0.6}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr}^n)(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N})]_{0.4}\}_n$ (9) (esquema 3). Como se observa en otros ejemplos de síntesis similares, la composición final obtenida para este copolímero 9 ($X = 0.4$) es ligeramente diferente a la pretendida ($X = 0.5$), debido a que es difícil de ajustar con precisión el grado de sustitución en cada paso.

Los valores de peso molecular M_w obtenidos por GPC fueron del orden de 1.2×10^6 con un polidispersidad que esta en el rango 2-5, y las temperaturas de transición vítrea (cerca de 70°C) son cercanas a las observadas para el polímero $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{0.5}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr}^n)_2]_{0.5}\}_n$ de la serie 1.



Esquema 3: Reacción de sustitución para obtener copolímeros ligantes 7, 8 y 9.

Los datos analíticos y espectroscópicos (parte experimental) están en concordancia con la composición y estructura química esperadas. Los espectros de RMN de ^{31}P exhiben dos distribuciones anchas correspondientes a las dos unidades diferentes de fosfacenos, $[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]$ a -4 ppm y $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr}^n)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-L})]$ a -22 ppm. Sus intensidades relativas fueron medidas en DMSO-d_6 a 100°C para mayor precisión en la determinación de la composición. En el espectro de RMN de ^{31}P de 8 se observa también una señal pequeña a 25 ppm indicando la presencia de grupos fosfinas oxidadas (OPPh_2), donde la intensidad relativa de esta señal (medida en DMSO-d_6 a 100°C) indica que el grado de oxidación es de un 8%.

La presencia del ligante fosfina (8) se detecta por la banda de intensidad media a 696 cm^{-1} , típica de anillos arenos mono-sustituídos^[109], la cual en el caso de los derivados compuestos sin fosfina como el polímero $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{0.5}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Pr}^n)_2]_{0.5}\}_n$, aparece como una absorción débil a 694 cm^{-1} . También se puede detectar la presencia del ligante fosfina por RMN de ^{31}P , ya que tiene una señal muy aguda a -4.5 ppm , como se muestra en la figura 39.

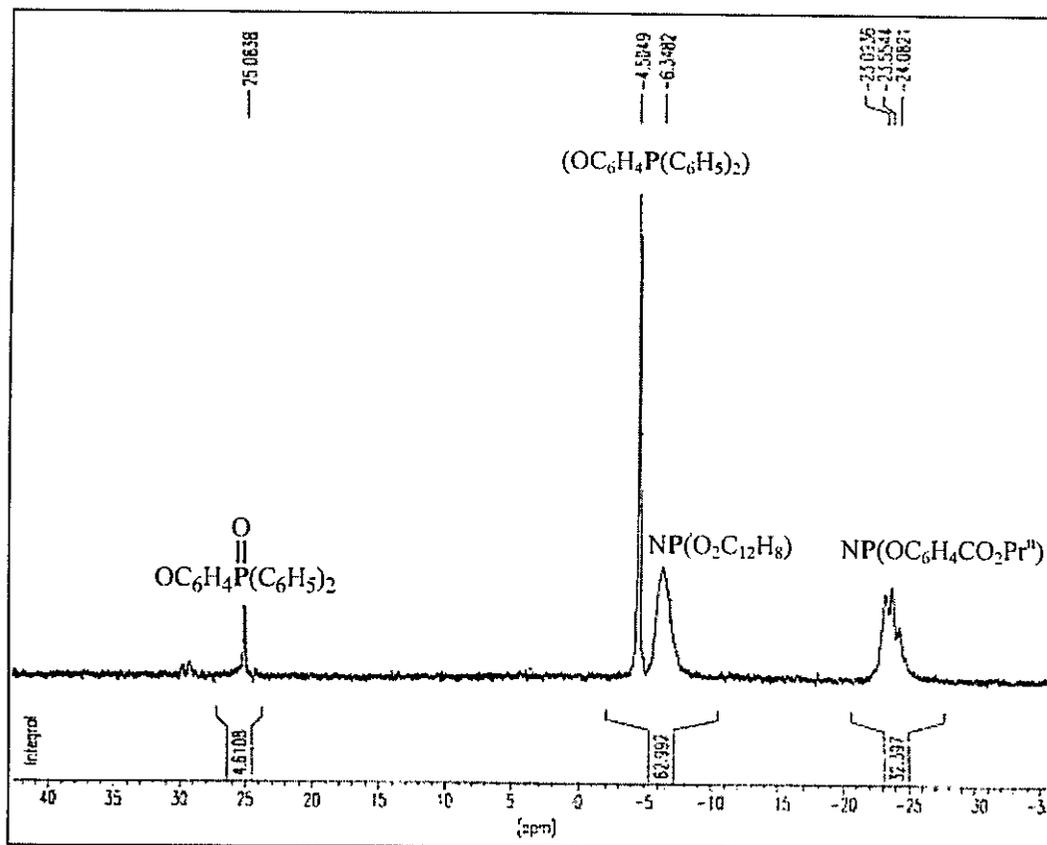


Figura 39: Espectro de RMN de ^{31}P de compuesto 8.

Para el compuesto con ligante piridina (9) el espectro IR muestra la banda típica de ν_{CNC} del anillo a 1503 cm^{-1} y en el espectro de RMN de ^1H se observa la señal a 7.8 ppm de los H orto del anillo como se observa en la figura 40.

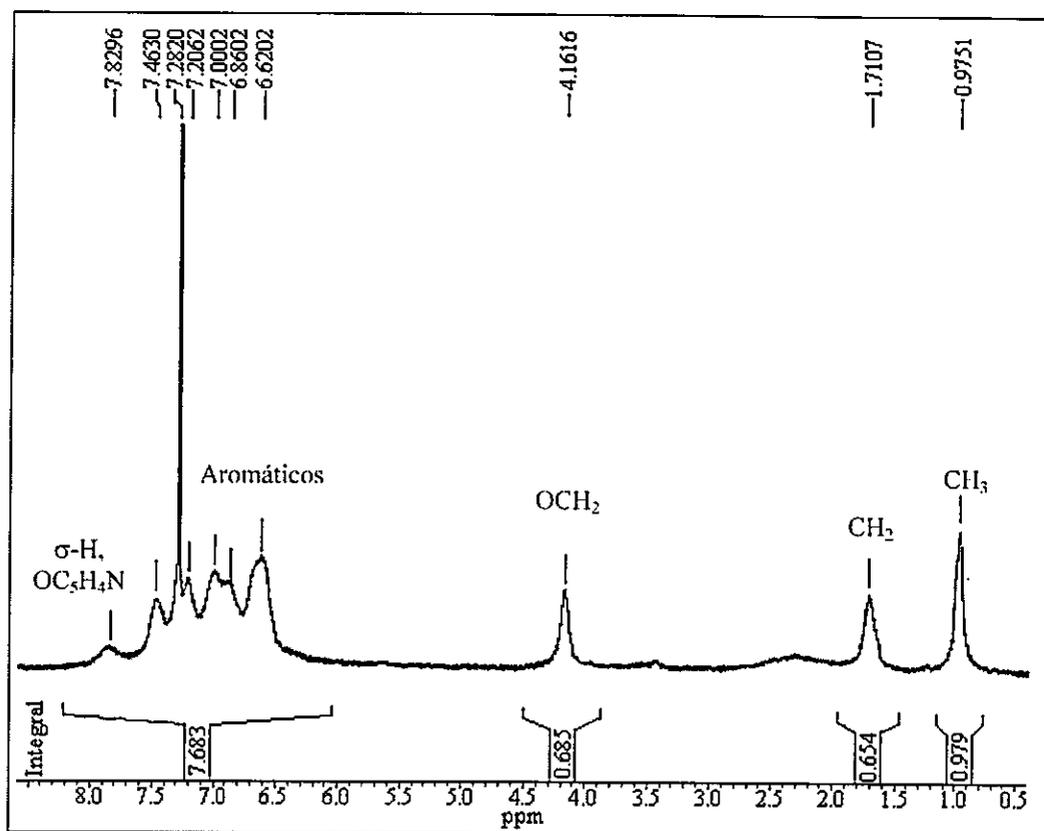
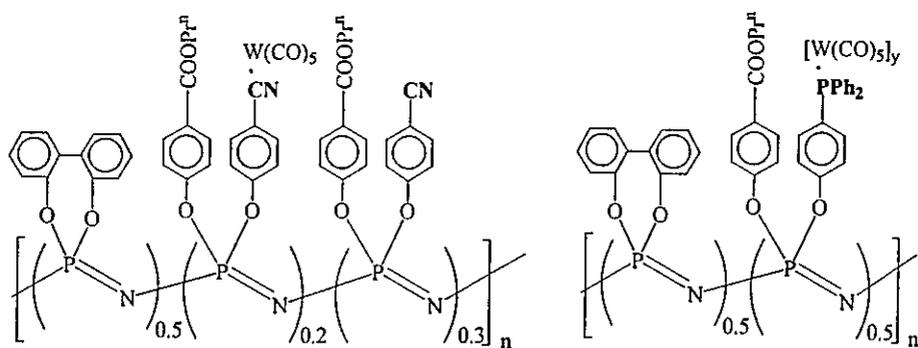
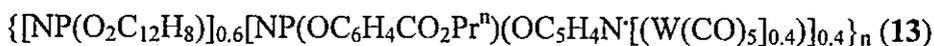
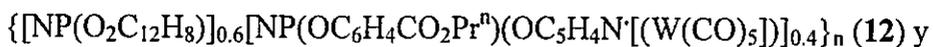
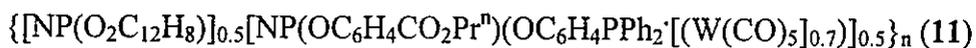
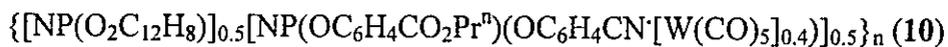


Figura 40: Espectro de RMN de ^1H para 9.

Todos los datos obtenidos, especialmente la casi nula variación de la frecuencia de estiramiento ν_{CO} de los grupos CO_2Pr^n , indican que los cambios electrónicos que se producen sobre la cadena fosfacénica al variar la naturaleza del grupo ligante son muy poco pronunciados.

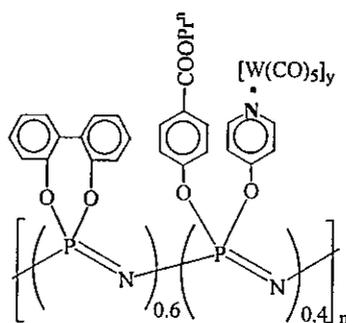
3.4.- Síntesis y Caracterización de Copolímeros Organometálicos.

La reacción de los polímeros ligantes **7**, **8** y **9** con $[W(\text{MeOH})(\text{CO})_5]$ en una mezcla de diclorometano-metanol, produjo los complejos (esquema 4):



10

11 ($y = 0.7$)



$y = 1$ (**12**); $y = 0.4$ (**13**)

Esquema 4: Representación de los policomplejos **10**, **11**, **12** y **13**.

Todos los datos analíticos y en algunos casos los espectroscópicos (parte experimental) nos ayudan a confirmar de mejor manera el grado de sustitución real que tienen los nuevos complejos, ya que se parte de una estequiometría 1:1 para obtener un 100 % de carga en los complejos **10** y **11**, pero solo obtuvimos un 34% y un 70 % de sustitución respectivamente. Esto puede ser explicado sobre la base de las propiedades σ/π del grupo nitrilo (CN), ya que es un dador débil y un mal aceptor π por lo tanto no hay una retrodonación adecuada. En el caso del ligante fosfina (**11**), el espectro IR muestra una banda a 1890 cm^{-1} , que sugiere la presencia de grupos tetracarbonilwolframios. Esto indicaría que el material aislado puede estar parcialmente entrecruzado, como lo confirma su escasa solubilidad^[110].

La incorporación de los fragmentos $\text{W}(\text{CO})_5$ produce cambios más significativos que se evidencian en los espectros IR. Así, por ejemplo en el espectro de **12** se observa la ausencia de la absorción a 1585 cm^{-1} presente en el espectro del ligante libre **9**, y con menor intensidad se observa en el compuesto **13** debido a la sustitución incompleta, lo cual es un buen diagnóstico de la coordinación de un fragmento ML_n a la piridina^[111], ver figura 41. En todos los casos, la frecuencia de estiramiento ν_{CO} del grupo CO_2Pr se mantuvo inalterado, aún considerando la presencia del pentacarbonilwolframio, indicando que la interacción electrónica o estérica es muy pequeña entre este grupo y el ligante soportado al grupo arilóxido vecinal.

110. G.A.Carriedo, F.J.García Alonso y col. *Polyhedron*. 18, (1999), 2853.

111. G.A.Carriedo, F.J.García-Alonso, J. L. García, C.Díaz, N.Yutronic. *Polyhedron*. 21, (2002), 2587.

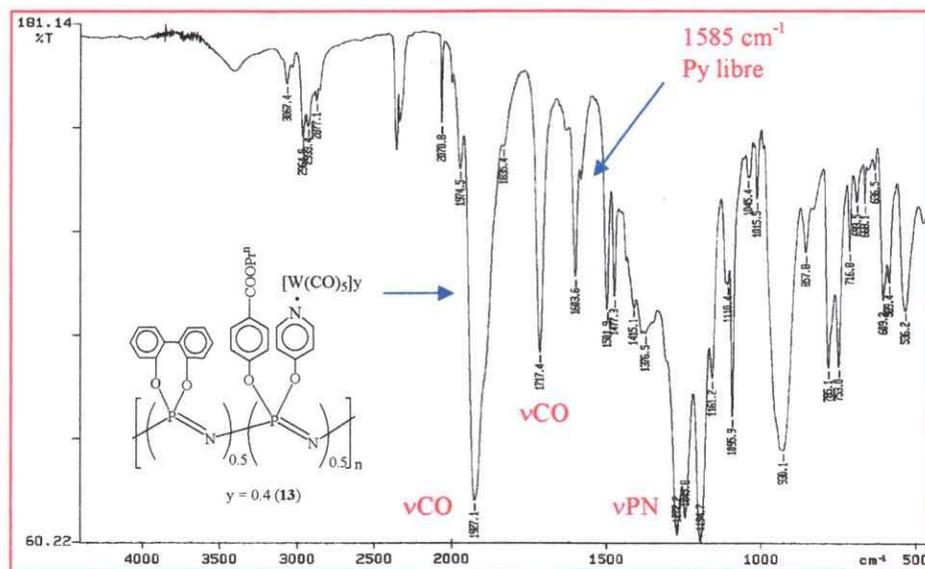


Figura 41: Espectro IR de compuesto 13.

Los espectros RMN de ^{31}P (medidos en NMP) muestran las dos señales de fósforo esperadas, estas bajan en un 1 ppm sus desplazamientos químicos en comparación con los del ligante libre respectivo. La escasa sensibilidad del grupo PN a la coordinación de fragmentos ML_n sobre los ligantes soportados sobre ellos ha sido observado frecuentemente^[111]. El complejo con fosfina **11**, que es poco soluble en THF, forma disoluciones turbias y las señales de RMN de ^{31}P son muy anchas. Esto parece confirmar que durante la formación del complejo se producen sustituciones de CO por grupos fosfinas libres provocando la aparición de puntos de entrecruzamiento y transformando al polímero en un material capaz de formar geles^[112]. Sin embargo, considerando la razón de intensidades de RMN de ^{31}P de los grupos $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{W}(\text{CO})_5)]/[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)]$, si fue posible establecer que al menos casi un 70% de grupos fosfina están coordinadas a fragmentos $\text{W}(\text{CO})_5$.

112. H.Allcock, K.Lavin, N.Tollefson, T.Evans. *Organometallic*. 2, (1983), 267.

Las propiedades térmicas de los nuevos complejos fueron estudiadas por ATG y calorimetría DSC. Estas se resumen en las tablas 25 y 26.

Tabla 25: Termocalorimetría ATG y DSC de los compuestos 7-13.

Polímero	Rango °C	Pérdida de peso %	Rango °C	Pérdida de peso %	0.5 h a 800°C	Residuo % ^a	Tg °C ^b
7	50-200	3.5	300-800	72	7.3	17.2	64
8	50-200	2.0	300-800	71	6.6	20.4	71
9	50-200	3.4	250-800	71	7.3	18.3	75
10	50-250	5.1	250-800	61.7	0.8	32.4	69
11	50-250	4.9	250-800	57	1.1	37.1	90
12	50-280	12.4	300-800	33.8	1.0	52.8	87
13	50-250	6.7	250-800	55.4	1.2	36.7	84

^a Residuo final fueron reproducibles con una incertidumbre no mayor al 2%.

^b Medidas hechas entre -50 y 250°C, y tomadas en el segundo calentamiento.

Tabla 26: Residuos ATG esperados y encontrados para los policomplejos 10-13.

Polímero	% W Exptal	% CO ^a Exptal	RL ^b	C/O residuo % ^c	Residuo esperado % ^d	Diferencia ^e
10	8.5	6.5	17.2	1.4	27.1	5.3
11	11.0	8.4	20.4	3.4	34.8	2.3
12	19.2	14.6	18.3	2.2	39.7	13.1
13	10.2	7.8	18.3	1.1	29.6	7.1

^a Calculado desde el contenido W experimental.

^b Residuo final de los polímeros ligantes libres (tabla 25).

^c Carbono y Oxígeno no perdidos en la descarbonilación (%CO contenido después de los 350°C.

^d Wolframio + RL+ C/O res

^e Residuo encontrado (tabla 25) menos el residuo esperado.

En todos los casos, las curvas ATG mostrada en forma representativa en la figura 42, exhiben una primera pérdida de masa bien definida entre 50 y 300°C, y una segunda pérdida más pronunciada entre 300-800°C. Al calentar los complejos por ½ hora a 800°C se produce una pérdida de peso adicional insignificante (alrededor 1 %), sin embargo, en el caso de los polímeros ligantes, esa pérdida de masa fue del orden del 7%. Por lo tanto, podemos afirmar que los residuos dejados por los complejos polimericos estan ya estabilizados a 800°C.

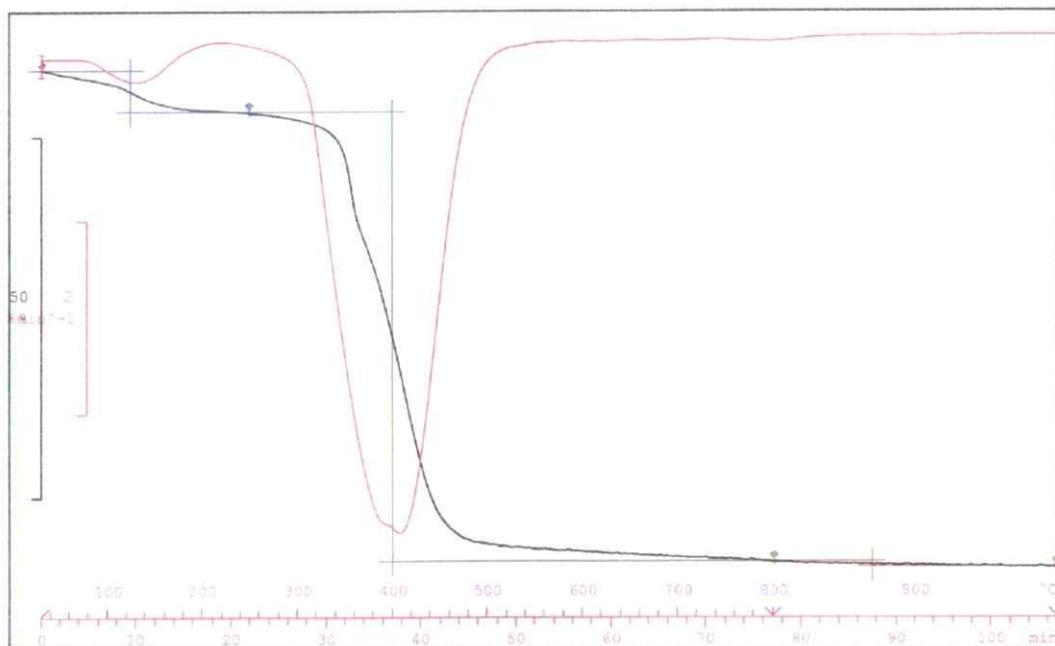


Figura 42: Termograma del policomplejo 10.

La primera pérdida de masa se puede atribuir a un proceso de descarbonilación de los complejos. De hecho, el espectro IR del complejo 13 tomados antes y después de ser calentados en estos rangos de temperatura, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C bajo atmósfera de N₂ (figura 43), evidencian la total desaparición de la absorción ν_{CO}

inicial. Esta cambia gradualmente, pasando por unidades intermedias de tipo tetra, tri o dicarbonilo^[113], observandose que el espectro final es idéntico a la del ligante libre. En el caso de **12** y **13**, la desaparición del fragmento carbonilo inicialmente vinculado a la piridina fue también evidenciado por la re-aparición de la absorción a 1585 cm^{-1} , correspondiente al anillo $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ no coordinado.

La diferencia entre el contenido experimental de CO (obtenido a partir del %W experimental) y la pérdida de peso antes de 300°C (llamada C/O res en la tabla 25), es muy pequeña (2% o menos) para los complejo **10**, **12** y **13**, siendo más significativa (3.4%) en el caso de la fosfina **11** (tablas 25 y 26). Este efecto puede deberse a que los ligantes N-dadores (Py y CN) son cis-labilizadores y favorecen la pérdida de CO. Esto no se contradice con el caso de la fosfina en cuyo complejo se producen más fácilmente los entrecruzamientos por pérdida de CO con formación de tetracarbonilos, ya que esto ultimo se debe a que los grupos PPh_2 tienen mucha más facilidad para sustituir CO que los Py y CN (en el experimento ATG lo que ocurre es que se disocian enlaces W-CO).

En consecuencia, en los residuos pirolíticos finales de los complejos, el W se encuentra más probablemente como W metálico, excepto en el caso del complejo con fosfina donde es probable que se forme mayor proporción de óxido/carburo^[114].

113. C.Kraihanzel, F.Cotton. *Inorg.Chem.* 2, (1963), 533; F.Cotton. *Inorg.Chem.* 3, (1964), 702.

114. I.M.Watson, J.A:Connor, R.Whyman. *Polyhedron*, 8, (1989), 1794.

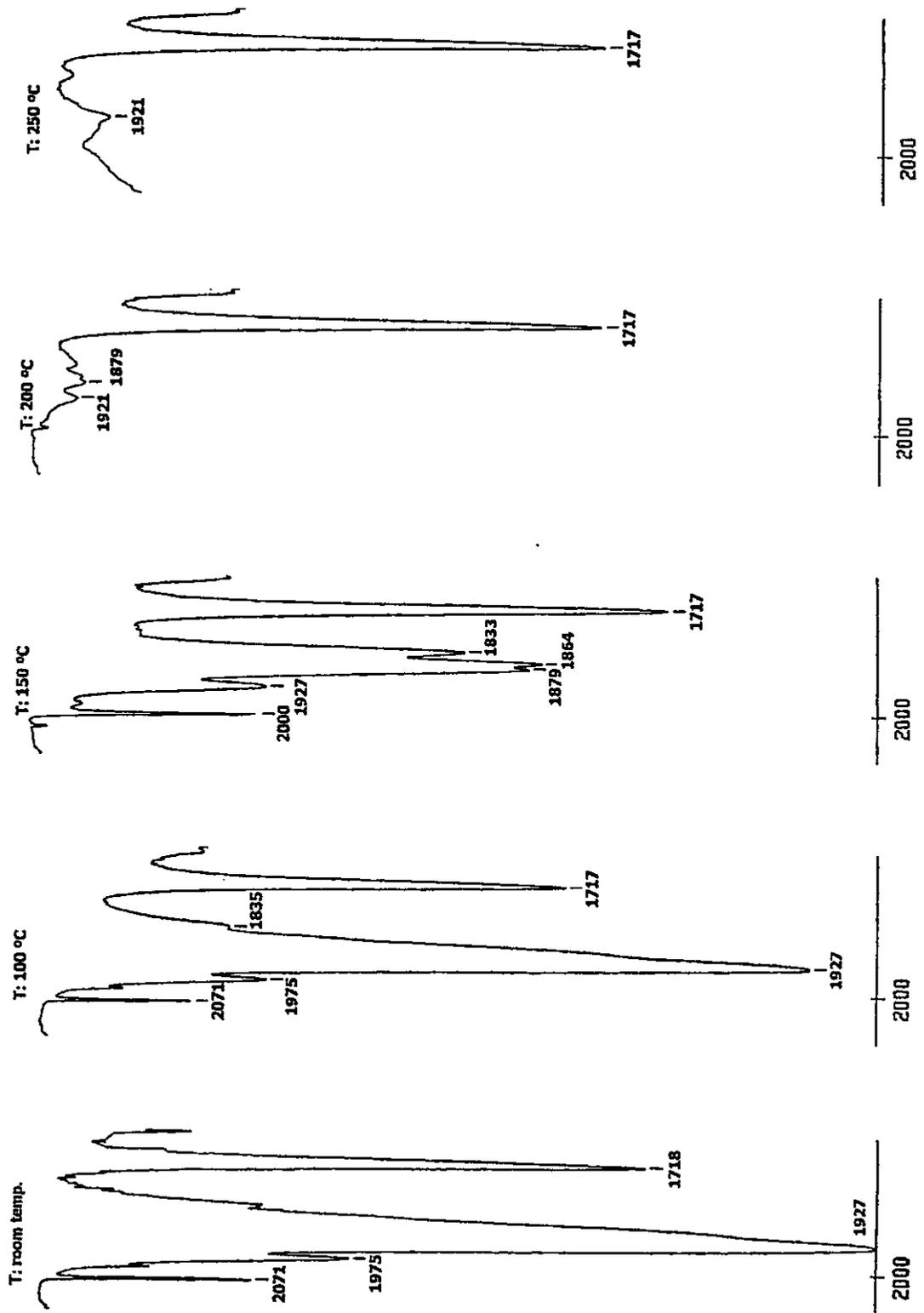


Figura 43: Espectros IR para el complejo 13 a distintas temperaturas.

Finalmente, como se observa en la tabla 25, la diferencia entre el residuo esperado y el encontrado es mayor para los complejos con CN y Py, mientras para la fosfina esta diferencia es menor. Ello pudiera indicar que el W estabiliza mejor la red polimérica que los óxidos/carburos. Este efecto puede ser explicado porque, como ha sido bien establecido^[114], la descarbonilación de carbonilos de wolframio después de 300°C dejan residuos que consisten en carburos óxidos de wolframio, formados por la disociación de la fracción del ligante CO sobre la superficie del metal. Por lo tanto, es posible que, con la piridina ligante que es más donador o *cis*-labilizadora^[115], la descarbonilación sea más favorecida, minimizando el proceso secundario de disociación de CO, formando principalmente partículas atrapadas de wolframio en la red polimérica residual.

La descarbonilación del fragmento $W(CO)_5$ también ayuda a explicar los termogramas DSC de los complejos, que muestran distintas transiciones vítreas con una T_g que depende del contenido de metal y también del rango de temperatura elegidos para la medición. Se ha establecido que la T_g de un polifosfaceno que contenga un complejo podría ser más alto que del correspondiente polifosfaceno ligante libre^[116]. De este modo, aunque la T_g del complejo 10 es solamente 5°C más alto que la del polímero 7, las T_g 's observadas para 11, 12 y 13 (tabla 26), fueron 25°C más altos que en los complejos 8 y 9. Sin embargo, como se dijo anteriormente los complejos sufren una descarbonilación en este rango de temperaturas, por lo que los aumentos de T_g pueden deberse más a la formación de residuos metálicos o de carburos óxidos del metal, que a la presencia del fragmento $W(CO)_5$.

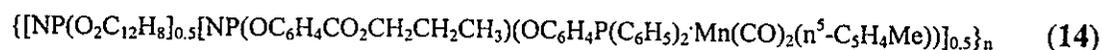
Cabe notar que, en algunos casos, pudo detectarse una transición vítrea, durante el primer calentamiento del DSC (antes de ocurrir la total o parcial descarbonilación) a valores 20-30°C por debajo de las encontradas en el segundo calentamiento ya después de la pérdida del CO (que no son del todo reproducibles). Esto es lo esperado, ya que al descomponerse se produciría el entrecruzamiento de la red polimérica y, como se ha observado para el poliestireno^[117], el entrecruzado aumenta la temperatura de transición vítrea de los polímeros.

115. R. Angelici, J. Graham, J. Am. Chem. Soc. 87, (1965), 5586; J. Atwood, T. Brown. J. Am. Chem. Soc. 98, (1976), 3166.

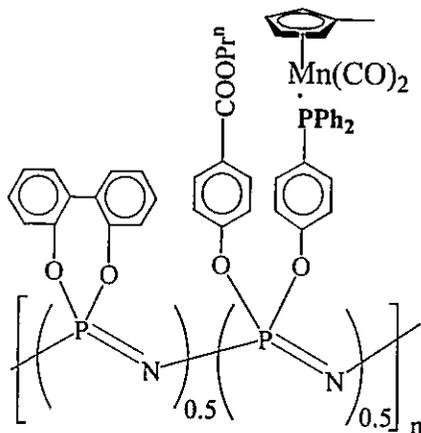
116. H. Allcock, J. Connolly, S. Sisco, S. Al-Shali. Macromolecules. 21, (1988), 323; H. Allcock, A. Dembek, E. Klingenseng. Macromolecules. 24, (1991), 5208; A. Crumbliss, D. Coobe, J. Castillo, P. Wisian-Neilson. Inorg. Chem. 32, (1993), 6088.

117. A. Theodoropoulos, I. Konstantinopoulos. In Polymeric Materials Encyclopedia. J. Salome. Ed. CRS press. London 1996, pag 1546.

A diferencia del comportamiento frente a $W(CO)_5$ el polímero ligante **8** reacciona limpiamente con $[Mn(C_5H_4CH_3)(CO)_2THF]$ para dar el complejo



(Figura 44).



14

Figura 44: Representación de policomplejo 14.

Los datos analíticos y espectroscópicos son consistentes con un grado de carga cercana al 100%.

El espectro IR (figura 45) muestra además de las bandas características del copolímero (ver parte experimental), las bandas típicas del fragmento organometálico correspondientes al ν_{CO} a 1928 y 1863 cm^{-1} , como también la banda de estiramiento inalterada de ν_{CO} del grupo vecinal propilester a 1717 cm^{-1} .

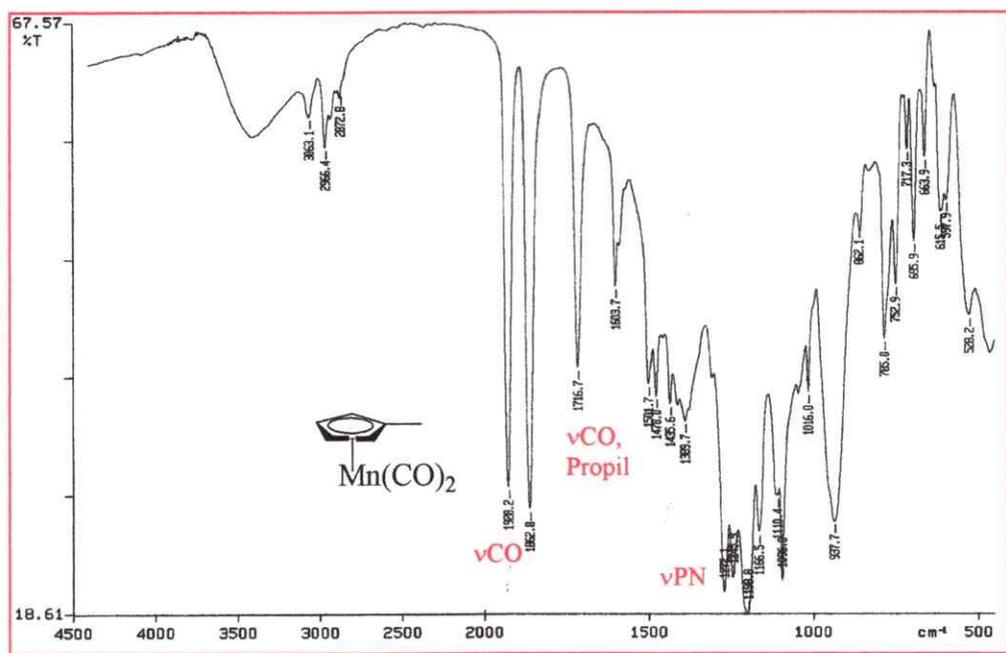


Figura 45: Espectro IR de policomplejo 14.

Por otra parte en el espectro de RMN de ^{31}P (en NMP) se observaron las tres distribuciones anchas correspondientes a las unidades de fósforos sustituidas, una a 94 ppm típica de la PPh_2 coordinada al fragmento organometálico^[85], y las otras a -3.6 y -21 ppm correspondientes a las unidades $\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)$ y $\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Pr})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{Mn})$ respectivamente.

El comportamiento de **8** frente a $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)$ en comparación con el caso del $\text{W}(\text{CO})_5$ puede explicarse por la dificultad con que se elimina un CO en el complejo **14**, lo que impide que se produzca el entrecruzamiento.

Los estudios de termogravimetría (ATG) de **14** muestran una primera pérdida de masa muy pequeña del 3.8% lo que es atribuido a la retención de solventes por la matriz polimérica, una segunda y más importante pérdida de masa del 56% y tras

calentar por media hora a 800°C se observa una insignificante pérdida adicional de masa del 0.2% lo que nos indica que el residuo dejado por el complejo esta ya estabilizado a 800°C. El residuo pirolítico final del 39.8%, es más alto que el encontrado para el polímero ligante libre **8** que fue del 20.4%. Este efecto es el mismo encontrado en los complejos con fragmentos $W(CO)_5$, pero más pronunciado. Por otra parte la temperatura de transición vítrea (T_g) de este policomplejo, que fue de 87°C, es mayor que el encontrado por el polímero ligante **8** (71°C), lo cual en ausencia de descarbonilación puede atribuirse a la presencia de grupos voluminosos en la cadena fosfacénica, la que aumenta la rigidez de la misma^[116].

1.- Los copolímeros al azar sintetizados han demostrado poseer propiedades que varían en forma predecible en función de su composición química, lo que permitirá avanzar en el diseño de materiales poliméricos con propiedades predeterminadas.

2.- La correlación de Tg con la composición (X) de estas series de polifosfacenos (1 y 2) nos permite afirmar que son copolímeros al azar estrictamente alternados. Esto proporciona una prueba experimental de que la sustitución de cloros por bifenóxidos y binaftóxidos en el polímeros de partida transcurre por un mecanismo aleatorio.

3.- Se puede afirmar que los copolímeros 3 y 4 que poseen grupos COOH inician la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactama, produciendo polifosfacenos ramificados con cadenas cortas de poliamida (5 y 6). Cuya composición depende de las condiciones de reacción (X y R), siendo óptimos los resultados con $X > 0.5$ y $R < 10$.

4.- La formación de policomplejos ocurre con grados de carga variables, alcanzando el 100% para $ML_n = [W(CO)_5]$ con $L = Py$ y para $ML_n = [Mn(CO)_2(C_5H_4CH_3)]$ con $L = PPh_2$; un 70% para $ML_n = W(CO)_5$ con $L = PPh_2$ y un 40% para $ML_n = W(CO)_5$ con $L = CN$. Las diferencias observadas dependen de las características

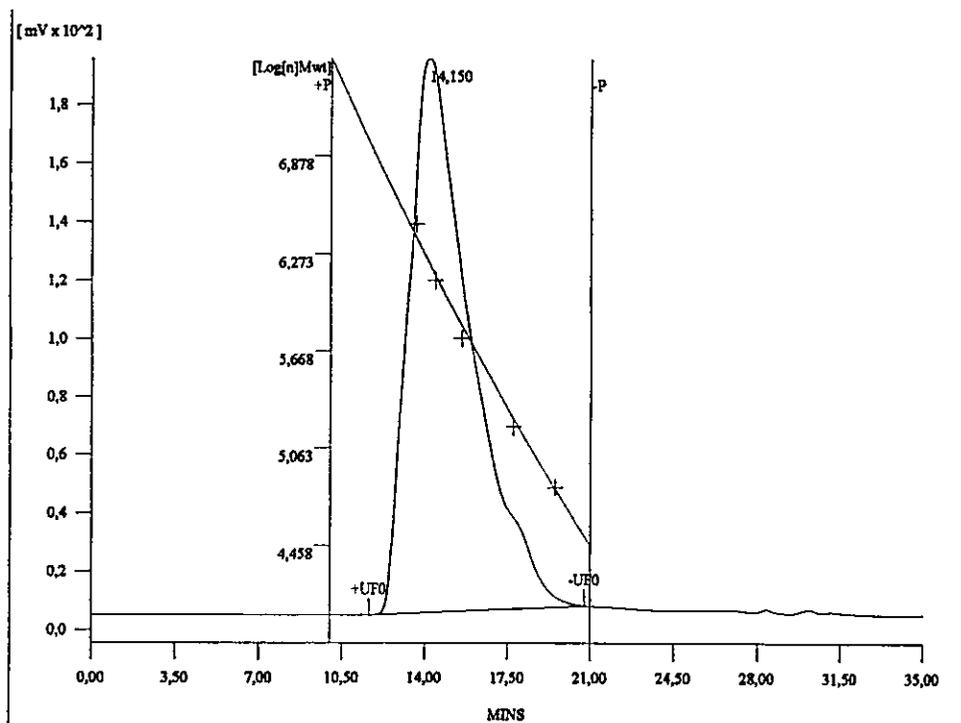
electrónicas estéricas de los grupos ligantes presentes en cada caso. En el caso de la reacción del polímero fosfina (8) con $W(OMe)(CO)_5$, efectos de entrecruzamiento impiden la formación de complejos de composición bien definida.

5.- La presencia de los fragmentos organometálicos en los polímeros, produce un aumento de las temperaturas de transición vítrea y un aumento de los residuos pirolíticos, esto último los convierte en potenciales materiales pre-cerámicos.

6.- La descomposición térmica de los copolímeros con fragmentos organometálicos produce una pérdida de monóxido de carbono la cual es completa a 300°C , generando fundamentalmente partículas de wolframio metálicos ($L = \text{CN}$ y Py) o carburos-óxidos de wolframio ($L = \text{PPh}_2$) los cuales, a su vez, estabilizan la matriz polimérica. Estas observaciones pueden constituir el primer paso hacia el diseño de nanoestructuras metálicas en una matriz polimérica.

ANEXO 1

Figuras complementarias de la tesis:



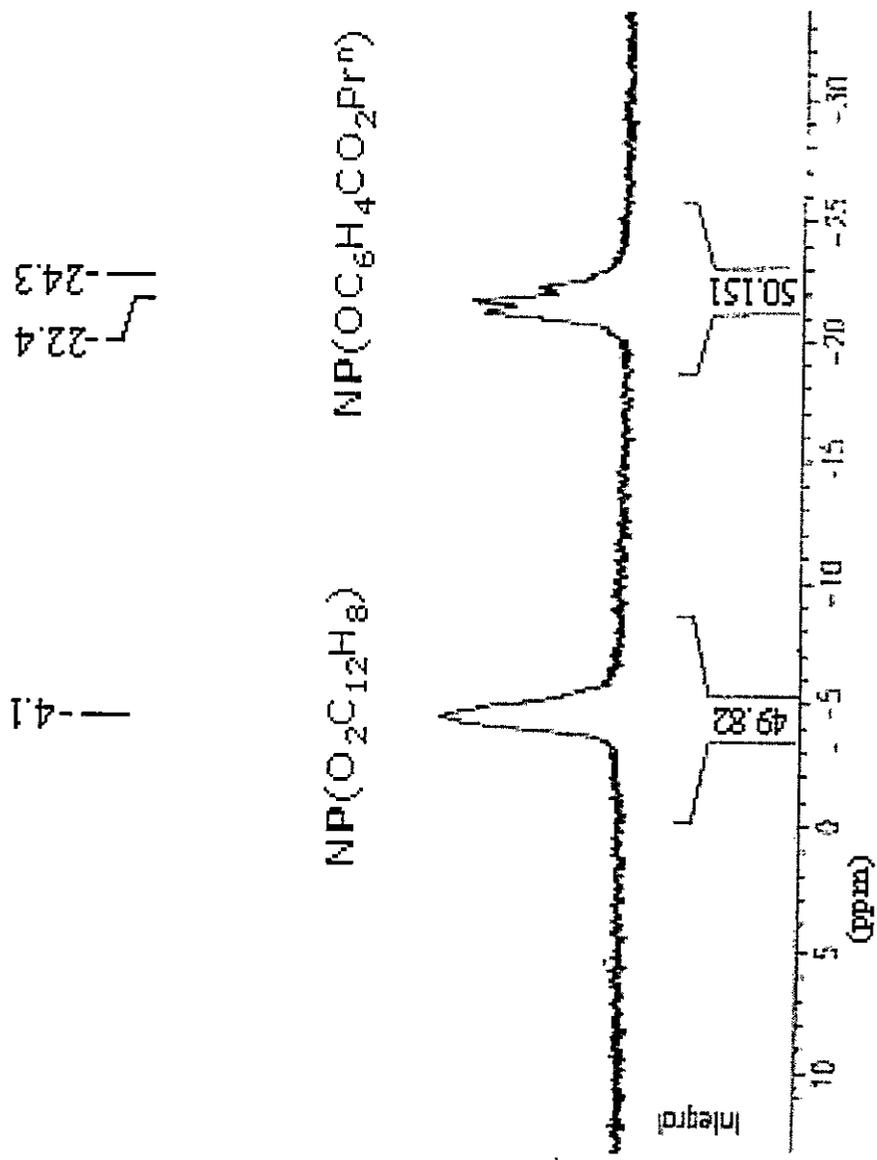
(n - 1) Average : 222680	Z Average (Mz) : 2137442
Number Average (Mn) : 617131	(Z + 1) Average : 2757292
Weight Average (Mw) : 1378374	PolyDispersity (Mw/Mn) : 2,234
Total Area : 3,4805740e+007 (microvolt seconds)	

Peak Molecular Weight Report

Peak	Component	RT	Area	%Area	PMwt	Mw	Mn	Mw/Mn	StartMw	EndMw
1	MW 129	14,150	34805740,0	100,000	1656545,3	1378374,5	617131,0	2,2335	9171293,6	32271,3

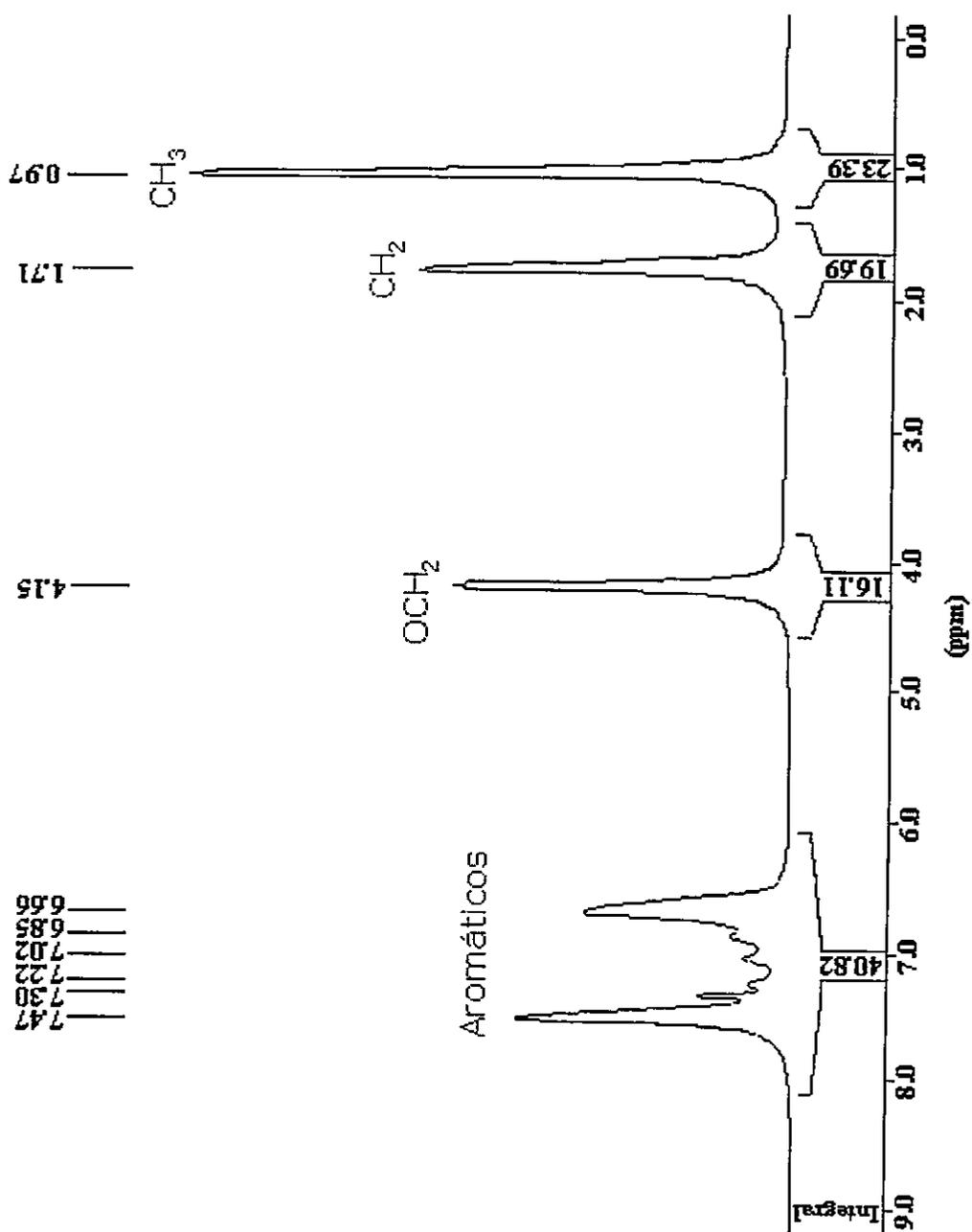
1.- Representación general de GPC para las series 1 y 2.

Específicamente (2c) $\{[NP(O_2C_{20}H_{12})]_{0.55}[NP(OC_6H_4COOCH_2CH_2CH_3)_2]_{0.45}\}_n$



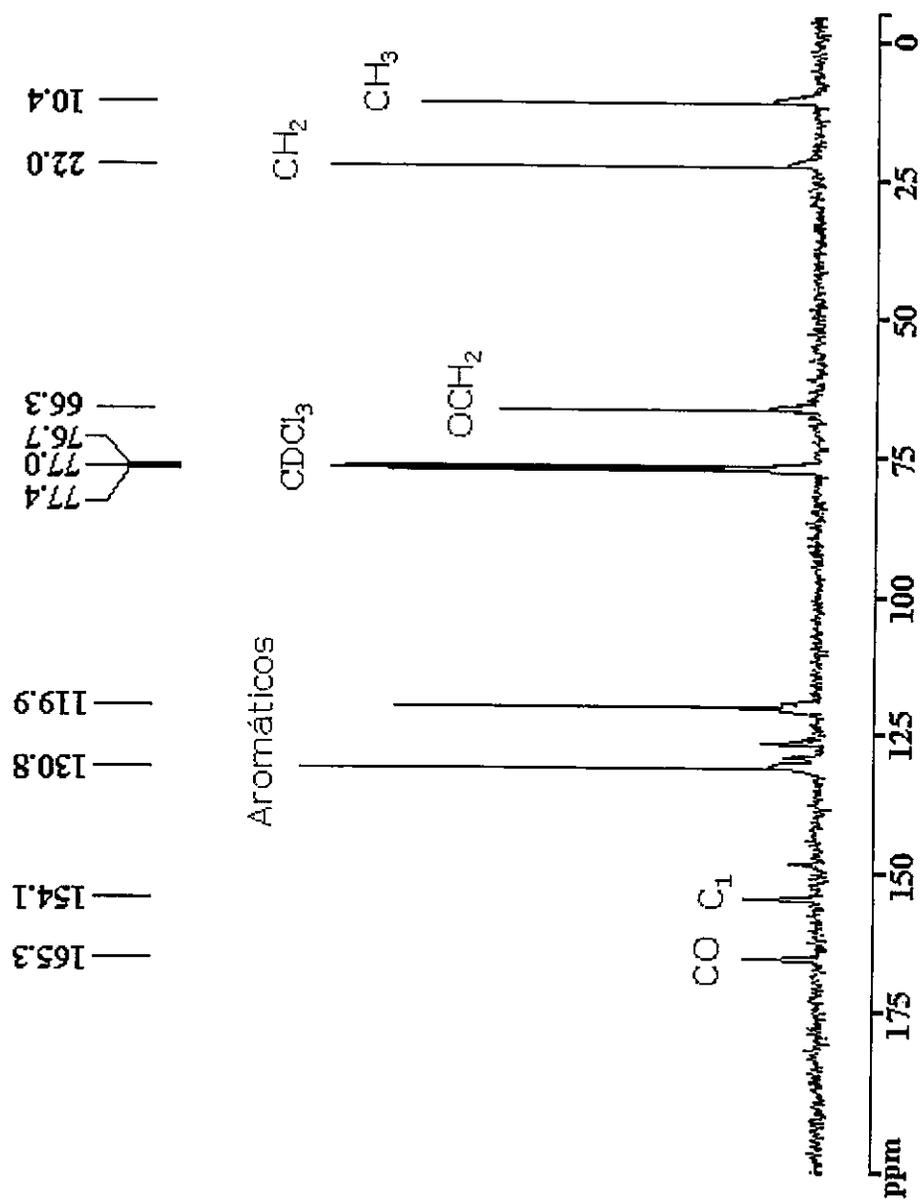
2.- Representación general de RMN ^{31}P (en CDCl_3) para las series 1 y 2.

Específicamente (1c): $\{[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_{0.5}[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_{0.5}\}_n$



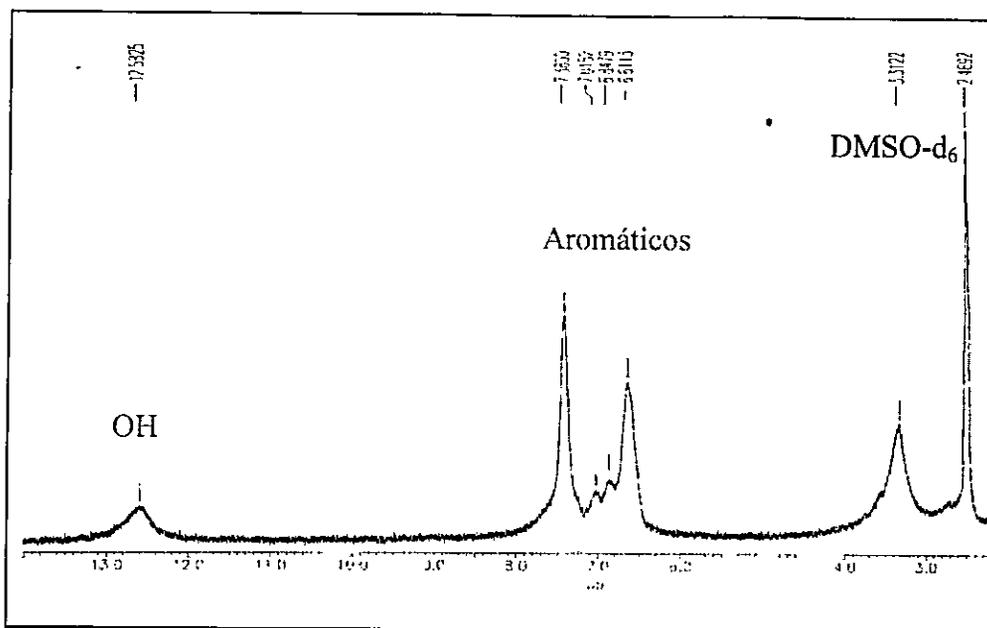
3.- Representación general de RMN ¹H (en CDCl₃) para las series 1 y 2.

Específicamente (1e): {[NP(O₂C₁₂H₈)]_{0.15}[NP(OC₆H₄COOCH₂CH₂CH₃)₂]_{0.85}]_n



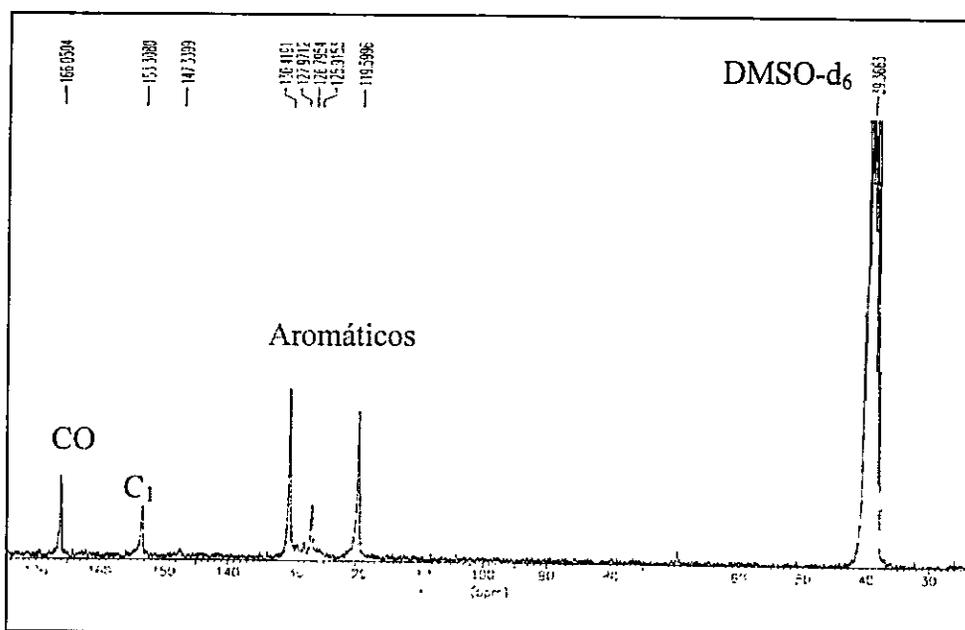
4.- Representación general de RMN ¹³C (en CDCl₃) para las series 1 y 2.

Específicamente (**1e**): {[NP(O₂C₁₂H₈)]_{0.15}[NP(OC₆H₄COOCH₂CH₂CH₃)₂]_{0.85}}_n



5.- Representación general de RMN ¹H (en DMSO-d₆) para las series 3 y 4.

Específicamente (3e): {[NP(O₂C₁₂H₈)]_{0.15}[NP(OC₆H₄COOH)₂]_{0.85}]_n



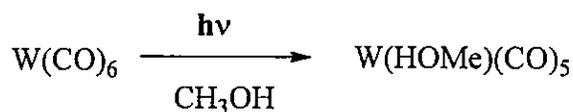
6.- Representación general de RMN ¹³C (en DMSO-d₆) para las series 3 y 4.

Específicamente (3e): {[NP(O₂C₁₂H₈)]_{0.15}[NP(OC₆H₄COOH)₂]_{0.85}]_n

ANEXO 2

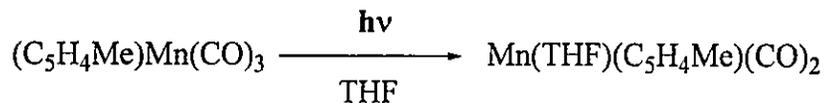
1.- Generación fotoquímica del fragmento organometálico $[W(\text{MeOH})(\text{CO})_5]$ ^[118]:

En un schlenk con refrigerante se introduce el compuesto $W(\text{CO})_6$ en CH_3OH , y luego es irradiado con una lámpara UV hasta que la banda νCO a 1982 cm^{-1} no sea observada. La mezcla es agitada a temperatura ambiente quedando una solución amarilla.



2.- Generación fotoquímica del fragmento organometálico $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{THF}]$ ^[119]:

En un schlenk con refrigerante se introduce el compuesto $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_3$ en THF, el cual es irradiado con una lámpara UV hasta que la banda νCO a 2018 cm^{-1} haya desaparecido. La mezcla es agitada a -30°C quedando una solución roja.



118.- D.J.Darenbourg, C.J.Bishoff, J.H. Reibenspies, *Inorg.Chem.* 30, (1991), 1144.

119. G. A. Carriedo, F.J. García-Alonso, P.A. González, J. L. García, C Diaz, N. Yutronic. *Polyhedron*. 21, (2002), 2579.

ANEXO 3

Publicaciones generadas por esta tesis:

1.- Variation of properties with composition in dioxybiphenyl and chiral dioxybinaphthyl phosphazene copolymers with propyl-carboxylate-phenoxy units and the randomization of the substitution reactions of poly(dichlorophosphazene).

Macromolecules 37, 9431, (2004). Autores: G.Carriedo, J.I.Fidalgo, F.J.García Alonso, A.Presa Soto, C.Diaz, and **M.L.Valenzuela**.

2.- Dioxybiphenyl and chiral dioxybinaphthyl Polyphosphazene random copolymers carrying carboxylic acids and their reactions with ϵ - caprolactam to form nylon-6-branched phosphazene materials. **Macromolecules** 38, 3255, (2005). Autores: G.Carriedo, J.García Alonso, C.Diaz, and **M.L.Valenzuela**.

3.- Synthesis and thermal decarbonylation of $W(CO)_5$ complexes supported by nitrile, pyridine and phosphine ligands to polyspirophosphazene random copolymers carryng $OC_6H_4CO_2Pr$ groups. *Polyhedrom* (en revisión). Autores: G.Carriedo, J.García Alonso, C.Diaz, and **M.L.Valenzuela**.

Presentaciones a congresos generadas por esta tesis:

- 1.- “Variaciones Sistemáticas de Propiedades en Copolímeros al Azar de Tipo Poliespirofosfaceno Portadores de Grupos Ester”. I Coloquio de Macromoléculas. Tomé, Chile, 4-6 de Diciembre, 2002. Autores: G.A.Carriedo, F.J.García Alonso, C.Díaz, **M.L.Valenzuela***. Poster

- 2.- “Variaciones Preferenciales de Propiedades en Copolímeros al Azar de Tipo Poliespirofosfacenos Portadores de Grupos Ester”. II Simposio Binacional de Polímeros Argentino-Chileno Archipol II, VI Simposio Chileno de Química y Físico_Química de Polímeros CHIPOL VI, Viña del Mar, Chile, 12-14 de Noviembre, 2003. Autores: **C.Díaz***, M.L.Valenzuela, G.A.Carriedo, F.J.García Alonso. Conferencia.

- 3.- “Variación de Propiedades con la Composición en Copolímeros al Azar Basados en Unidades Dioxi-Bifenil y Dioxi-Binaftil Fosfacenos con Grupos 4-Oxibenzoato de Propilo”. 2º Congreso Nacional de Jóvenes Investigadores en Polímeros. Zarauz, País Vasco, España, 6-10 de Junio, 2004. Autores: **M.L.Valenzuela***, J.L.Fidalgo, F.J.García Alonso, A.Presa Soto, C.Díaz and G.A.Carriedo. Conferencia.

4.- "Variación de Propiedades con la Composición en Copolímeros al Azar Basados en Unidades Dioxi-Bifenil y Dioxi-Binaftil Fosfacenos con Grupos 4-Oxibenzoato de Propilo". Tomé, Chile. 3-6 de Noviembre, 2004. Autores: **M.L.Valenzuela***, J.L.Fidalgo, F.J.García Alonso, A.Presa Soto, C.Díaz and G.A.Carriedo. Conferencia.