

La síntesis de poliéteres constituye uno de los ejemplos más antiguos de obtención de macromoléculas. Normalmente, éstos se obtienen mediante la polimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos. Históricamente, los primeros poliéteres que se prepararon fueron oligómeros derivados del óxido de etileno¹, cuyo estudio sistemático contribuyó al establecimiento de las bases de la actual química de polímeros. El desarrollo de nuevos iniciadores y el conocimiento del mecanismo de polimerización llevaron posteriormente a la preparación de polióxido de etileno de alto peso molecular². La facilidad para obtener la mayoría de monómeros oxiránicos a partir de intermedios de la industria petroquímica y el interés que despertó esta familia de polímeros llevó al desarrollo de un gran número de nuevos poliéteres basados en diferentes monómeros, como por ejemplo el óxido de propileno, el óxido de estireno o el tetrahidrofurano. El espectacular avance experimentado en la síntesis los poliéteres a partir de los años 60 se vio impulsado por sus buenas propiedades físicas y químicas lo que permitía su aplicación en una gran variedad de campos tecnológicos.

Los poliéteres se caracterizan por tener propiedades marcadamente diferenciadas de sus análogos vinílicos. Estas diferencias pueden llegar a ser

¹ A. Wurtz, *Ann. Chim. Phys.* **69**, 330 (1863)

² H. Staudinger, H. Lohmann, *Ann. Chem.* **505**, 41 (1933)

muy acusadas como en el caso del polióxido de etileno cuya solubilidad en agua contrasta con la insolubilidad en este medio de su análogo el polietileno.

Las propiedades diferentes de este tipo de polímeros se deben fundamentalmente a la presencia del enlace éter en la cadena principal. Las uniones éter poseen una baja polaridad relativa y unas interacciones de Van der Waals relativamente débiles, propiedades que hacen que se asemejen a los enlaces carbono-carbono en los hidrocarburos³.

Sin embargo, las uniones carbono-oxígeno poseen una menor energía de rotación, debido al menor volumen del oxígeno respecto al grupo metilénico^{3,4}. Este hecho permite un aumento en el número de conformaciones permitidas de la cadena, lo que repercute en un aumento de la flexibilidad del polímero y en una reducción de la barrera energética de plegamiento-estiramiento de las cadenas.

La unión carbono-oxígeno presenta una energía de enlace similar a la unión carbono-carbono⁵ y una inercia química muy superior a las uniones acetal, ester o amida, lo que le confiere unas buenas propiedades de estabilidad frente a gran variedad de agentes químicos.

Como ya se ha mencionado, la accesibilidad de monómeros oxiránicos a bajo coste, junto a las notables propiedades fisicoquímicas de los polímeros, hizo que ya en los años 50 se comercializaran a gran escala poliéteres de bajo y medio peso molecular. Estos poliéteres se obtenían principalmente mediante iniciadores de carácter aniónico específicamente óxidos e hidróxidos de metales alcalinos. La preparación de los primeros poliéteres de elevado peso molecular

³ D. Peters. "The Chemistry of the Ether Linkage" Ed S. Patai, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, London (1967) pág 1.

⁴ N. Bagget "Comprehensive Organic chemistry, the Syntheses and Reactions of Organic Compounds" Eds. Sir D. Barton & D. Ollis. Pergamon Press, Oxford, Vol. 1 (1979) pág. 799

⁵ C.C. Price. *Acc.Chem Res.* **7**, 294 (1974)

se llevó a cabo gracias a la utilización de iniciadores más complejos basados inicialmente en derivados de hierro (III)⁶⁻⁸ y posteriormente en los compuestos obtenidos a partir de la hidrólisis parcial de alquilos de aluminio y de cinc⁹⁻¹². Estos iniciadores complejos eran mucho más efectivos y resultaron seguir un mecanismo de polimerización distinto que permitía obtener poliéteres con diferentes grados de estereoregularidad^{13,14}, lo que supuso un nuevo impulso en la investigación de este tipo de polímeros.

Los éteres cíclicos más ampliamente utilizados y estudiados en la polimerización han sido los de tres miembros¹⁵ (oxiranos o epóxidos). Estos compuestos presentan una gran reactividad frente a la apertura de anillo, debido a sus especiales características electrónicas y a su elevada tensión angular^{3,4}. La mayor reactividad relativa de los epóxidos, respecto al resto de éteres cíclicos, se manifiesta en el hecho que son los únicos capaces de polimerizar fácilmente mediante cualquiera de los mecanismos iónicos conocidos¹⁶⁻¹⁸.

Los monómeros oxiránicos más estudiados en la literatura han sido el óxido de etileno y sus homólogos monosustituídos sencillos, como el óxido de propileno. La polimerización de este último grupo de monómeros permite acceder a una familia de polímeros de gran interés tecnológico, siendo muchos

⁶ M.E. Pruitt, J.M. Bagget. (Dow Chemical co.) U.S.Pat. 2.706.189 (1955), C.A. **49**, 9325f, (1955)

⁷ C.C. Price, M. Osgan. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4787 (1956)

⁸ G. Gee, W.C.E. Higginson, J.B. Jackson. *Polymer*. **3**, 231 (1962)

⁹ S. Inoue, T. Tsuruta, F. Furukawa. *Makromol. Chem.* **53**, 215 (1962)

¹⁰ S. Inoue, T. Tsuruta, N. Yoshida. *Makromol. Chem.* **79**, 34 (1964)

¹¹ E.J. Vandenberg. *J. Polym. Sci.* **47**, 486 (1960)

¹² T. Araki, T. Aoyagi, N. Ueyama, T. Aoyama, H. Tani. *J. Polym. Sci.* **11**, 699 (1973)

¹³ J. Vandenberg. *J. Polym. Sci Part A-1*. **7**, 525 (1969)

¹⁴ N. Yoshino, C. Suzuki, H. Kobayashi, T. Tsuruta. *Makromol. Chem.* **189**, 1903 (1988)

¹⁵ N.C. Billingham. "Developments in Polymerisation" Ed. R.N. Haward. Applied Science Publishers LTD, London (1979) Vol 1, pág 147

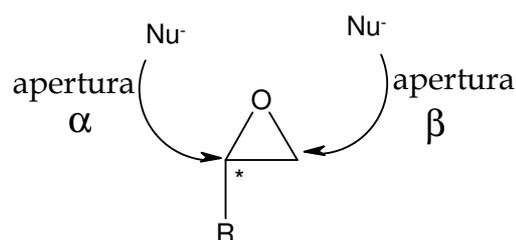
¹⁶ G. Odian "Principles of polymerization" Ed. John Wiley & Sons, New York (1991) pág 505

¹⁷ K.J. Ivin, T. Saegusa "Ring Opening Polymerization" Eds. K.J. Ivin, T. Saegusa, Elsevier Applied Science Publishers, New York (1984) Vol 1, pág 1

¹⁸ "Ring Opening Polymerization Mechanism, Catalysis, Structure and Utility" D.J. Brunelle & T. Aida. Hanser Publishers, Munich (1993).

los ejemplos de polímeros comerciales que responden a esta estructura como son: PPO (polióxido de propileno), PBO (polióxido de butileno), PSO (polióxido de estireno), PECH (poliepiclorhidrina), poliglicidol¹⁹⁻²², etc. La presencia de un sustituyente en el anillo oxiránico permite que los polímeros obtenidos puedan presentar distinta secuencia en las unidades repetitivas^{23a}. Esta diferente secuencia depende, en gran medida, del mecanismo de polimerización y del iniciador utilizado, confiriendo al polímero final distintas propiedades.

En una cadena de poliéter en crecimiento, la incorporación de un nuevo monómero puede producirse bien por ataque al carbono más sustituido (ataque α o "anormal") o bien por ataque al carbono menos sustituido (ataque β o "normal")^{23a,24}. Si los monómeros se incorporan exclusivamente mediante ataque β , se obtienen polímeros regiorregulares. En estos últimos, únicamente se hallan presentes las denominadas uniones cabeza-cola (H-T; head-to-tail). Si por el contrario, los monómeros se incorporan mediante cualquiera de los dos tipos de apertura posibles, además de las uniones cabeza-cola se obtienen uniones cabeza-cabeza (H-H; head-to-head) y cola-cola (T-T; tail-to-tail), dando lugar a polímeros regio-irregulares.



¹⁹ D.A. Bansleben, M.J. Hersman, O. Vogl. *J. Polym. Sci. Polym Chem.* **22**, 2489 (1984)

²⁰ Z. Jedlinski, J. Kosperczyk. *Makromol. Chem.* 183,587 (1982)

²¹ E.J. Vanderberg. *ACS Symp. Ser.* **496**, 2 (1992)

²² E.J. Vanderberg, *J. Polym. Sci.* **23**, 915 (1985)

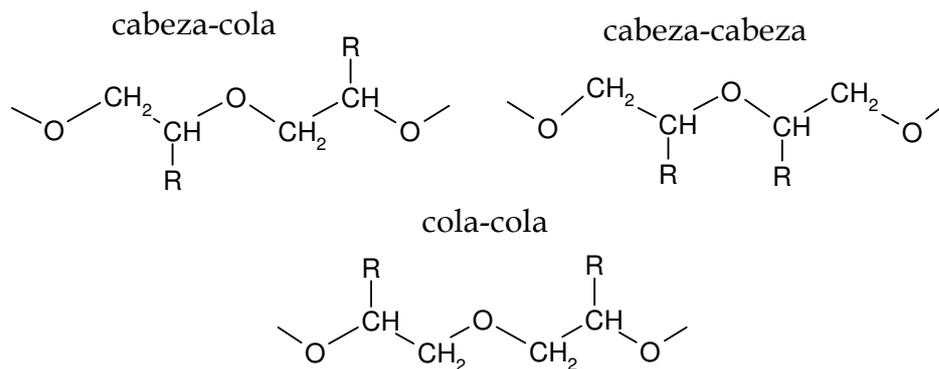
²³ "Comprehensive Polymer Science" Eds. G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt. Sir G. Allen & J.C. Bevington. Pergamon Press, Oxford (1989) Vol 3

a) T. Tsuruta, Y. Kawakami. Pág 489.

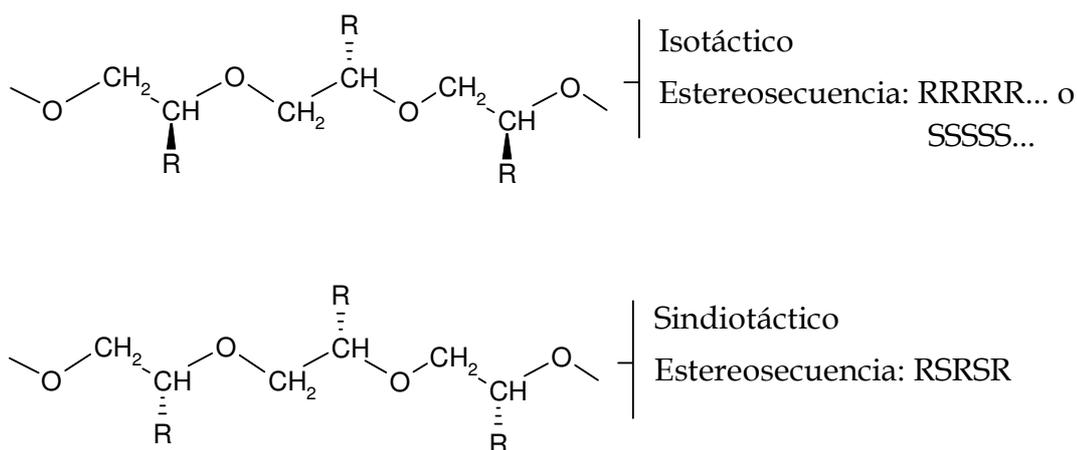
b) E.J. Goethals, S. Penczek, S. Slomkowski, P. Kubisa. págs 711, 725, 751.

c) T. Tsuruta, Y. Kawakami. S. Boileau Págs 457, 467.

²⁴ A. LeBorgne, N. Spassky, C.L. Jun, A. Momtaz. *Makromol. Chem.* **189**, 637 (1988).

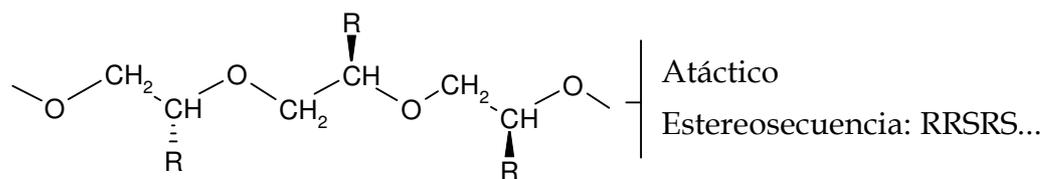


Dentro de los poliéteres regiorregulares además hay que considerar que la presencia de un sustituyente lateral en el monómero determina la presencia de un estereocentro. De esta forma la incorporación del monómero durante la etapa de propagación puede realizarse o no de forma estereoselectiva determinando lo que se denomina tacticidad del polímero^{23a,24-26}. Así, si todas las moléculas de monómero incorporadas presentan la misma configuración, se dice que el polímero es isotáctico. Si se produce la incorporación alternada de monómeros con distinta configuración, se dice que el polímero es sindiotáctico. Si por el contrario la incorporación de monómero se realiza al azar sin ningún tipo de control, se dice que el polímero es atáctico.



²⁵ P. Sigwalt. *Pure & Appl. Chem.* **48**, 257 (1976)

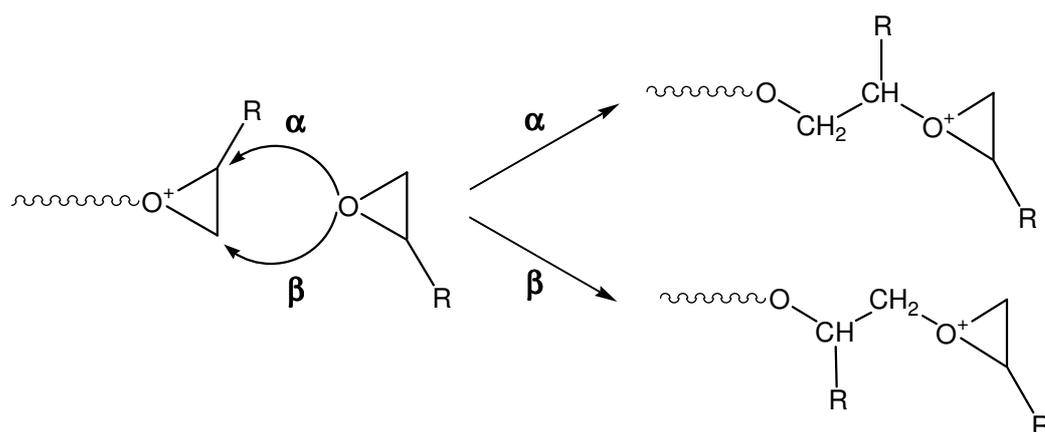
²⁶ N. Spassky. *ACS Polymer Preprints, American Chemical Society. Wasington* **18**, 191 (1977)



La posibilidad de preparación de polímeros con distinta tacticidad a partir de un mismo monómero es muy importante, ya que sus propiedades físicas son muy distintas y permite diseñar materiales para distintos campos de aplicación.

Por lo que se refiere al mecanismo de polimerización, los monómeros oxiránicos pueden polimerizarse siguiendo principalmente tres tipos de mecanismos iónicos que son:

a) Catiónico^{23b}: En este mecanismo, la especie en propagación está formada por un ión oxonio, que actúa incrementando la electrofilia de los dos carbonos del anillo de tal manera que pueden ser atacados por el oxígeno oxiránico de otra unidad monomérica a pesar de su débil nucleofilia.



Como consecuencia de la activación del anillo por el catión oxonio, el ataque nucleófilo del oxígeno oxiránico puede realizarse fácilmente sobre ambos carbonos del ciclo (apertura α y β). De esta forma, no existe una clara

preferencia por el ataque nucleófilo sobre el carbono menos sustituido, debido a que en la propagación de la cadena se establecen de forma competitiva dos tipos de mecanismos, el S_N1 y el S_N2 . Así, la polimerización catiónica se caracteriza por producir polímeros regioirregulares cuyas propiedades físicas, sobre todo las térmicas y mecánicas son inferiores a las de los correspondientes polímeros regiorregulares.

Una desventaja adicional del mecanismo de polimerización catiónico es la competencia de reacciones secundarias como la despolimerización^{27,28} y los ataques intra e intermoleculares, debidos a la competencia de los oxígenos de la cadena con los de los epóxidos. El primero de estos fenómenos es el responsable de que el peso molecular alcanzado esté limitado, no obteniéndose habitualmente grados de polimerización superiores a 10. Por otra parte, las reacciones intramoleculares (tipo "backbiting") son las responsables de la formación de un alto porcentaje de estructuras cíclicas, características también de este mecanismo¹⁵.

Los compuestos utilizados como iniciadores para este tipo de polimerización suelen ser ácidos de Lewis^{17,29} solos o conjuntamente con compuestos próticos como el agua o alcoholes que actúan como co-catalizadores. Ejemplos de estos iniciadores son el AIP (isopropóxido de aluminio), BF_3 , $SbCl_5$, CF_3SO_3H , $CF_3SO_3CH_3$, etc.

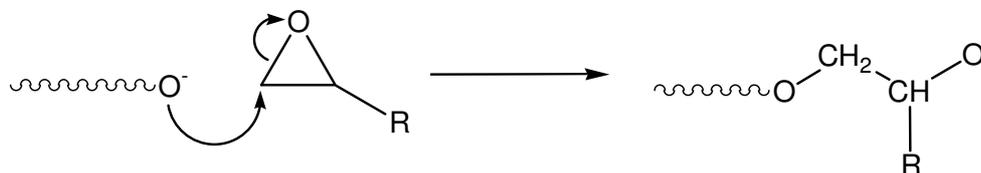
b) Aniónico^{23c}: En este mecanismo, la especie en propagación es un alcóxido que se forma por ataque S_N2 de una especie iniciadora de elevado carácter nucleófilo sobre el anillo oxiránico. Este alcóxido es un nucleófilo suficientemente bueno como para producir una sustitución nucleófila

²⁷ D.J. Worsford, A.M. Eastham. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 900 (1957)

²⁸ G.A. Latremouille, G.T. Merrall, A.M. Eastham. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 120 (1960)

²⁹ Y. Ishii, S. Sakai. "Ring-Opening Polymerization" Ed. K.C. Frish & S.L. Reegan. Marcel Dekker, New York (1969) Vol 2, pág. 13

bimolecular sobre los carbonos electrófilos del anillo de una nueva molécula de monómero y permitir la propagación de la cadena.



A diferencia del mecanismo catiónico, en este caso el ataque nucleófilo del alcóxido en propagación se produce casi exclusivamente en el carbono menos sustituido del anillo (apertura β o "normal"). Esto es debido a que el ataque procede mediante un mecanismo tipo S_N2 donde los impedimentos estéricos y la mayor activación relativa del carbono metilénico favorecen el ataque sobre este último. De esta forma, mediante un mecanismo aniónico se suelen obtener polímeros regiorregulares y atácticos. Sin embargo, en determinadas condiciones, se pueden obtener polímeros con distintos tipos y grados de tacticidad, hecho que se encuentra bien documentado en la literatura. Este es el caso de la polimerización del *tert*-butiloxirano y los derivados del fenilglicidiléter con K *tert*-BuO en DMSO^{30,31} que produce polímeros isotácticos e iso-sindiotácticos respectivamente como resultado de un proceso de coordinación del catión potasio en los últimos eslabones de la cadena produciendo un efecto templado similar al de un éter corona.

Otra característica destacable de la polimerización aniónica de oxiranos es la importante repercusión de la formación de complejos, agregados y pares iónicos, tanto en el mecanismo como en la cinética de polimerización³². Estos fenómenos son la razón por la que los medios de polimerización habitualmente elegidos son los disolventes polares apróticos y por la que muchas veces se

³⁰ C.C. Price, M.K. Akkapeddi, B.T. DeBona, *J. Am. Chem. Sci.* **94**, 3964 (1972)

³¹ A. Sato, T. Hirano, T. Tsuruta. *Makromol. Chem.* **178**, 609 (1977)

³² H.G. Elias "An Introduction to Polymer Science". Ed VCH publishers, New York (1997) pág 63

trabaja en presencia de éteres corona o criptandos^{23c,33,34} que actúan minimizando la formación de estas especies.

Para el caso del epóxido más simple, el óxido de etileno, el peso molecular del poliéter resultante depende de la relación entre la cantidad de monómero e iniciador^{33,35} y su polimerización se caracteriza por la ausencia de procesos de terminación de cadena. En este caso, la terminación debe provocarse mediante la adición de un agente apropiado. Este comportamiento permite obtener fácilmente muestras de polióxido de etileno de elevado peso molecular, incluso por encima de 1.000.000 Da.

En el caso del resto de los monómeros oxiránicos, la presencia de un sustituyente en el monómero hace disminuir drásticamente el peso molecular del polímero, como consecuencia de la aparición de procesos de transferencia de cadena que actúan produciendo la terminación de la misma. Uno de los principales procesos competitivos consiste en la transferencia de un protón del monómero a la cadena polimérica en propagación^{36,37}. Esta reacción, que ha sido bien estudiada en el caso de la polimerización del óxido de propileno³⁸⁻⁴⁰, es la responsable de la presencia de unidades insaturadas en la cadena y de que en la mayoría de las polimerizaciones aniónicas de monómeros oxiránicos el peso molecular esté limitado a valores generalmente inferiores a 10000 Da.

³³ A. Deffieux, S. Boileau. *Polymer*. **18**, 1047 (1977)

³⁴ A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, Z. Grobelny. *Makromol. Chem.* **196**, 1301 (1995)

³⁵ K. Kazanskii, A. Solovyanov, S. Dubrovsky. *Makromol. Chem.* **179**, 969 (1978)

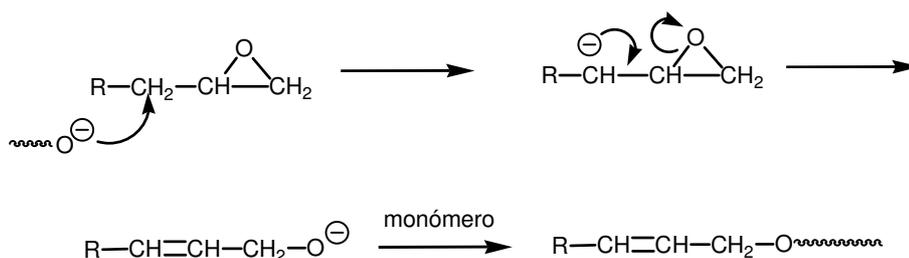
³⁶ C.C. Price, D.D. Carmelite. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4039 (1966)

³⁷ H. Becker, G. Wagner, A. Stolarzewicz. *Acta polym.* **32**, 764 (1981)

³⁸ L.E. St. Pierre, C.C. Price. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3432 (1956)

³⁹ A. Stolarzewicz, H. Becker, G. Wagner. *Acta polym.* **33**, 34 (1982)

⁴⁰ G. Gee, W.C.E. Higginson, K.J. Taylor, M. W. Trenholme. *J. Chem. Soc.* **83**, 4787 (1956)



El hecho de que la propagación de la cadena transcurra a través de un mecanismo de sustitución nucleófila bimolecular confiere una relevancia especial a la naturaleza del sustituyente del anillo oxiránico que afecta tanto a la velocidad de polimerización como al peso molecular promedio alcanzado^{41,42}. Así la presencia de sustituyentes electroaceptores (CH₂OR; CH₂OAr; etc.) aumenta tanto la velocidad de polimerización como la velocidad de transferencia de cadena, lo que repercute en una disminución del peso molecular de los polímeros. Por su parte los sustituyentes con carácter electrodonador ejercen el efecto contrario. Este efecto ha sido bien estudiado en el caso del fenilglicidiléter (FGE) y de sus derivados con sustituyentes en el anillo aromático⁴²⁻⁴⁹.

Los compuestos habitualmente utilizados como iniciadores para este tipo de polimerización suelen ser aniones con elevado carácter nucleófilo como el OH⁻, RO⁻, ArO⁻, RS⁻, RCOO⁻, NH₂⁻ etc., aunque también pueden utilizarse compuestos neutros como las aminas⁵⁰ y otros derivados del nitrógeno⁵¹.

⁴¹ V.A. Ponomarenko, A.M. Khomutov, S.I. Il'chenko, A.V. Ignatenko. *Vysokomol. Soed. Ser. A.* **13**, 1546 (1971)

⁴² A. Stolarzewicz, H. Becker, G. Wagner. *Acta polym.* **32**, 483 (1981)

⁴³ C.C. Price, Y. Atarashi, R. Yamamoto. *J. Polym. Sci. Part A.* **7**, 569 (1969)

⁴⁴ C.C. Price, M.K. Akkapeddi. *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3972 (1972)

⁴⁵ C.C. Price, M. K. Akkapeddi, B.T. DeBona, B.C. Furie. *J. Macromol. Sci.- Chem.* **A7**, 1469 (1973)

⁴⁶ Z. Jedlinski, A. Stolarzewicz, P. Szewczyk, R. Tymczynski. *Polym. Bull.* **2**, 555 (1980)

⁴⁷ Z. Jedlinski, A. Stolarzewicz, M. Lucka. *Acta Polym.* **30**, 705 (1979)

⁴⁸ A. Stolarzewicz. *Makromol. Chem.* **184**, 1577 (1983)

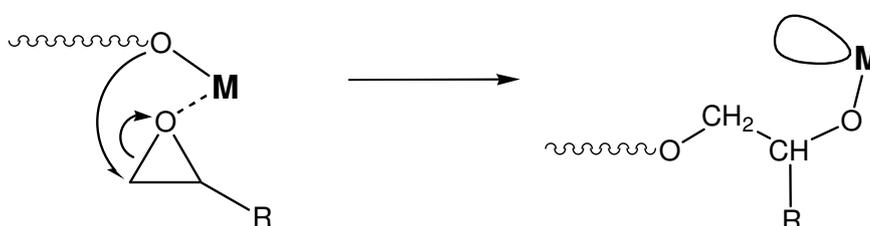
⁴⁹ A. Stolarzewicz. *Acta Polym.* **34**, 210 (1983)

⁵⁰ Y. Tanaka, M. Tomio, H. Kakiuchi. *J. Macromol. Sci. A* **1**, 471 (1967)

⁵¹ M. Kim, F. Sanda, T. Endo. *Macromolecules.* **34**, 409 (2001)

c) Coordinativo^{23a,52}: En este mecanismo, la especie en propagación es un complejo de coordinación formado por el monómero, la cadena en crecimiento y uno o varios átomos metálicos.

Como se muestra en el siguiente esquema, la propagación se produce por ataque del alcóxido terminal de la cadena en crecimiento (coordinada al metal en la etapa anterior) sobre una molécula de monómero que previamente se ha coordinado, bien a una posición coordinativa vacante del mismo núcleo metálico, o bien a un núcleo metálico vecino. Después de este proceso el nuevo ión alcóxido queda fijado al sitio de coordinación ocupado anteriormente por el monómero y se crea una nueva posición coordinativa vacante preparada para recibir a una nueva molécula de monómero. Esta alternancia en la coordinación del monómero a dos posiciones coordinativas o a dos núcleos metálicos (habitualmente Al o Zn) parece ser frecuente en este tipo de mecanismo de propagación y se conoce como “mecanismo flip-flop”^{13,23a,53}.



El mecanismo coordinativo posee características tanto del mecanismo catiónico como del aniónico. Así, la especie en propagación contiene un átomo metálico que se coordina al oxígeno oxiránico aumentando la electrofilia de los carbonos del anillo, pero también contiene un alcóxido que se encuentra coordinado al mismo complejo metálico. El entorno creado por el resto de los ligandos generalmente existentes en el complejo metálico fuerza a que los monómeros se coordinen adoptando siempre una misma posición en un

⁵² W. Kuran. *Prog. Polym Sci.* **23**, 919 (1998)

⁵³ Y. Watanabe, T. Yasuda, T. Aida, S. Inoue. *Macromolecules.* **25**, 1396 (1992)

entorno que generalmente es quiral, bien debido a la propia estructura tridimensional del catalizador (“enantiomorphic catalyst site control”) o bien por la inducción que ejerce la configuración del monómero quiral incorporado en la etapa o etapas anteriores (“growing chain end control”)^{23a,52,54}. Así, una característica importante de la polimerización coordinativa es que los poliéteres obtenidos poseen no sólo una elevada regio-regularidad sino también grados variables de estereo-regularidad^{52,55}.

Los compuestos habitualmente utilizados como iniciadores para este tipo de polimerizaciones son generalmente óxidos y alcóxidos complejos resultantes bien de la hidrólisis parcial de alquilos metálicos o bien de la combinación de alcóxidos con sales metálicas u otros compuestos organometálicos. Algunos de estos sistemas iniciadores son: R_2Zn/H_2O ⁵⁶ (o ROH)⁵⁴; Et_3Al/H_2O ⁵⁷ (o ROH)⁵⁸; $Et_3Al/AcAc/H_2O$ ²¹; $RO_3Al/ZnCl_2$ ⁵⁹⁻⁶¹; $[(RO)_2AlOZnOAl(OR)_2]$ ^{62,63}; etc. También existen ejemplos de iniciadores coordinativos de gran efectividad basados en la coordinación con compuestos de nitrógeno como el $(TPP)AlCl/ROH$ ^{64,65} o el $(sal)AlOR$ ⁶⁶.

Los iniciadores coordinativos están entre los más efectivos que se conocen en la polimerización de epóxidos, razón por la cual se alcanzan con facilidad pesos moleculares muy elevados¹³. Este hecho junto con la estereoregularidad de la cadena hace que generalmente los poliéteres obtenidos

⁵⁴ T. Hagiwara, M. Ishimori, T. Tsuruta. *Makromol. Chem.* **182**, 501 (1981)

⁵⁵ “Coordination Polymerization” Eds C.C. Price, E.J. Vanderberg. Plenum Press, New York (1983)

⁵⁶ C. Booth, W.C.E. Higginson, E. Powel. *Polymer.* **5**, 479 (1974)

⁵⁷ N. Ueyama., T. Araki, H. Tani. *Macromolecules.* **7**, 153 (1974)

⁵⁸ M.H. Chisholm, D. Navarro-LLobet. *Macromolecules.* **34**, 8851 (2001)

⁵⁹ A. Noshay, C.C. Price. *J. Polym. Sci.* **34**, 165 (1959)

⁶⁰ Z. Jedlinski, M. Bero, P. Szewczyk. A. Dworak. *J. Polym. Sci. Part A.* **19**, 749 (1981)

⁶¹ “Estudio de la polimerización del fenilglicidiléter con el sistema AIP/ $ZnCl_2$ ” Tesis Doctoral J.C. Ronda (1993)

⁶² M. Osgan, J.J. Pasero, Ph. Teyssie. *Polym. Lett.* **88**, 319 (1970)

⁶³ E.J. Vanderberg. *J. Polym. Sci. Part A.* **24**, 1423 (1986)

⁶⁴ S. Inoue, T. Aida. *ACS. Symp. Ser.* **10**, 286 (1985)

⁶⁵ T. Aida, D. Takeuchi, H. Sugimoto, S. Inoue. *Macromol. Symp.* **118**, 169 (1997)

⁶⁶ H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kuroki, T. Aida, S. Inoue. *Macromolecules,* **27**, 2013 (1994)

mediante este mecanismo se caractericen por poseer una elevada cristalinidad⁶⁷. Esto se traduce en un elevado punto de fusión, escasa solubilidad y una difícil procesabilidad, lo que constituye una limitación importante para muchas de las aplicaciones.

De los tres tipos de mecanismos mencionados anteriormente para la polimerización de oxiranos, el más utilizado a escala industrial es el aniónico. Entre las razones que justifican esta preferencia destacan su amplio espectro de aplicación, el bajo coste de los iniciadores usados y el hecho de que permite un adecuado control de las características finales del polímero. La investigación y desarrollo de nuevos poliéteres a medida para aplicaciones en alta tecnología también aprovecha con frecuencia las ventajas que presenta la polimerización aniónica en muchos campos. Algunas de las ventajas más destacables son:

- a) Permite preparar polímeros regiorregulares de bajo y medio peso molecular lo que confiere a los materiales una excelente solubilidad y procesabilidad.
- b) La gran variedad de estructuras con distintos grupos funcionales que pueden ser utilizados como iniciadores y el hecho de que la terminación de la cadena pueda realizarse convenientemente por reacción del alcóxido en crecimiento con una molécula reactiva, hace que este tipo de polimerización sea especialmente indicada para el diseño de polímeros y oligómeros α,ω -homo- y hetero-bifuncionalizados⁶⁸.
- c) El hecho de que muchos iniciadores aniónicos sean efectivos tanto para la polimerización de monómeros vinílicos como oxiránicos los hace especialmente indicados para la preparación de copolímeros de bloque que poseen importantes aplicaciones como materiales anfifílicos^{69,70}.

⁶⁷ J.C. Ronda, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz. *Acta Polym.* **47**, 269 (1996)

⁶⁸ S. Foster, M. Antonietti. *Adv. Mater.* **10**, 195 (1998)

⁶⁹ R.P. Quirk, G. Lizarraga, L-M. Lu, H. Hasegawa, Q. Zhuo. *Macromol. Symp.* **118**, 89 (1997)

⁷⁰ N. Ekizoglou, N. Hadjichristidis. *J. Polym. Sci. Part A.* **39**, 1198 (2001)

- d) Muchos materiales inorgánicos como la sílice pueden ser activados convenientemente para actuar como iniciadores aniónicos lo que permite diseñar fácilmente materiales híbridos orgánico-inorgánicos⁷¹ que actualmente están experimentando un gran desarrollo por las numerosas aplicaciones que poseen. Un buen ejemplo de este campo es la preparación de soportes cromatográficos.
- e) La simplicidad con la que se pueden preparar macroiniciadores e iniciadores di- tri- y polipodados permite obtener polímeros y copolímeros con arquitecturas complejas de forma controlada⁷².

Sin embargo, a pesar de sus múltiples ventajas y del gran número de estudios publicados hasta la fecha, la polimerización aniónica dista mucho de ser un campo totalmente establecido. Muy al contrario, continúa existiendo un notable interés en explorar las nuevas posibilidades que todavía puede ofrecer. Además la polimerización aniónica y particularmente la de los monómeros oxiránicos todavía adolece de muchas limitaciones y problemas que permanecen sin resolver.

Algunos de los aspectos, cuya resolución continúa siendo un reto para la ciencia actual son:

1. La búsqueda de nuevos iniciadores que permitan la polimerización tipo "living" de oxiranos con el fin de alcanzar un control exacto del peso molecular⁷³⁻⁷⁵. Este objetivo implica un mejor conocimiento de las reacciones de transferencia de cadena con el fin de suprimirlas o minimizarlas.

⁷¹ D. Derouet, S. Forgeard, J-C. Brosse. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1835 (1998)

⁷² "Anionic Polymerization" Eds. H.L. Hsieh, R.P. Quirk. Marcel Dekker, Inc. New York (1996) Pág 261

⁷³ Y. Nambu, T. Endo. *Macromolecules.* **24**, 2127 (1991)

⁷⁴ M. Akatsuka, T. Aida, S. Inoue. *Macromolecules.* **27**, 2820 (1994)

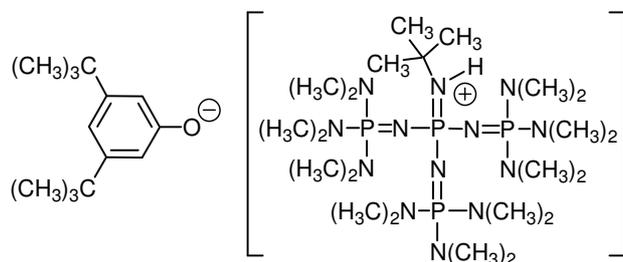
⁷⁵ S. Inoue. *ACS. Symp. Ser.* **15**, 194 (1992)

2. Algunos grupos funcionales son atacados con facilidad por los iniciadores aniónicos convencionales dando reacciones y productos no deseados, lo que limita el número de monómeros polimerizables. El diseño de iniciadores más blandos con elevada actividad que permita llevar a cabo polimerizaciones en condiciones más suaves, permitiría tolerar un mayor número de funcionalidades.
3. La mayoría de los iniciadores aniónicos descritos poseen cationes metálicos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Y^{3+} , etc.). Estos cationes, deben ser eliminados cuidadosamente en muchos casos, puesto que en determinadas aplicaciones se requiere la total ausencia de iones metálicos⁷⁶. La utilización de nuevos iniciadores totalmente orgánicos, solventaría este problema y simplificaría el proceso de purificación del polímero.
4. Generalmente la polimerización aniónica de epóxidos sigue cinéticas complejas y la actividad de los iniciadores se ve atenuada como consecuencia de la tendencia a la formación de pares iónicos fuertes y agregados polimoleculares³². El empleo de iniciadores con contraiones no metálicos y voluminosos permitiría simplificar el proceso de polimerización y aumentar la actividad de los iniciadores.

De todo lo anteriormente mencionado, se desprende el interés que despierta la posibilidad de estudiar nuevos iniciadores aniónicos en que el contraión no sea un catión metálico y al mismo tiempo sea lo suficientemente voluminoso como para impedir o minimizar la formación de pares iónicos y agregados. Estas características deberían repercutir en una mayor actividad del sistema iniciador, consecuentemente en condiciones de polimerización más suaves y seguramente en una mayor tolerancia frente a determinados grupos funcionales presentes en el monómero.

⁷⁶ E. Reichmains, F.H. Houlihan, O. Nalamasu, T.X. Neenan. *Chem. Mater.* **3**, 394 (1991)

En este contexto, la presente Tesis Doctoral tiene por objetivo el estudio y caracterización de un nuevo sistema iniciador basado en la combinación de la base de fosfaceno t-Bu-P₄ y un compuesto fenólico como el 3,5-di-*tert*-butilfenol.



La base de poliiminofosfaceno 3-(*tert*-butylimino)-1,1,1,5,5,5-hexakis-(dimetilamino) -3- {[tris(dimetilamino)fosforaniliden]amino}- 1λ⁵,3λ⁵,5λ⁵ - 1,4-trifosfazadieno denominada habitualmente t-Bu-P₄, fue desarrollada por Schwesinger⁷⁷ a principios de la década de los 80 y constituye una base nitrogenada neutra de extraordinaria fortaleza. Sin embargo, debido a su gran voluminosidad (diámetro estimado alrededor de 14Å)⁷⁸, esta base se caracteriza también por un débil carácter nucleófilo. Debido a estas excepcionales cualidades, este compuesto y otros relacionados pertenecientes a la misma familia, han encontrado numerosas aplicaciones en síntesis orgánica⁷⁹⁻⁸¹ y más recientemente en la polimerización de diversos monómeros⁸²⁻⁸⁵.

La mayoría de estas aplicaciones se basan en el extraordinario carácter básico de este compuesto cuyo pK_a en DMSO, THF y ACN es 30.3⁸⁶, 28.0^{87,88} y

⁷⁷ R. Schwesinger, H. Schlemper. *Angew. Chem.*, **99**, 1212 (1987)

⁷⁸ I. Leito, T. Rodima, I.A. Koppel, R. Schwesinger, V.M. Vlasov. *J. Org. Chem.* **62**, 8479 (1997)

⁷⁹ O. Legrand. *Synlett.* **5**, 752 (1999)

⁸⁰ G.A. Kraus, K. Hoover, N. Zhang. *Tetrahedron Lett.* **43**, 5319 (2002)

⁸¹ T. Imahori, Y. Kondo. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8082 (2003)

⁸² T. Pietzonka, D. Seebach. *Angew. Chem.*, **105**, 741 (1993)

⁸³ A. Molenberg, M. Möller. *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 449 (1995)

⁸⁴ B. Esswein, M. Möller. *Angew. Chem, Int. Ed. Eng.* **35**, 623 (1996)

⁸⁵ W. Memenger, G.C. Campbell, F. Davidson, *Macromolecules*, **29**, 6475 (1996)

⁸⁶ I.A. Koppel, R. Schwesinger, T. Breuer, P. Burk, K. Herodes, I. Koppel, I. Leito, M. Mishima. *J. Phys. Chem. A.* **105**, 9575 (2001)

⁸⁷ J-S. Fruchart, H.Gras-Masse, O. Melnyk, *Tetrahedron Letters* **42**, 9153 (2001)

⁸⁸ T. Redima, I Kaljurand, A. Pihl, V. Maemets, I. Leito, I.A. Koppel. *J. Org. Chem.* **67**, 1873 (2002)

42.7⁸⁹ respectivamente. De acuerdo con los datos físicos y espectroscópicos este compuesto (junto con su homólogo t-Bu-P₅)⁸⁶ constituye posiblemente el límite de basicidad y de impedimento estérico para bases nitrogenadas neutras estables.

Estas bases son muy activas cinéticamente incluso frente a ácidos débiles generando aniones desnudos muy reactivos⁹⁰. Esta característica es la que en su momento llevó a considerar este tipo de productos como especialmente adecuados para la formación de especies activas en la polimerización de monómeros y concretamente en la polimerización de oxiranos.

De acuerdo con la literatura existente, el mecanismo y la cinética de polimerización de los derivados oxiránicos están estrechamente relacionados con la capacidad de formación de agregados iónicos por parte del iniciador^{23c} y con la nucleofilia del extremo en crecimiento, aspectos ambos directamente relacionados. La presencia de agregados o de pares iónicos fuertes puede llegar a ser determinante hasta el punto de que la polimerización no progrese o sólo lo haga en condiciones extremas. Así en disolventes de media o baja polaridad los compuestos organometálicos derivados del litio son incapaces de propagar la polimerización del óxido de etileno debido a la fuerte interacción entre el litio y el anión alcóxido resultante de la iniciación^{91,92}. El propio *tert*-butóxido potásico, un iniciador habitualmente utilizado en la polimerización aniónica de oxiranos, es conocido que forma agregados estables en un gran número de disolventes. Así, en THF, donde éste se encuentra fundamentalmente en forma de tetrámero, se ha determinado que la polimerización procede formándose

⁸⁹ R. Schwesinger, H. Schlemper. *Angew. Chem. Int. Ed.* **26**, 1167 (1987)

⁹⁰ J-S. Fruchart, H. Gras-Masse, O. Melnyk, *Tetrahedron Letters* **44**, 2243 (2003)

⁹¹ H.F. Mark, N.M. Bikales. C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" Ed. J.I. Kroschwitz. Wiley Interscience Publications. New York. Vol 2 (1987) pág 1985

⁹² C.J. Chang, R.F. Kiesel, T.E. Hogen-Esch. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8446 (1973)

una cadena de polímero por cada cuatro moléculas de K *tert*-BuO⁹³, lo que demuestra que el agregado permanece inalterado durante todo el proceso de polimerización.

En la literatura existe un gran número de trabajos que abordan este problema con el fin de mejorar el proceso de polimerización. Las estrategias habitualmente utilizadas son de tres tipos. La primera y más antigua consiste en la utilización de disolventes apróticos de elevada polaridad y elevada constante dieléctrica como el dimetilsulfóxido (DMSO) o la hexametilfosforamida (HMPA) capaces de favorecer la disociación de los pares iónicos que se forman³². La segunda estrategia utilizada, con un éxito relativo, consiste en la adición de ligandos capaces de coordinarse con el catión con el fin de originar especies aniónicas más libres y por lo tanto de mayor actividad frente a la sustitución nucleófila. En este grupo destacan sobre todo los trabajos realizados con la N,N,N',N'-tetrametiletildiamina y compuestos análogos para el caso del catión Li⁺ y con los éteres corona⁹⁴ y criptandos³³ para el caso de los cationes Na⁺ y K⁺.

Por último cabe considerar la elección de un catión de tamaño suficientemente grande como para que su interacción con el oxígeno sea lo más débil posible. De esta forma, los pares iónicos generados pueden ser disociados más fácilmente empleando el disolvente o el ligando adecuado. Los estudios existentes demuestran claramente que un aumento en el radio del ión alcalino utilizado en el iniciador comporta un fuerte incremento en la velocidad de propagación de la cadena en crecimiento (Cs⁺>Rb⁺>K⁺>Na⁺>>Li⁺)^{23c,95-97}.

⁹³ A. Stolarzewicz, D. Negebauer, Z. Grobelny. *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1295 (1995)

⁹⁴ H. Koinuma, K. Naito, H. Iría. *Makromol. Chem.* **183**, 1383 (1982)

⁹⁵ N.N. Levedev, Y. Baranov. *Vysokomol. Soed.* **8**, 198 (1966)

⁹⁶ S. Nenna, J.E. Figueruelo. *Eur. Polym. J.* **11**, 511 (1975)

⁹⁷ S. Penczek, P. Kubisa, S. Slomkowski, K. Matyjaszewski. *ACS. Symp. Ser.* **9**, 117 (1985)

En las últimas décadas se han realizado algunos trabajos con el fin de estudiar la posibilidad de utilizar contraiones no metálicos con la misma finalidad de obtener aniones “desnudos”. El empleo de iones tetraalquilamonio (R_4N^+) o tetraalquilfosfonio (R_4P^+) ha sido utilizada con resultados variables en la polimerización por apertura de anillo de lactamas y ciclosiloxanos⁸³ y en la polimerización aniónica de acrilatos y metacrilatos^{98,99}. Sin embargo, estas especies iniciadoras presentan una serie de desventajas como son la relativa dificultad para ser aisladas con elevada pureza en ausencia de agua y su baja estabilidad tanto química como térmica en condiciones de polimerización enérgicas. Además, hay que tener en cuenta que cationes como el Et_4N^+ y el Et_4P^+ poseen un radio iónico que es del mismo orden que el del ión Cs^+ por lo que no es de esperar que se produzca una mejora sustancial en el proceso de polimerización. Este último factor, probablemente es el motivo por el cual no se ha extendido el uso de estos iniciadores a la polimerización aniónica de oxiranos.

Así, el empleo de la base voluminosa t-Bu-P₄ para generar “in situ” el oxoanión responsable de la iniciación permite esperar una mejora sustancial en la polimerización de oxiranos. La utilización del t-Bu-P₄ posee además una serie de ventajas de tipo práctico debido a sus especiales características. El producto se suministra comercialmente como una solución 1M en hexano por lo que es de fácil manejo y dosificación. Además es relativamente estable al aire y a la temperatura y en estado puro no precisa condiciones de trabajo tan estrictas como el empleo de otras bases como el K *terc*-BuO, BuLi, LDA, etc.

Estas buenas propiedades han hecho que, recientemente, algunos autores se hayan planteado su aplicación en reacciones de polimerización. Así, se ha descrito el uso del t-Bu-P₄H⁺ como sustituto del catión Li⁺ en el control de

⁹⁸ M.T. Reetz, R. Ostarek. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 213 (1988)

⁹⁹ A.P. Zagala, T.E. Hogen-Esch. *Macromolecules.* **29**, 3038 (1996)

la polimerización aniónica del metacrilato de metilo⁸² y acrilato de butilo¹⁰⁰. También se han utilizado con éxito en la polimerización por apertura de anillo de ciclosiloxanos⁸³ y de lactamas⁸⁵ y en la preparación de polisiloxanos hiperramificados¹⁰¹ y de copolímeros de bloque estireno/óxido de propileno⁸⁴. La primera referencia aparecida en la literatura acerca de la utilización del t-Bu-P₄ en la polimerización por apertura de anillo de epóxidos data de 1996 en que Möller y col. describen la polimerización del óxido de etileno utilizando como iniciador una combinación de dicha base con metanol, octanol, pentaeritritol y poli(etileno-co-vinilalcohol)¹⁰². El interés que despierta este nuevo sistema iniciador en el sector industrial se pone de manifiesto por la aparición ese mismo año de una patente¹⁰³. Posteriormente han aparecido algunos trabajos que exploran las posibilidades de las bases de fosfaceno en la preparación de copolímeros de bloque poli(butadieno-co-óxido de etileno)¹⁰⁴ y en la obtención de polietilenglicoles α,ω -heterobifuncionales¹⁰⁵.

El trabajo más reciente aparecido en la literatura¹⁰⁶ estudia el mecanismo y la cinética de polimerización del óxido de etileno con alcóxidos de litio en presencia de t-Bu-P₄ y sus aplicaciones en la obtención de copolímeros de bloque poliestireno-polióxido de etileno.

Así de acuerdo con los datos existentes en la literatura, no existe hasta la fecha ningún estudio sobre la polimerización de epóxidos superiores con sistemas iniciadores basados en bases de fosfaceno. Este hecho constituye el principal argumento para el desarrollo de la presente Tesis que persigue los objetivos siguientes:

¹⁰⁰ H.G. Borner, W. Heitz. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1815 (1998)

¹⁰¹ J.K. Paulasaari, W.P. Weber, *Macromolecules*, **32**, 2005 (2000)

¹⁰² B. Esswein, N.M. Steidl, M. Moller. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **17**, 143 (1996)

¹⁰³ W. Memeger. U.S. Patent. 5,399,622 (1995)

¹⁰⁴ S. Föster, E. Krämer. *Macromolecules*. **32**, 2783 (1999)

¹⁰⁵ H. Schlaad, H. Kukula, J. Rudloff, I. Below. *Macromolecules*. **34**, 4302 (2001)

¹⁰⁶ H. Schmalz, M.G. Lanzendörfer, V. Abetz, A.H-E. Müller. *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 1056 (2003)

1. Estudiar y caracterizar un sistema iniciador basado en la combinación del 3,5-di-*terc*-butilfenol y la base de fosfaceno t-Bu-P₄.
2. Estudiar la efectividad de este sistema iniciador en la polimerización de un oxirano modelo como el 3-fenoxi-1,2-epoxipropano o fenilglicidiléter (FGE) y compararlo con otros sistemas iniciadores.
3. Identificar los diferentes procesos que tienen lugar durante la polimerización y su influencia en la microestructura y otras características del polímero.
4. Estudiar la aplicabilidad de este sistema iniciador a la polimerización de otros monómeros derivados del FGE con distintos sustituyentes, con una potencial aplicación en el campo de la fotoelectrónica.

2.1. Estudio de la polimerización.

Como se ha comentado en el apartado anterior, el objetivo principal de este trabajo consiste en estudiar un sistema iniciador basado en la combinación del 3,5-di-*terc*-butilfenol con la base de fosfaceno t-Bu-P₄ en la polimerización aniónica del fenilglicidiléter (FGE).

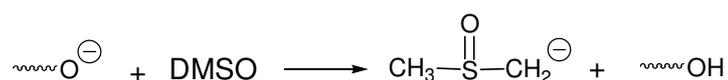
Antes de iniciar el estudio de la polimerización se procedió a elegir el disolvente de polimerización más adecuado en base a los datos de la literatura y otras consideraciones.

Como ya se ha mencionado, la elección del disolvente de polimerización es muy importante por su gran influencia en la estabilización de las especies involucradas en la iniciación y propagación de la cadena. La mayoría de los trabajos publicados en la literatura utilizan disolventes polares apróticos, muy habitualmente DMSO, fundamentalmente para favorecer al máximo la disociación de los pares iónicos involucrados en dichas etapas. Sin embargo, la elección de estos disolventes responde también a otras razones como son facilitar la completa disolución del iniciador y asegurar la homogeneidad del proceso. Aun así, las polimerizaciones con iniciadores como los óxidos e hidróxidos alcalinos suelen producirse en medio heterogéneo, a pesar del empleo de este tipo de disolventes^{47,49}.

Otra razón por la que se suelen preferir este tipo de disolventes es que favorecen notablemente las reacciones de sustitución nucleófila bimolecular, como es la apertura del anillo oxiránico, al estabilizar el estado de transición. En este trabajo, la supuesta mayor nucleofilia y solubilidad del sistema iniciador

utilizado permite considerar la utilización de otros disolventes de polimerización como el tetrahidrofurano (THF), que es fácil de obtener con elevada pureza en condiciones anhidras y que por su menor punto de ebullición, es más fácil de eliminar del polímero final. El THF, además de ser un excelente disolvente para una gran variedad de polímeros, se caracteriza por una menor polaridad y una menor constante dieléctrica que el DMSO. Esto hace que su capacidad para estabilizar el estado de transición asociado a la apertura del anillo sea también notablemente menor, lo que debería acentuar las diferencias de reactividad debidas al sistema iniciador y a las distintas variables de polimerización.

En nuestro caso para la elección del THF como disolvente de polimerización se tuvieron en cuenta algunas consideraciones adicionales. Por una parte la pretensión de estudiar el sistema de polimerización a temperaturas inferiores al punto de congelación del DMSO (18.4°C). En segundo lugar se trató de evitar la posibilidad recogida en la literatura³⁵ de que este disolvente pueda interferir en la polimerización facilitando reacciones de intercambio de cadena por formación del anión dimisilo:



Aunque este proceso parece no tener lugar en las condiciones estudiadas cuando el iniciador es K *tert*-BuO^{36,107}, no se puede descartar que tuviera una contribución importante con otra base más fuerte como el t-Bu-P₄. Por todas estas razones, si no se indica lo contrario, el disolvente de polimerización utilizado en todos los trabajos que se discutirán es el THF anhidro.

¹⁰⁷ P. Banks, R.H. Peters. *J. Polym. Sci. Part A1*, **8**, 2595 (1970)

2.1.1. Caracterización del sistema iniciador.

Una vez elegido el disolvente de trabajo, y antes de empezar los estudios cinéticos y mecanísticos, se decidió proceder a la caracterización tanto del sistema iniciador como de la base utilizada para su obtención, esta última, con el fin de identificar su presencia y posible evolución en el sistema de polimerización.

De esta forma, una muestra de t-Bu-P₄ puro obtenido por evaporación y secado de la solución comercial en condiciones de vacío y atmósfera inerte, se analizó mediante RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P en tolueno d₈. Los espectros obtenidos se recogen en la **Figura 2.1**.

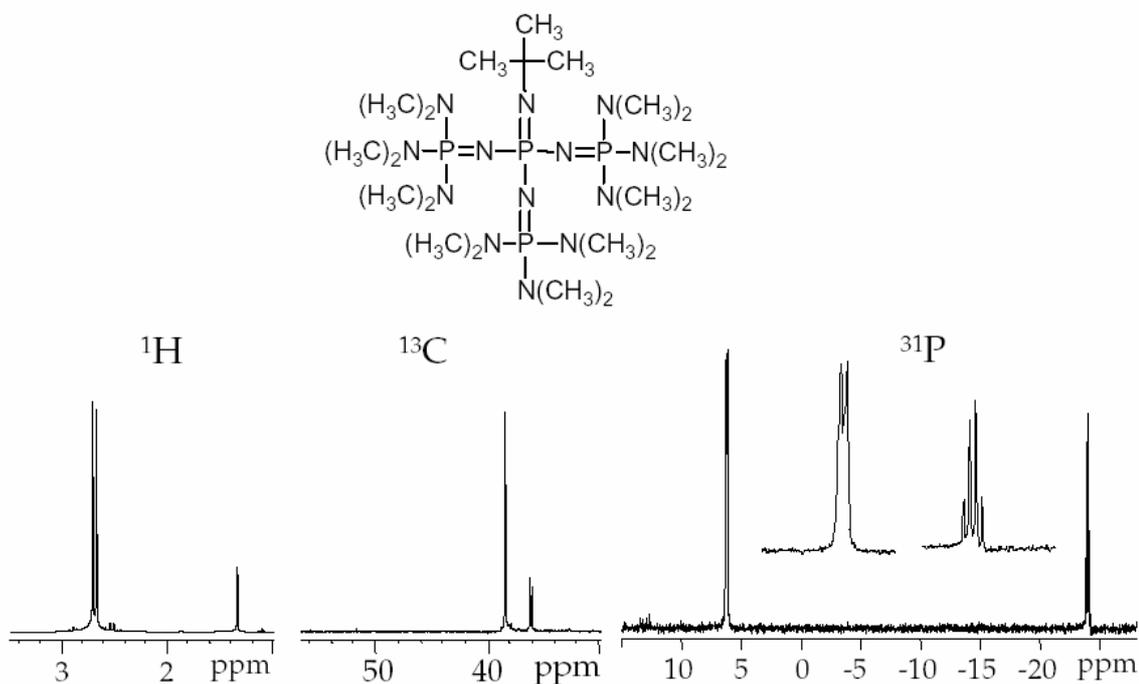


Figura 2.1.- Espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P del t-Bu-P₄ registrados en tolueno-d₈.

El desplazamiento y multiplicidad de las señales observadas confirman la estructura del t-Bu-P₄ y coinciden con las descritas en la literatura para este compuesto⁸⁹.

Así, en el espectro de protón sólo se observa un doblete de gran intensidad correspondiente a los metilos de los nueve grupos dimetilamino equivalentes a 2.84 ppm y un singulete de menor intensidad asignable a los protones del grupo *terc*-butilo a 1.18 ppm. El desdoblamiento de los protones del grupo dimetilamino se debe al acoplamiento a tres enlaces (${}^3J_{\text{H-P}}$) protón-fósforo que es de aproximadamente 10 Hz⁸⁹. En el espectro de RMN de ${}^{13}\text{C}$ se observan tres señales, dos correspondientes al grupo *t*-butilo a 35.7 y 51.4 ppm y una de gran intensidad a 38.0 ppm correspondiente a los dieciocho metilos equivalentes de la estructura. Todas estas señales aparecen en forma de doblete como resultado del acoplamiento con los núcleos de ${}^{31}\text{P}$. Así, se observan dos tipos de acoplamiento ${}^2J_{\text{C-P}}$ de 5.3 y 3.8 Hz y un acoplamiento ${}^3J_{\text{C-P}}$ de 14.5 Hz, valores que están en consonancia con los descritos en la literatura⁸⁹. Por último, en el espectro de ${}^{31}\text{P}$ se observan únicamente dos señales, un doblete a 6.2 ppm correspondiente a los núcleos de P que soportan los grupos dimetilamino y un cuadruplete de menor intensidad a -24.0 ppm correspondiente al núcleo de P central (${}^2J_{\text{P-P}} = 19.8$ Hz). Estos desplazamientos se ajustan razonablemente a los descritos en la literatura para el espectro registrado en THF (CD_3CN como disolvente externo para "lock"; 5.73 ppm, -24.44 ppm y ${}^2J_{\text{P-P}} = 20.2$ Hz)⁸⁵.

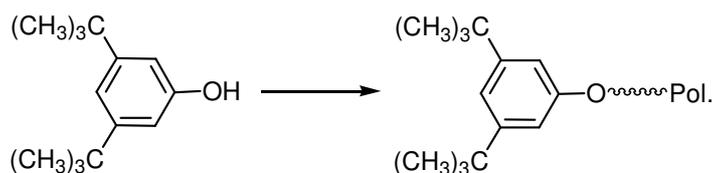
Una vez caracterizada la estructura de la base de fosfaceno se pasó a analizar su estabilidad térmica y química. Para ello la solución en tolueno deuterado de *t*-Bu-P₄ se calentó a 100°C durante 12 horas, después de las cuales en el espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ no se observó ningún cambio.

Paralelamente, en otro ensayo a la misma solución se le añadió una pequeña cantidad de agua, se agitó y se esperó a que se formaran dos fases. Un espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ al cabo de 1 hora a temperatura ambiente mostraba que el *t*-Bu-P₄ permanecía inalterado. Por el contrario, cuando el mismo tubo se calentó a 80°C, después de una hora se observó un desdoblamiento de todas las señales. En el espectro de RMN de ${}^{31}\text{P}$ aparecieron nuevas señales a 14 y -12

ppm, las cuales poseían una intensidad ligeramente superior a las de la base libre. Los desplazamientos observados para las nuevas señales concuerdan razonablemente con los descritos en la literatura¹⁰⁸ para el trifluoroacetato de fosfazonio [t-Bu-P₄H]⁺CF₃COO⁻ e indican que ha tenido lugar la abstracción de un protón del agua por parte del t-Bu-P₄. Esta experiencia demuestra claramente que el t-Bu-P₄ es sensible a la humedad, aunque la tolere en bajas concentraciones a temperatura ambiente. Sin embargo, a pesar de esta moderada estabilidad aparente, se optó por utilizar reactivos y disolventes anhidros en todos los estudios, realizando todas las operaciones y manipulaciones estrictamente bajo atmósfera inerte.

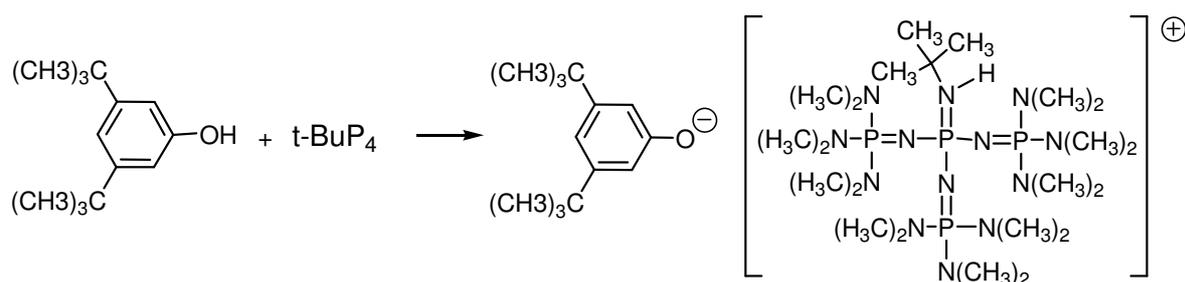
Como se ha descrito en la introducción, para desarrollar este trabajo se eligió como especie iniciadora un ión fenóxido. La elección de este tipo de anión radica en que los fenoles precursores del mismo son compuestos fácilmente asequibles con elevado grado de pureza y con una gran variedad de grupos funcionales y estructuras. Este hecho permite regular fácilmente la nucleofilia del fenolato resultante variando la naturaleza de los sustituyentes presentes en el fenol de partida.

Como compuesto de referencia se utilizó el ión resultante de la desprotonación del 3,5-di-*terc*-butilfenol, ya que la presencia de los seis grupos metilo equivalentes en RMN debería permitir un adecuado seguimiento de la polimerización así como la cuantificación del grado de incorporación de esta especie en la cadena polimérica.



¹⁰⁸ J. Tang, J. Dopke, J.G. Verkade. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5015 (1993)

En primer lugar se estudió la formación del ión fenóxido iniciador, para lo cual se prepararon sendas soluciones de concentración conocida de fosfaceno y 3,5-di-*tert*-butilfenol en tolueno deuterado. A continuación se procedió a mezclarlas en relación molar 3:1, 2:1, 1:1 y 1:4 dentro de un tubo de resonancia seco y protegido con un septum y a analizar las especies resultantes mediante las mismas técnicas espectroscópicas utilizadas anteriormente.



En la **Figura 2.2** se muestran los espectros de RMN de ¹H y ³¹P del 3,5-di-*tert*-butilfenol con proporciones crecientes de fosfaceno.

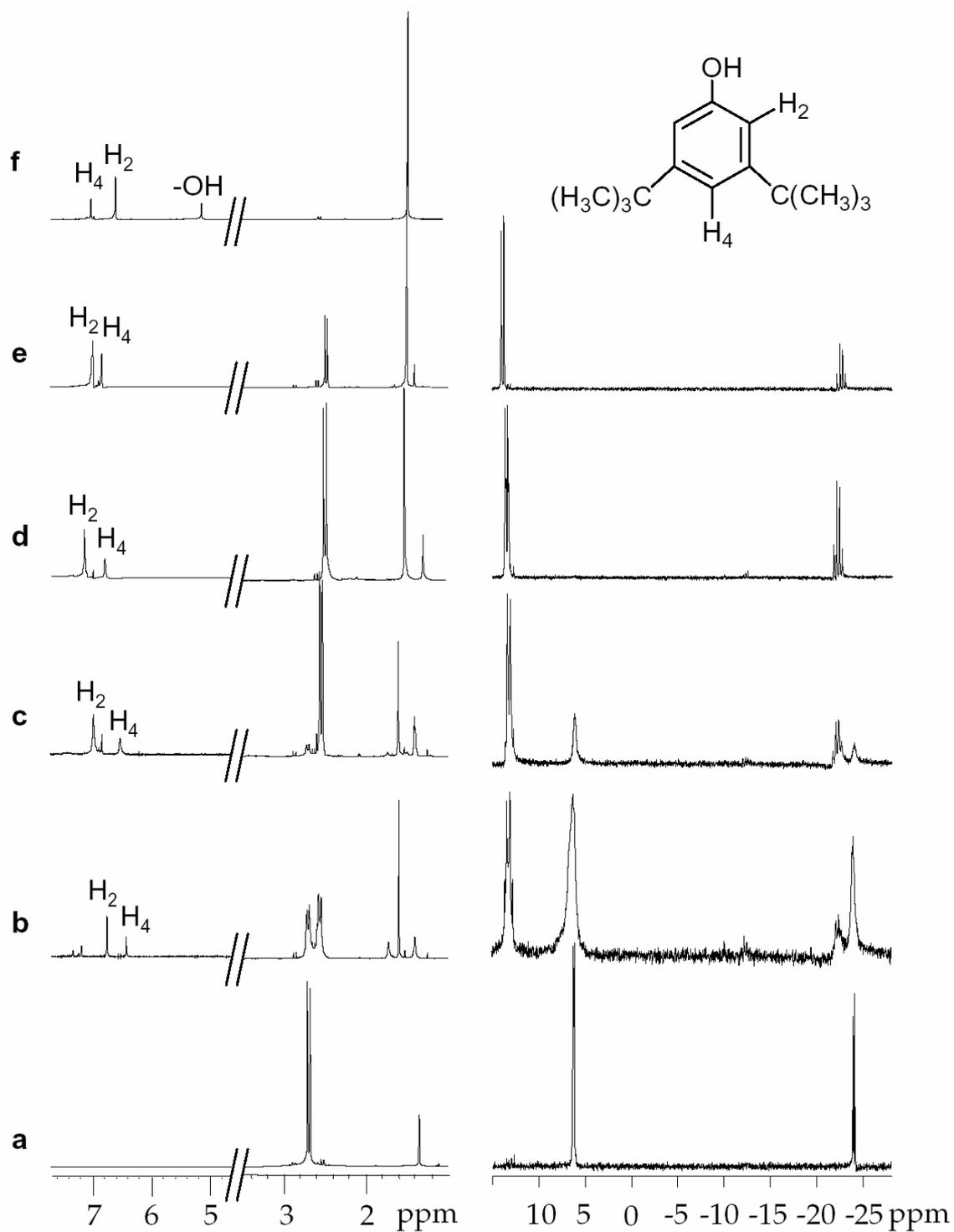
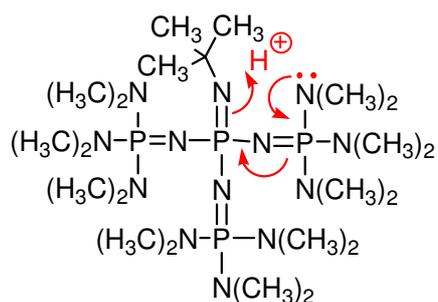


Figura 2.2.- Espectros de RMN de ^1H y ^{31}P registrados en tolueno- d_8 del $t\text{-Bu-P}_4$ puro (a); 3,5-di-*tert*-butilfenol puro (f) y de sus mezclas en distintas proporciones fosfaceno/fenol 3:1 (b); 2:1 (c); 1:1 (d); 1:4 (e).

En los espectros de RMN de ^1H se puede observar como las señales correspondientes al fenol libre se desplazan a medida que aumenta la proporción de base en el medio. Concretamente, se observa el desplazamiento de los protones aromáticos H_2 a campos menores y H_4 a campos mayores. Por su parte, la señal correspondiente al protón fenólico a 5.0 ppm (**f**) se ensancha y disminuye su intensidad desplazándose a hacia campos bajos para cantidades de t-Bu-P_4 inferiores a la estequiométrica. Esta señal, desaparece completamente cuando la relación fenol/base es igual o superior a 1:1, señal indicativa de que el t-Bu-P_4 es capaz de abstraer un solo protón. Este resultado concuerda con los diferentes datos existentes en la literatura⁸⁵.

Además, si se analizan los espectros de ^{31}P se observa que la reacción produce un desplazamiento de las señales, pero no se observan otras nuevas asignables a diferentes estructuras. Este hecho parece confirmar que el nitrógeno que actúa como base es el unido al grupo *terc*-butilo y que no existen entornos distintos para el protón abstraído, comportamiento que se explica por la deslocalización de la carga positiva resultante en nueve formas resonantes degeneradas.



Por último se intentó seguir por RMN la evolución del sistema en presencia de fenilglicidiléter. Así, a una solución en tolueno deuterado del sistema iniciador obtenido por la combinación de cantidades equimoleculares de 3,5-di-*terc*-butilfenol y t-Bu-P_4 se le añadió una determinada cantidad de FGE (relación monómero/iniciador aproximadamente de 5:1) y la evolución se

siguió registrando espectros de RMN de ^1H a los 5, 30 y 60 min. La evolución del sistema resultó muy rápida ya que, aunque la mezcla se realizó enfriando el tubo externamente con un baño de agua, esta se calentó considerablemente debido a la exotermia del proceso. Así, en los espectros registrados a los 30 y 60 min. de polimerización, se observaba la práctica consumición del monómero y la aparición de una señal ancha entre 4.4 y 3.8 ppm que corresponde a la mezcla de oligómeros.

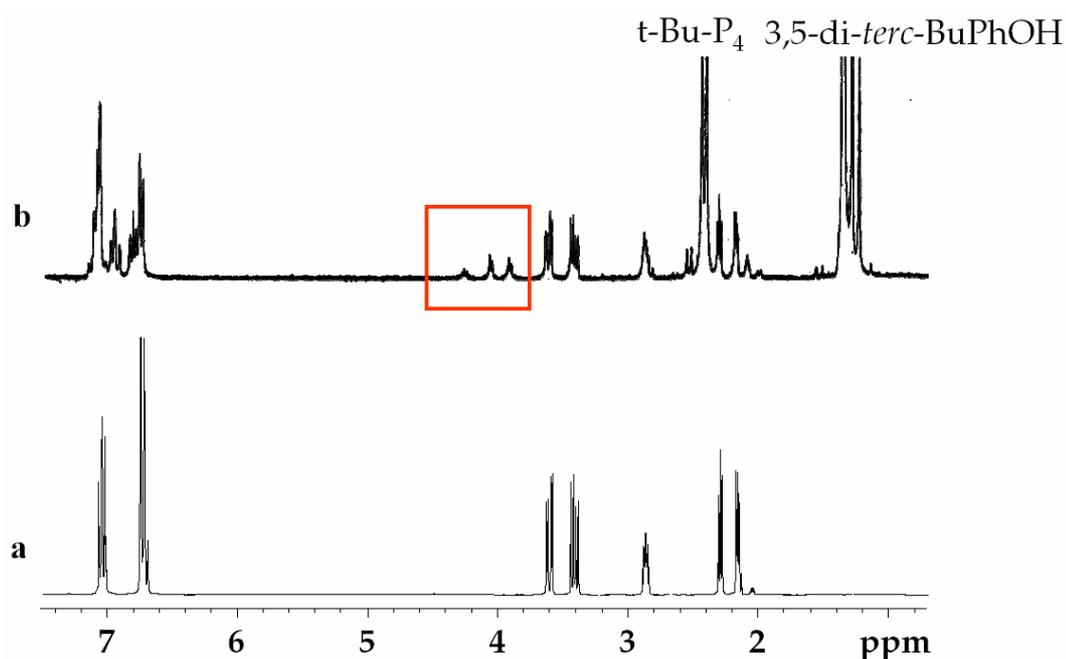
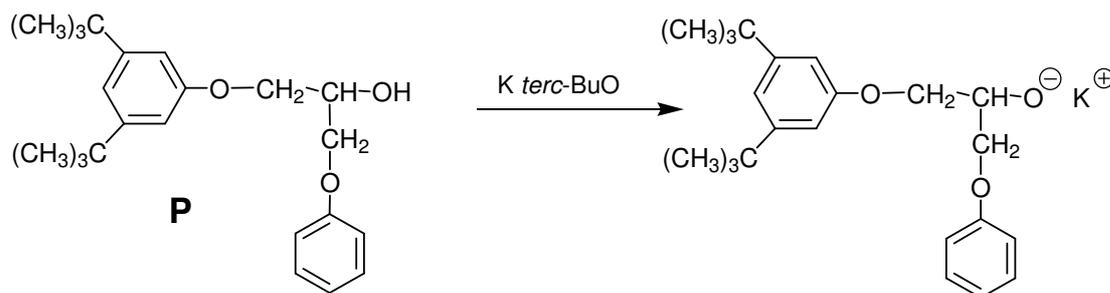


Figura 2.3.- Espectro de RMN de ^1H registrado en tolueno- d_8 de a) FGE puro; b) mezcla de FGE y el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu- P_4 (1:1) en una relación monómero/iniciador 5:1 a los cinco minutos de reacción.

Por el contrario en el espectro correspondiente a los 5 min. de reacción (**Figura 2.3**, espectro **b**) predomina el monómero sin reaccionar y se puede apreciar la presencia de nuevas señales que lógicamente deben corresponder a los estadios de la iniciación. Estas señales son un multiplete a 4.29 ppm y dos dobles dobletes a 4.08 y 3.94 ppm cuya intensidad está en relación 1:2:2 y que pudieron ser asignadas al producto de apertura del anillo oxiránico por ataque en la posición menos impedida mediante la comparación con las señales del

espectro obtenido por reacción "in situ" del 1-(3,5-di-*tert*-butilfenoxi)-3-fenoxi-2-propanol (**Modelo P**, pág. 307 del **Anexo 1**) con K *tert*-BuO. La formación de esta especie también se confirma por la aparición de una nueva señal del grupo *tert*-butilo a 1.29 ppm entre las señales del mismo grupo en el sistema iniciador y el *tert*-butilo del resto fosfazonio.



El hecho de que no aparezcan otras señales significativas en esta zona del espectro demuestra que la apertura del anillo sólo tiene lugar por el carbono metilénico, produciéndose un crecimiento regular de la cadena.

2.1.2. Estudio del mecanismo de polimerización: Análisis cinético

Una vez establecida la naturaleza del iniciador se procedió a estudiar el mecanismo de polimerización tomando como monómero de referencia el fenilglicidiléter (FGE). Con el fin de obtener la información necesaria se planteó la necesidad de determinar las siguientes variables.

- velocidad de consumición del monómero: con el fin de establecer los distintos parámetros cinéticos.
- peso molecular y polidispersidad del polímero: con el fin de determinar el peso relativo de las reacciones de intercambio de cadena.
- naturaleza y proporción de los grupos iniciales y finales de cadena: con el fin de conocer con exactitud cuales son las especies que efectivamente

actúan de iniciadores y cual es el mecanismo de propagación y terminación de la cadena.

El primer problema que se abordó fue la influencia de diferentes variables como la temperatura, concentración de iniciador, concentración de monómero, etc. en la velocidad de polimerización. Además, para caracterizar correctamente este sistema iniciador era preciso comparar su comportamiento cinético con otros sistemas bien conocidos como el K *terc*-BuO. Para obtener toda esta información es preciso determinar experimentalmente la cantidad de monómero que queda sin polimerizar a lo largo del tiempo. Además, para que estos resultados sean válidos la determinación debe ser rápida y para grados de conversión en polímero significativamente bajos.

El procedimiento más habitualmente seguido en la literatura para llevar a cabo este tipo de medidas consiste en el empleo de las técnicas cromatográficas. De esta forma, el primer intento realizado para seguir la polimerización determinando la consumición del monómero se hizo por cromatografía líquida de alta presión (HPLC) utilizando una columna comercial adecuada para la resolución de oligómeros de resinas epoxi. De esta forma, se intentó seguir la polimerización separando alícuotas de la mezcla de polimerización a tiempos predeterminados y parando el proceso con metanol con un 2% de agua y un 1% de ácido clorhídrico. Este último paso permite separar el polímero como un precipitado en forma de copos y obtener una mezcla de monómero y oligómeros a partir de las aguas madres de filtración. Sin embargo, la cuantificación del monómero siguiendo esta metodología presentó diversos problemas de tipo práctico. El primero consistía en la falta de reproducibilidad de las medidas. A medida que la polimerización avanzaba la mezcla se hacía más viscosa y era difícil obtener una alícuota representativa. Además, se requerían varios lavados del polímero precipitado para asegurar que nada del monómero quedara retenido. Esto implicaba trabajar con grandes

Un intento por minimizar esta reacción no deseada nos llevó a detener el proceso de polimerización y precipitar el polímero solamente con metanol. Sin embargo, la reacción de apertura del anillo continuaba produciéndose aunque, como consecuencia del medio básico resultante, disminuyó notablemente la proporción del producto de apertura anormal del anillo.

Las dificultades para cuantificar con precisión la cantidad de monómero presente en el medio de polimerización nos llevaron a considerar otras vías. En nuestro grupo de trabajo existía experiencia en el seguimiento de procesos de polimerización y mecanismos de reacción mediante técnicas de resonancia¹¹⁰. Este procedimiento produce buenos resultados siempre y cuando las medidas se realicen a grados de conversión bajos, ya que un excesivo aumento de la viscosidad o la turbidez provocada en muchos casos por la precipitación del polímero en el medio de polimerización dificultan la obtención de medidas fiables¹¹¹. Además esta técnica tiene numerosas ventajas sobre los métodos cromatográficos como son la no manipulación de la muestra, la toma de medidas en tiempo real y la posibilidad de seguir la evolución no sólo del monómero sino también del polímero y otras especies intermedias.

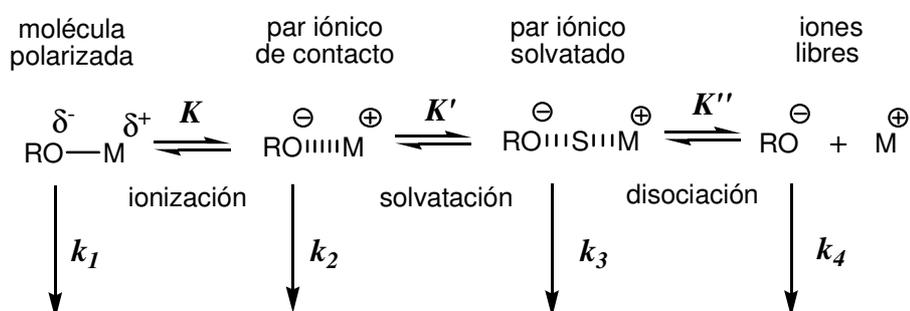
En este contexto se decidió realizar el seguimiento cinético de las polimerizaciones en tubos de resonancia preparados para el trabajo en atmósfera inerte y dosificando las cantidades de monómero, disolvente e iniciador mediante jeringas de precisión. Para llevar a cabo el seguimiento cinético de la polimerización en primer lugar hay que plantear las distintas etapas que pueden tener lugar teniendo en cuenta la naturaleza del iniciador y la estructura del monómero.

¹¹⁰ J.C. Ronda, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz. *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2917 (1997)

¹¹¹ M.R. Aguilar, A. Gallardo, M.M. Fernandez, J. San Roman. *Macromolecules*, **35**, 2036 (2002)

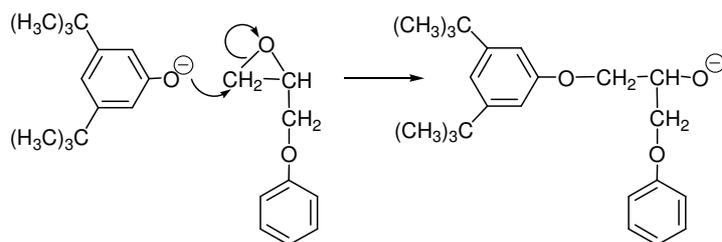
Como ya se ha mencionado, la nucleofilia del iniciador influye en la velocidad con la que se producen las etapas de iniciación y propagación de la cadena. Por su parte, la basicidad del mismo determina la extensión en que competirán las reacciones de transferencia de cadena por abstracción de un protón del medio o de una molécula de monómero. Este último proceso viene también condicionado por la estructura del monómero y por su capacidad de estabilizar el anión resultante de este proceso.

Otro aspecto muy importante a tener en cuenta en los iniciadores de tipo iónico es su grado de disociación y la posibilidad de que coexistan distintas especies con capacidad de iniciar procesos de polimerización. Esta última circunstancia es bastante habitual en las polimerizaciones aniónicas, complicando el comportamiento cinético de las mismas al existir diversas etapas de iniciación/propagación y diferentes equilibrios de asociación-disociación entre las distintas especies³².

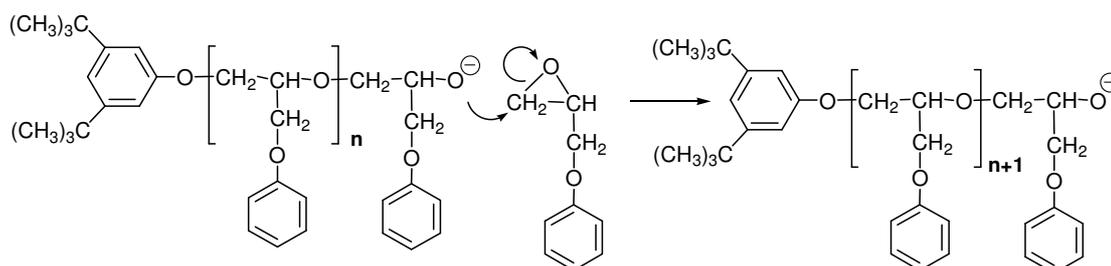


En nuestro caso, las especiales características del iniciador en estudio, permiten considerar que éste existirá en forma de iones libres y que la proporción y la actividad de los pares iónicos serán relativamente bajas. Esta premisa nos llevó a plantear un mecanismo más simple caracterizado por sólo tres etapas determinantes de la velocidad: la iniciación, la propagación y la transferencia de cadena. Estos tres procesos, que se representan a continuación, constituyen las etapas elementales de una polimerización iónica^{23c}.

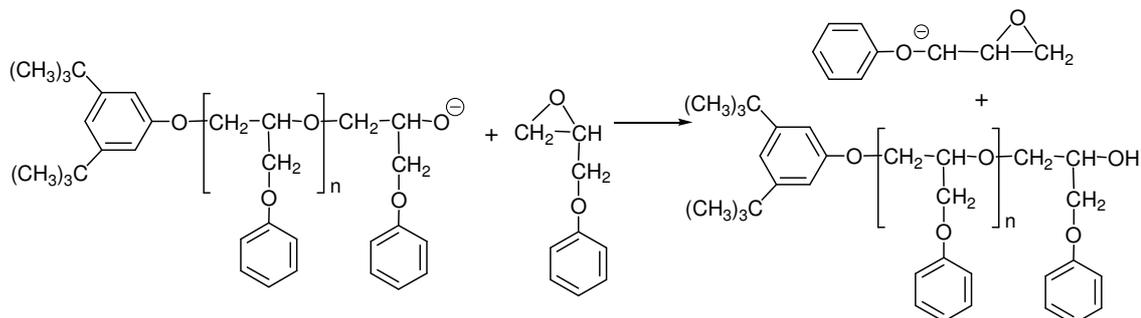
Iniciación:



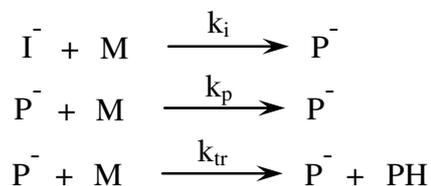
Propagación:



Transferencia de un protón del monómero al polímero:



De una manera esquemática estas etapas se pueden representar de la siguiente forma:



Dónde I es la especie iniciadora, M el monómero, P⁻ cualquier especie alcóxido en propagación y PH es la especie anterior protonada. Si consideramos

que estos son los únicos procesos que tienen lugar durante la polimerización, la velocidad de la misma, expresada como la consumición del monómero vendrá dada por:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_i[I^-][M] + k_p[P^-][M] + k_{tr}[P^-][M]$$

Considerando que el proceso de transferencia de cadena suele ser notablemente más lento que el de propagación de la misma ($k_p \gg k_{tr}$) y que el proceso de polimerización se encuentra en estado estacionario (es decir la iniciación ya ha concluido), la expresión anterior se puede simplificar como sigue:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[P^-][M]$$

Si la iniciación ha concluido, también se puede considerar que la concentración de las especies en propagación será igual a la concentración del iniciador en el momento inicial:

$$[I^-]_0 = [P^-]$$

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[I^-]_0[M]$$

Así, de forma ideal, la variación del grado de polimerización con el tiempo viene determinada por el número de moléculas de iniciador en el momento inicial según la siguiente expresión:

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]_0}$$

Si las consideraciones realizadas anteriormente son ciertas la cinética de polimerización debería ser de primer orden respecto a la concentración de monómero e iniciador utilizados.

Para comprobar experimentalmente si un determinado sistema de polimerización se ajusta adecuadamente a un modelo de primer orden, se suele utilizar la representación logarítmica de los datos experimentales frente al tiempo para ver si se ajusta a una recta. La ecuación utilizada se obtiene por integración de la ecuación anterior:

$$-\frac{d[M]}{[M]} = k_p [I^-]_0 dt \quad \rightarrow \quad \ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [I^-]_0 t = k_p' t$$

De esta forma, si representamos gráficamente el logaritmo neperiano del cociente entre la concentración de monómero inicial y a un determinado tiempo, frente al tiempo, podemos obtener una recta cuya pendiente representa la constante de polimerización aparente (k_p').

Como se ha comentado anteriormente los valores experimentales se determinaron mediante espectroscopia de RMN de ^1H . Para ello los tubos de resonancia se secaron en la estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$, se dejaron enfriar bajo atmósfera de argón, y se cerraron adecuadamente con un septum. Cada tubo se cargó con la cantidad de monómero, 3,5-di-*terc*-butilfenol y de THF- d_8 necesaria para alcanzar un volumen de 0.5 ml. En este momento se realizó una primera medida que corresponde al tiempo cero y a continuación se inyectó el volumen necesario de fosfaceno (en forma de solución 1M en hexano), manteniendo el sistema a la temperatura deseada mediante la sonda de temperatura del espectrómetro de resonancia.

El cálculo de la concentración de monómero se realizó integrando la señal correspondiente al protón metínico del anillo oxiránico (H_b), y la señal de los protones aromáticos ($-\text{Ar}$), que debe permanecer invariable a lo largo de la polimerización, se tomó como referencia.

En la **Figura 2.4** se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de RMN con las señales utilizadas para llevar a cabo la cuantificación y su evolución a lo largo de un determinado período de tiempo.

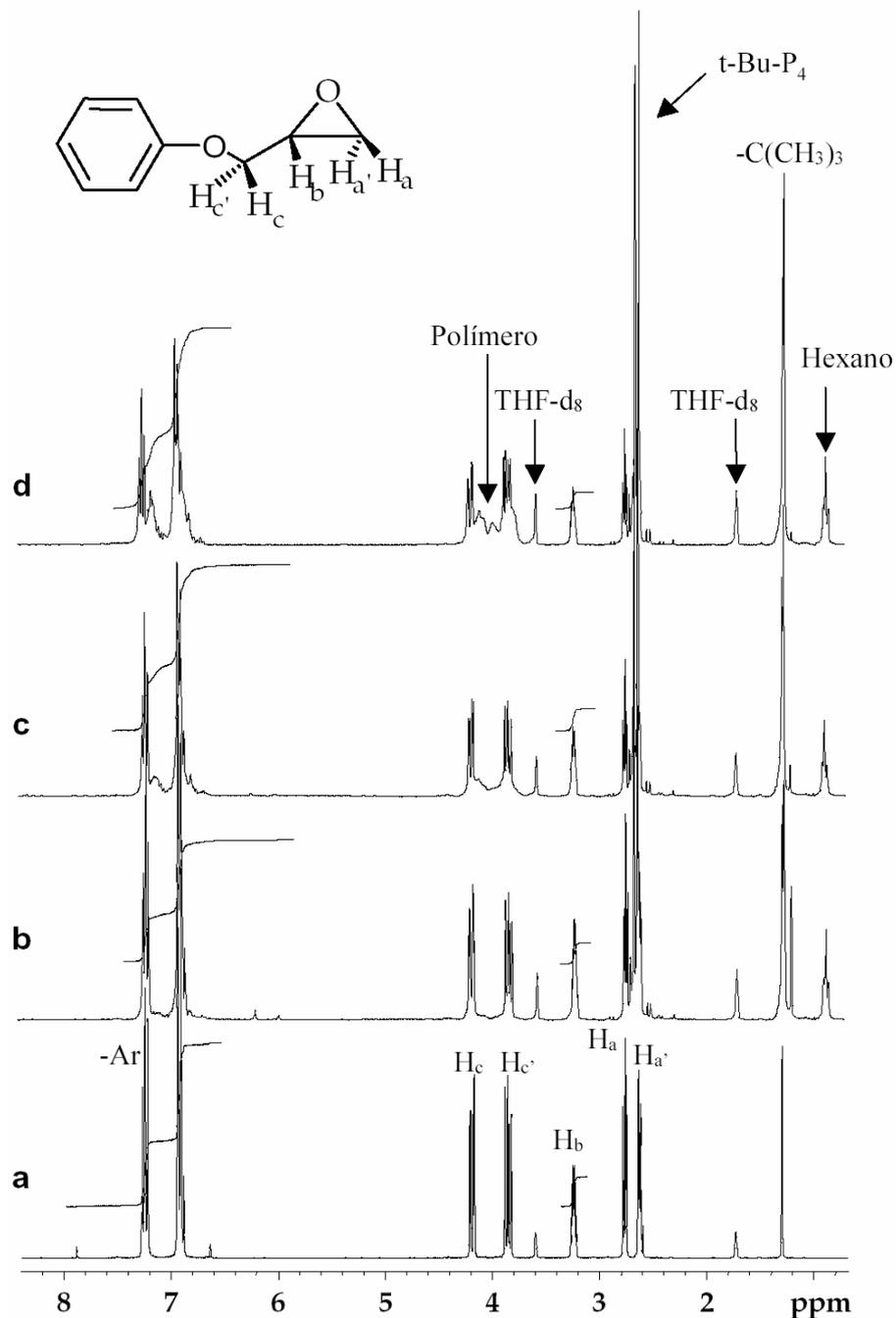


Figura 2.4.- Seguimiento por RMN de ^1H de la polimerización del FGE [1M] con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu- P_4 en THF- d_8 a 25°C a) mezcla de FGE y 3,5-di-*tert*-BuPhOH; b) mezcla del sistema iniciador y FGE a los 5 min.; c) 15 min. y d) 45 min.

El primer estudio consistió en comparar el comportamiento del sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/t-Bu-P₄ (1:1) con el *terc*-butóxido potásico que, como se ha indicado anteriormente, es uno de los iniciadores más habitualmente utilizados para la polimerización de epóxidos.

De esta forma se realizaron cuatro experiencias en las que se siguió la polimerización del FGE con K *terc*-BuO en una relación monómero/iniciador (25:1) con K *terc*-BuO/18-corona-6 (1:1) en una relación monómero/iniciador (25:1) y con el sistema 3,5-di-*terc*-BuPhOH/t-Bu-P₄ (1:1) en relaciones monómero/iniciador (25:1) y (50:1). En todos los casos la concentración de monómero utilizada fue 1M y la polimerización se llevó a cabo a 25°C. En la **Figura 2.5** se muestra la representación gráfica de los resultados obtenidos y en la **Tabla 2.1** se recogen las condiciones utilizadas y los valores de la constante de polimerización aparente calculados.

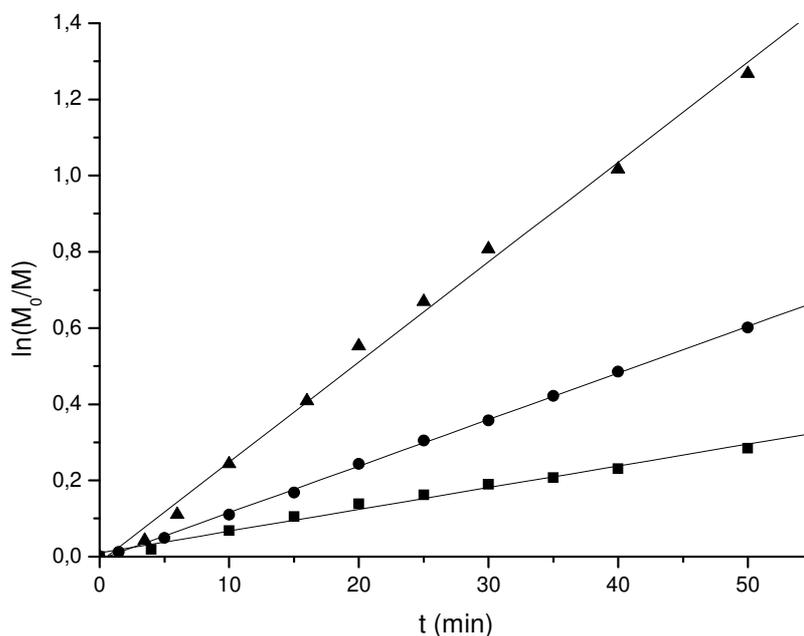


Figura 2.5.- Representación semilogarítmica del $\ln(M_0/M)$ frente al tiempo transcurrido. Polimerización del FGE [1M] con K *terc*-BuO/ 18-corona-6 [0,04M] (■), con 3,5-di-*terc*-BuPhOH/t-Bu-P₄ [0,02M] (●) y [0,04M] (▲).

Exp.	Iniciador	[I] ₀	[M]/[I]	k _p ' (s ⁻¹)	R
1	K <i>tert</i> -BuO	0.04M	25:1	---	---
2	K <i>tert</i> -BuO/18-corona-6	0.04 M	25:1	9.5 10 ⁻⁵	0.9997
3	3,5-di- <i>tert</i> -BuPhOH/t-Bu-P ₄	0.02 M	50:1	20.3 10 ⁻⁵	0.9971
4	3,5-di- <i>tert</i> -BuPhOH/t-Bu-P ₄	0.04 M	25:1	43.7 10 ⁻⁵	0.9991

Tabla 2.1.- Datos relativos a los resultados representados en la **Figura 2.5**.

En el caso de la polimerización con K *tert*-BuO, no se han incluido los resultados en la **Figura 2.5** ni en la **Tabla 2.1** puesto que la polimerización transcurre de forma extremadamente lenta. Así, la primera conclusión importante que se puede extraer es que, en THF y a 25°C, el K *tert*-BuO aislado (**Exp. 1**) no es capaz de polimerizar el FGE o al menos lo hace de forma tan lenta que no es perceptible en la escala de tiempo utilizada. Este comportamiento concuerda con las observaciones realizadas por varios autores^{23c} que precisaban emplear un disolvente de elevada polaridad o añadir un agente complejante del catión K⁺ para que la polimerización progrese con una velocidad apreciable^{34,36}.

Así, cuando se utiliza el sistema iniciador formado por una combinación equimolecular de K *tert*-BuO y éter 18-corona-6 (**Exp. 2**) la polimerización progresa satisfactoriamente con una constante de propagación aparente de 9.5 10⁻⁵ s⁻¹.

Cuando se utiliza el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/t-Bu-P₄ (**Exp. 3 y Exp. 4**), la polimerización transcurre de forma notablemente más rápida. Así, incluso trabajando con una concentración de iniciador correspondiente a la mitad de la utilizada para el caso del *tert*-butóxido potásico/éter 18-corona-6, el sistema iniciador en estudio muestra una mayor actividad. Además, cuando se utilizó la misma concentración de iniciador que

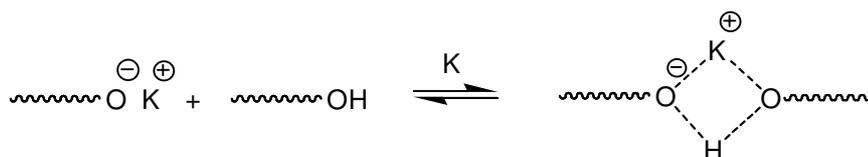
en el **Exp. 2**, se observó que el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ presentaba una constante de polimerización cinco veces mayor que en el caso del *tert*-butóxido potásico/éter 18-corona-6. Estos resultados demuestran claramente que el sistema iniciador estudiado posee una actividad notablemente superior a la de los iniciadores convencionales y que, por lo tanto, el catión fosfazonio parece generar iones alcóxido desnudos.

Este grupo de experimentos sirvió también para determinar la relación monómero/iniciador a utilizar en las polimerizaciones posteriores. Se eligió la relación 50:1 porque permitía combinar una buena velocidad de polimerización y una concentración de especies iniciadoras baja, con el fin de favorecer un mayor grado de polimerización promedio.

El hecho de que los resultados obtenidos en las experiencias anteriores se ajusten satisfactoriamente a una recta indica que, en las condiciones estudiadas, la polimerización del FGE sigue una cinética de primer orden respecto al monómero. Este comportamiento confirma la premisa realizada al plantear las ecuaciones cinéticas. La mayoría de las especies en propagación parecen comportarse como iones libres, puesto que la presencia de proporciones significativas de pares iónicos o agregados podría modificar las etapas de polimerización observándose cinéticas de orden distinto a la unidad^{16,23c}.

Además, de acuerdo con las etapas planteadas anteriormente y los resultados experimentales (**Exp. 3 y 4**) es evidente que el orden de la polimerización también debería ser uno respecto a la concentración de iniciador, por lo que si determinamos la k_p' para diferentes concentraciones de iniciador podremos determinar la k_p ($k_p' = k_p [I^-]_0$).

Cabe destacar que en la literatura se encuentran descritos comportamientos diferentes al observado en nuestro caso para la polimerización del FGE con K *tert*-BuO/18-corona-6 en THF como disolvente^{112,113}. En estos trabajos, que se extienden también al óxido de propileno y a los derivados clorados del FGE, se observa un comportamiento cinético más complejo que se ajusta a una cinética de segundo orden respecto al monómero, con una constante de propagación k_p de $0.58 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para el caso del FGE. Este distinto comportamiento, según los autores, se debe a la utilización de una forma especialmente purificada de K *tert*-BuO y exenta de *tert*-butanol. La ausencia de este alcohol favorece la formación de complejos entre las especies aniónicas en crecimiento y las resultantes de los procesos de intercambio de cadena.



Estos complejos son inactivos y actúan como especies durmientes reactivándose por disociación de los mismos, hecho que aumenta el número de procesos implicados en el mecanismo de polimerización¹¹².

Sin embargo, en las experiencias modelo realizadas con K *tert*-BuO purificado simplemente por sublimación, los mismos autores describen un comportamiento que sigue una cinética de primer orden que es la habitualmente descrita en la literatura¹¹³ y cuyos parámetros cinéticos se ajustan notablemente a los obtenidos en nuestro caso (**Exp. 2, Tabla 2.1**).

¹¹² A. Stolarzewicz, Z. Grobelny. *Makromol. Chem.* **193**, 531 (1992)

¹¹³ A. Stolarzewicz, Z. Grobelny. *Chem. Stosow.* **30**, 221 (1986)

Con el fin de calcular con precisión la constante de propagación del sistema se realizaron cinco experiencias, utilizando una concentración inicial de monómero de $[M]_0=0.5M$ y diferentes cantidades de iniciador, manteniendo la temperatura a $25^\circ C$. Las condiciones utilizadas y los resultados obtenidos se recogen en la **Figura 2.6** y en la **Tabla 2.1**.

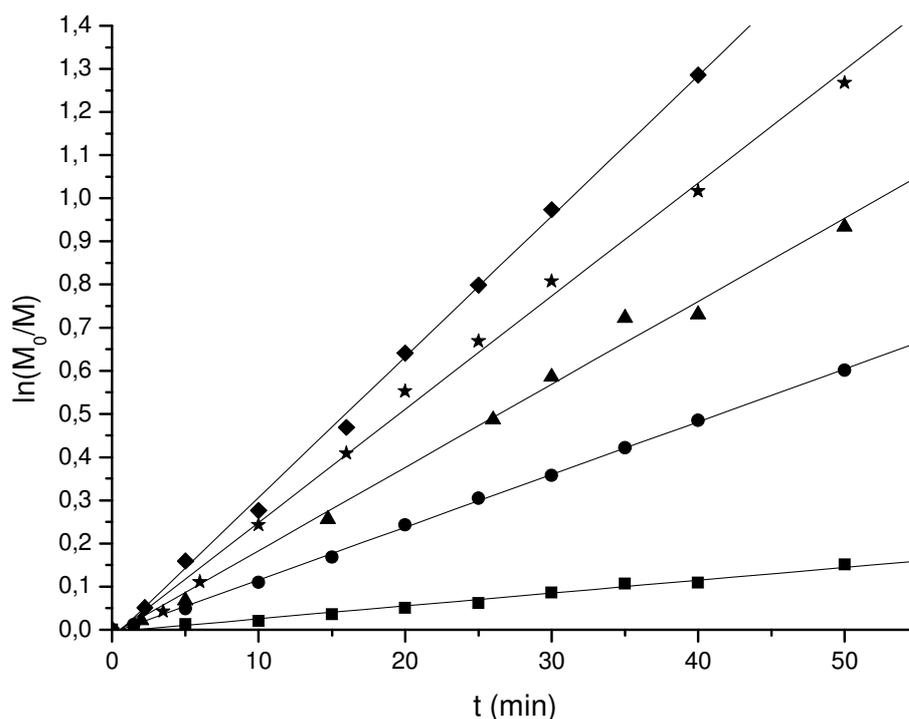


Figura 2.6.- Representación semilogarítmica del $\ln(M_0/M)$ frente al tiempo. Polimerización del FGE [1M] con 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ como iniciador en concentración 0.01M (■), 0.02M (●), 0.03M (▲), 0.04M (★) y 0.05M (◆).

<i>Exp.</i>	$[I]_0$	$k_p' (s^{-1})$	<i>R</i>
1	0.01 M	$5 \cdot 10^{-5}$	0.9932
2	0.02 M	$20.3 \cdot 10^{-5}$	0.9997
3	0.03 M	$32.2 \cdot 10^{-5}$	0.9971
4	0.04 M	$42.0 \cdot 10^{-5}$	0.9977
5	0.05 M	$54.3 \cdot 10^{-5}$	0.9991

Tabla 2.2.- Datos relativos a los resultados representados en la **Figura 2.6**.

A partir de los valores de k_p' recogidos en la tabla y realizando un ajuste lineal de su representación frente a la concentración inicial de iniciador se puede calcular la constante de propagación k_p como la pendiente de la recta resultante (**Figura 2.7**).

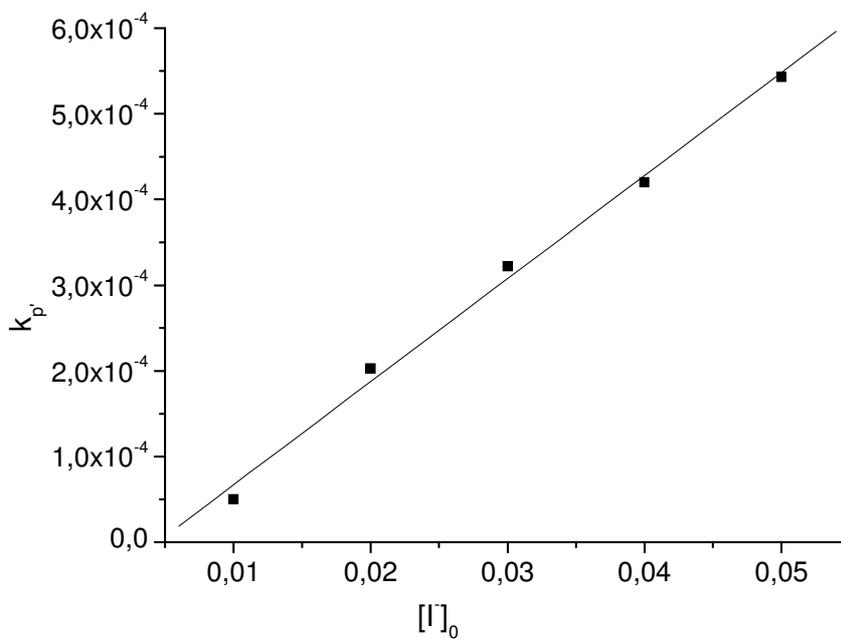
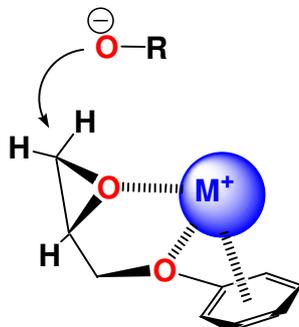


Figura 2.7.- Representación de la variación de k_p' frente a la concentración de iniciador inicial.

De esta forma se observa que los puntos experimentales anteriores se ajustan a la recta $Y = -5,33 \times 10^{-5} + 1,22 \times 10^{-2} X$ con un coeficiente de regresión $R = 0,9972$, lo que permite calcular una k_p experimental de $1,22 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$. Las constantes de propagación descritas en la literatura para la polimerización del óxido de propileno y del óxido de *terc*-butiletileno con $K \text{ } \textit{terc}-BuO en DMSO son respectivamente $2,8 \times 10^{-4}$ a 25°C y $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ a 40°C ^{36,44}, lo que implica, respecto a nuestro caso, dos ordenes de magnitud inferior a temperaturas similares.$

El FGE se caracteriza por una mayor reactividad que los 1,2-epoxialcanos debido a la presencia del oxígeno no oxiránico y del resto aromático que activan el anillo. Además este segundo oxígeno parece participar

en mayor o menor extensión en el proceso de polimerización, al conferir al monómero un carácter de ligando bidentato que favorece la interacción con los cationes^{41,42,114}.



Las constantes de propagación descritas en la literatura para la polimerización del FGE con K *tert*-BuO en DMSO son $7.2 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ a 24°C y $12 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ a 30°C ³⁶. Si se comparan estos valores con la k_p calculada anteriormente, se puede deducir que el sistema iniciador en estudio posee una actividad muy superior a la del K *tert*-BuO en un disolvente mucho menos polar como es el THF. También, y de acuerdo con nuestros resultados, este sistema iniciador posee una mayor actividad que el formado por el K *tert*-BuO en presencia de 18-corona-6 en el mismo disolvente.

El único estudio cinético publicado en la literatura sobre la polimerización de oxiranos con sistemas basados en la base de fosfaceno, se refiere a la polimerización del óxido de etileno con el sistema *sec*-BuLi/*t*-Bu-P₄¹⁰⁴. En este trabajo se ha determinado una k_p de $0.173 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ a 40°C , valor unas 14 veces superior al determinado en el presente estudio, pero debe tenerse en cuenta la temperatura superior de trabajo y la mayor reactividad del óxido de etileno respecto al resto de epóxidos. Como referencia, para la polimerización del óxido de etileno con K *tert*-BuO solo en DMSO a 50°C , se ha calculado una k_p de $0.018 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$, valor que es comparable a los obtenidos en el presente estudio³⁵.

¹¹⁴ J.C. Ronda, A. Serra, V. Cádiz. *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 221 (1999)

El efecto de la concentración inicial de monómero sobre la k_p' se estudió realizando tres experiencias con concentraciones de FGE de 0.5, 1.0 y 1.5 M, manteniendo constante la concentración del sistema iniciador (0.02M) y a 25°C. Los resultados obtenidos se recogen en la **Figura 2.8** y en la **Tabla 2.3**.

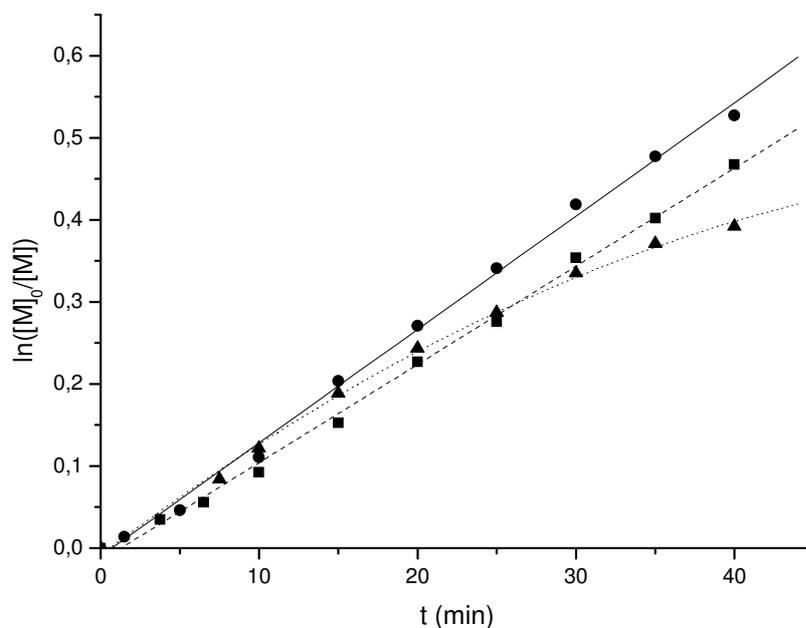


Figura 2.8.- Representación del $\ln([M]_0/[M])$ frente al tiempo, para la polimerización del FGE en concentraciones iniciales de 0.5M (■), 1M (●) y 1.5M (▲), utilizando 3,5-di-*terc*-BuPhOH/t-Bu-P₄ como iniciador.

<i>Exp.</i>	$[M]_0$	$[I]$	$k_p' (s^{-1})$	<i>R</i>
1	0.5 M	0.02 M	$2.0 \cdot 10^{-4}$	0.9984
2	1.0 M	0.02 M	$2.3 \cdot 10^{-4}$	0.9984
3	1.5 M	0.02M	---	---

Tabla 2.3.- Datos relativos a los resultados obtenidos de la **Figura 2.8**.

En una situación ideal la k_p' debería permanecer inalterada al variar la concentración inicial de monómero. Sin embargo, experimentalmente, se pueden observar discrepancias debidas a la variación de la concentración efectiva de cadenas en crecimiento, que en el caso ideal se considera constante e

igual a la concentración de iniciador. Esta variación puede producirse como consecuencia de reacciones competitivas o de la aparición de fenómenos de agregación.

Los resultados experimentales (**Exp. 1 y 2**) muestran un ligero aumento en la k_p' al aumentar la $[M]_0$ de 0.5M a 1M. Este incremento es poco significativo y puede considerarse dentro del margen de error de las medidas. Sin embargo, un incremento superior en la $[M]_0$ (**Exp. 3**) sí parece influir notablemente en el comportamiento del sistema ya que, aunque en los primeros estadios los valores experimentales de k_p' coinciden razonablemente con los obtenidos para una $[M]_0$ de 1M, a medida que la polimerización progresa se observa una rápida pérdida de la linealidad que indica claramente un orden de polimerización diferente respecto al monómero, como resultado de una modificación sustancial de las etapas y procesos involucrados en el mecanismo de polimerización.

Aunque en la mayoría de los estudios publicados en la literatura las concentraciones utilizadas son generalmente más altas, de 2 a 3 M, los resultados obtenidos anteriormente nos llevaron a considerar que la concentración más adecuada para llevar a cabo los distintos estudios con el FGE y el resto de los monómeros era de 1 M.

Otro parámetro analizado fue la temperatura de polimerización. La influencia de la temperatura suele ser muy importante en la polimerización aniónica porque, no sólo modifica la velocidad de propagación de la cadena, sino que puede variar la velocidad relativa con la que tienen lugar los distintos procesos que concurren en la misma. En el caso de la polimerización de epóxidos sustituidos en que el alcóxido en propagación puede actuar al mismo tiempo como nucleófilo o como base, las temperaturas elevadas suelen favorecer los procesos de abstracción de protones, que actúan de forma

competitiva frente a la extensión de la polimerización por apertura del anillo. La temperatura de polimerización más habitualmente utilizada en la literatura cuando se emplean iniciadores activados con agentes complejantes es la temperatura ambiente. Por el contrario, con iniciadores como los hidróxidos y alcóxidos alcalinos aislados se suelen requerir temperaturas notablemente superiores, entre 60 y 150°C, para que la polimerización progrese con una velocidad suficiente y alcanzar la conversión total del monómero. En nuestro caso, la elevada actividad observada a temperatura ambiente, para el sistema iniciador en estudio, permite suponer que la polimerización pueda progresar con una velocidad razonable a temperaturas inferiores.

Con el fin de estudiar esta posibilidad se diseñaron una serie de experiencias cinética para seguir la polimerización del FGE a -20°C, 0°C, 25°C y 60°C utilizando una $[M]_0=1M$ y una relación monómero/iniciador de 50:1. Los resultados obtenidos se recogen en la **Figura 2.9**.

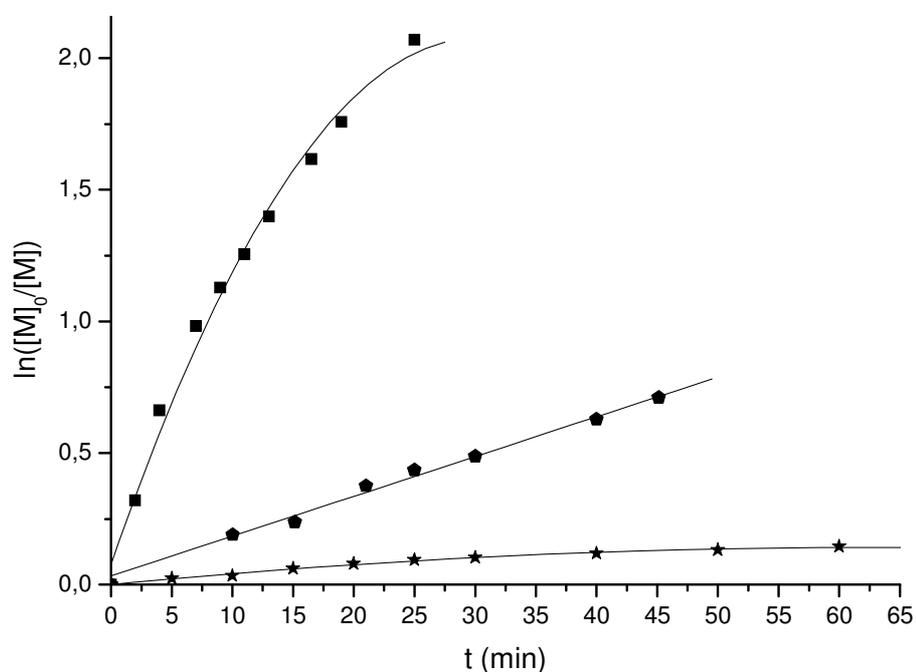


Figura 2.9.- Representación del $\ln([M]_0/[M])$ frente al tiempo, para la polimerización del FGE utilizando 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ como iniciador a 60°C (■), 25°C (◆) y 0°C (★).

Como puede observarse la pendiente de las distintas gráficas disminuye progresivamente a medida que lo hace la temperatura, indicando claramente que la velocidad de propagación de la cadena es proporcionalmente menor. A -20°C la polimerización procede de forma más lenta, aunque con una velocidad comparable a la de iniciadores como el KOH o el K *terc*-BuO a temperaturas superiores^{36,49}. Los valores obtenidos para esta última experiencia no se han incluido en la **Figura 2.9** porque quedan fuera de la escala de tiempos utilizada en la representación. El hecho de que para temperaturas iguales o inferiores a la temperatura ambiente los valores obtenidos se ajusten a una recta indica que el proceso de polimerización se ajusta bien a una cinética de primer orden. Sin embargo a 60°C la gráfica pierde claramente su linealidad, indicando una cinética de polimerización de orden diferente a uno, probablemente también como consecuencia de la competencia de nuevos procesos de intercambio de cadena.

Uno de los parámetros más significativos en el estudio del comportamiento de un sistema iniciador es la evolución que sigue el peso molecular del polímero respecto al grado de conversión. La polimerización aniónica de epóxidos habitualmente procede como una polimerización por etapas, en la que el peso molecular del polímero aumenta lenta pero progresivamente con la conversión. Si no existen reacciones de intercambio con el medio, ni reacciones de transferencia de cadena con el monómero, la polimerización sigue un modelo viviente en el que existe un estricto control del peso molecular con el grado de conversión y el polímero resultante posee una polidispersidad cercana a la unidad. Este comportamiento sólo se ha observado para el caso de la polimerización del óxido de etileno³⁶ y del óxido de *terc*-butiletileno¹¹⁵ con K *terc*-BuO en DMSO. También se ha descrito un comportamiento de este tipo en la polimerización del óxido de propileno y

¹¹⁵ A. Sato, T. Hirano, T. Tsuruta. *Makromol. Chem.* **176**, 1187 (1975)

homólogos superiores con determinados iniciadores de tipo aniónico-coordinativo⁶⁴⁻⁶⁶.

Recientemente, se ha descrito un comportamiento tipo “living” para la polimerización del (2R,3S)-3,4-epoxi-1,2-O-isopropilidenbutano-1,2-diol con K *tert*-BuO en “bulk” a 80°C^{116,117} y para el caso del FGE con una combinación de K *tert*-BuO y compuestos con metilenos activos¹¹⁸.

En monómeros cuya estructura permite los procesos de intercambio de cadena, el peso molecular suele aumentar rápidamente hasta alcanzar un “plateau” que viene determinado por la relación existente entre la constante de propagación y la de los procesos de transferencia de cadena.

En un proceso de polimerización en el que la iniciación procede de forma mucho más rápida que la propagación de la cadena, el efecto de los procesos de intercambio con el monómero afecta al peso molecular del polímero pero no a su velocidad de propagación ya que, una vez completada la iniciación, el número de especies en propagación permanece constante. De esta forma todas las cadenas de polímero se inician al mismo tiempo y crecen durante el mismo período de tiempo por lo que la distribución de pesos moleculares del polímero resultante es relativamente estrecha. Si el proceso de intercambio se produce con sustancias próticas del medio el resultado depende normalmente de la acidez relativa de éstas respecto a la cadena protonada. Las nuevas especies generadas no poseen necesariamente la misma actividad que las producidas por el iniciador, por lo que se suelen observar variaciones en la velocidad de propagación además de un aumento en la dispersión de pesos moleculares.

¹¹⁶ H. Haubenstock, W-H. Yu, G. Odian. *Macromol. Rapid. Commun.* **16**, 845 (1995)

¹¹⁷ H. Haubenstock, W-H. Yu, G. Odian, H. Wang. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2465 (1998)

¹¹⁸ T. Hino, T. Endo. *J. Polym. Sci. Part A.* **42**, 5407 (2004)

Para determinar la evolución del peso molecular del polímero, se realizó un ensayo de polimerización del FGE en THF con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/t-Bu-P₄ a 25°C. Las condiciones de polimerización se eligieron de acuerdo con las utilizadas en el experimento 3 del estudio cinético realizado anteriormente y representado en la **Figura 2.5** y la **Tabla 2.1**. Así, el experimento se realizó utilizando una concentración de monómero 1M, una relación monómero iniciador de 50:1 y añadiendo a la mezcla de polimerización una cantidad conocida de anisol como referencia interna para el posterior análisis por RMN. De la mezcla de reacción se fueron tomando alícuotas cada 20 min. y se procedió a aislar el polímero siguiendo el procedimiento de precipitación en metanol descrito en la parte experimental. A continuación, el polímero se derivatizó usando cloro tris(trimetilsililo)xilano. Tal y como se describe más adelante en este mismo capítulo, este reactivo derivatiza de forma efectiva los grupos hidroxilo finales de cadena obteniéndose un sililéter que produce una señal característica y fácilmente cuantificable en el espectro de RMN de ¹H. Este procedimiento de análisis resulta especialmente adecuado para el estudio de procesos en los que se dispone de pequeñas cantidades de polímero como es en este caso. Por comparación del área de la señal del sililéter con las correspondientes a la cadena principal se puede estimar el grado de polimerización y el peso molecular promedio en número (\overline{M}_n). Es de destacar que este ensayo se utilizó también para cuantificar y relacionar la evolución de los diferentes extremos de cadena, tal y como se discutirá más adelante.

Para determinar de modo aproximado el grado de conversión del monómero en cada momento, la solución metanólica resultante de la precipitación del polímero se concentró a sequedad y se determinó el contenido de monómero sin reaccionar mediante RMN de ¹H comparando la intensidad relativa de las señales del FGE y la señal a 3.78 ppm correspondiente al grupo metoxi del patrón interno, cuya intensidad debe permanecer constante a lo largo del tiempo (**Figura 2.10**).

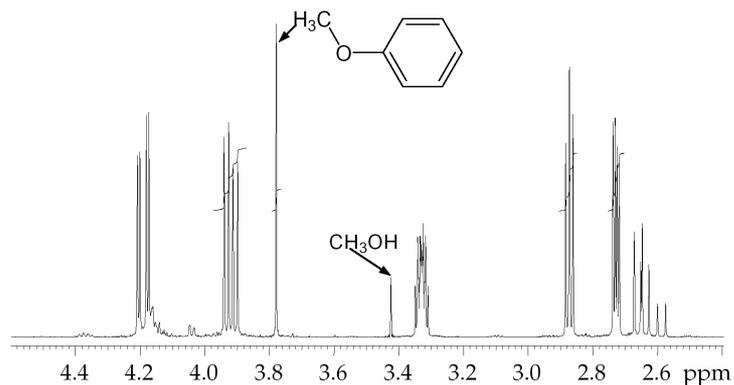


Figura 2.10.- Fragmento del espectro de RMN de ^1H del residuo obtenido por concentración de las aguas de precipitación del polímero.

En la **Figura 2.11** se representan los resultados obtenidos en este experimento.

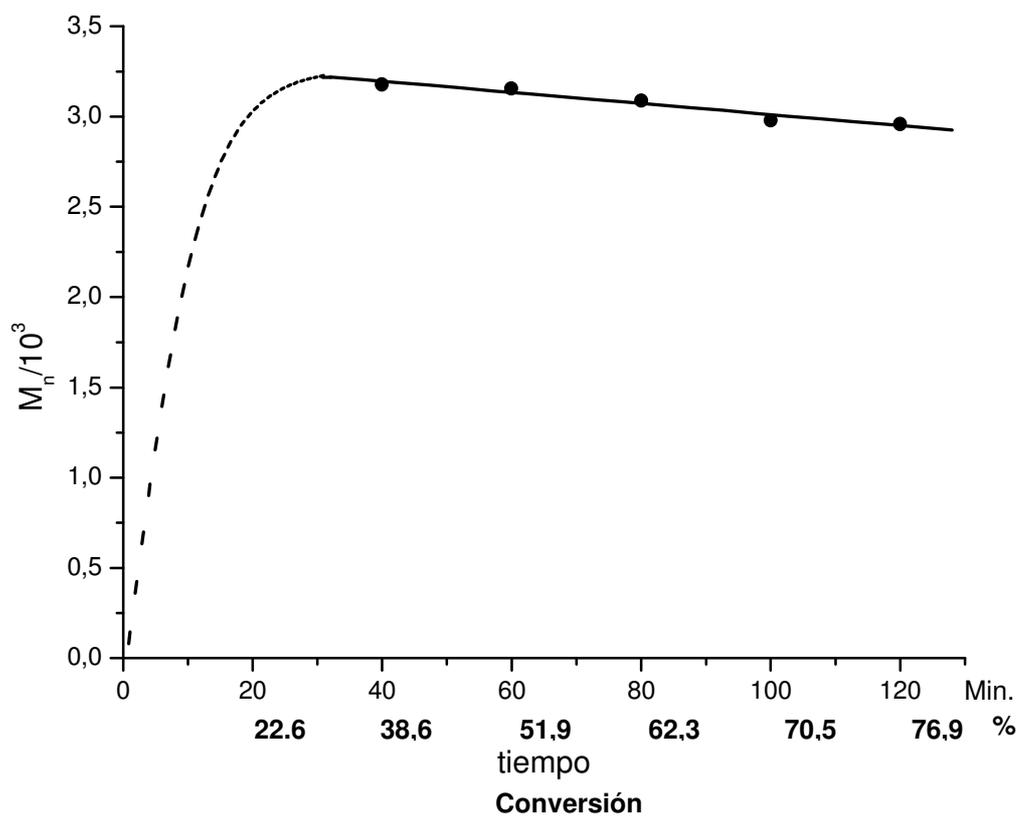


Figura 2.11.- Representación de la evolución del peso molecular del polímero frente al grado de conversión del monómero para la polimerización del FGE con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄.

Los datos representados en esta curva sugieren la existencia de un “plateau” alrededor de 3000 Da, al que se llega rápidamente después de la iniciación. En esta gráfica no se ha incluido el resultado correspondiente a los 20 min. de reacción, porque la cantidad de polímero obtenida fue insuficiente para realizar el análisis. En realidad el peso molecular alcanzado no es exactamente constante, sino que a partir del 50-60% de conversión de monómero se observa una ligera disminución que parece indicar la destrucción de un pequeño porcentaje de especies activas. Este comportamiento, seguramente es el resultado de reacciones de transferencia y terminación de cadena no consideradas hasta ahora. Puesto que los valores del peso molecular del polímero se han calculado mediante RMN de ^1H , no puede evaluarse la evolución de la polidispersidad del mismo. Sin embargo, si se tiene en cuenta que la polidispersidad determinada por SEC para los mismos polímeros obtenidos en otros experimentos presenta distribuciones de Poisson relativamente estrechas ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.20-1.25$) se puede concluir que el proceso de iniciación se produce de forma instantánea y que todas las cadenas crecen durante el mismo período de tiempo¹⁶.

Para una cinética de primer orden se puede determinar la relación entre k_{tr} y k_p comparando el grado de polimerización (DP) experimental y el teórico calculado teniendo en cuenta la relación monómero/iniciador utilizada (DP_0), mediante la expresión siguiente^{34,44}:

$$\frac{1}{DP} = \frac{1}{DP_0} + \frac{\alpha}{1 + \alpha} ; \text{ donde } \alpha = \frac{K_{trM}}{K_p}$$

De acuerdo con esta expresión se obtiene una relación entre k_p y k_{trM} de 32, valor que es significativamente inferior al descrito en la literatura para la polimerización en “bulk” del FGE con K_{trM} *tert*-BuO y que produce un polímero con un \overline{M}_n de 6450 Da y una relación k_p/k_{trM} de 75⁴⁴, si bien hay que tener en

cuenta que la relación monómero/iniciador empleada en ese caso era de 100:1. Este comportamiento parece indicar que el contraión fosfazonio no sólo favorece la reacción de propagación, acelerando el proceso de polimerización, sino también, y de forma más acusada, la reacción competitiva de transferencia de cadena con el monómero. Un dato cualitativo que confirma el grado de competencia calculado para estas dos reacciones lo constituye el peso molecular del polímero que, en nuestro caso, es netamente inferior al descrito en la literatura.

K <i>tert</i> -BuO en bulk (50:1)		\overline{M}_n 4450 Da
K <i>tert</i> -BuO en bulk (100:1)	k_p / k_{trM} de 75	\overline{M}_n 6450 Da
3,5-di- <i>tert</i> -BuPhOH/ <i>t</i> -Bu-P ₄ en THF (50:1)	k_p / k_{trM} de 32	\overline{M}_n 3000 Da

Además de la reacción de terminación de cadena por abstracción de un protón de la unidad monomérica existe otro mecanismo de intercambio que puede limitar el crecimiento de las cadenas de polímero. Este mecanismo consiste en reacciones de intercambio por abstracción de un protón de sustancias próticas presentes en el medio, que generalmente son agua o alcoholes.

Estas reacciones de intercambio no son del todo equivalentes a las reacciones de transferencia de cadena. Cada cadena de alcohol polimérico generada por intercambio actúa como una especie durmiente que está en equilibrio con cualquiera de las moléculas de alcóxido presentes en el medio. El efecto que producen estas reacciones de intercambio depende de la acidez relativa de la sustancia prótica. Si esta posee una acidez comparable a la de la especie en crecimiento protonada, el intercambio se produce durante la etapa de propagación, lo que no afecta sustancialmente a la velocidad de polimerización y sólo se observa un descenso en el peso molecular del polímero

que continúa presentando una distribución de pesos moleculares estrecha. Si por el contrario la sustancia prótica posee una acidez superior, el intercambio se produce antes de que empiece la polimerización y produce especies que son menos activas. La reiniciación por estas especies es notablemente más lenta, lo que resulta en una disminución de la velocidad de polimerización y en un ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares¹⁶.

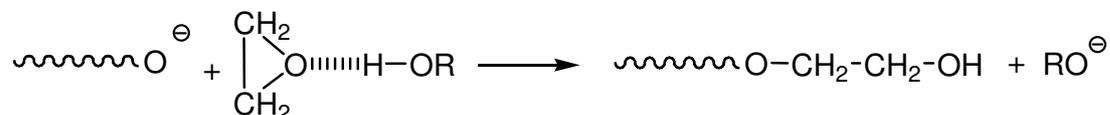
El efecto de las reacciones de intercambio con alcoholes y fenoles se encuentra ampliamente documentado en la literatura, ya que iniciadores aniónicos como son los alcóxidos e hidróxidos metálicos requieren la adición de agua o alcoholes para producir un sistema homogéneo mediante la disolución del iniciador.¹⁷ Este fenómeno ha sido especialmente estudiado para el caso de la polimerización de monómeros como el óxido de propileno (PO), butilglicidiléter (BuGE) y el FGE con K *terc*-BuO^{23c,93}. En estos casos, cada molécula prótica del medio constituye formalmente una nueva especie iniciadora que también contribuye al número de cadenas en propagación. Así, el grado de polimerización a un determinado tiempo (DP_t), sin tener en cuenta las reacciones de transferencia de cadena con el monómero, viene dado por la siguiente expresión:

$$DP_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]_0 + [ROH]_0}$$

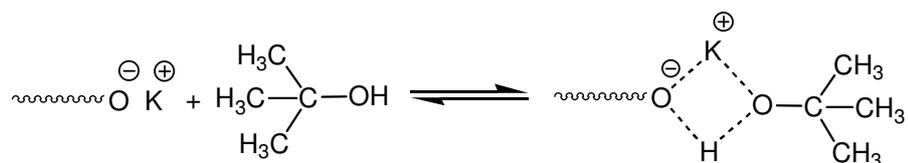
Además, las especies próticas parece que pueden intervenir en el mecanismo de polimerización haciendo que éste no sea tan simple como el planteado anteriormente. Así, además de formar aductos con los alcóxidos y los extremos de cadena en crecimiento¹¹⁹, la formación de puentes de hidrógeno con el oxígeno del epóxido parece catalizar la apertura de este último. Así por ejemplo, se ha descrito que el ión fenóxido no es capaz de iniciar la polimerización del óxido de etileno si no es en presencia de trazas de fenol libre,

¹¹⁹ M. Rodriguez, J.E. Figueruelo. *Makromol. Chem.* 176, 3107 (1975)

lo que sugiere que el efecto dador de un protón es importante en algunos casos¹²⁰.



De esta forma, muchas de las discrepancias existentes en la literatura referentes a los resultados cinéticos obtenidos utilizando K *terc*-BuO como iniciador se han podido relacionar posteriormente con la presencia de cantidades variables de *terc*-butanol en el medio¹¹². El origen de este *terc*-butanol es doble. Por una parte es el producto resultante de los procesos de abstracción de protones que siempre compiten con el ataque nucleófilo al anillo de epóxido. La segunda fuente importante de alcohol tiene su origen en el procedimiento empleado para la preparación y purificación del *terc*-butóxido potásico utilizado como iniciador. Efectivamente se ha podido demostrar que tanto el producto comercial como el sublimado, procedimiento generalmente utilizado para su purificación, contienen cantidades importantes de *terc*-butanol asociado al *terc*-butóxido potásico en forma de complejo¹¹². Estudios recientes han podido establecer que los alcóxidos terminales de la cadena en crecimiento reaccionan con el alcohol produciendo un nuevo tipo de complejo que es inactivo y detiene el crecimiento de la cadena. Estos complejos en realidad son especies durmientes ya que, por disociación, pueden regenerar los extremos alcóxidos y reactivar el proceso de polimerización.

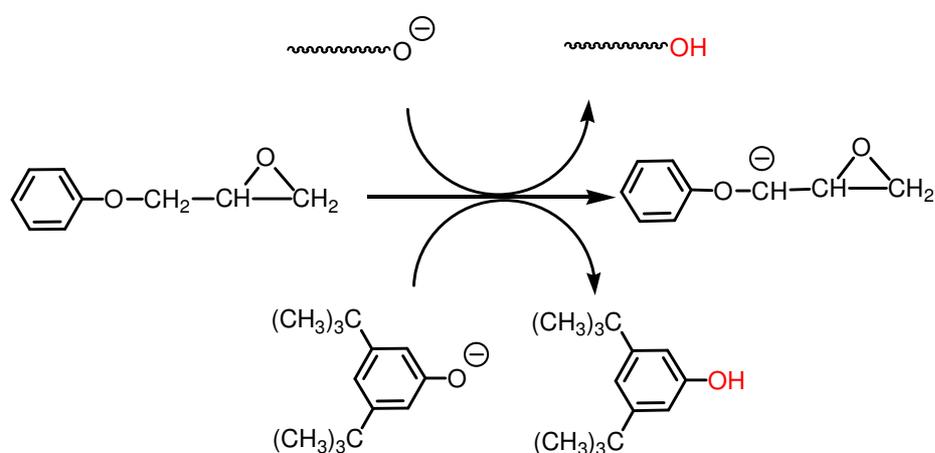


¹²⁰ "Polymer Chemistry, an Introduction" Ed. M.P. Stevens. Oxford University Press. Oxford. Second Edition. (1990)

En cualquier caso, este nuevo proceso modifica la cinética de polimerización puesto que el planteamiento de las ecuaciones cinéticas se ha realizado considerando que el monómero es el único agente de transferencia de cadena. Así, los estudios efectuados para el caso del K *tert*-BuO demuestran que la presencia de alcohol *tert*-butílico en el medio reduce significativamente la velocidad de polimerización y, aunque de forma menos acusada, también reduce el peso molecular del polímero resultante¹¹².

Con estos antecedentes, se decidió estudiar la influencia de la presencia de 3,5-di-*tert*-butilfenol libre en el medio de polimerización.

Puesto que en la preparación del sistema iniciador se utilizan cantidades equimoleculares de 3,5-di-*tert*-butilfenol y de t-Bu-P₄, la cantidad de fenol libre presente en el medio al inicio de la polimerización puede considerarse despreciable, puesto que se debe únicamente al error cometido en la pesada del mismo. Sin embargo, cabe considerar la posibilidad de procesos ácido-base entre el monómero y el alcóxido de la cadena en crecimiento o con el fenolato, si bien este último proceso parece menos favorable atendiendo a la mayor acidez característica de los fenoles.



Así, se diseñaron dos experimentos en los que se mantuvo constante la $[M]_0$ (0.5M) y la $[t\text{-Bu-P}_4]_0$ (0.02M) y se utilizó una cantidad estequiométrica y un exceso de $[3,5\text{-di-}t\text{erc-butilfenol}]_0$ para preparar el sistema iniciador. También pareció interesante incluir un experimento en el que se utilizó la base de fosfaceno en ausencia total de fenol. El motivo que llevó a plantear este último experimento es que se había observado que la polimerización del FGE procedía aparentemente de forma igualmente satisfactoria en ausencia de una fuente de protones. Más adelante se demostrará, mediante el análisis de la microestructura del polímero, que en este caso la polimerización sigue un mecanismo totalmente distinto. Los resultados de estas tres experiencias se recogen en la **Figura 2.12** y la **Tabla 2.4**.

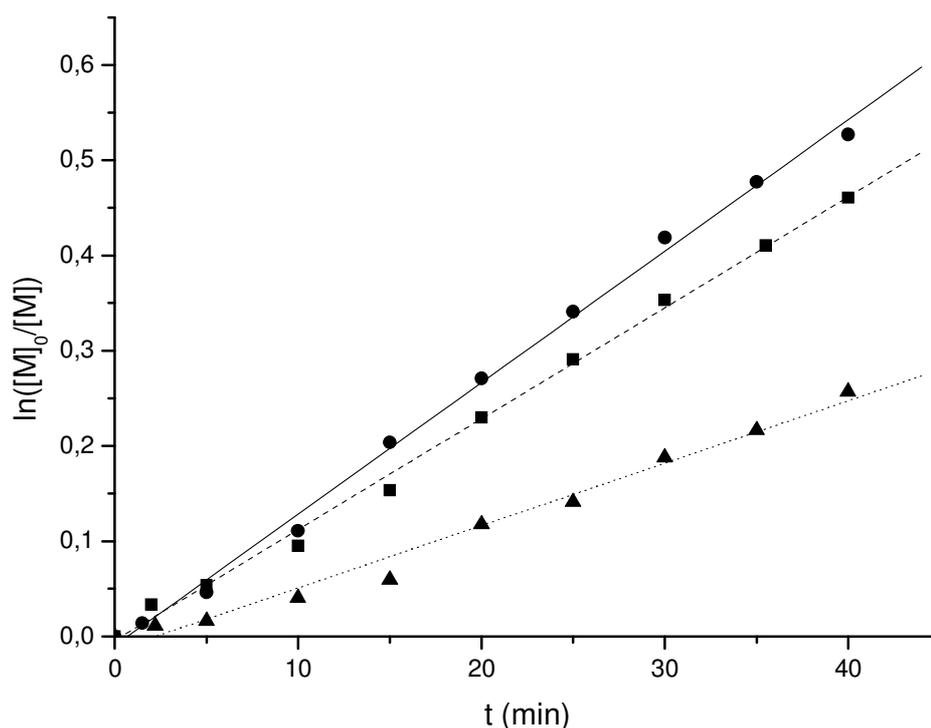


Figura 2.12.- Representación del $\ln([M]_0/[M])$ frente al tiempo, para la polimerización del FGE [0.5M] a 25° C con 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ en relación 0:1 (■), 1:1 (●) y 1.6:1 (▲).

Exp.	[3,5-di- <i>terc</i> -BuPhOH] ₀	ROH/t-Bu-P ₄	k _p '(s ⁻¹)	R
1	0.032 M	1.6:1	1.1 10 ⁻⁴	0.9921
2	0.020 M	1:1	2.3 10 ⁻⁴	0.9984
3	0 M	0:1	1.9 10 ⁻⁴	0.9982

Tabla 2.4.- Datos relativos a los resultados representados en la **Figura 2.12**.

Estos resultados permiten confirmar que la presencia de fenol libre disminuye la velocidad de polimerización. De esta forma la velocidad de polimerización se reduce a aproximadamente la mitad cuando el exceso de 3,5-di-*terc*-butilfenol presente es del 60%. Este descenso es del mismo orden que el observado por Stolarzewicz para el sistema K *terc*-BuO / *terc*-BuOH^{93,112}, si bien con velocidades de polimerización inferiores a las observadas con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/t-Bu-P₄.

Por lo que se refiere al ensayo en ausencia de fenol, el hecho de que la polimerización proceda satisfactoriamente y con una constante de propagación aparente del mismo orden que la observada en presencia del mismo no resulta sorprendente. De hecho, sean cuales sean las especies iniciadoras involucradas en este caso, una vez formadas y producida la iniciación, la propagación implica seguramente el mismo tipo de especies y procesos que cuando la cadena está iniciada por el anión 3,5-di-*terc*-butilfenolato.

Los diferentes ensayos realizados hasta ahora sugieren que procesos de transferencia de cadena y otras posibles reacciones competitivas afectan notablemente el proceso de polimerización. Esto nos llevó a plantear un estudio detallado de la microestructura y el peso molecular de los polímeros obtenidos en diferentes condiciones, con el fin de elucidar la naturaleza de los distintos procesos implicados.

Por lo que se refiere a la determinación del peso molecular de las distintas muestras, inicialmente se planteó la utilización de la cromatografía de exclusión por tamaño molecular asociada a un detector de dispersión de la luz (SEC-MALLS)¹²¹, que es el equipo habitualmente empleado en nuestro grupo de trabajo. Sin embargo, el rango de pesos moleculares de las muestras obtenidas y el bajo incremento del índice de refracción específico (dn/dc) característico del polifenilglicidiléter¹²² (0.183 ml/g) hacían que el detector de dispersión de luz prácticamente no detectara la señal del polímero, imposibilitando así la determinación absoluta del peso molecular de las muestras por este método. Sin embargo, puesto que la respuesta del detector de índice de refracción era suficientemente elevada, sí que pudo llevarse a cabo la determinación por SEC utilizando patrones de poliestireno^{123,124}. Los resultados obtenidos por este método distan mucho de ser absolutos, ya que el volumen hidrodinámico del poliestireno es distinto al del PFGE. De hecho, tal y como se ha comentado en la introducción, la mayor flexibilidad del enlace éter permite conformaciones de ovillo notablemente más cerradas en buenos disolventes, lo que debe llevar a una subestimación de los pesos moleculares mediante esta técnica¹²⁵.

De esta forma, aunque los valores determinados tengan sólo un valor comparativo, se decidió utilizar esta técnica para obtener información de la distribución de pesos moleculares, puesto que el tipo de distribución y el grado de polidispersidad de la misma no varían de forma importante con la técnica usada para su estimación.

¹²¹ P.J. Wyatt. *Anal. Chim. Acta.* **272**, 1 (1993)

¹²² S.Podzimek, A. Kastánek. *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 2432 (1999)

¹²³ Y.V. Kissin. *J. Polym. Sci. Part A.* **33**, 227 (1995)

¹²⁴ "Size exclusion Chromatography" Eds. B.J. Hunt & S.R. Holding, Blackie and Son Ltd, London (1989)

¹²⁵ "Chain Structure and Conformation of Macromolecules" Ed. F.A. Bovey, Academic Press, London (1982)

Como se ha comentado, el peso molecular promedio de las diferentes muestras obtenidas también se determinó mediante cuantificación por RMN¹²⁶. Esta técnica suele dar muy buenos resultados siempre que se cumplan dos premisas. La primera es que debe conocerse con exactitud la microestructura del polímero y la naturaleza de los grupos extremo de cadena. La segunda es que el peso molecular de la muestra debe ser lo suficientemente bajo como para que las señales correspondientes a los diferentes grupos finales de cadena puedan ser cuantificadas con precisión. De esta forma, si las premisas se cumplen, se puede obtener el peso molecular promedio en número de forma absoluta.

En nuestro caso, el rango de pesos moleculares obtenidos, 2000-6000 Da, y la utilización de técnicas para incrementar la sensibilidad de los grupos extremo de cadena hacen que este método sea especialmente indicado para realizar el cálculo del peso molecular una vez establecida la microestructura del polímero, aspecto que se analiza a continuación.

¹²⁶ "NMR Spectroscopy of Polymers" Ed. R.N. Ibbett, Blackie Academic & Professional, Glasgow (1993)

2.1.3. Estudio del mecanismo de polimerización: Análisis microestructural.

La caracterización microestructural de polímeros por RMN constituye una valiosa fuente de información por cuanto permite identificar, y muchas veces cuantificar, los distintos tipos de unidades repetitivas así como las unidades inicio y final de cadena¹²⁶⁻¹³⁰. La caracterización de las diferentes muestras de PFGE se ha llevado a cabo tanto por RMN de ¹H como por RMN de ¹³C y se recoge detalladamente en el capítulo correspondiente de caracterización estructural. En ese capítulo se demuestra, mediante la utilización de modelos y por comparación con los datos de la literatura, que todos los PFGE obtenidos con los diferentes iniciadores y en las distintas condiciones de polimerización poseen una estructura regiorregular y atáctica. Como se ha mencionado anteriormente en la introducción, estas características estructurales son el resultado esperable para un mecanismo de propagación de tipo aniónico.

Un caso singular lo constituye el PFGE obtenido como modelo a partir de KOH como iniciador. Este polímero posee una estructura telequímica^{61,131} como resultado de la iniciación por el ión hidróxido que, a su vez, actúa de punto de propagación debido a la acción de las reacciones de intercambio de cadena.

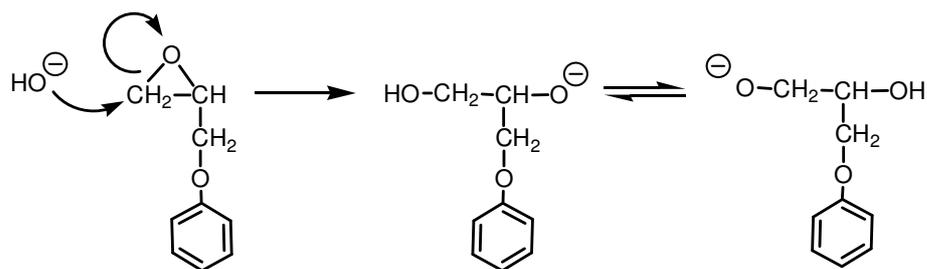
¹²⁷ "NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection" Ed. A. Tonelli. VCH Publishers, New York (1989)

¹²⁸ "Polymer Sequence Determination Carbon 13-NMR Method" Ed. J.C. Randall. Academic Press, New York (1977)

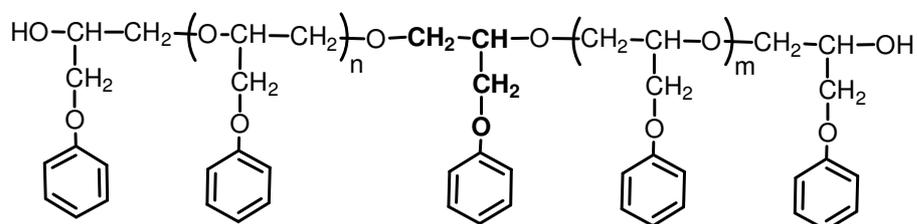
¹²⁹ F.C. Schilling, A.E. Tonelli. *Macromolecules*. **19**, 1337 (1986)

¹³⁰ J.C. Ronda, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz. *Polymer*. **36**, 471 (1995)

¹³¹ "New Methods of Polymer Syntheses" Eds. J.R. Ebdon & G.C. Eastmond. Blackie Academic & Professional, London (1995)



Así, aunque posea una unidad central “irregular”, característica de polímeros con esta arquitectura, la propagación de la cadena a ambos lados es de tipo “regular” de acuerdo con el mecanismo propuesto.

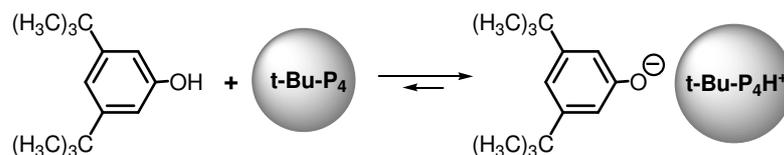


La presencia de esta unidad central característica puede detectarse de forma inequívoca por la aparición de una señal a 3.58 ppm en el espectro de RMN de ^1H y otra a 70.8 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C , correspondientes a la unidad metilénica de la cadena principal. La ausencia de estas señales es muy significativa ya que son una señal indicativa de la ausencia de humedad en el medio de polimerización y, por lo tanto, constituyen un “test” para comprobar si se está trabajando en las condiciones adecuadas.

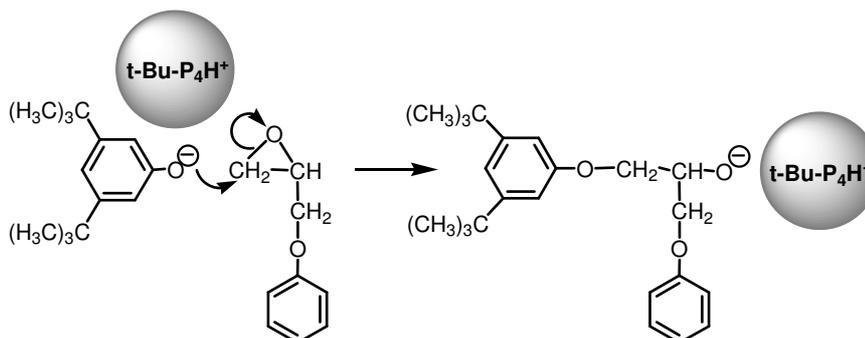
Por lo que se refiere a los extremos de cadena de los polímeros obtenidos con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) se han identificado principalmente tres tipos:

El primero de ellos es el resultante de la iniciación por parte del anión 3,5-di-*terc*-butilfenolato y constituye el tipo de iniciación esperado para este sistema iniciador, que designaremos **iniciación I**. El proceso de formación de este tipo de inicio de cadena se representa en el esquema siguiente:

a) Formación del anión fenolato desnudo.



b) Iniciación de la cadena.



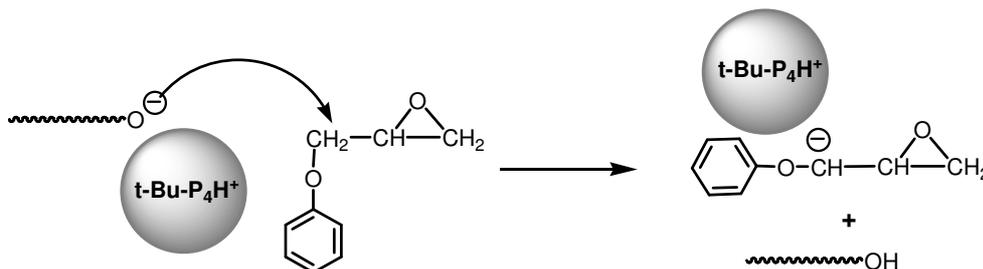
La proporción de cadenas iniciadas de esta forma en las distintas muestras de PFGE se puede estimar mediante la integración de la señal correspondiente al grupo *tert*-butilo que aparece a 1.21 ppm en el espectro de RMN de ^1H (**Figura 2.13**, pág. 73).

El segundo tipo de iniciación identificado, que designaremos **Iniciación II**, corresponde a la unidad insaturada 3-fenoxi-2-propenoxi resultante de un proceso de terminación de cadena por transferencia con el monómero. Este proceso, descrito en la literatura para una gran variedad de monómeros oxiránicos^{37-39,42-44,112,132,133}, compite con la etapa de propagación y es el principal responsable de la limitación del peso molecular de las cadenas. Como ya se ha comentado anteriormente, esta reacción competitiva está relacionada con la basicidad de las especies implicadas en la iniciación y propagación de la cadena, que producen la abstracción de un protón del monómero oxiránico, siguiendo el mecanismo que se muestra a continuación:

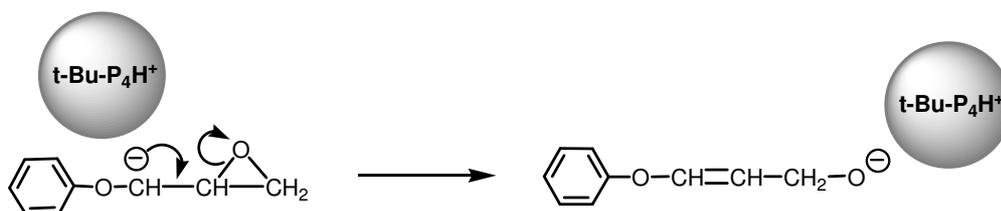
¹³² D.M. Simons, J.J. Verbanc. *J. Polym. Sci.* **44**, 303 (1960)

¹³³ E.C. Steiner, R.P. Pelletier, R.O. Trucks. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4678 (1964)

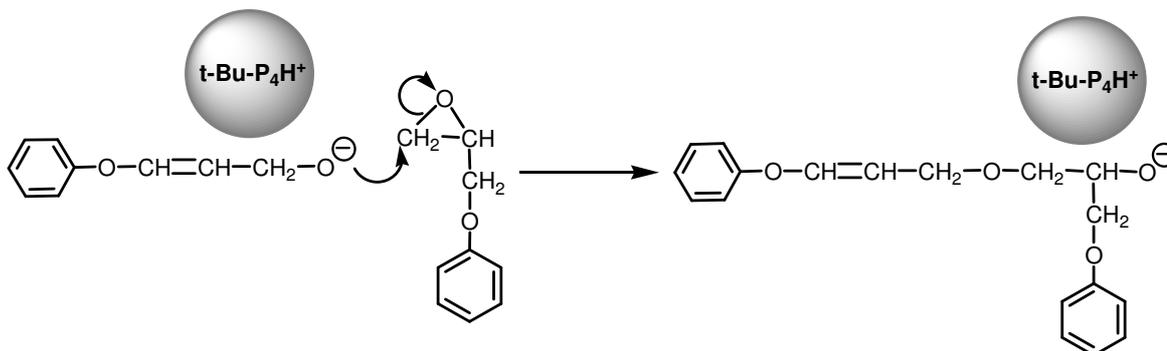
a) Terminación de la cadena en crecimiento.



b) Transposición y formación de la nueva especie iniciadora.



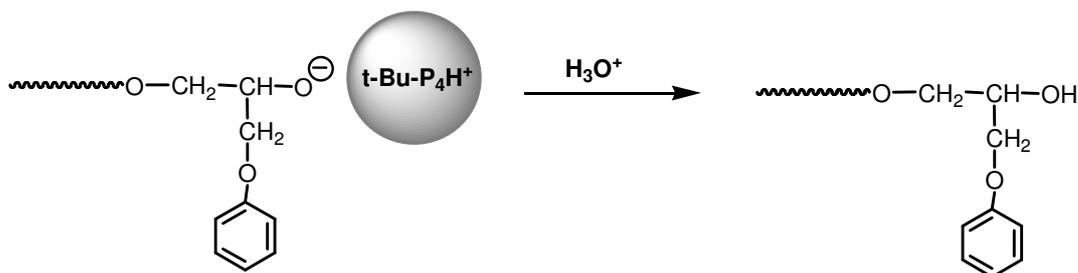
c) Iniciación de la cadena.



La proporción de cadenas iniciadas por esta vía en las distintas muestras de PFGE se ha estimado mediante la integración de las señales correspondientes a los protones olefínicos a 5.40 ppm (para el isómero trans) y a 4.92 ppm (para el isómero cis) en el espectro de RMN de ^1H (Figura 2.13, pág. 73).

Por lo que se refiere a los grupos finales de cadena, sólo se ha detectado el grupo hidroxilo secundario resultante del proceso de protonación del extremo en crecimiento en el medio de terminación/precipitación del polímero (metanol, 1% HCl, 2% H_2O)¹⁰⁹.

Terminación de cadena.



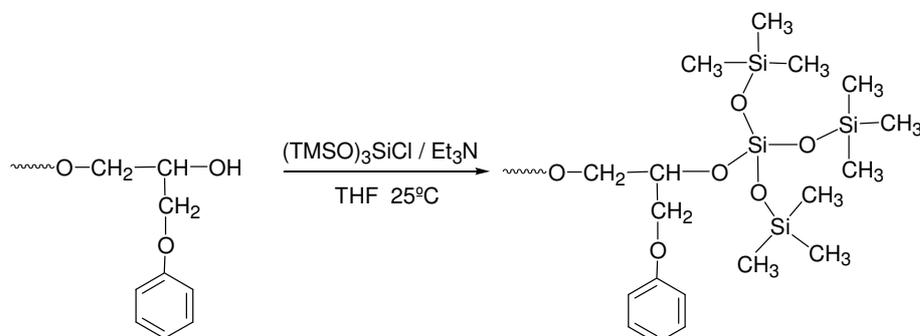
Este tipo de extremo hidroxílico, de acuerdo con el mecanismo, debe constituir el final de todas las cadenas de polímero, por lo que su cuantificación nos permite conocer de forma directa el peso molecular promedio en número (\overline{M}_n).

Las señales asociadas a este extremo hidroxílico aparecen, en RMN de ^1H , en la misma zona que la señal debida al resto de protones de la cadena principal, con la excepción del protón hidroxílico que aparece a campos ligeramente más altos (3.3 ppm). La baja intensidad de esta señal, junto con la naturaleza intercambiable de los protones de tipo hidroxílico, desaconsejaban su utilización para llevar a cabo la cuantificación de estos extremos. Por esta razón, como ya se ha comentado, se decidió transformar el grupo hidroxilo en otro que tuviera un grado de sensibilidad mayor y cuya señal apareciera en una zona del espectro libre de otras señales con el fin de facilitar la integración¹³⁴. Para ello, se consultó la literatura para elegir el reactivo de derivatización más apropiado¹³⁵. Éste debía permitir la modificación cuantitativa de un alcohol secundario en condiciones suaves y poseer un número elevado de protones equivalentes que permitiera obtener una señal intensa en RMN de ^1H . El reactivo elegido fue el cloro tris(trimetilsililoxi)silano (TTMCS) puesto que cumplía los requisitos citados anteriormente: permite derivatizar todo tipo de

¹³⁴ G. Fages, Q-T. Pham. *Makromol. Chem.* **180**, 2445 (1979)

¹³⁵ "Protecting Groups in Organic Synthesis" Eds. T.W. Greene, P.G.M. Wuts, John Wiley & Sons Inc. New York, Second Edition (1999)

alcoholes en condiciones suaves y transforma la señal del protón hidroxílico en una única señal que integra 27 protones y que aparece a 0.12 ppm.



En la **Figura 2.13** se muestra el espectro de RMN de ^1H de un PFGE derivatizado con TTMSCS donde se indican las señales que se han utilizado para calcular el peso molecular promedio en número del polímero y para llevar a cabo la cuantificación de los diferentes tipos de inicio de cadena.

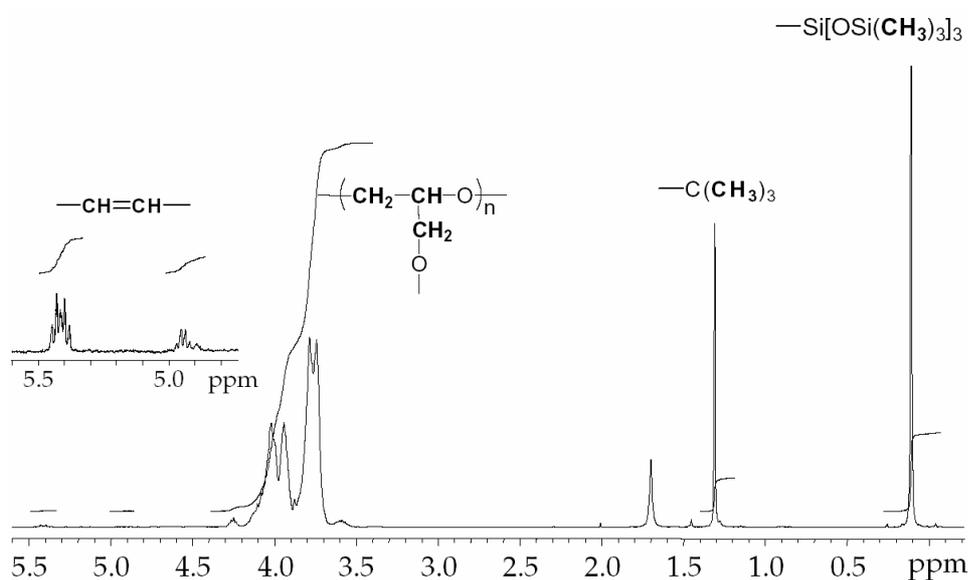
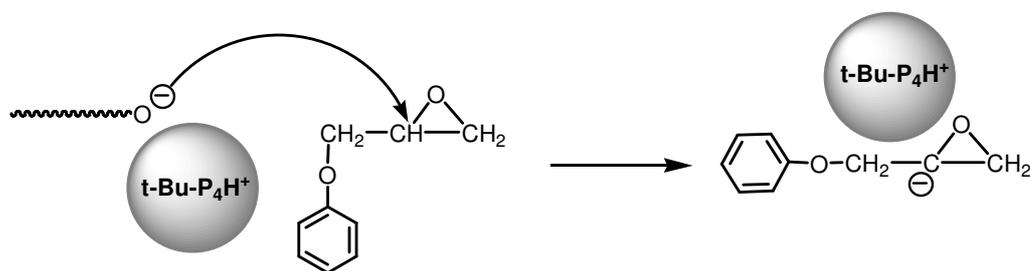


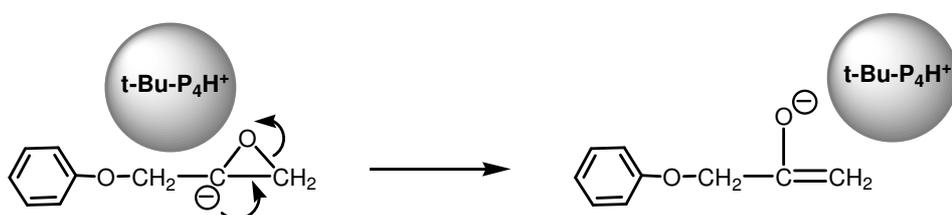
Figura 2.13.- Espectro de RMN de ^1H registrado en CDCl_3 del PFGE derivatizado con TTMSCS donde se indican las señales utilizadas para determinar la proporción de grupos hidroxilo 2° (y el grado de polimerización), la de grupos 3-fenoxi-2-propenoxi y la de grupos 3,5-di-*terc*-butilfenoxi.

Cabe destacar que en la literatura se describe otro tipo de extremo de cadena para la polimerización del FGE iniciada con *tert*-butóxido potásico en DMSO y THF¹³⁶. Este extremo resulta de un proceso de intercambio de cadena distinto, en el que se abstrae el protón metínico del monómero. La transposición de la especie resultante produce un inicio de cadena de tipo carbonílico de acuerdo con el esquema siguiente:

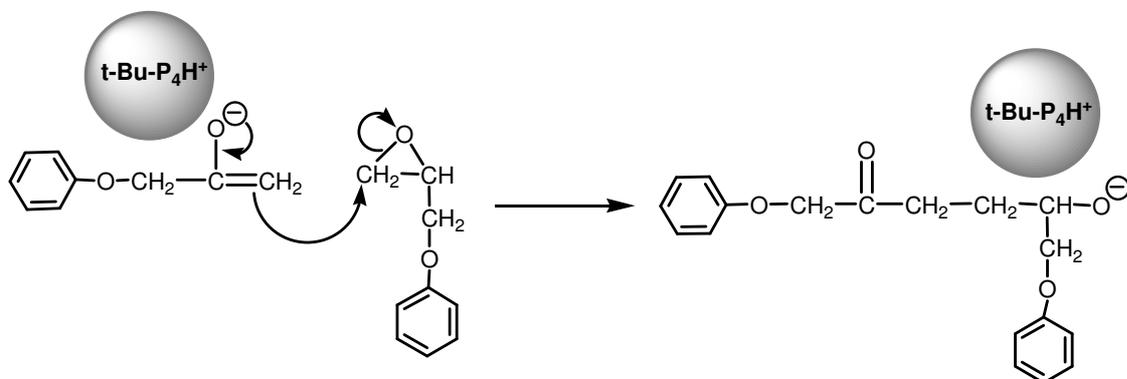
a) Terminación de la cadena en crecimiento.



b) Transposición y formación de la especie iniciadora.



c) Iniciación de la cadena.



¹³⁶ A. Stolarzewicz. *Makromol. Chem. Phys.* **187**, 745 (1986)

En nuestro caso, la presencia de este tipo de grupos carbonilo no pudo ser detectada en ninguna de las muestras de PFGE obtenidas con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/ t-Bu-P₄ base (1:1) o con fenolatos alcalinos. Por el contrario, sí se observó la presencia de grupos carbonilo en alguno de los polímeros obtenidos con K *terc*-BuO, si bien, como se comentará más adelante, su origen y naturaleza parecen ser diferentes a los descritos en el esquema anterior.

Una vez establecida la naturaleza de los principales extremos de cadena se procedió a su cuantificación y a su correlación con la naturaleza del iniciador y las condiciones de polimerización utilizadas.

Para llevar a cabo las distintas experiencias de polimerización se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos anteriormente en las experiencias cinéticas. Así, si no se indica lo contrario, las polimerizaciones se llevaron a cabo utilizando soluciones 1M de FGE en THF y empleando una relación monómero/iniciador de 50:1. La cantidad de monómero empleada en cada experiencia fue de 1.50 g (0.01mol).

Como se ha puesto de manifiesto anteriormente en los ensayos cinéticos, el t-Bu-P₄ posee la capacidad de polimerizar efectivamente el FGE, por lo que el primer ensayo consistió en estudiar la polimerización del FGE con t-Bu-P₄ en ausencia de 3,5-di-*terc*-butilfenol u otras fuentes de protones. Con este ensayo se perseguía determinar si en las polimerizaciones con t-Bu-P₄/3,5-di-*terc*-butilfenol existía la posibilidad de coexistencia de dos mecanismos de iniciación y propagación paralelos, uno promovido por el ión fenolato y otro por la base de fosfaceno.

El análisis de la estructura del t-Bu-P₄, permite observar que posee un elevado número de grupos dimetilamina. De esta forma, podría pensarse que

en determinadas condiciones la base de fosfaceno pueda actuar también como una amina terciaria. De acuerdo con la literatura, las aminas terciarias son compuestos capaces de iniciar la polimerización aniónica de epóxidos y más concretamente de glicidiléteres^{50,137}.

Con el fin de estudiar el comportamiento de la base de fosfaceno aislada se llevaron a cabo dos experimentos en que el FGE se polimerizó utilizando en un caso t-Bu-P₄ y en el otro N,N-dimetilanilina (DMA). En ambos casos se empleó una relación molar monómero/iniciador de 25:1; sin embargo, la gran diferencia de actividad de los dos iniciadores nos llevó a utilizar condiciones de polimerización diferentes. Así, la polimerización con fosfaceno se llevó a cabo a 25°C con una solución 1M de monómero en THF, mientras que la polimerización con DMA se realizó en “bulk” a 100°C.

En la **Tabla 2.5** se recogen las características de los polímeros obtenidos, así como los resultados de la cuantificación de los diferentes extremos de cadena estudiados, expresados en tanto por ciento respecto de los grupos hidroxilo secundario final de cadena.

Iniciador	Conv.	\overline{M}_n (1) ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	\overline{M}_n (2) (DP)	% CH=CH (3)	% CH ₂ =C (4)	% CH ₂ OH (5)
DMA	45 %	---	---	0	35	29
t-Bu-P ₄	96 %	3100 (1.32)	2600 (17)	12	42	26

(1) Calculado por SEC con patrones de poliestireno.

(2) Calculado por RMN de ¹H del polímero derivatizado con TTMSCS considerando un solo grupo OH por cadena.

(3) Calculado por RMN de ¹H a partir de las señales vinílicas a 4.9 y 5.4 ppm.

(4) Calculado por RMN de ¹³C a partir de las señales vinílicas a 79.8 ppm.

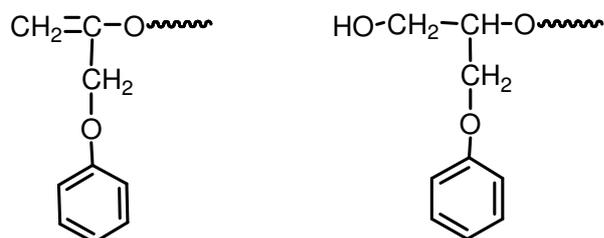
(5) Calculado por RMN de ¹³C a partir de las señales a 72 ppm (OH 2°) y 62 ppm (OH 1°).

Tabla 2.5.- Características del PFGE obtenido mediante la DMA y el t-Bu-P₄.

¹³⁷ “Epoxy Resins” Ed. C.A. May, Marcel Dekker Inc, New York, Second Edition (1988)

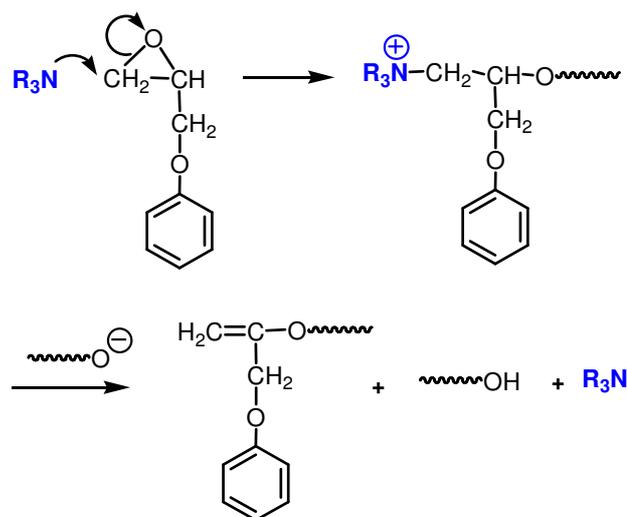
En el caso en que se utilizó el t-Bu-P₄ como iniciador se obtuvo una buena conversión en polímero con un peso molecular, que como se verá más adelante, es comparable al de los polímeros obtenidos con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/t-Bu-P₄ (1:1). Por el contrario, cuando se utilizó la DMA se obtuvo una mezcla de oligómeros que en un elevado porcentaje eran solubles en la mezcla de precipitación, razón por la cual la conversión fue baja. La caracterización microestructural de estos polímeros reveló notables diferencias respecto a los obtenidos con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/t-Bu-P₄ (1:1).

El oligómero obtenido con DMA, además de los finales de cadena con un grupo hidroxilo secundario, presentaba dos nuevos extremos de cadena identificados como un grupo 1-(fenoximetil)viniloxi y un grupo hidroxilo primario.



La polimerización de oxiranos catalizada por aminas terciarias, de acuerdo con la literatura^{50,137}, procede según un mecanismo aniónico a través del ataque al carbono menos impedido del anillo. De acuerdo con esta premisa el grupo final de cadena mayoritario debe ser el hidroxilo secundario y el resto de extremos de cadena deberían corresponder a los distintos inicios de cadena. El hecho de que, en ambos polímeros, la suma de los porcentajes de cada uno de los grupos finales cuantificados sea netamente inferior al 100% (**Tabla 2.5**), sugiere la existencia de un porcentaje importante de cadenas que están iniciadas por otro tipo de extremo, todavía no identificado, y cuyas señales probablemente no son detectables en los espectros de RMN por quedar solapadas con otras.

Estos datos son consistentes con dos de los principales mecanismos de iniciación propuestos en la literatura cuando se utilizan aminas terciarias¹³⁸. El primero corresponde al ataque nucleófilo de la amina sobre el anillo oxiránico. Esta reacción conduce a una sal de amonio cuaternario que durante el proceso de polimerización experimenta una eliminación para producir el extremo de cadena vinílico^{139,140}, de acuerdo con el esquema siguiente:



El segundo mecanismo de iniciación es especialmente importante cuando la amina terciaria utilizada no posee H en β y ha sido ampliamente estudiado para el caso de la DMA^{137,140,141-143}. Este mecanismo consiste en una transposición con fragmentación del monómero que está catalizada por bases y que produce entre otros productos fenol. Este fenol, una vez transformado en fenolato, actúa como un iniciador efectivo atacando al FGE y produciendo grupos inicio de cadena 1,3-difenoxi-2-propoxi. Este tipo de iniciación se representa en el esquema siguiente:

¹³⁸ M. Fedtke. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **7**, 153 (1987)

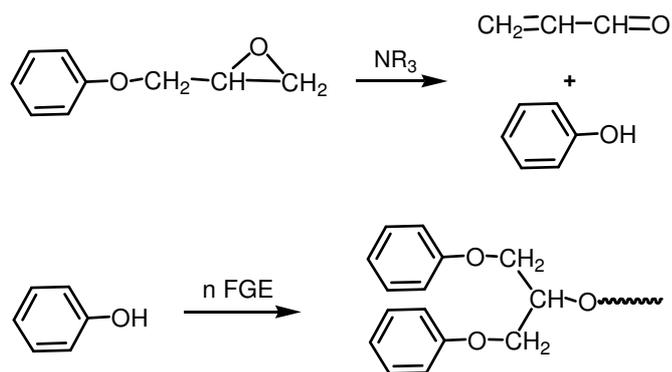
¹³⁹ P.P. Kushch, G.U. Lagodzinkaya, B.A. Komanov. *Vysokomol. Soed. Ser. B.* **21**, 708 (1979)

¹⁴⁰ L. Matejka, S. Podzimek, W.J. Simonsick, P. Spacek, K. Dusek. *J. Polym. Sci. Part A.* **30**, 2109 (1992)

¹⁴¹ M. Fedtke, H. Schreiber, D. Hartwig, B. Bichowski, *Plaste und Kautschuk.* **30**, 488 (1983)

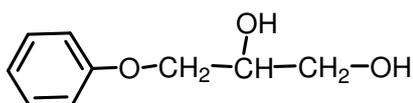
¹⁴² J. Berger, F. Lohse. *Eur. Polym. J.* **21**, 435 (1985)

¹⁴³ M. Fedtke, V. Strehmel. *Acta Polymer.* **40**, 497 (1989)



Las señales correspondientes a este extremo de cadena poseen desplazamientos químicos muy similares a los de la unidad repetitiva tanto en RMN de ^1H como en RMN de ^{13}C , razón por la que no se distinguen mediante esta técnica, y constituiría uno de los extremos no cuantificados comentados anteriormente.

El extremo de cadena con grupos hidroxilo primario, también puede explicarse en base a los datos de la literatura y parece estar relacionado con la formación de agua y su posterior reacción con el monómero. Los mecanismos que conducen a este extremo todavía no han sido establecidos claramente, si bien todos los estudios coinciden en la detección de especies como el 3-fenoxi-1,2-propanodiol y sus derivados^{138,144}.



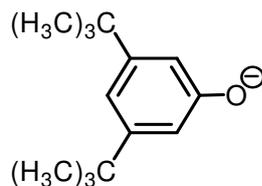
En el caso del PFGE obtenido con $t\text{-Bu-P}_4$ se esperaba que todas las cadenas estuvieran iniciadas por las unidades 3-fenoxi-2-propenoxy resultantes de la abstracción de un protón del monómero por la base. Esta creencia se basaba en que el gran volumen del $t\text{-Bu-P}_4$ dificultaría considerablemente todos los mecanismos en que éste actúa como nucleófilo, de tal manera que sólo se observarían aquéllos en que actúa como base. Sin embargo, el análisis de la

¹⁴⁴ M. Fedtke, N.D. Jumbam. *Polym. Bull.* **21**, 141 (1989)

microestructura del polímero obtenido (**Tabla 2.5**) reveló que la proporción de extremos 3-fenoxi-2-propenoxi era muy baja (12%) y que, por el contrario, se observaban proporciones considerables de cadenas iniciadas por los grupos 1-(fenoximetil)viniloxi y alcohol primario. Este último grupo funcional probablemente es el origen de la gran desviación observada en el cálculo del peso molecular promedio en número a partir del correspondiente derivado sililado, ya que se realiza considerando un solo grupo hidroxilo por cadena de polímero. Para evitar este inconveniente, se llevó a cabo una estimación del peso molecular a partir de la señal del extremo hidroxílico secundario a 72 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C del polímero sin derivatizar¹³⁰. En este caso, el peso molecular calculado fue de 3000 Da, valor que coincide satisfactoriamente con el calculado por SEC.

La presencia de los dos extremos de cadena comentados anteriormente indica claramente que, en ausencia de compuestos dadores de protones, el t-Bu-P₄ puede actuar efectivamente como una amina terciaria, comportamiento que no parece estar recogido en la literatura. Por otra parte, a pesar de que la cuantificación por RMN de ^{13}C posee un grado de error superior a la calculada por RMN de ^1H , la comparación de los valores de la **Tabla 2.5** parece indicar que existe un porcentaje de cadenas, estimado en alrededor del 20%, que también deben estar iniciadas por grupos 1,3-difenoxi-2-propoxi.

Una vez establecido el comportamiento del t-Bu-P₄ en ausencia de fuentes de protones, se pasó a estudiar el mecanismo de polimerización del sistema 3,5-di-*terc*-butilfenol/t-Bu-P₄ (1:1). Como se ha demostrado anteriormente, la mezcla de cantidades estequiométricas de 3,5-di-*terc*-butilfenol y de t-Bu-P₄ conduce de manera instantánea a la formación del correspondiente fenolato de fosfazonio, por lo que, en los distintos ensayos con este sistema, la especie que esencialmente debe de actuar como iniciador es el anión fenolato.



De esta forma, se diseñaron una serie de experimentos en que se polimerizó el FGE con el sistema 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) a diferentes temperaturas: 0°C, 25°C y 60°C. Además, con el fin de comparar los resultados y establecer el efecto del contraíón, se realizó un experimento utilizando como iniciador el 3,5-di-*terc*-butilfenolato de potasio.

La elevada actividad del sistema 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1), puesta de manifiesto en los ensayos cinéticos, indicaba que la polimerización con este sistema es completa al cabo de pocas horas, por lo que las polimerizaciones se detuvieron a las 24h. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 2.6**.

Exp.	Iniciador	T °C	Conv. %	\overline{M}_n (1) ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	\overline{M}_n (2) (DP)	Inic. I (3) %	Inic. II (3)%
1	3,5-Di- <i>terc</i> -BuPhOH/ <i>t</i> -Bu-P ₄	0	88	4000 (1.20)	4200 (28)	93	<5
2	3,5-Di- <i>terc</i> -BuPhOH/ <i>t</i> -Bu-P ₄	25	98	3300 (1.24)	3600 (24)	64	34
3	3,5-Di- <i>terc</i> -BuPhOH/ <i>t</i> -Bu-P ₄	60	97	3000 (1.31)	3100 (20)	38	52
4	3,5-Di- <i>terc</i> -BuPhOK	60	82	2300 (1.28)	2800 (19)	89	< 5

(1) Calculado por SEC con patrones de poliestireno.

(2) Calculado por RMN de ¹H del polímero derivatizado con TTMSCS considerando un OH por cadena.

(3) Calculados por RMN de ¹H.

Tabla 2.6.- Características de los PFGE obtenidos con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) a 0, 25 y 60°C y con 3,5-di-*terc*-BuPhOK a 60°C.

Como puede observarse, los pesos moleculares de los polímeros obtenidos son comparables, correspondiendo a grados de polimerización comprendidos entre 19 y 28. Teniendo en cuenta que la relación monómero/iniciador utilizada es de 50:1 en todos los casos, el peso molecular teórico esperado sería de 7500 Da, lo que corresponde a un grado de polimerización de 50. Es pues evidente que en todos los casos las reacciones de intercambio de cadena poseen un peso específico importante.

La determinación de los pesos moleculares por SEC conduce, en todos los casos, a valores más bajos que los calculados por RMN. Esto puede ser atribuido al diferente volumen hidrodinámico del PFGE y el poliestireno utilizado para la calibración tal y como se ha comentado anteriormente. La determinación por RMN, aunque está sujeta al error de integración de las señales, en principio conduce a resultados absolutos y por lo tanto más fiables. En todo caso, los resultados obtenidos mediante las dos técnicas parecen confirmar la misma tendencia consistente en un descenso del peso molecular a medida que aumenta la temperatura de polimerización (**Exp. 1, 2 y 3**). Por lo que se refiere a los valores de la polidispersidad¹⁴⁵, no muestran entre sí grandes diferencias, aunque corresponden a distribuciones ligeramente más anchas a medida que aumenta la temperatura de polimerización (**Exp. 1, 2 y 3**). Todos estos resultados, confirman un comportamiento general por el cual, a medida que aumenta la temperatura de polimerización lo hace también la extensión en que se producen las reacciones de intercambio de cadena. Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de intercambio de cadena más importante consiste en la abstracción de un protón de una molécula de monómero por parte del ión alcóxido de la cadena en crecimiento. Esta reacción no es más que una reacción ácido-base seguida de una transposición, procesos ambos que se ven favorecidos por la temperatura.

¹⁴⁵ M. Rogosic, H.J. Mencer, Z. Gomzi. *Eur. Polym. J.* **32**, 1337 (1996)

Este comportamiento puede confirmarse cuando se compara la proporción de los diferentes inicios de cadena determinada por RMN de ^1H (**Tabla 2.6**). Así, se puede comprobar que, aunque todas las muestras de PFGE poseen cadenas iniciadas tanto por grupos 3,5-di-*tert*-butilfenoxi (**Iniciación I**) como 3-fenoxi-2-propenoxi (**Iniciación II**), la proporción de extremos insaturados aumenta progresivamente a medida que lo hace la temperatura.

Esta tendencia parece sugerir que la polimerización procede de forma tanto más satisfactoria cuanto menor es la temperatura de polimerización. Así, si comparamos los resultados de los **Exp. 1** y **2** realizados a 0°C y 25°C , se observa que al aumentar la temperatura disminuye el \overline{M}_n . Sin embargo, aunque la conversión del PFGE obtenido a 0°C es menor, este polímero apenas presenta extremos de cadena insaturados.

Como ya se ha comentado, cuando se llevó a cabo el seguimiento cinético de la polimerización a -20°C se observó un considerable descenso en la velocidad de polimerización. Además, el análisis del espectro de RMN de ^1H al cabo de 72h mostraba la presencia de un elevado porcentaje de producto oligomérico y cantidades apreciables de monómero sin reaccionar.

Este comportamiento indica que a medida que disminuye la temperatura deben producirse cambios importantes en la velocidad relativa con la que se dan las distintas etapas y procesos involucrados en la polimerización. Un ejemplo sería que la iniciación puede ser suficientemente lenta como para que ésta no pueda considerarse un fenómeno instantáneo.

Cuando la polimerización se lleva a cabo a temperaturas superiores (**Exp. 3**), aproximadamente la mitad de las cadenas de polímero son el resultado de un proceso de intercambio de cadena con el monómero. En este caso, además, la suma de los porcentajes de cadenas iniciadas por ambos extremos se

aparta de forma significativa del 100%, indicando la posible presencia de otros extremos de cadena resultantes de procesos no considerados hasta ahora en el mecanismo de polimerización. El seguimiento cinético realizado a distintas temperaturas, mostraba una pérdida de la linealidad a 60°C (**Figura 2.9**) que sugería la aparición de nuevos procesos competitivos.

Un análisis detallado de los espectros de RMN de este polímero permitió detectar un singulete de baja intensidad a 2.05 ppm en el espectro de RMN de ^1H que se correspondía con una señal a 26.0ppm en el espectro de RMN de ^{13}C y que, de acuerdo con un DEPT, correspondía a un grupo metilo. La asignación de estas señales¹⁴⁶, de acuerdo con los datos de la literatura, corresponde a un grupo metilcetona se realizó en base a cálculos empíricos y a los datos de la literatura.

La formación de un grupo metilcetona implica necesariamente un proceso de ruptura que supone la salida de un mal grupo saliente como es el fenóxido. En la literatura existen numerosas referencias sobre la degradación de poliéteres en medio básico¹⁴⁷⁻¹⁴⁹. Generalmente se utilizan reactivos básicos extremadamente fuertes como el butil litio, que conducen a la total degradación de la cadena polimérica. Sin embargo, en condiciones más suaves estos mecanismos de degradación parecen ser los responsables de la formación de pequeñas proporciones de grupos carbonilo e hidroxilo cuando la polimerización se lleva a cabo a temperaturas elevadas.

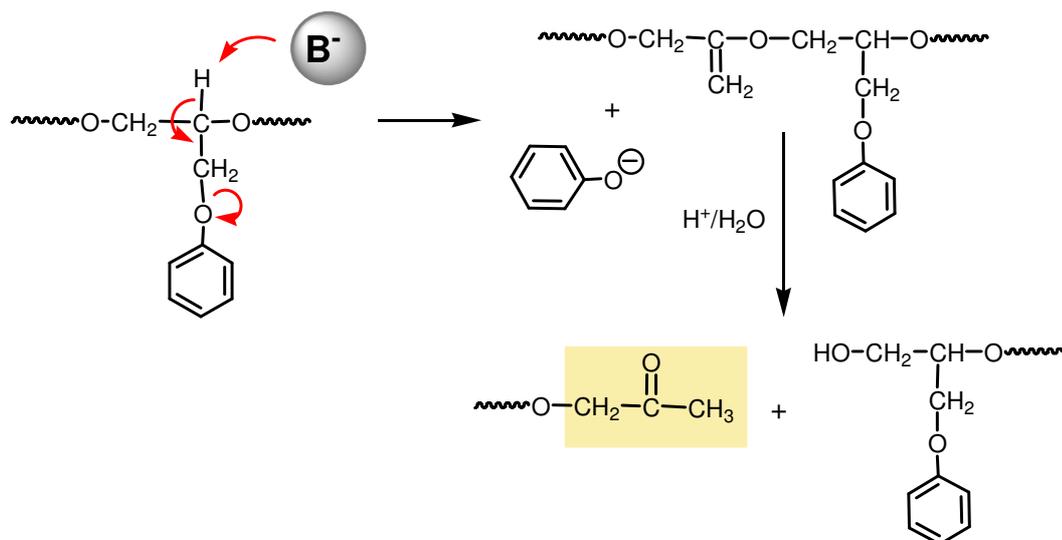
El mecanismo propuesto por Vandenberg^{147,148} para la formación de metilcetonas aplicado al caso del PFGE se muestra a continuación:

¹⁴⁶ M. Perez, J.A. Reina, , A. Serra J.C. Ronda. *Acta Polym.* **49**, 312 (1998)

¹⁴⁷ E.J. Vandenberg. *J. Polym. Sci. Part A.* **10**, 2887 (1972)

¹⁴⁸ J.P. Kennedy. *Chemtech*, 24 (1994)

¹⁴⁹ M.V. Bhatt, S.U. Kulkarni. *Synthesis*. 249 (1983)

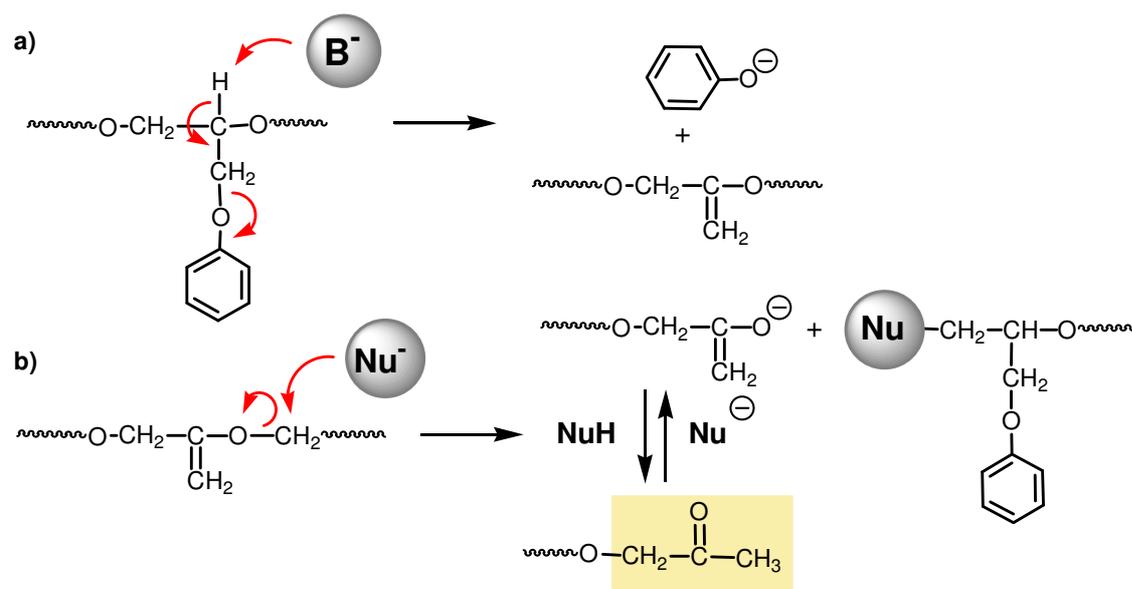


Este mecanismo, aunque plausible, presenta el inconveniente de que en el espectro de RMN de ¹³C no se detectan las señales correspondientes al extremo de cadena con un grupo hidroxilo primario, que como se verá posteriormente en el capítulo de caracterización estructural aparecen aproximadamente a 62 ppm.

Con anterioridad a la realización de esta Tesis Doctoral en nuestro grupo se estudió la reacción de modificación química de la poliepiclorhidrina (PECH) con fenolatos alcalinos^{146,150}. Estos estudios permitieron demostrar un mecanismo alternativo en dos etapas que explica la ruptura de la cadena polimérica y la formación de unidades metilcetona durante el proceso de polimerización y sin requerir la presencia de un medio de hidrólisis^{146,151}. Este mecanismo se resume en el esquema siguiente:

¹⁵⁰ M. Perez, J.C. Ronda, J.A. Reina, A. Serra. *Polymer*. **42**, 1 (2001)

¹⁵¹ M. Perez, J.A. Reina, A. Serra, J.C. Ronda. *Polymer*. **41**, 7331 (2000)



Como puede deducirse, si la especie que actúa como base y nucleófilo es el ión alcóxido de la cadena en crecimiento, las especies resultantes son un final de cadena metilcetona y una nueva cadena de polímero constituida por la unión del alcóxido atacante al metileno donde se ha producido la ruptura. Puesto que, según se ha comentado anteriormente, la función del catión fosfazonio consiste principalmente en exaltar la nucleofilia de dicho ión alcóxido, parece razonable pensar que, en las condiciones utilizadas, una vez producida la eliminación, la ruptura de la cadena y la formación de los restos metilcetona pueda seguir el mecanismo anteriormente propuesto.

Por lo que se refiere a la polimerización del FGE con el 3,5-di-*tert*-butilfenolato de potasio, las condiciones de polimerización utilizadas fueron muy distintas a las utilizadas con el sistema 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1). En primer lugar hay que tener en cuenta que el 3,5-di-*tert*-butilfenolato de potasio es escasamente soluble en el medio de polimerización. Así, aunque después de 48 h la mezcla era homogénea, hay que considerar que la polimerización transcurre principalmente en medio heterogéneo. En segundo lugar, hay que tener presente que el 3,5-di-*tert*-butilfenolato potásico presenta una acusada menor reactividad, por lo que fue necesario elevar la temperatura

a 60°C y prolongar el tiempo de polimerización durante 3 días con el fin de obtener una elevada conversión en polímero. Este comportamiento no resulta sorprendente si tenemos en cuenta los resultados cinéticos obtenidos con el *terc*-butóxido de potasio y los datos existentes en la literatura¹⁵².

De esta forma, los resultados del **Exp. 4 (Tabla 2.6)** que a priori parecen satisfactorios, sobre todo por el bajo contenido de extremos insaturados, deben ser tomados con cierta cautela. Un hecho que llama la atención es que, a pesar de que el porcentaje de extremos insaturados parece indicar una menor incidencia de las reacciones de intercambio de cadena, el peso molecular del polímero no es superior al alcanzado con el sistema iniciador en estudio. Además, la conversión en polímero obtenida es significativamente inferior al resto de los casos, en que ésta es prácticamente cuantitativa, excepto para el caso del **Exp. 1**.

Este hecho sugiere que se ha producido un fraccionamiento importante durante el proceso de precipitación del polímero y que la fracción oligomérica despreciada puede acumular la mayor parte de los extremos insaturados. El análisis por RMN de ¹H de una pequeña porción de oligómero recuperado a partir de las aguas madres de precipitación parece confirmar este extremo (**Figura 2.14**).

¹⁵² "Kinetic and Mechanisms of Polymerization Series" Eds. Y. Ishii & S. Sakai. Marcel Dekker. London. Vol.2 (1969)

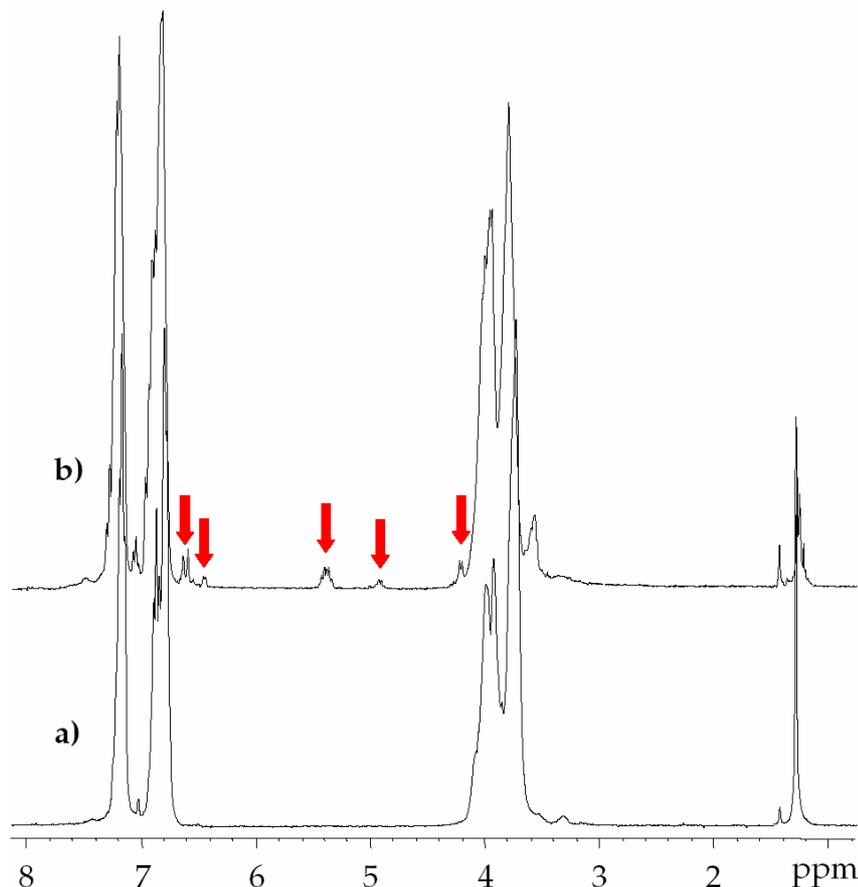


Figura 2.14.- Espectro de RMN de ^1H del PFGE obtenido utilizando 3,5-di-*tert*-butilfenolato potásico como iniciador: a) polímero precipitado en MeOH; b) oligómero recuperado de las aguas de precipitación.

Como puede observarse en la figura, las señales correspondientes a los protones vinílicos, que son casi imperceptibles en el espectro del polímero, presentan una intensidad muy superior en el espectro correspondiente al oligómero. Este hecho es especialmente relevante por cuanto parece indicar que las cadenas iniciadas mediante el producto de la transferencia de cadena al monómero poseen un peso molecular menor al de las iniciadas por otras especies.

En todo caso hay que considerar que el hecho de que la polimerización transcurra en medio heterogéneo y que la propagación de la cadena probablemente se produzca en la interfase sólido-líquido puede modificar

considerablemente el mecanismo y los parámetros cinéticos de la polimerización. Este diferente comportamiento se encuentra recogido en la literatura para el caso del KOH sólido⁴⁹.

Este último ensayo (**Exp. 4**), aunque no es relevante por los resultados obtenidos, pone de manifiesto la importancia que tiene conocer no sólo la naturaleza y proporción de los diferentes extremos de cadena sino también su importancia relativa dentro de la distribución de pesos moleculares.

Con el fin de confirmar la estructura de las especies iniciadoras encontradas y para determinar si presentan una diferente proporción en la distribución de pesos moleculares, se analizaron algunas muestras de PFGE por MALDI-TOF MS.

El MALDI-TOF MS es una de las herramientas más recientes para el estudio de la estructura, composición y peso molecular de materiales macromoleculares^{153,154}. Esta técnica permite la ionización de cada una de las cadenas poliméricas utilizando un láser. Para facilitar el proceso el polímero debe estar disperso en una matriz orgánica que absorbe la mayor parte de la elevada energía implicada en la ionización evitando la descomposición del mismo. La separación y detección de cada uno de los iones según su relación m/z se realiza mediante la aplicación de un campo magnético y aprovechando el diferente tiempo de vuelo de cada uno de ellos. El resultado es un espectro donde quedan reflejadas las diferentes especies que constituyen la mezcla macromolecular siguiendo una distribución de pesos moleculares que, en algunos casos, puede ser representativa de la de la muestra original. Esto suele suceder cuando la muestra analizada posee una polidispersidad muy baja. Sin

¹⁵³ "Chain Structure and Conformation of Macromolecules" Ed. F.A. Bovey. Academic Press. London (1982)

¹⁵⁴ "MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers" Eds. H. Pasch & W. Schrepp. Springer-Verlag. Berlin (2003)

embargo, para muestras polidispersas este tipo de análisis sólo puede realizarse de forma cualitativa. El motivo es que las cadenas con distinto peso molecular o con diferencias en su estructura pueden presentar notables diferencias en su capacidad para ionizarse y volatilizarse, por lo que la distribución observada por MALDI-TOF MS puede estar notablemente distorsionada.

Para obtener un buen espectro de MALDI-TOF MS la elección de la matriz y de las condiciones de preparación de la muestra resultan críticas¹⁵⁵. En la actualidad no existe el conocimiento suficiente para determinar cuál es la matriz más adecuada en cada caso, por lo que la preparación de las muestras se realiza de forma empírica y suele ser una tarea que realiza el técnico especializado. También suele ser de naturaleza variable el tipo de sal empleada para favorecer la ionización. Las más utilizadas son las sales de sodio, potasio y plata (tetrafluoroboratos, triflatos, etc.) y en función de la elegida, los picos del espectro aparecen a un valor de m/z que incluye el ión coordinado (22.99 Na⁺; 39.10 K⁺; 107.87 Ag⁺, etc).

Durante la preparación de las muestras habitualmente suele haber una cierta contaminación con iones sodio y potasio por lo que generalmente no es necesario añadir sales. Así, en nuestro caso, algunos de los espectros del PFGE obtenidos muestran un desdoblamiento de los picos que corresponde a $m+Na^+$ y $m+K^+$. En algunos casos, por el contrario, para obtener un buen espectro fue necesario aditivar con trifluoroacetato de sodio, por lo que sólo se aprecian los picos a $m+K^+$.

En la **Figura 2.15** se muestran los espectros de MALDI-TOF MS del PFGE obtenido utilizando como iniciador el sistema 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) a 0°C y a 25°C, registrados en modo reflector y utilizando como matriz DITH (Dithranol, 1,8,9-trihidroxiantraceno).

¹⁵⁵ M. Karas, R. Krüger. *Chem. Rev.* **103**, 427 (2003)

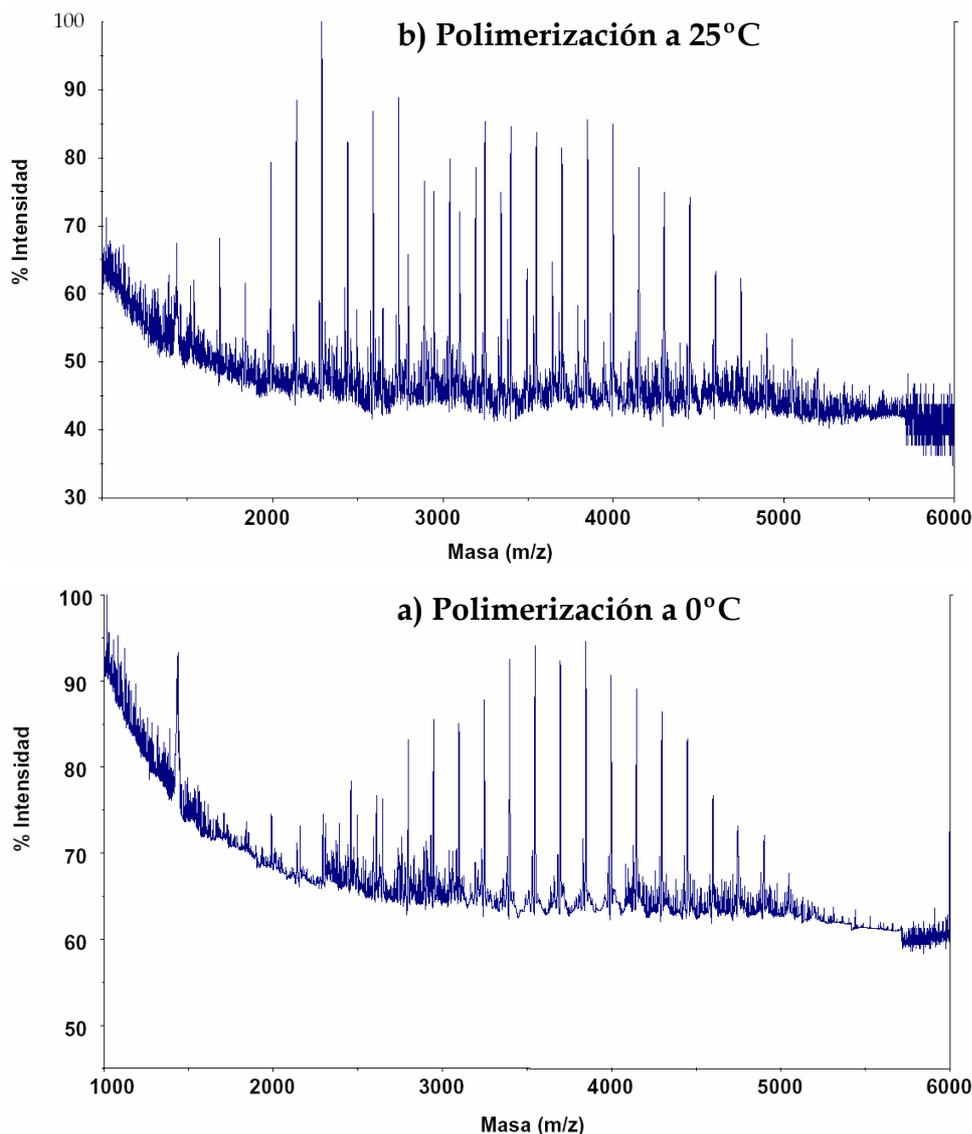


Figura 2.15.- Espectro MALDI-TOF MS del PFGE obtenido utilizando como iniciador el sistema 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) a 0°C (a) y a 25°C (b).

Como puede observarse el PFGE obtenido a 0°C presenta una distribución monomodal gaussiana centrada alrededor de 3800 Da (DP= 25) con una composición uniforme. Esta distribución concuerda con los resultados obtenidos por SEC y por RMN de ¹H (Tabla 2.6). En la siguiente Figura 2.16 se representa el patrón que sigue la estructura fina de los principales picos del espectro junto con las estructuras moleculares asignadas de acuerdo con las masas obtenidas para cada pico.

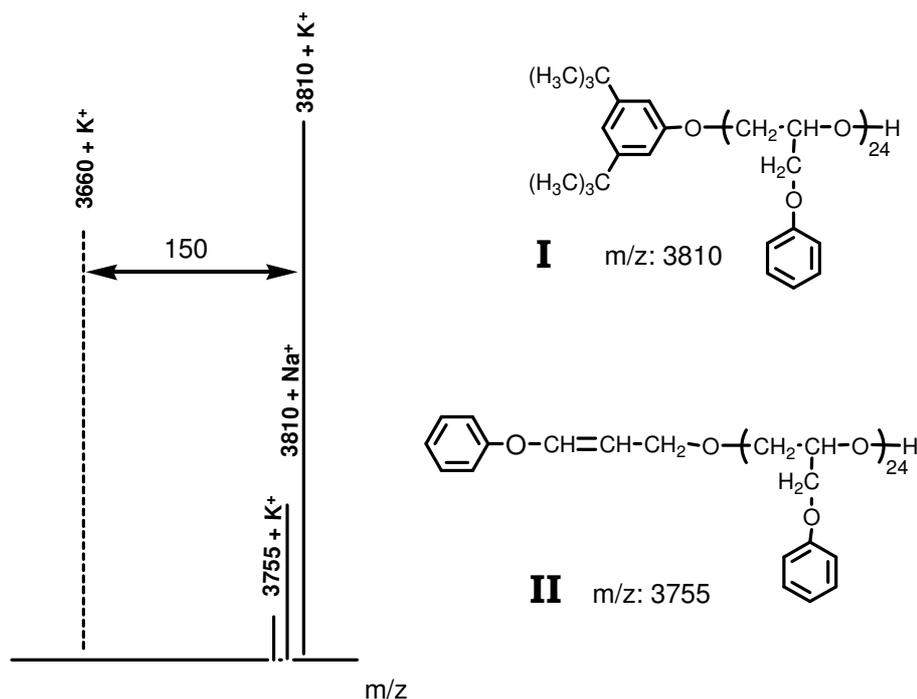


Figura 2.16.- Representación del patrón repetitivo observado en los picos del espectro de MALDI-TOF MS del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) a 0°C.

Como se ha mencionado anteriormente, la intensidad relativa de los picos correspondientes a las diferentes especies sólo puede compararse de forma cualitativa y, en este caso, parece confirmar que la mayoría de las cadenas posee la estructura esperada en la que el grupo iniciador es el di-*tert*-butilfenoxi y el grupo final es un hidroxilo secundario. También se detecta el inicio de cadena resultado de la reacción de intercambio con el monómero, si bien en una proporción mucho menor, lo que concuerda con los resultados obtenidos en la cuantificación por RMN de ¹H.

Un análisis detallado de los picos correspondientes a esta última especie indica que su distribución no es uniforme. Los extremos insaturados son prácticamente inexistentes en la región de pesos moleculares elevados y aumenta su proporción relativa a medida que el peso molecular de la cadena

disminuye, presentando un máximo alrededor de 2000 Da. Este comportamiento parece indicar que las reacciones de intercambio de cadena se producen en estadios relativamente avanzados de la polimerización.

Por lo que se refiere al polímero obtenido con el mismo sistema iniciador pero a una temperatura de 25°C, el espectro de MALDI-TOF MS presenta un aspecto muy diferente. El rasgo más destacable es una distribución bimodal del polímero que, de acuerdo con las masas de los picos, corresponde a distribuciones de cadenas que presentan diferente estructura. La primera gaussiana aparece centrada alrededor de 2400 Da (DP = 16) mientras que la segunda, más ancha, está centrada alrededor de 3800 Da (DP = 25). En la **Figura 2.17** se representa el patrón que siguen los distintos picos en el espectro junto con las estructuras asignadas de acuerdo con las masas de cada pico.

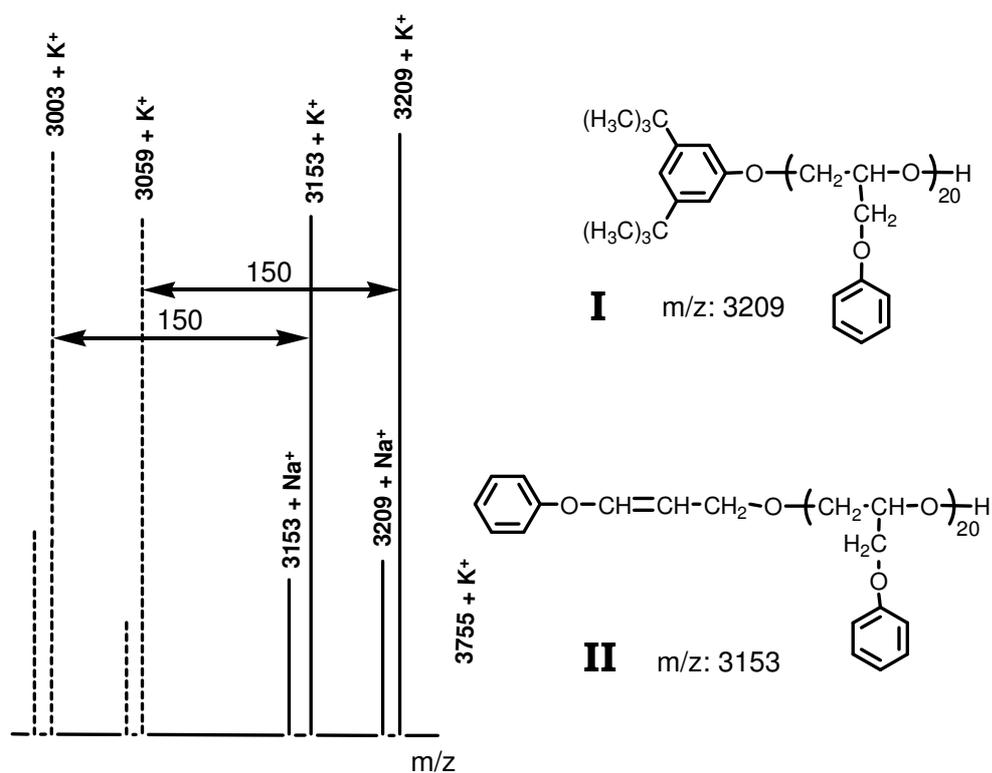


Figura 2.17.- Representación del patrón repetitivo observado en los picos del espectro de MALDI-TOF MS del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) a 25°C.

En este caso pueden detectarse los mismos tipos de inicio de cadena que en la experiencia anterior con la diferencia de que la proporción de extremos insaturados ha aumentado considerablemente, resultado que está de acuerdo con la cuantificación realizada por RMN de ^1H . De esta forma, el MALDI-TOF MS permite confirmar que las reacciones de terminación de la cadena por abstracción de un protón del monómero seguida de transposición poseen una mayor importancia a medida que aumenta la temperatura.

El hecho de que las cadenas iniciadas con el extremo insaturado posean una distribución de pesos moleculares claramente inferior a la de las cadenas iniciadas por el 3,5-di-*terc*-butilfenolato, parece confirmar que existe un notable retardo en su formación.

Este comportamiento puede racionalizarse teniendo en cuenta que en el estadio inicial el anión fenolato no posee la basicidad suficiente para abstraer un protón del monómero. Así, durante los primeros estadios de la polimerización, el fenómeno predominante es el ataque nucleófilo sobre el anillo oxiránico para generar un anión alcóxido que se propaga rápidamente incorporando nuevas unidades de monómero. Cuando en el medio sólo existen cadenas en crecimiento empiezan a producirse las reacciones de transferencia de cadena al monómero, debido a la mayor basicidad de estos extremos alcóxidos. Como se ha visto anteriormente, la especie resultante de este proceso, una vez completada su transposición, también actúa como iniciador atacando al anillo oxiránico y produciendo un nuevo anión alcóxido de estructura análoga al anterior, y que presumiblemente se propagará a la misma velocidad que éste. Sin embargo, este proceso se produce en un momento en que la concentración de monómero ha descendido como consecuencia del avance de la polimerización. De esta forma, las cadenas iniciadas por el extremo insaturado no pueden alcanzar pesos moleculares tan elevados, debido a la menor concentración de monómero disponible.

La variación de los porcentajes de los diferentes grupos finales con el tiempo de reacción se siguió mediante el análisis por RMN de ^1H de los polímeros obtenidos en el experimento utilizado anteriormente para analizar la variación del peso molecular con el grado de conversión (**Figura 2.11**). En los espectros de estos polímeros, sobre todo para los obtenidos durante los primeros estadios de la polimerización, las señales correspondientes a los protones vinílicos poseen una intensidad insuficiente para ser integradas sin cometer un error apreciable. Por este motivo, el contenido de grupos insaturados se calculó por diferencia entre el área de las señales correspondientes al grupo final hidroxilo derivatizado y la de los protones del grupo di-*terc*-butilfenilo inicio de cadena. Así, se consideró que no existen otros tipos de inicio de cadena hecho que ya ha sido puesto de manifiesto tanto por RMN como por MALDI-TOF MS. En el caso de la muestra tomada a los 20 min. la cuantificación no pudo llevarse a cabo, ya que la cantidad de polímero obtenida fue demasiado pequeña como para realizar el proceso de derivatización.

Los resultados obtenidos se recogen en la **Figura 2.18** donde se representan la consumición de monómero, el porcentaje de los extremos de cadena insaturados y el grado de polimerización alcanzado (indicado numéricamente sobre cada punto) en función del tiempo de polimerización.

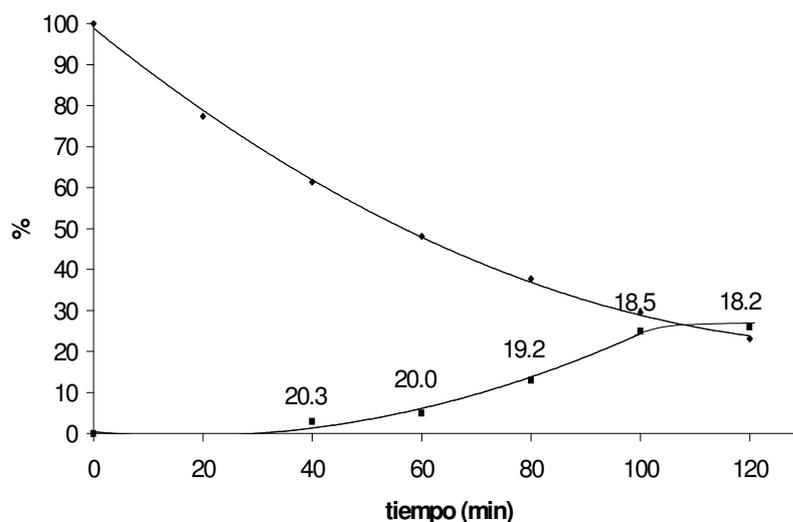


Figura 2.18.- Evolución de la consumición del monómero (◆), porcentaje de extremos insaturados (■) y grado de polimerización (valor expresado numéricamente) frente al tiempo de polimerización.

Como puede apreciarse en esta gráfica, durante los primeros estadios de la polimerización el número de extremos insaturados formados es muy pequeño a pesar de que la consumición de monómero es importante. Esta observación confirma los resultados cinéticos obtenidos anteriormente en el sentido de que una vez producida la iniciación, la propagación de la cadena es muy rápida. Por lo que se refiere al grado de polimerización del polímero, éste se mantiene aproximadamente constante durante todo el proceso, tal y como se había observado anteriormente (**Figura 2.11**), lo que indica también un crecimiento rápido de la cadena antes de que se produzca la terminación de la misma.

Cuando se ha consumido aproximadamente el 50% del monómero, el porcentaje de extremos insaturados aumenta de forma importante indicando una mayor frecuencia de los procesos de intercambio de cadena. Curiosamente, este aumento coincide con la disminución gradual del grado de polimerización, probablemente como consecuencia de la aparición de nuevos procesos de terminación de la cadena. Puesto que en este experimento la determinación del

peso molecular promedio de los polímeros se ha realizado por RMN de ^1H , no se posee información acerca de la variación de la polidispersidad con el tiempo. Este dato permitiría determinar si estos nuevos procesos de terminación proceden mediante la formación de nuevas especies iniciadoras activas o si, por el contrario, corresponden simplemente a una destrucción de especies en propagación.

Hasta ahora, la única reacción competitiva que se ha puesto de manifiesto es la de escisión de la cadena cuando la polimerización se lleva a cabo a 60°C . Esta reacción explicaría una disminución del peso molecular y un aumento de la polidispersidad como efectivamente se observa para el caso de este polímero (Tabla 2.6, Exp. 3). Sin embargo, si comparamos los cromatogramas de los polímeros obtenidos a 0, 25 y 60°C (Figura 2.19) no parece que a temperaturas bajas estas reacciones de fragmentación tengan un peso específico importante, puesto que la polidispersidad de los polímeros obtenidos a 0 y 25°C es similar y relativamente baja.

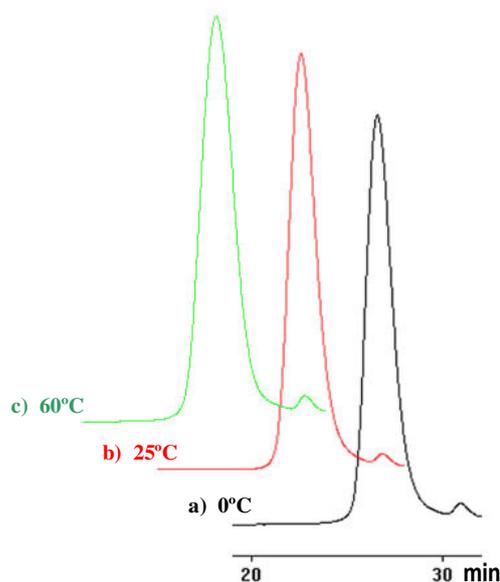


Figura 2.19.- Distribución de pesos moleculares obtenida en los cromatogramas de exclusión del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ a: a) 0°C ; b) 25°C y c) 60°C .

2.1.4. Mecanismo de polimerización: Comparación con otros sistemas iniciadores.

Una vez analizadas las características del sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ y establecidos los procesos que intervienen en el mecanismo de polimerización, se procedió a realizar una comparación con los sistemas iniciadores habitualmente empleados para la obtención de los poliéteres por vía aniónica. Como ya se ha comentado, de acuerdo con la literatura estos iniciadores son el KOH y el K *terc*-BuO, por lo que se decidió utilizar los correspondientes PFGes como polímeros de referencia.

De esta forma, se procedió a polimerizar el FGE en solución 1M en THF con estos dos iniciadores. En el primer caso se utilizó un exceso de KOH sólido en polvo y en el segundo K *terc*-BuO sublimado empleando una relación monómero/iniciador 50:1. El disolvente de polimerización, THF, en ambos casos fue el mismo que el utilizado con el sistema 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ con el fin de que las condiciones de polimerización fueran lo más comparables posible, a pesar de que, como ya se ha comentado, el disolvente más habitualmente utilizado en la literatura para estos dos iniciadores es el DMSO.

En el caso del KOH la polimerización se realiza en medio heterogéneo debido a la insolubilidad del iniciador en la mayoría de los disolventes habitualmente utilizados en la polimerización de oxiranos. De esta forma, hay que tener en cuenta que en este caso las primeras etapas de la propagación tienen lugar en la interfase entre el KOH y el monómero. Los estudios publicados en la literatura⁴⁷ indican que, a pesar de que el KOH es ligeramente soluble en disolventes como el DMSO (aprox. 2.7×10^{-3} mol/L a temperatura ambiente), esta cantidad es insuficiente para iniciar la polimerización del FGE y sus análogos halogenados. Estos estudios indican asimismo que la

polimerización sólo procede en presencia de un gran exceso de KOH, si bien la presencia de disolventes de alta polaridad como el DMSO acelera la polimerización permitiendo que ésta se produzca a temperatura ambiente. En ausencia de disolvente habitualmente se requieren temperaturas más elevadas. En nuestro caso, se decidió llevar a cabo la polimerización a 60°C para compensar el hecho de que el THF posee una menor polaridad y una menor capacidad para disolver el KOH, que el DMSO.

En el caso de la polimerización con K *terc*-BuO, ésta sí procede en medio homogéneo en la mayoría de disolventes. Sin embargo, el hecho de que tanto la iniciación como la propagación de la cadena sean procesos de sustitución nucleófila bimolecular hace que exista una fuerte dependencia de la velocidad de polimerización con la polaridad del medio. Así, de acuerdo con la literatura⁴², cuando se emplean disolventes de baja polaridad como el anisol, dioxano o THF es preciso elevar la temperatura de polimerización o añadir un agente que coordine el catión potasio como por ejemplo un éter corona. Los resultados del seguimiento cinético realizado anteriormente confirman este comportamiento general (**Figura 2.5** y **Tabla 2.1**), por lo que también se decidió llevar a cabo la polimerización a una temperatura de 60°C.

Además, con el fin de obtener un polímero de referencia preparado a 25°C en THF, se decidió realizar un experimento en el que el FGE se polimerizó con K *terc*-BuO en presencia de una cantidad equimolecular de éter 18-corona-6. Por último, se realizó un cuarto experimento de polimerización utilizando DMSO como disolvente y también a 60°C.

En todos los casos la menor reactividad de los iniciadores llevó a ampliar el tiempo de polimerización a tres días, con el fin de obtener conversiones de polímero suficientemente elevadas.

Los resultados con estos iniciadores se muestran en la **Tabla 2.7**.

Exp.	Iniciador T - Disolv.	Conv. %	\overline{M}_n (1) ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	\overline{M}_n (2) (DP)	<i>tert</i> -BuO- (3) %	Inic. II (3) %	OH 1° (3) %	CH ₃ CO- (3) %
1	KOH (s) 60°C - THF	86	2400 (1.28)	1100 (8)	---	---	---	---
2	K <i>tert</i> -BuO 60°C - THF	90	3400 (1.24)	2500 (17)	26	31	16	16
3	K <i>tert</i> -BuO/ 18-corona-6 25°C - THF	90	4800 (1.35)	3600 (24)	34	8	26	12
4	K <i>tert</i> -BuO 60°C - DMSO	76	2500 (1.30)	1700 (12)	22	42	12	10

(1) Calculado por SEC con patrones de poliestireno.

(2) Calculado por RMN de ¹H del polímero derivatizado con TTMSCS y considerando un OH por cadena.

(3) Calculado por RMN de ¹H a partir de las señales de los distintos extremos de cadena y considerando un grupo -OH secundario por cadena.

Tabla 2.7.- Polimerización del FGE (Exp. 1, 2 y 3, 1 M en THF; Exp. 4, 1M DMSO) con KOH, K *tert*-BuO y K *tert*-BuO/éter 18-corona-6 (1:1), utilizando una relación monómero iniciador 50:1, excepto en el caso del KOH.

Como puede observarse, las conversiones alcanzadas con estos iniciadores, aunque elevadas, son significativamente menores que las alcanzadas con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄, a pesar de utilizar en este caso temperaturas y tiempos de polimerización más elevados.

Por lo que se refiere a las características de los polímeros obtenidos, existen diferencias destacables en lo que se refiere a su peso molecular y polidispersidad determinados por SEC. Así, mientras que la polimerización con K *tert*-BuO en THF (**Exp. 2**) conduce a un polímero con una distribución de pesos moleculares comparable a la obtenida con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ (**Exp. 1, 2 y 3** en **Tabla 2.6**), los polímeros preparados con K *tert*-BuO en DMSO (**Exp. 4**) o con KOH en THF (**Exp. 1**), se caracterizan por un

menor peso molecular y una mayor dispersidad que indica una mayor proporción de las reacciones de terminación de cadena. Un caso diferente lo constituye el PFGE obtenido con K *terc*-BuO/18-corona-6 en THF y a 25°C (**Exp. 3**). En este caso el peso molecular alcanzado es significativamente superior, aunque el pico central de la distribución corresponde al mismo orden de pesos moleculares del polímero obtenido sin éter corona. De esta forma, este polímero se caracteriza por poseer una mayor polidispersidad y, como puede observarse en los cromatogramas de la **Figura 2.20**, no sigue una distribución de Poisson, presentando un hombro importante en la región de elevados pesos moleculares y colas en la región de bajos pesos moleculares. En este aspecto este polímero se diferencia de los obtenidos con el resto de los iniciadores.

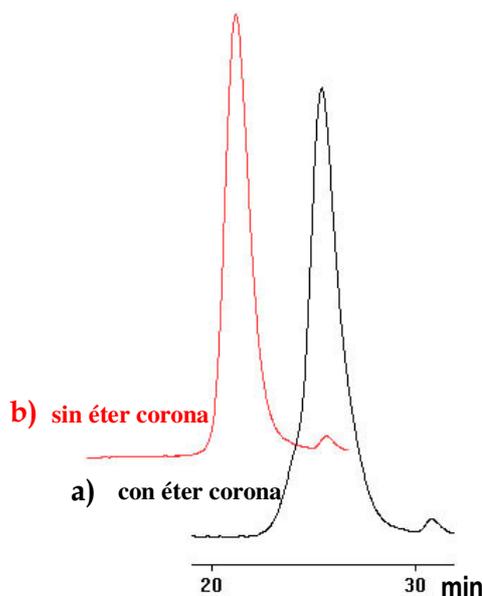


Figura 2.20.- Cromatogramas de SEC de los PFGE obtenidos con el sistema iniciador K *terc*-BuO/18-corona-6 a 25°C (**a**) y K *terc*-BuO a 60°C (**b**) ambos en THF.

De acuerdo con los resultados obtenidos hasta ahora, parecería lógico esperar un comportamiento distinto para este polímero en el sentido de que, al estar preparado a menor temperatura, presentara un menor grado de polidispersidad. Sin embargo, la distribución obtenida puede explicarse pensando en un proceso de polimerización rápido, que conduce a un polímero de elevado peso molecular y baja dispersidad, seguido de un proceso más lento,

que consume el monómero lentamente, produciendo cadenas de bajo peso molecular y con una distribución más ancha. Este fenómeno explicaría la aparente presencia de dos distribuciones moleculares en el pico del cromatograma y podría estar relacionado con la existencia de, al menos, dos especies iniciadoras distintas: el K *terc*-BuO en forma de agregados y el coordinado con el éter corona.

Los pesos moleculares determinados por RMN de ^1H a partir del polímero derivatizado presentan, en todos los casos, grandes discrepancias respecto a los valores determinados por SEC. Esta característica diferencia a estos polímeros de los preparados con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-BuP₄. También se observan notables diferencias por lo que se refiere a la naturaleza y proporción de los extremos de cadena identificados. Como se discutirá más adelante, en todos los polímeros preparados con K *terc*-BuO se detectaron proporciones variables de grupos hidroxilo primario, por lo que la premisa de que cada cadena de polímero contiene un solo grupo hidroxilo secundario final de cadena no se cumple en este caso. Este fenómeno explica por qué los pesos moleculares calculados por RMN son más bajos que los determinados por SEC. Además, confirmando este comportamiento, parece existir una relación directa entre el contenido de grupos hidroxilo primario y el grado de discrepancia en los pesos moleculares determinados por ambas técnicas.

Un caso aparte lo constituye el polímero sintetizado utilizando KOH como iniciador. En este caso la determinación estructural confirmó la estructura telequímica mencionada anteriormente y la ausencia de otros extremos de cadena distintos del hidroxilo secundario. De esta forma, el peso molecular calculado por RMN coincide bastante bien con la mitad del determinado por SEC, lo que está de acuerdo con la existencia de dos grupos hidroxilo por cadena.

Por lo que se refiere a la caracterización estructural, los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C de todos los polímeros obtenidos con K *tert*-BuO se caracterizaban por una mayor complejidad y un mayor número de señales respecto a los de los polímeros obtenidos con los sistemas iniciadores basados en el t-Bu-P₄. Esta diferencia en un primer momento nos hizo considerar la posibilidad de que las muestras de polímero realmente estuvieran contaminadas con productos de reacción del monómero con el medio de precipitación. Esta suposición se apoyaba en el hecho de que en todos los casos las conversiones en polímero eran inferiores al 90% y se había detectado monómero sin reaccionar en la mezcla de polimerización. Para evaluar esta posibilidad, una de las muestras de polímero se reprecipitó de la solución en THF sobre metanol y el producto obtenido se extrajo calentándolo a reflujo con etanol durante dos horas. El espectro del polímero resultante, una vez secado, presentaba exactamente las mismas señales que el de partida sin que se observara una variación significativa en su intensidad. Este ensayo demostró que las diferentes señales observadas correspondían realmente a extremos de cadena y que el proceso seguido en la precipitación del polímero eliminaba efectivamente los restos de monómero, iniciador y otros productos.

El análisis de estas señales, que se recoge en el capítulo de caracterización estructural permitió su asignación y su posterior cuantificación. En la **Tabla 2.7** se han reflejado los porcentajes estimados mediante la integración de las señales de los grupos *tert*-BuO, CH=CH, OH 1° y CH₃CO, además de su comparación con la intensidad de la señal del OH 2° asumiendo que todas las cadenas poseían este grupo final.

Las señales de mayor intensidad en los espectros pudieron asignarse a los extremos de cadena con grupos *tert*-butóxido y 3-fenoxi-2-propenoxi. Estos dos extremos corresponden a los inicios de cadena esperados para una iniciación aniónica con K *tert*-BuO. El primero es el originado por la apertura

del anillo iniciada por el anión *terc*-butóxido y el segundo es el resultado de la abstracción de un protón del monómero y posterior transposición del carbanión resultante, proceso comentado anteriormente para las polimerizaciones iniciadas con el sistema 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ y denominado **Iniciación II**.

La estimación por RMN del porcentaje de cada uno de estos grupos iniciales dio, en ambos casos, valores inesperadamente bajos. Los porcentajes de grupos *terc*-butoxi son notablemente inferiores a los calculados anteriormente para los correspondientes grupos 3,5-di-*terc*-butilfenoxi. Este comportamiento, estaría de acuerdo con la menor nucleofilia del *terc*-butóxido frente a la de un fenolato. Sin embargo, teniendo en cuenta la mayor basicidad del *terc*-butóxido cabría esperar un elevado porcentaje de extremos insaturados, lo que tampoco sucede. De hecho, si se considera que todos los extremos cuantificados en la **Tabla 2.7** corresponden a inicios de cadena, en todos los casos su suma es inferior al 100%. Esta discrepancia sólo puede atribuirse al error cometido en la cuantificación, ya que la determinación de los mismos grupos iniciales en los polímeros obtenidos con 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ se ajustaba satisfactoriamente al número de extremos hidroxílicos en la mayoría de los casos. Este hecho parece indicar la existencia de otros inicios de cadena diferentes que no se pueden detectar en los espectros de RMN.

La caracterización microestructural también puso de manifiesto la existencia de grupos hidroxilo primario extremo de cadena en las tres muestras de polímero obtenidas utilizando K *terc*-BuO como iniciador. La presencia de estos grupos era totalmente inesperada y nos desconcertó tanto que se llevaron a cabo distintos experimentos de RMN con el fin de confirmar su existencia. Así, tal y como se comentará en el apartado de caracterización estructural, los espectros de RMN se registraron en diferentes disolventes y las muestras se

sometieron a ensayos de derivatización “in situ” con TAI y TFAA, reactivos que son característicos en la asignación del tipo de grupo hidroxilo.

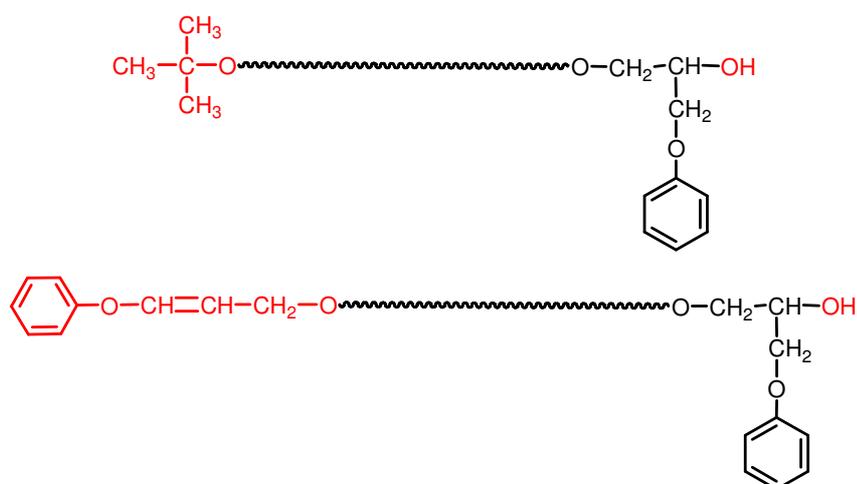
En la literatura existen muchas referencias acerca de la naturaleza y origen de los extremos insaturados^{37-40,42-44,132,133,136}, pero hasta ahora no se había descrito la presencia de cantidades significativas de extremos hidroxilo primario en la polimerización aniónica de oxiranos sustituidos.

El hecho de que estos extremos se hayan observado también en el PFGE obtenido por polimerización en DMSO nos sorprendió considerablemente e hizo pensar en el hecho de que la mayoría de los estudios existentes son relativamente antiguos y son muy escasos los trabajos publicados que analizan la microestructura de estos polímeros^{156,157}. Es por este motivo que, en este trabajo, nos propusimos también elucidar los mecanismos que originan cada uno de los extremos de cadena identificados y especialmente aquéllos sobre los que hay escasa información en la literatura.

Como ya se ha comentado, la estructura esperada para las cadenas de polímero obtenidas con K *tert*-BuO como iniciador debería estar constituida fundamentalmente por grupos *tert*-butoxi y 3-fenoxi-2-propenoxi, inicio de cadena, y grupos hidroxilo 2°, finales de cadena.

¹⁵⁶ Z. Jedlinski, A. Dworak, M. Bero. *Makromol. Chem.* **180**, 949 (1979)

¹⁵⁷ A. Dworak, Z. Jedlinski. *Polymer.* **21**, 93 (1980)



De acuerdo con esta estructura, parece lógico pensar que el grupo que presenta mayor labilidad química, y que por lo tanto es susceptible de experimentar reacciones secundarias que puedan originar un extremo hidroxílico, es el extremo insaturado.

Los éteres alílicos y vinílicos presentan una elevada reactividad^{3,158}. Así, está descrito que los propeniléteres se hidrolizan con facilidad en medios ácidos dando diversos productos entre los que destacan derivados del alcohol alílico y de la acroleína^{38,159}. Por otra parte en medios fuertemente básicos los aliléteres pueden experimentar reordenamientos tipo Wittig para dar diferentes estructuras insaturadas con grupos hidroxilo o carbonilo. También existe la posibilidad de transposiciones tipo Claisen, pero en nuestro caso parece poco probable que estos dos últimos procesos puedan darse ya que suelen producirse a temperaturas muy elevadas.

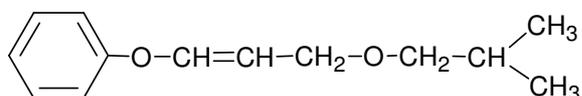
De esta forma pareció importante estudiar la estabilidad de estos extremos insaturados en medio ácido. Existen en la literatura diversos estudios similares, aunque se refieren a los extremos insaturados que se producen en la

¹⁵⁸ E. Müller "Methoden der Organischen Chemie" Eds. Houben-Weil. Georg Thieme Verlag. Stuttgart, vol. VI/3 Sauerstoff-Verbindungen I (1965)

¹⁵⁹ G.J. Dege, R.L. Harris, J.S. MacKenzie. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3374 (1959)

polimerización del óxido de propileno y otros 1,2-epoxialcanos^{38,160,161}. Estos últimos se caracterizan por poseer una estructura tipo propeniléter más simple que la que se produce en el caso de la polimerización del FGE y, por lo tanto, pueden presentar una reactividad diferente.

Para llevar a cabo este estudio se utilizó el compuesto modelo 1-fenoxi-3-isobutoxipropeno, que había sido sintetizado con la finalidad de facilitar la asignación de las correspondientes señales en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C y que se obtuvo como una mezcla de los isómeros cis y trans en una relación aproximadamente 1:1.



Este compuesto constituye un excelente modelo de reacción, puesto que posee las mismas características estructurales que el extremo insaturado en estudio. Es decir, un éter vinílico aromático y un éter alílico alifático dentro de la misma molécula.

Cuando este producto se trató con la solución precipitante del polímero (metanol con un 1% de HCl acuoso) durante 24h a temperatura ambiente, el espectro de RMN de ¹H (**Figura 2.21**) del producto resultante mostró claramente la desaparición de todas las señales correspondientes al isómero trans y la presencia de las correspondientes al isómero cis. Además se pudieron observar una serie de señales adicionales que se han destacado mediante un recuadro y que por su desplazamiento, intensidad relativa y multiplicidad coincidían exactamente con las descritas para el 3-fenoxipropanal dimetilacetal. La presencia de este compuesto también pudo confirmarse por RMN de ¹³C,

¹⁶⁰ G-E. Yu, F. Heatley, C. Booth, T.G. Blease. *J. Polym. Sci. Part A*. **32**, 1131 (1994)

¹⁶¹ S.L. Malhotra, L.P. Blanchard. *J. Macromol. Sci. Chem.* **A11**, 1809 (1977)

siendo la señal más destacable la que aparece a 101 ppm y que corresponde al carbono acetálico.

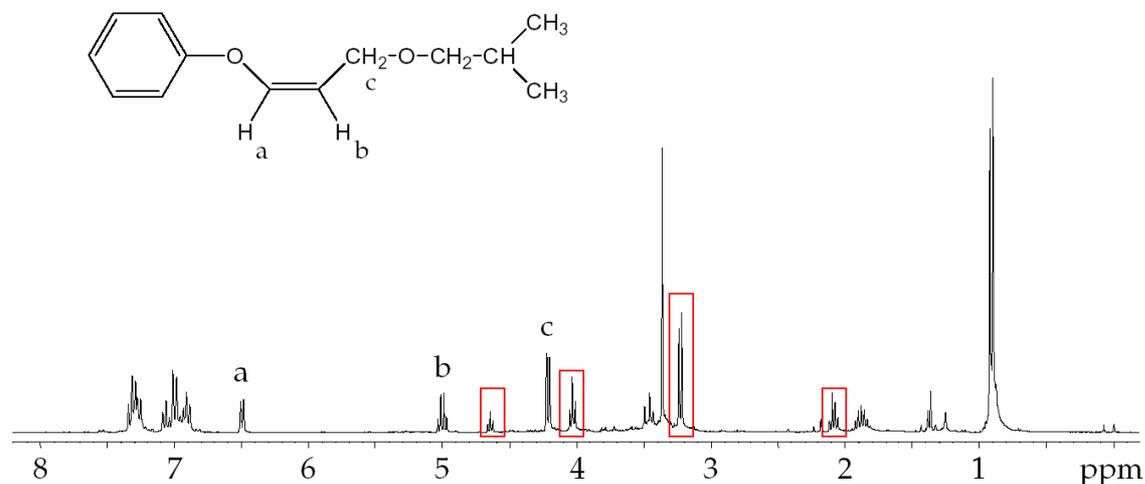
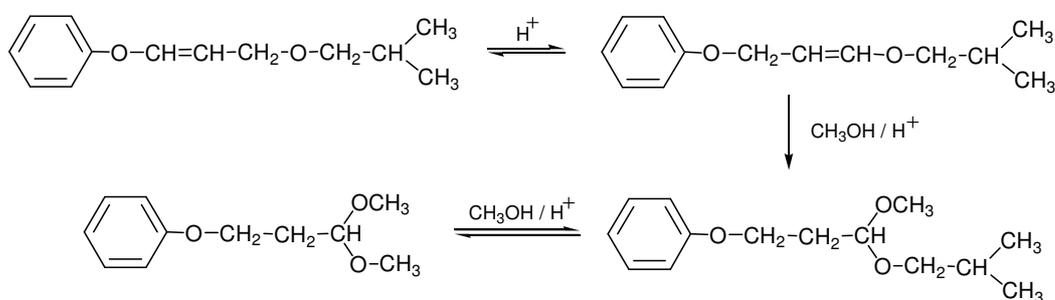


Figura 2.21.- Espectro de RMN de ^1H del producto de reacción del 1-fenoxi-3-isobutoxi-propeno con la solución precipitante del polímero durante 24h a temperatura ambiente.

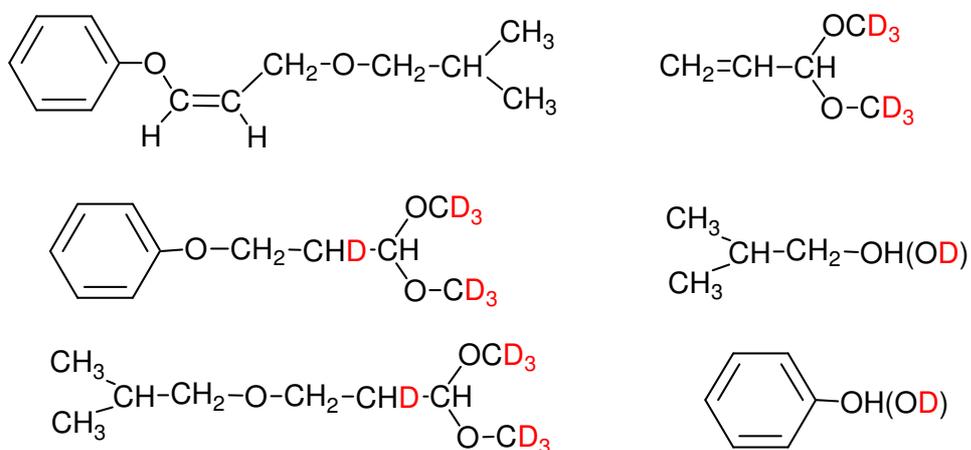
Esta experiencia permitió extraer dos conclusiones relevantes. La primera es que, en condiciones suaves, el isómero “trans” es más reactivo que su análogo “cis” puesto que, este último, permanece inalterado. La segunda conclusión es que el principal proceso que se produce es la adición catalizada del metanol del medio al producto resultante de la migración del doble enlace.



Este experimento se repitió aumentando la proporción de HCl del medio y realizándolo en un tubo de RMN con el fin de seguir la evolución del sistema con el tiempo. Para ello la reacción se llevó a cabo en una mezcla de cloroformo y metanol deuterados en una relación 1:1.

En este caso, debido a la mayor acidez del medio, el sistema mostró una evolución más rápida. A los 5 minutos el espectro de RMN de ^1H presentaba un gran número de señales que, de acuerdo con su intensidad relativa, parecía corresponder a una mezcla en la que aparecen nuevos productos en diferentes proporciones. También en este caso sólo se observó la desaparición del producto de partida con la configuración trans.

Las diferentes señales de este espectro pudieron asignarse teniendo en cuenta su desplazamiento y multiplicidad así como por comparación con modelos descritos en la literatura¹⁶². Los compuestos identificados fueron los siguientes:

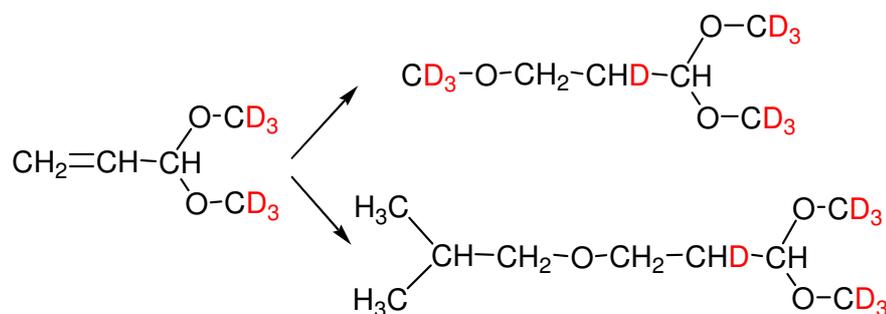


Estos productos de reacción confirman los mecanismos propuestos en la experiencia anterior y además demuestran la posterior fragmentación de los productos resultantes. En concreto, los acetales derivados del 3-iso-

¹⁶² "The Aldrich Library of ^1H & ^{13}C FT-RMN" Eds. C.J. Pouchet & J. Behnque. Milwaukee, First Edition (1993)

butoxipropanal y del 3-fenoxipropanal se detectan como compuestos minoritarios, especialmente este último. Este hecho parece indicar que la siguiente reacción que se produce consiste en la eliminación de fenol o *iso*-butanol para producir el acetal derivado de la acroleína, compuesto que se detecta en una proporción considerablemente superior. Es de destacar que el intercambio existente entre los protones del medio y el metanol deuterado en exceso hace que algunos de los compuestos resultantes estén marcados isotópicamente en la posición en la que se produce la deuteración del doble enlace. Este hecho simplifica la multiplicidad de las señales vecinas y facilitó la asignación de las distintas estructuras.

Al cabo de 30 minutos de reacción, el espectro de RMN de ^1H mostró la completa desaparición de los compuestos insaturados, detectándose además de fenol e *iso*-butanol dos nuevos productos que corresponden al de adición del metanol deuterado (compuesto mayoritario) y del *iso*-butanol (compuesto minoritario) del medio al acetal de la acroleína, indicando claramente que también el isómero *cis* acaba transformándose en este compuesto intermedio.



Los resultados de estas experiencias fueron muy alentadores porque apoyaban la teoría de que los finales de cadena con un hidroxilo primario se originaban como resultado de la hidrólisis de los extremos insaturados durante el proceso de precipitación del polímero.

Sin embargo, cuando diferentes muestras de PFGE ricas en extremos insaturados se mantuvieron con agitación en una mezcla de metanol/THF (2:1) con un 1% HCl durante 24h a temperatura ambiente, los polímeros recuperados no mostraron ninguna disminución importante en el porcentaje de estos grupos. Además, ni siquiera parecía observarse un enriquecimiento en el isómero *cis*, el cual había demostrado una menor reactividad en el compuesto modelo. Estos resultados indican que los extremos insaturados en la estructura polimérica poseen una resistencia superior a la hidrólisis/metanólisis y no son, al menos de forma importante, el origen de los extremos hidroxílicos primarios observados.

En vista de estos resultados, se decidió proseguir con el análisis y el estudio del resto de los extremos de cadena con la esperanza de que alguno de ellos estuviera relacionado con la presencia de grupos hidroxilo primario y permitiera establecer una nueva teoría sobre su formación.

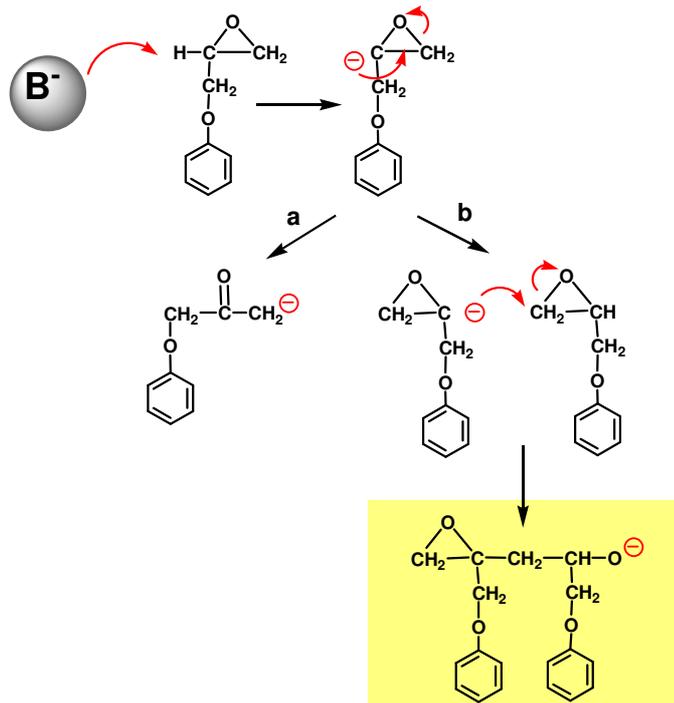
Así, otro de los grupos identificados claramente en la caracterización microestructural de estos polímeros es el grupo metoxi. La presencia de esta función pudo ser detectada en cantidades variables, pero siempre pequeñas, en todos los polímeros obtenidos utilizando K *terc*-BuO como iniciador. También se pudo observar en uno de los PFGE obtenidos con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ y concretamente en el preparado a 60°C. La presencia de este grupo es muy significativa, por cuanto tiene que formarse forzosamente durante el proceso de precipitación del polímero. Esto implica necesariamente la existencia de un extremo de cadena con una reactividad elevada frente al metanol del medio de precipitación. Es de destacar que en la literatura no existen referencias sobre la presencia de este tipo de extremos en la polimerización aniónica de oxiranos.

Anteriormente se han descrito las dificultades encontradas para cuantificar mediante métodos cromatográficos la cantidad de FGE sin reaccionar del medio de polimerización. Los problemas encontrados estaban originados principalmente por la rápida reacción del monómero con el agua y el metanol del medio en presencia de protones. Este hecho nos llevó a plantearnos la posibilidad de la existencia de grupos epóxido unidos a la cadena polimérica.

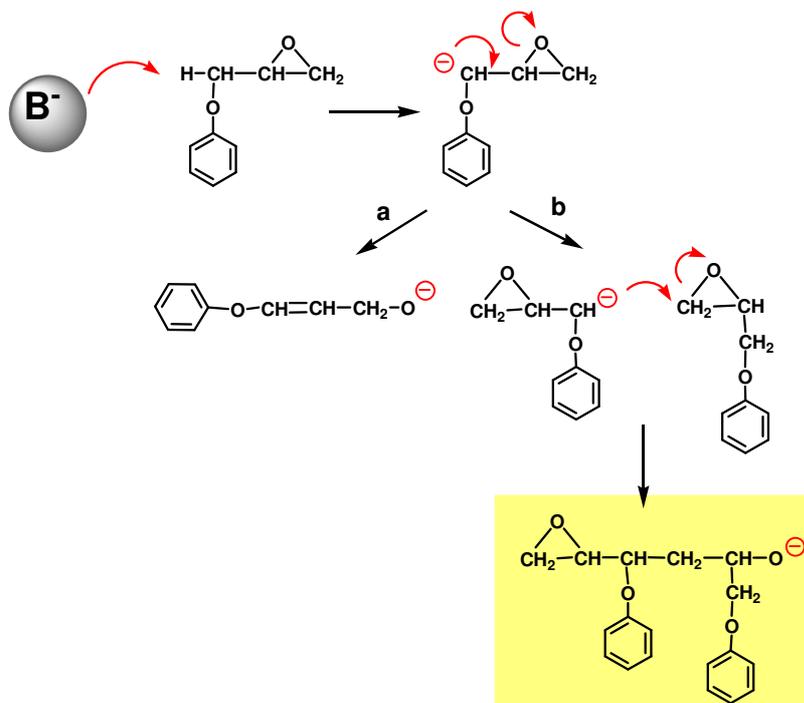
Contrariamente a lo que sucede en el caso de los grupos metoxi e hidroxilo 1º, la presencia de grupos oxirano como extremo de cadena ha sido descrita con anterioridad en los productos de polimerización aniónica de epóxidos, si bien utilizando otros iniciadores¹⁶⁰ distintos.

Para explicar la incorporación de los grupos oxiranilo a la estructura de la cadena se sugirieron diferentes mecanismos, teniendo en cuenta las distintas reacciones implicadas en la polimerización y los datos de la literatura.

En primer lugar se consideró que el origen de estos grupos reactivos podía estar ligado al hecho de que, en nuestro caso, no se detectaron extremos 3-fenoxi-2-oxopropilo que sí se hallan descritos en la literatura para algunas polimerizaciones con *K* *terc*-BuO. Como se ha mencionado anteriormente, el mecanismo de formación de este extremo carbonílico implica la abstracción del protón metínico del FGE por el iniciador u otra base del medio. Según Stolarzewicz¹³⁶, el carbanión formado experimenta una rápida transposición para formar un anión enolato que actúa como nuevo iniciador. Sin embargo, dependiendo del medio y las condiciones de polimerización, cabe la posibilidad de que dicha transposición sea suficientemente lenta como para que sea directamente el carbanión 1-fenoximetiloxiranilo el que actúe como iniciador generando así un inicio de cadena con una función oxirano.

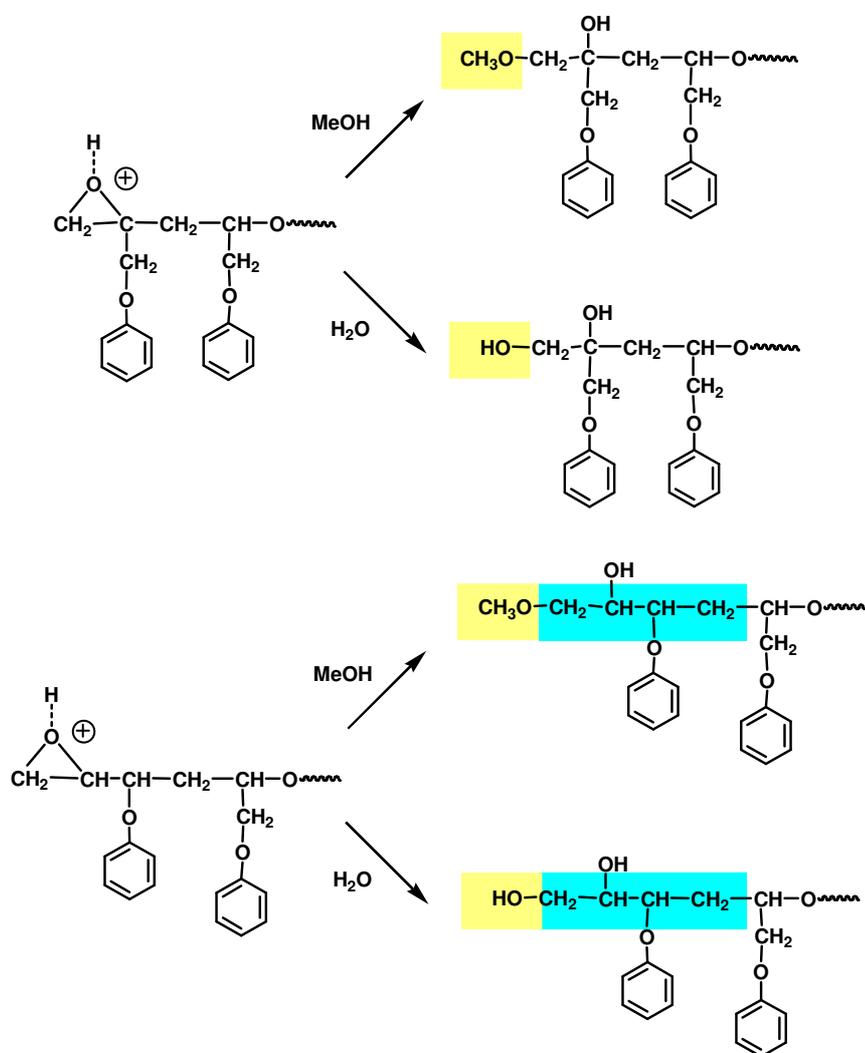


La segunda posibilidad se basa en la abstracción del protón metilénico del FGE que conduce, previa transposición, a los restos 3-fenoxi-2-propeniloxi ya estudiados. Al igual que en el caso anterior, las condiciones del medio pueden favorecer el ataque de este carbanión a una molécula de monómero antes de que la transposición sea efectiva.



Una tercera posibilidad que consiste en la abstracción del protón del metileno oxiránico puede descartarse a priori por la menor acidez relativa de este protón.

La existencia de estos procesos viene apoyada por el hecho de que la iniciación de oxiranos promovida por carbaniones suele consistir en un proceso casi instantáneo¹⁶³. Los extremos oxiránicos formados, si no son consumidos en el medio de polimerización, permiten explicar la formación de grupos metoxi, por incorporación de metanol, y también la de grupos hidroxilo 1º, por incorporación de agua durante el proceso de precipitación.



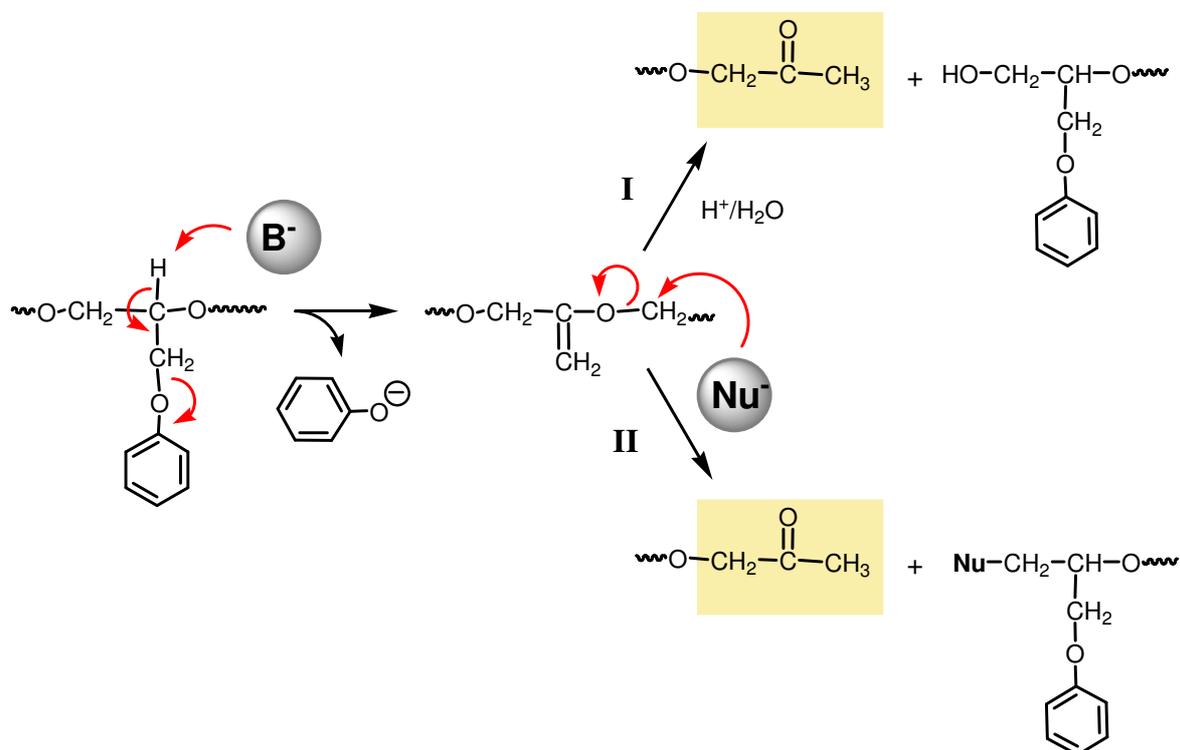
¹⁶³ D. Lasalle, S. Boileau, P. Sigwalt. *Eur. Polym. J.* **13**, 587, 591, 599 (1977)

Varias de las señales de pequeña intensidad de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C concuerdan satisfactoriamente con las esperadas para las estructuras moleculares (sombreadas en gris oscuro en el esquema) propuestas anteriormente. La presencia de estas señales parece indicar que el mecanismo de incorporación de unidades epoxídicas al inicio de la cadena se produce principalmente siguiendo la segunda de las vías propuestas anteriormente. Sin embargo, el hecho de que no se disponga de modelos adecuados para estimar el desplazamiento de las señales, no permite descartar con certeza el resto de estructuras. En todo caso y sea cual sea el mecanismo seguido, las evidencias obtenidas sugieren que se produce la incorporación de unidades de FGE como inicio de cadena. Más adelante, se comentarán los resultados de un experimento de seguimiento de la polimerización "in situ" que también parecen confirmar la presencia de grupos oxirano unidos a la cadena.

El hecho de que este conjunto de extremos de cadena pueda detectarse en los polímeros obtenidos con $\text{K } \textit{terc}\text{-BuO}$ y no, salvo una excepción, en los obtenidos con el sistema iniciador $3,5\text{-di-}\textit{terc}\text{-BuPhOH}/\textit{t-Bu-P}_4$, sin duda debe estar relacionado con la mayor nucleofilia de las especies implicadas en este último caso. De formarse este tipo de extremos, posiblemente sean consumidos rápidamente en el medio de polimerización generando unidades irregulares concretas, cuyas señales en los espectros de RMN no son detectables por la similitud de desplazamiento con el del resto de señales de la cadena. Alternativamente, no puede descartarse la posibilidad de que el ión fosfazonio facilite de alguna manera la transposición de los carbaniones intermedios, evitando su incorporación a la cadena.

El último de los extremos de cadena identificados por RMN corresponde a un grupo metilcetona. El origen de este tipo de extremo debe estar relacionado con un proceso de escisión de la cadena polimérica como el comentado anteriormente para el caso de la polimerización del FGE con $3,5\text{-di-}$

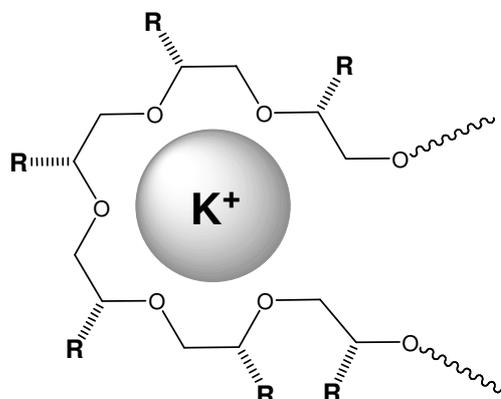
tert-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ a 60°C. Este proceso consistía en la abstracción del protón metínico de la cadena principal seguida de un proceso de eliminación con salida de un grupo fenóxido. La unidad insaturada resultante podía evolucionar escindiendo la cadena y generando un grupo metilcetona bien por hidrólisis en la etapa de precipitación del polímero (I) o bien por ataque de un buen nucleófilo al carbono metilénico de la unidad vecina a la eliminada durante la polimerización (II).



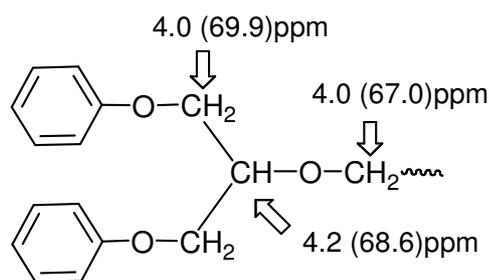
En el caso de los polímeros obtenidos con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄, se consideró el mecanismo II porque no se habían detectado extremos de cadena con un grupo hidroxilo primario. Sin embargo, la presencia de esta función en los polímeros obtenidos con K *tert*-BuO, permite considerar también la vía representada por el mecanismo I.

La presencia de estas unidades metilcetona en todos los polímeros obtenidos con K *tert*-BuO debe estar relacionada con la mayor basicidad del K

tert-BuO o también con el aumento de acidez que pueden experimentar los protones de los eslabones de cadena de poliéter por el hecho de estar coordinados al catión potasio.



Una característica importante de los dos mecanismos indicados anteriormente consiste en que ambos conducen a la formación de iones fenolato. De confirmarse este extremo, estos nuevos aniones deberían ser capaces de iniciar la polimerización compitiendo con el resto de las especies iniciadoras. Desafortunadamente, de acuerdo con los datos de la literatura¹⁶⁴, el valor del desplazamiento químico de las señales de los extremos resultantes de la iniciación por el ión fenóxido impide su detección por RMN, al coincidir con el resto de las señales de la cadena principal.



Este hecho, junto con la gran variedad de extremos determinados por RMN, nos llevó a realizar un análisis mediante MALDI-TOF MS con el fin de confirmar las estructuras que se han puesto de manifiesto por RMN y para intentar determinar aquellas que escapan a su detección.

¹⁶⁴ W. Tänzer, K. Büttner, I. Ludwig. *Polymer*. **37**, 997 (1996)

El análisis por MALDI-TOF MS del PFGE obtenido con K *terc*-BuO (Exp. 2 en **Tabla 2.7**) dio un espectro considerablemente más complejo que los obtenidos para los PFGEs preparados con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-bu-P₄, confirmando la presencia de un mayor número de extremos de cadena. En la **Figura 2.22** se muestra el espectro de MALDI-TOF MS de este polímero registrado en modo reflector, utilizando DHB (ácido 2,5-dihidroxibenzoico) como matriz y NaTFA (trifluoroacetato de sodio) como agente cationizante.

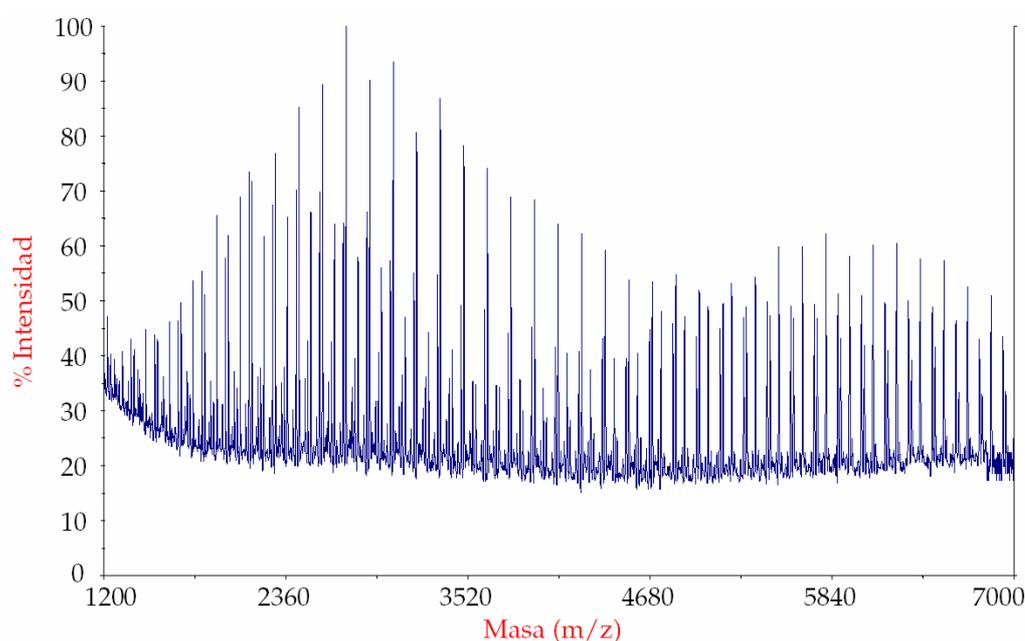


Figura 2.22.- Espectro de MALDI-TOF MS del PFGE obtenido con K *terc*-BuO a 60°C (Exp. 2 en **Tabla 2.7**).

En este caso el espectro de MALDI-TOF MS, la muestra había sido cationizado con iones sodio, por lo que todos los picos aparecen a la masa correspondiente más 23 unidades. La distribución que se observa es ancha y presenta dos máximos alrededor de 2600 y 5800 Da. Esta distribución bimodal contrasta con la obtenida por SEC (**Figura 2.20**) y puede atribuirse a una diferente capacidad de ionización de las cadenas.

En la **Figura 2.23** se representa el patrón que sigue la estructura fina de los principales picos del espectro, en la región de bajos pesos moleculares, junto con las estructuras moleculares asignadas de acuerdo con las masas moleculares obtenidas para cada pico. En esta figura, se han marcado mediante una flecha aquellos picos que aumentan o disminuyen significativamente su porcentaje relativo en las fracciones de alto peso molecular. También se han señalado con un círculo aquellos picos que sólo se detectan en pequeño porcentaje en las fracciones de bajo peso molecular.

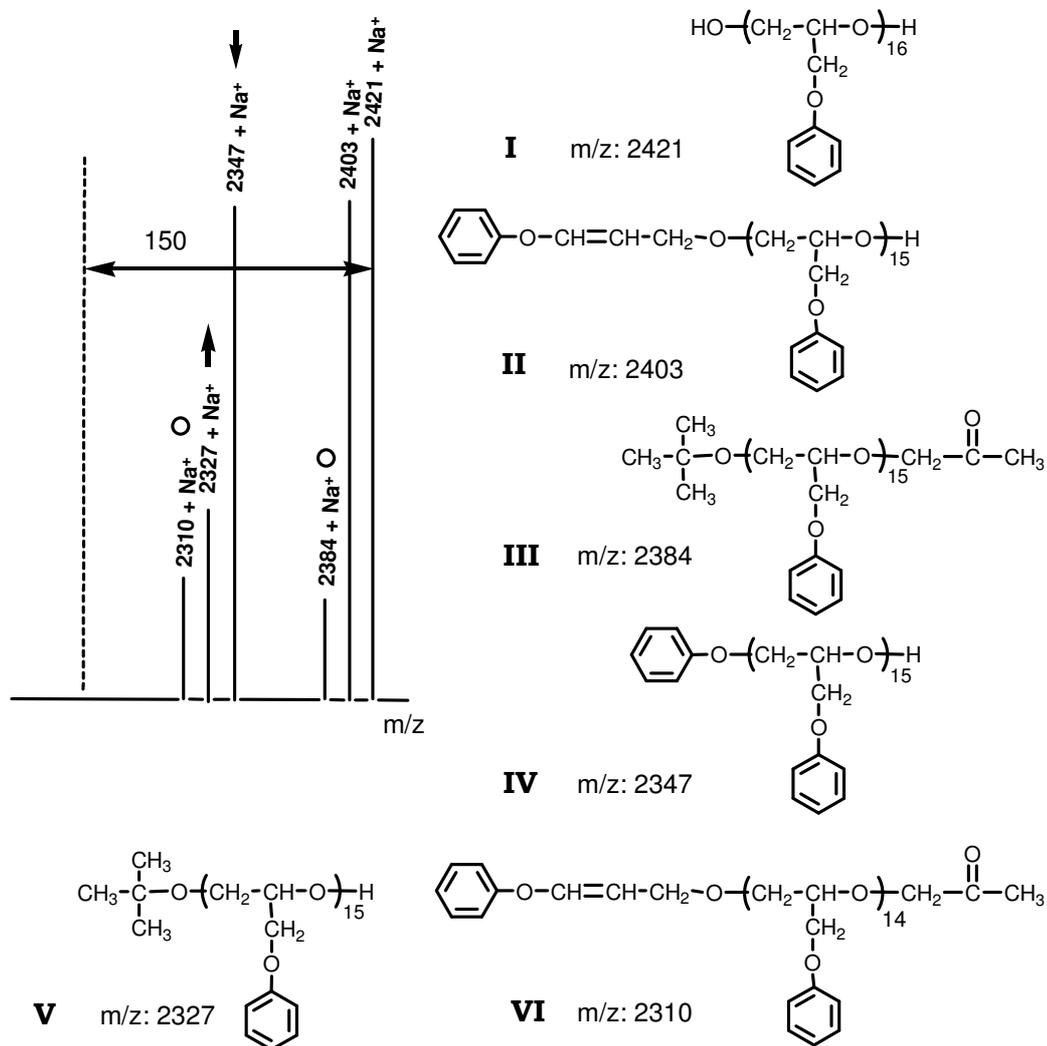


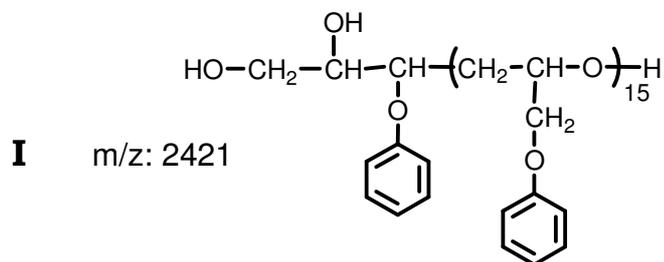
Figura 2.23.- Representación del patrón repetitivo observado en los picos del espectro de MALDI-TOF MS del PFGE obtenido con K *terc*-BuO a 60°C.

Como puede observarse los picos más intensos del espectro corresponden a las cadenas iniciadas por grupos *tert*-butoxi, 3-fenoxi-2-propenoxi e hidroxilo primario. La asignación de las estructuras **I**, **II** y **V** (**Figura 2.23**) a los picos correspondientes del espectro fue sencilla considerando la masa molecular de las distintas especies y el hecho de que se conocía la presencia de estos extremos de cadena gracias a la caracterización estructural por RMN del polímero.

La distribución de los picos del espectro muestra que la proporción de cadenas iniciadas por el grupo *tert*-butoxi es baja, y aunque aumenta con el grado de polimerización no supera a las iniciadas con el grupo 3-fenoxi-2-propenoxi, que son predominantes en todo el rango de pesos moleculares. Estos resultados, que concuerdan con la cuantificación realizada por RMN, están de acuerdo con la elevada basicidad y la baja nucleofilia del anión *tert*-butóxido, así como con la relativamente elevada temperatura de polimerización utilizada.

Por lo que se refiere a las cadenas con grupos hidroxilo primario, su proporción resulta notoria en todo el rango de pesos moleculares, lo que contrasta con la cuantificación realizada por resonancia. Esta discrepancia puede ser debida nuevamente a la mayor capacidad de ionización o volatilización de las cadenas que poseen dos o más grupos hidroxilo en su estructura. La estructura asignada inicialmente a estos picos, y representada en la **Figura 2.23**, parece sugerir que estas cadenas se hayan originado por iniciación de un grupo hidróxido procedente de la presencia de agua en el medio. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, la polimerización con KOH o con una mezcla equimolecular de *t*-Bu-P₄/H₂O conduce a polímeros de estructura telequímica que no contienen grupos hidroxilo primario, lo cual demuestra el origen diferente de estas cadenas. En realidad, las estructuras propuestas anteriormente en base a los datos de RMN para estos extremos hidroxílicos, tienen la misma masa molecular que la estructura **I**, lo que las hace

indistinguibles mediante esta técnica. De esta forma, los picos a masas $18 + (n \times 150.18)$ podrían corresponder a la siguiente estructura:

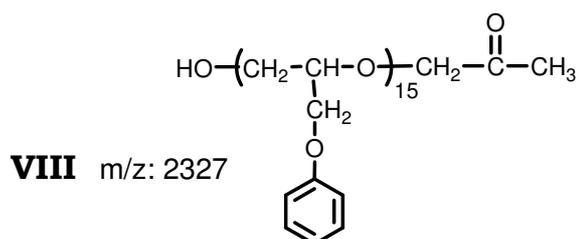
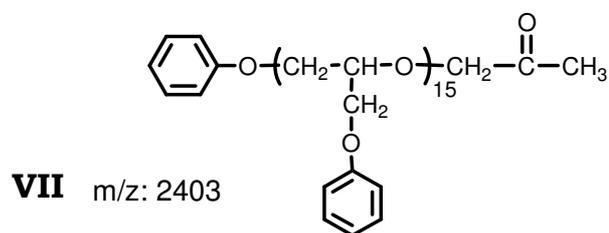


El resto de especies detectables en el espectro de MALDI-TOF MS corresponden sobre todo a fracciones oligoméricas (estructuras **III**, **IV** y **VI**). La asignación de la estructura de todas estas especies, aunque más compleja, pudo realizarse teniendo en cuenta las masas moleculares y la información obtenida anteriormente a partir de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C .

De entre los extremos identificados, el fenóxido (**IV**) parece ser proporcionalmente el más importante, si bien la intensidad de sus picos disminuye rápidamente a medida que aumenta el peso molecular de las cadenas. La presencia de cadenas iniciadas por este grupo, que había sido postulada anteriormente, queda así confirmada, soportando los mecanismos de degradación de la misma.

El resto de las señales sólo son detectables, en bajas proporciones, en la región de bajos pesos moleculares; sin embargo, su presencia proporciona una información muy valiosa, ya que presuntamente corresponden a procesos que se producen en estadios muy avanzados de la polimerización o en la etapa de terminación de la misma. Las masas moleculares de estos picos coinciden bien con cadenas cuyo final es un grupo metilcetona y cuyo inicio es cada uno de los inicios de cadena identificados: el 3-fenoxi-2-propenoxi (estructura **III**) y el *terc*-butoxi (estructura **VI**). Las cadenas correspondientes a los inicios fenoxi (**VII**) e hidroxilo primario (**VIII**) seguramente también están presentes, aunque no

pueden detectarse porque su masa molecular coincide con la de las especies **II** y **V** respectivamente.



Por último, cabe mencionar que en el espectro de MALDI-TOF MS no se pudieron detectar picos con una masa molecular de $32.04 + (n \times 150.18)$, que corresponderían a la fracción de cadenas que han incorporado una molécula de metanol según el mecanismo discutido anteriormente. Sin embargo, si se considera la baja intensidad observada en el espectro de RMN de ^1H para el grupo metoxi, parece razonable que la intensidad de los correspondientes picos del MS sea asimismo baja y éstos se confundan con el abundante ruido de fondo.

De esta manera, los resultados combinados del MALDI-TOF MS y el RMN indican que en la polimerización iniciada con $\text{K } \textit{tert}\text{-BuO}$ se producen dos procesos nuevos: el primero consiste en una fragmentación de la cadena que conduce a la formación de extremos hidroxilo primario, fenoxi y metilcetona; y el segundo consiste en la participación del monómero como iniciador, proceso que lleva a la incorporación de grupos glicidilo en la cadena. Aunque las evidencias obtenidas hasta ahora parecen soportar los mecanismos propuestos, la novedad y trascendencia de estos procesos nos llevó a diseñar una serie de experimentos con el fin de identificarlos de forma lo más inequívoca posible.

En el primer experimento se trató una muestra de PFGE, obtenido utilizando como iniciador KOH, con una solución de K *terc*-BuO en THF anhidro a 60°C. Transcurridos tres días, el polímero se reprecipitó y secó de la forma convencional y se analizó por RMN. Este polímero se eligió porque su estructura está bien caracterizada y sólo posee grupos finales hidroxilo secundario, por lo que es un buen modelo para elucidar si el proceso de fragmentación se inicia efectivamente por abstracción de un protón de la cadena y no por otro mecanismo que implique cualquiera de los extremos de cadena estudiados anteriormente.

El espectro de RMN de ^1H del polímero resultante era muy similar al del polímero inicial, con la excepción de que presentaba un pico a 2.02 ppm correspondiente al metilo de la agrupación metilcetona que demostraba que la fragmentación se había producido. Mucho más revelador fue el espectro de RMN de ^{13}C que se muestra en la **Figura 2.24**.

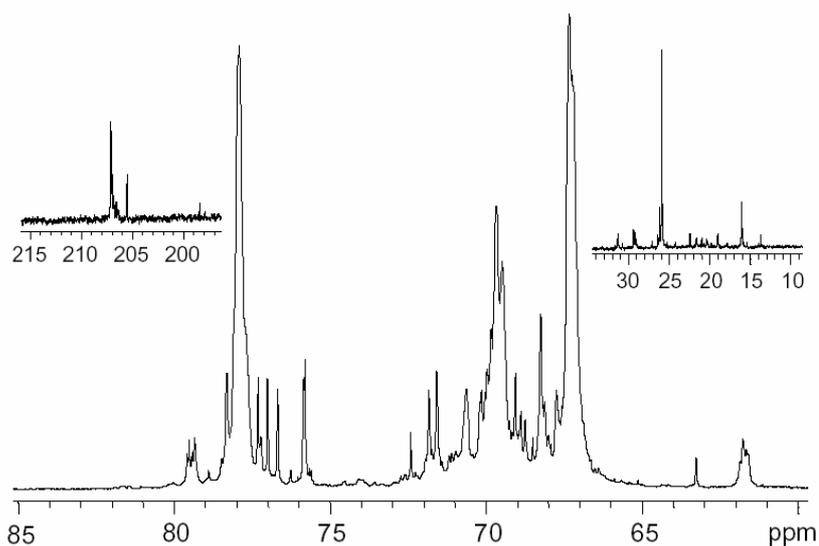
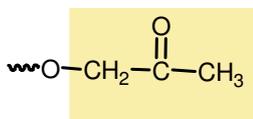


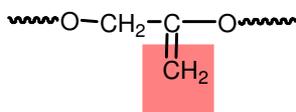
Figura 2.24.- Región alifática y carbonílica del espectro de RMN de ^{13}C del polímero tratado con K *terc*-BuO en THF a 60°C.

Como puede observarse, este espectro presenta un elevado número de señales de pequeña intensidad que no aparecían en el polímero inicial y cuyo desplazamiento coincide con los diferentes grupos identificados en el apartado de caracterización estructural y comentados anteriormente. Las características estructurales más notables son las siguientes:

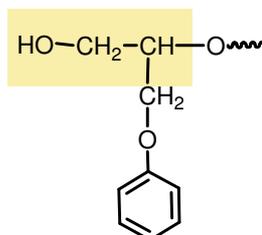
1. Señales a ~26 ppm, ~76 ppm y ~208 ppm correspondientes al grupo metilcetona.



2. No se detectan las señales de la unidad resultante del proceso de eliminación del grupo fenóxido¹⁶⁵, una de las cuales debería aparecer a 84 ppm, seguramente porque estas unidades son muy reactivas y se consumen totalmente en el proceso de fragmentación de la cadena.



3. Señales a ~62 y ~80 ppm características de las unidades con un hidroxilo primario resultado de la hidrólisis, durante el proceso de precipitación, de las unidades insaturadas de la cadena principal que no habían sido atacadas por los nucleófilos del medio.



¹⁶⁵ M. Perez, J.C. Ronda, J.A. Reina, A. Serra. *Polymer*. **41**, 2349 (2000)

En el espectro también se observan algunas señales de menor intensidad cuya asignación no se ha realizado, pero que aparecen en las mismas regiones donde se han identificado algunos de los extremos minoritarios comentados anteriormente. En todo caso, los resultados de este experimento parecen confirmar que la fragmentación de la cadena se produce por los dos mecanismos postulados anteriormente. Sin embargo, aunque es evidente que para originarse la unidad insaturada precursora tiene que producirse la eliminación de un mal grupo saliente como es el fenóxido, todavía no se ha obtenido una evidencia directa de la presencia en el medio de este grupo, más allá de su incorporación como inicio de cadena puesta de manifiesto por MALDI-TOF MS.

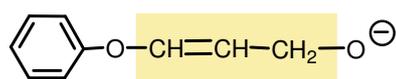
Con esta finalidad, se llevó a cabo un segundo experimento en el que se siguió la evolución, por RMN de ^1H , de una mezcla de FGE y K *terc*-BuO en una proporción aproximadamente de dos a uno y utilizando como disolvente THF- d_8 . La mezcla se preparó utilizando técnicas de atmósfera inerte dentro de un tubo de RMN seco y se calentó a 60°C utilizando la misma sonda del espectrómetro. Los diferentes espectros se registraron a intervalos de 20 min. y, al final, se añadió a la mezcla una gota de solución de H_2SO_4 en D_2O con el fin de detener la polimerización y neutralizar las diferentes especies formadas. Los resultados obtenidos se muestran en la composición de la **Figura 2.25**.

Figura 2.25.- Ampliación del espectro de RMN de ^1H de la mezcla de FGE/K *tert*-BuO (2:1) en THF- d_8 calentada a 60°C . a) Después de 20 min., b) a los 40 min., c) a los 60 min. y d) después de la adición de H_2SO_4 en D_2O .

De forma general, en esta figura se puede observar como a medida que progresa la polimerización desaparecen las señales de los protones a, a', b, c y c' del grupo glicidilo del monómero y aparece la señal ancha entre aproximadamente 3.7 y 4.1 ppm correspondiente al polímero. Por lo que se refiere al análisis de las diferentes señales de menor intensidad, su comparación con las asignadas anteriormente y en el capítulo de caracterización estructural

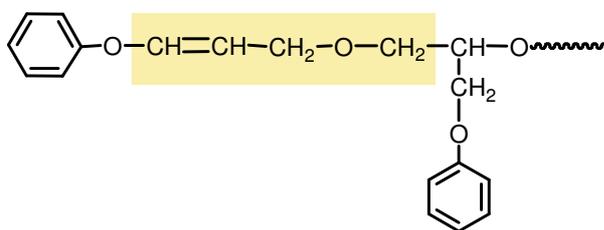
permitió establecer la asignación de los diferentes grupos de señales y su evolución. Los aspectos más destacables de esta asignación se enumeran a continuación:

1. Señales destacadas en amarillo: Estas señales vinílicas sólo aparecen en los primeros estadios de la polimerización y poseen la misma multiplicidad pero un desplazamiento ligeramente mayor que el de las unidades 3-fenoxi-2-propenoxi extremo de cadena. La intensidad de estas señales va disminuyendo a medida que transcurre el tiempo y aumenta la intensidad de las señales correspondientes al extremo insaturado. Por esta razón, estas señales deben de corresponder al anión resultante del proceso de abstracción de un protón-transposición del FGE.



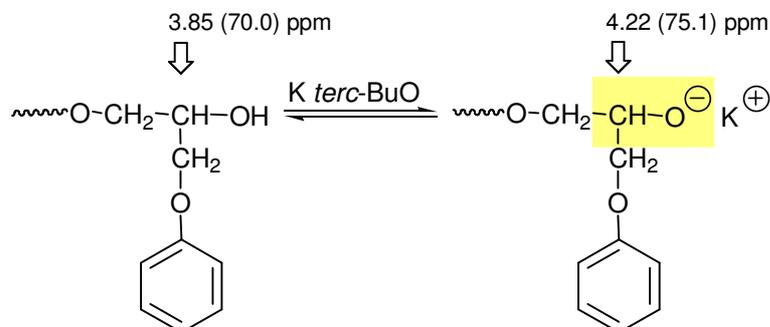
Los restos de las señales correspondientes a esta especie desaparecen al añadir una fuente de protones al medio (espectro **d**).

2. Señales destacadas en naranja: Estas señales, correspondientes a un extremo de cadena insaturado, coinciden con las asignadas para la especie anterior y permanecen inalteradas al neutralizar el medio.

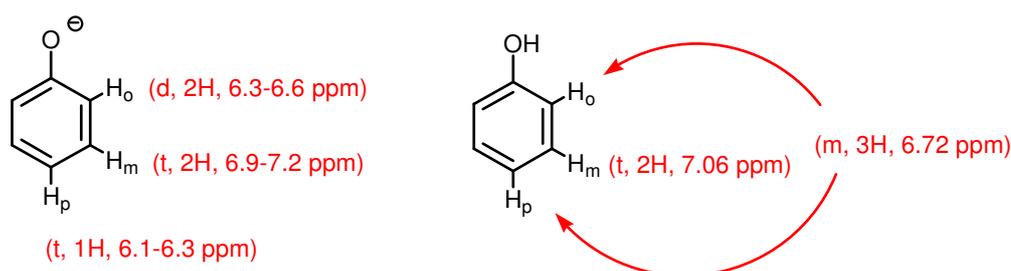


3. Señal destacada en rojo: Esta señal se ha podido asignar al protón metínico del extremo en crecimiento, puesto que su desplazamiento coincide con el observado para una mezcla de 1-fenoxi-3-isobutoxi-2-propanol y K *tert*-BuO en THF- d_8 . La intensidad de esta señal aumenta a medida que

disminuyen las señales del monómero, y desapareciendo completamente cuando se neutraliza el medio debido al apantallamiento de este protón a 3.85 ppm.



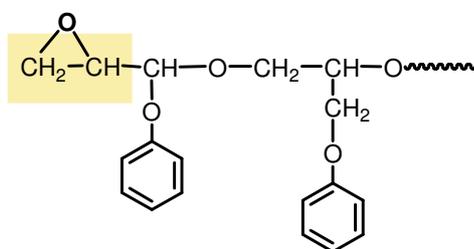
4. Señales destacadas en verde: estas señales corresponden a protones aromáticos y en todos los espectros su intensidad mantiene una relación 2:1. Su desplazamiento y multiplicidad coincide con los protones en las posiciones orto y para del anión fenolato. La asignación se realizó registrando el espectro de RMN de ^1H de una solución de fenol en THF- d_8 a la que se fueron añadiendo cantidades crecientes de K *tert*-BuO. El desplazamiento observado para los diferentes protones variaba ligeramente en función de la proporción de base utilizada, por lo que se indican en el siguiente esquema como un intervalo.



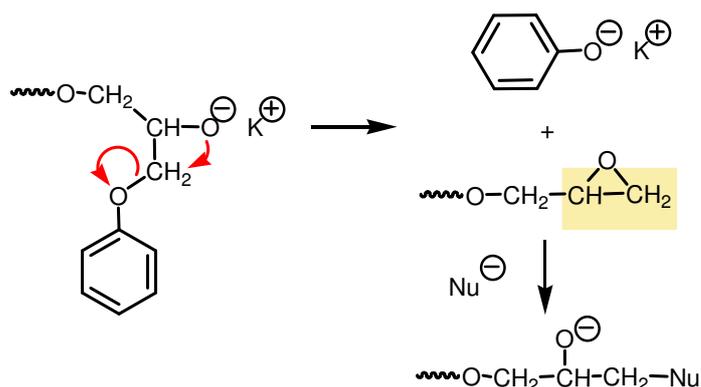
Cuando se procede a la neutralización del medio estas señales primero se desapantallan y finalmente desaparecen al solaparse con las de los protones aromáticos del PFGE.

La asignación de estas señales sí permite confirmar la presencia de iones fenolato y, por lo tanto, corrobora que en las condiciones estudiadas se produce la eliminación de este grupo de acuerdo con el mecanismo anteriormente propuesto.

- Señales destacadas en azul: Estas señales de pequeña intensidad aparecen con la misma multiplicidad y a desplazamientos muy similares a los de los protones **a**, **a'** y **b** del grupo glicídilo y desaparecen al neutralizar el polímero. Aunque su asignación inequívoca precisa un estudio en mayor profundidad, los datos anteriores permiten sugerir que estas señales corresponden a las unidades de monómero que, después de la abstracción de un protón, se incorporan a la cadena de polímero al actuar de iniciador. Este extremo confirmaría el mecanismo propuesto anteriormente así como las señales de los productos de apertura del anillo identificadas en el capítulo de caracterización estructural.



Sin embargo, existe otro mecanismo que explicaría la presencia de señales glicídicas y que no puede descartarse a raíz de los datos disponibles. Este mecanismo implica el desplazamiento del anión fenóxido a través de un proceso de sustitución nucleófila intramolecular promovido por el alcoholato de un extremo de cadena.



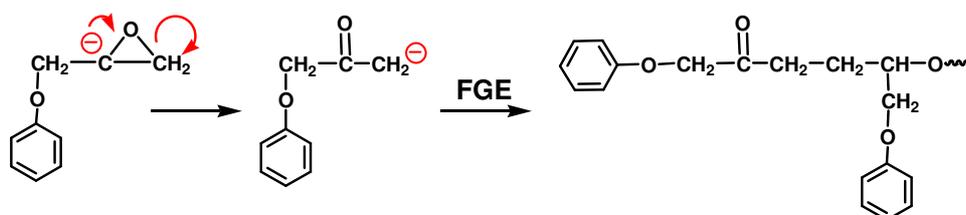
La existencia de este grupo reactivo podría constituir una vía alternativa para explicar la formación de grupos hidroxilo primario y metoxi en el polímero final. Sin embargo, este mecanismo presenta el inconveniente de que debería producirse, en mayor o menor medida, en cualquiera de las polimerizaciones iniciadas aniónicamente ya que, aunque con contraiones distintos, todas las cadenas en propagación poseen el mismo tipo de final de cadena.

El hecho de que, en las polimerizaciones realizadas con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄, no se observen los grupos resultantes de la apertura de este epóxido parece descartar su presencia, ya que en este caso la nucleofilia del alcóxido en crecimiento es mayor que en el caso en que el contraión es el catión potasio y, por lo tanto, el desplazamiento intramolecular debería verse considerablemente favorecido.

Para concluir este apartado en que se comparan las características estructurales de los PFGEs obtenidos con los diferentes iniciadores estudiados, se comentará un último experimento realizado con el fin de comprobar la existencia de los extremos carbonílicos descritos en la literatura.

Como ya se ha mencionado, la presencia de grupos carbonilo en la polimerización de oxiranos (incluyendo el FGE y derivados) con K *tert*-BuO en

DMSO ha sido relacionada por Stolarzewicz y col.¹³⁶ con un proceso de transposición similar al que origina los extremos 3-fenoxi-2-propenoxi. El mecanismo propuesto implica la formación de un ión enolato a partir del carbanión resultante de la abstracción del protón metínico del monómero.



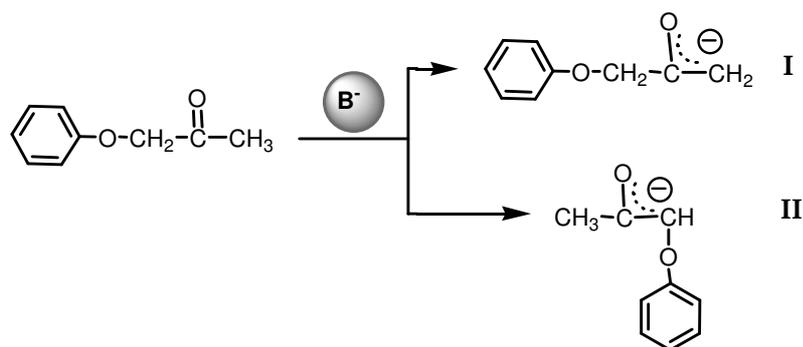
Este mecanismo se fundamenta exclusivamente en la observación de una banda a 1730cm^{-1} en el espectro de FT-IR, que efectivamente es asignable a un grupo carbonilo. Una revisión bibliográfica demostró que la presencia de grupos carbonilo está ampliamente descrita en polímeros como el polióxido de propileno, el polióxido de estireno, el poli(4-clorofenilglicidiléter) y el propio polifenilglicidiléter¹³⁶. De hecho, esta señal aparece en los espectros de referencia de diversos polímeros obtenidos con iniciadores aniónicos o aniónico-coordinativos¹⁶⁶. Sin embargo, la misma revisión puso de manifiesto que estos grupos carbonilo habían sido caracterizados únicamente por espectroscopia de IR, no existiendo datos de RMN acerca de su estructura.

En nuestro caso, como ya se ha mencionado, ninguno de los polímeros obtenidos con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ presentaba señales atribuibles a grupos carbonilo ni en los espectros de RMN ni en los de FTIR. En el caso de las polimerizaciones con K *terc*-BuO sí que se ha detectado la presencia de grupos carbonilo, sin embargo, los datos de la caracterización estructural son indicativos, sin lugar a dudas, que se trata de grupos metilcetona pertenecientes a grupos 2-oxopropoxi final de cadena, cuyo

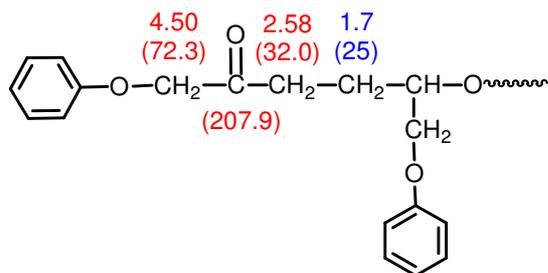
¹⁶⁶ "Atlas der Polymer und Kunststoffanalyse" Eds. Hummel & Scholl, Carl Hanser Verlag. Munich. B1 (1978) págs. 156, 168, 175, 337, 338.

mecanismo de formación se ha discutido con anterioridad. El hecho de que este tipo de carbonilo se caracterice por una banda a la misma frecuencia en el espectro FT-IR sugiere la posibilidad de que el mecanismo propuesto por Stolarzewicz no sea el origen de dichos grupos carbonilo y que, por el contrario, sean el resultado de un proceso más general de degradación de la cadena que en presencia de iniciadores fuertemente básicos.

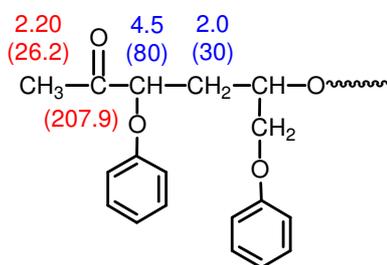
Para comprobar si el anión enolato propuesto por Stolarzewicz posee la capacidad de iniciar la polimerización del FGE, se procedió a llevar a cabo un ensayo de polimerización en el que se utilizó como iniciador una mezcla equimolecular de fenoxipropanona y *tert*-butóxido potásico en THF a 60°C. El objetivo era comprobar si alguno de los enolatos resultantes de la fenoxipropanona se incorporaba significativamente en la cadena polimérica.



La unidad resultante del ataque del enolato I al FGE debería originar un inicio de cadena cuyos desplazamientos característicos se han estimado tomando como referencia los observados para la 1-fenoxi-2-butanona¹⁶¹ (valores destacados en rojo) y mediante cálculos empíricos (valores en azul).



Por el contrario, si se considera el producto resultante del ataque del enolato **II**, el inicio de cadena resultante debería poseer los siguientes rasgos característicos:



El análisis detallado de los espectros de RMN de ^1H y RMN de ^{13}C del polímero obtenido después de 3 días de polimerización correspondía básicamente al de un PFGE iniciado por los grupos *terc*-butóxido y, en menor proporción, por los grupos 3-fenoxi-2-propenoxi. También pudieron detectarse, aunque con baja intensidad, las señales a 2.1 ppm en RMN de ^1H y a 26 ppm en RMN de ^{13}C asignadas a los grupos metilcetona. Además, estos espectros no presentaron ninguna de las señales comentadas anteriormente.

De esta forma, la presencia de extremos del tipo I puede descartarse por la ausencia de un singulete a ~ 4.5 ppm en RMN de ^1H y de la correspondiente señal metilénica a ~ 72 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C . La presencia de los extremos del tipo II puede descartarse por la ausencia de señales a ~ 4.5 ppm en RMN de ^1H y a ~ 80 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C .

2.1.5. Mecanismo de polimerización: Presencia de uniones irregulares.

Este experimento demuestra que estos enlatos no son capaces de iniciar la polimerización del FGE en las condiciones estudiadas en este trabajo, lo que sugiere que se puede descartar la naturaleza y mecanismo de formación de los extremos carbonílicos sugeridos por Stolarzewicz.

Como se ha indicado en la introducción, otro de los objetivos de este trabajo consistía en estudiar la eficacia del sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/ *t*-Bu-P₄ (1:1) en la polimerización de monómeros con la misma estructura que el FGE pero conteniendo sustituyentes en el anillo aromático. Así, de forma paralela al estudio del mecanismo de polimerización con el FGE, se iniciaron los experimentos para utilizar este sistema iniciador con monómeros más complejos con el fin de preparar polímeros con posibles aplicaciones en campos como la óptica no lineal (NLO)¹⁶⁷, fotónica¹⁶⁸, almacenamiento de datos¹⁶⁹, polímeros cristal líquido (LCP)¹⁷⁰, etc.

Como se explicará al final de este capítulo, se escogieron distintos glicidiléteres derivados del bifenilo, azobenceno, bencilidenanilina y estilbено sustituidos en la posición 4' con grupos nitro y ciano¹⁶⁷⁻¹⁷⁷. La elección de estas estructuras se realizó en base a los datos de la literatura, ya que todos ellos constituyen cromóforos activos en los campos antes mencionados.

¹⁶⁷ D.J. Williams. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 690 (1984)

¹⁶⁸ P.N. Prasad. *Chem. Mater.* **2**, 660 (1990)

¹⁶⁹ F. Ghebremichael, M.G. Kuzyk, H.S. Lackritz. *Prog. Polym. Sci.* **22**, 1147 (1997)

¹⁷⁰ R.S. Stein, H.H. Winter. J. Muller, M. Srinivasarao. *Pure & Appl. Chem.* **67**, 1971 (1995)

¹⁷¹ I.A. McCulloch, R.T. Bailey. *Proc. Spie. Int. Soc. Opt. Eng.* **1147**, 134 (1989)

¹⁷² N.R. Kinng, E.A. Whale, F.J. Davids, A. Gilbert, G.R. Mitchell. *J. Mater. Chem.* **7**, 625 (1997)

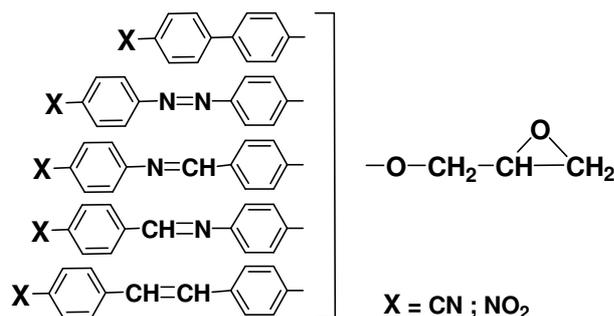
¹⁷³ C.A. van Walree, A.W. Maarsman, M.C. Flipse, A.L. Spek. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 809 (1997)

¹⁷⁴ C.A. van Walree, A.W. Maarsman, M.C. Flipse, W. Jenneskens. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 799 (1997)

¹⁷⁵ Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda. *Macromolecules.* **31**, 4457 (1998)

¹⁷⁶ A. Natansohn, P. Rochon, X. Meng, C. Barret, M. Pézolet. *Macromolecules.* **31**, 1155 (1998)

¹⁷⁷ S. Ogiri, M. Ikeda, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda. *Polymer.* **40**, 2145 (1999)

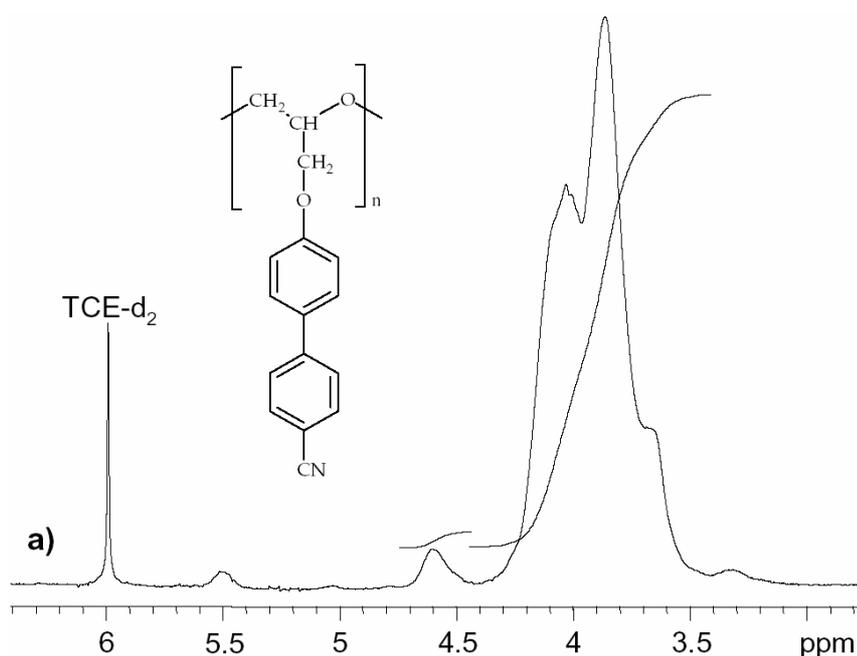


El primero de los ensayos realizados consistió en la polimerización del 4'-ciano-4-bifenilglicidiléter tanto con el sistema 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) como con el *terc*-butóxido potásico, en ambos casos utilizando una relación monómero iniciador 50:1 en THF como disolvente. La temperatura de trabajo tuvo que aumentarse a 60°C con el fin de asegurar la homogeneidad de la polimerización, dada la menor solubilidad que caracteriza a estos monómeros. El objetivo de este ensayo preliminar era determinar si también se manifestaban las diferencias cinéticas y estructurales observadas para el fenilglicidiléter.

Como se describirá más adelante, las conversiones alcanzadas en ambos casos fueron comparables a las obtenidas con el FGE, no existiendo tampoco diferencias significativas en el peso molecular, aunque sí en la distribución de pesos moleculares, que era significativamente más ancha para ambos iniciadores de acuerdo con las medidas de SEC.

Por el contrario, el análisis de la microestructura de estos polímeros por RMN reveló diferencias importantes. Así, aunque ambos polímeros poseían los mismos extremos de cadena identificados anteriormente, para el caso del polímero obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/ *t*-Bu-P₄ (1:1) se observaba un notable porcentaje de uniones irregulares.

La existencia de estas uniones irregulares se puso de manifiesto por la aparición de una señal ancha a ~ 4.6 ppm en el espectro de RMN de ^1H y de dos señales a aproximadamente 77.6 (CH) y 70.6 (CH_2) ppm en el espectro de RMN de ^{13}C . El desplazamiento químico de estas señales, cuya asignación se discute en el capítulo de caracterización estructural, está suficientemente diferenciado del resto de señales como para que éstas se observen de forma nítida y sin solapamientos significativos. Este hecho ha permitido llevar a cabo la cuantificación aproximada del porcentaje de uniones irregulares mediante la comparación del área de estas uniones irregulares y la de la cadena principal (**Figura 2.26**) tanto por RMN de ^1H como de ^{13}C . En el caso de la señal a 77.6 ppm, en realidad aparece solapada con la señal del cloroformo (triplete centrado a 77 ppm), pero puede observarse de forma nítida cuando el espectro se registra en tetracloroetano deuterado (triplete centrado a 73.68 ppm).



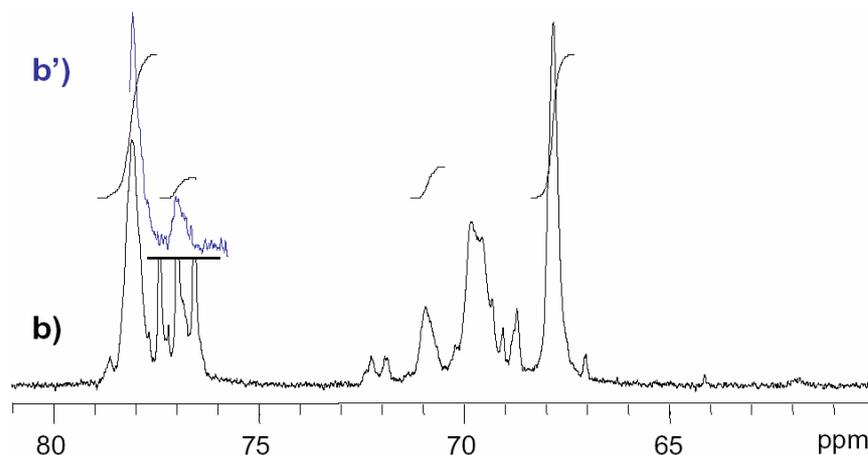


Figura 2.26.- Fragmentos de los espectros de RMN de ^1H (a) y ^{13}C (b- registrado en CDCl_3 ; b'- registrado en TCE-d_2) utilizados para estimar el contenido de uniones irregulares en el poli(4'-CN-BFGE) obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/ t-Bu- P_4 (1:1).

La presencia de diferentes porcentajes de estas uniones irregulares se puso de manifiesto en la polimerización de todos los monómeros que presentaban tanto los grupos ciano como los nitro, pero únicamente cuando la polimerización se llevaba a cabo con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/t-Bu- P_4 (1:1). En los casos en que se ensayó la polimerización con *terc*-butóxido potásico, el polímero presentaba una estructura perfectamente regiorregular.

En la literatura prácticamente no se encuentra descrita la formación de uniones irregulares en la polimerización de monómeros glicídicos cuando se utilizan sistemas iniciadores aniónicos, como los hidróxidos y alcóxidos alcalinos^{17,23c,29,178}. Algunas excepciones importantes son: un estudio por ozonólisis del poli(óxido de propileno) realizado por Price¹⁷⁹ en 1967 y algunos trabajos más recientes sobre dicho polímero¹⁸⁰ y el poli(óxido de estireno)¹⁸¹.

¹⁷⁸ M.H. Chisholm, D. Navarro-LLovet. *Macromolecules*. **35**, 2389 (2002)

¹⁷⁹ C.C. Price, R. Spector, A.L. Tumolo. *J. Polym. Sci. Part A-1*. **5**, 407 (1967)

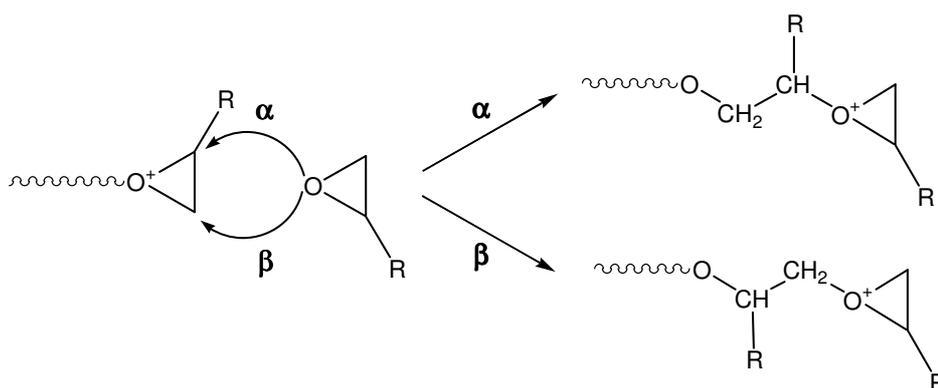
¹⁸⁰ G-E. Yu, A.J. Masters, F. Heatley, C. Booth, T. G. Blease. *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 1517 (1994)

¹⁸¹ M. Sepulchre, A. Kassamaly, M. Moreau, N. Spassky. *Makromol. Chem.* **189**, 2485 (1988)

La presencia de uniones irregulares está asociada generalmente al uso de iniciadores catiónicos^{5,23b} y con el caso de las fracciones de bajo peso molecular a los iniciadores iónico-coordinativos, que también se producen a través de un mecanismo catiónico¹³⁰.

La formación de uniones irregulares en el mecanismo de polimerización catiónico^{23b} se debe a que el ión oxonio, implicado en la propagación de la cadena, incrementa fuertemente la electrofilia de los dos carbonos del anillo oxiránico, favoreciendo el ataque de la unidad monomérica en ambas posiciones del anillo (apertura α y β del anillo).

En el mecanismo de polimerización aniónico la especie en propagación es un ión alcóxido, especie que por sí sola es suficientemente nucleófila como para producir la apertura del anillo oxiránico mediante el ataque al carbono menos sustituido del anillo (apertura β o "normal")^{5,23c}. Esto es debido a que el mecanismo S_N2 se ve fuertemente influenciado por los impedimentos estéricos y no tanto por la electrofilia de los carbonos implicados, lo que hace que el ataque proceda de forma casi exclusiva en el carbono menos impedido del anillo.



De acuerdo con lo establecido, la presencia de uniones irregulares en una proporción tan elevada constituye, a nuestro parecer, un comportamiento atípico para un iniciador aniónico. Este hecho nos llevó a considerar la

necesidad de realizar un estudio con el fin de determinar el origen de estas uniones irregulares.

Como se ha comentado anteriormente, las señales asociadas a la presencia de uniones irregulares no se habían detectado en ninguna de las muestras de PFGE obtenidas con cualquiera de los sistemas iniciadores ensayados. El hecho de que estas uniones aparezcan en la polimerización de monómeros glicidílicos derivados del bifenilo, azobenceno, bencilidenanilina y estilbena solamente cuando se utiliza el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ indica claramente que este fenómeno está asociado a las características del mecanismo de polimerización de este iniciador.

La estructura de los monómeros utilizados y los resultados experimentales obtenidos hasta este momento parecen relacionar la presencia de uniones irregulares en el polímero bien con la mayor demanda estérica del monómero o bien con la presencia de sustituyentes con carácter electroceptor en el anillo. Con el fin de averiguar cuál de estos dos factores es el determinante de este comportamiento, se llevó a cabo la polimerización del 4-bifenilglicidiléter (BFGE) y del 4'-metoxi-4-bifenilglicidiléter (4'-MeO-BFGE) con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1), utilizando las mismas condiciones empleadas para el 4'-ciano-4-bifenilglicidiléter (4'-CN-BFGE). Estos monómeros se escogieron porque derivan del bifenilo y, por lo tanto, pueden considerarse igualmente voluminosos. Además, uno de ellos posee un sustituyente electrodonador (OMe), mientras que el otro no posee ningún sustituyente.

Los resultados obtenidos en la polimerización de estos tres monómeros derivados del bifenilo se comparan con los obtenidos para el FGE a 60°C en la **Tabla 2.8**.

	3,5-di- <i>terc</i> -BuPhOH/ <i>t</i> -Bu-P ₄			K <i>terc</i> -BuO		
	conv. (%)	\overline{M}_n (1) ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	% uniones irreg. (2)	conv. (%)	\overline{M}_n (1) ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	% uniones irreg. (2)
FGE	97	3000 (1.31)	(3)	85	3400 (1.24)	(3)
BFGE	99	(4)	(3)	---	---	---
4'-MeO-BFGE	98	(4)	(3)	---	---	---
4'-CN-BFGE	99	5900 (1.60)	12	97	6200 (1.52)	(3)

- 1) determinados por SEC
- 2) determinadas por RMN
- 3) no detectables por RMN
- 4) polímero insoluble en THF

Tabla 2.8.- Características de los polímeros obtenidos en la polimerización del FGE, BFGE, 4'-MeO-BFGE y 4'-CN-BFGE con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ y del FGE y 4-CN-BFGE con K *terc*-BuO a 60°C en ambos casos.

Como puede observarse, en todos los casos se obtuvieron polímeros con una conversión muy elevada aunque con características distintas al PFGE. En concreto, los polímeros derivados de BFGE y del 4'-MeO-BFGE presentaban una escasa solubilidad en THF y otros disolventes, particularmente éste último. Este hecho impidió la determinación de los pesos moleculares y provocó que los espectros de RMN tuvieran que registrarse en estado de gel en DMSO-d₆. La baja solubilidad de estos dos polímeros se encuentra descrita en la literatura^{182,183} y puede atribuirse a la elevada cristalinidad que induce el anillo de bifenilo. Este comportamiento queda reflejado en el termograma de DSC por la presencia de una endoterma de fusión a elevada temperatura y con un elevado valor de entalpía asociada. (**Figura 2.27**).

¹⁸² D. Taton, A. LeBorgne, N. Spassky, C. Friedrich, C. Noël. *Polym. for Advan. Tech.* **5**, 203 (1994)

¹⁸³ Resultados del grupo no publicados.

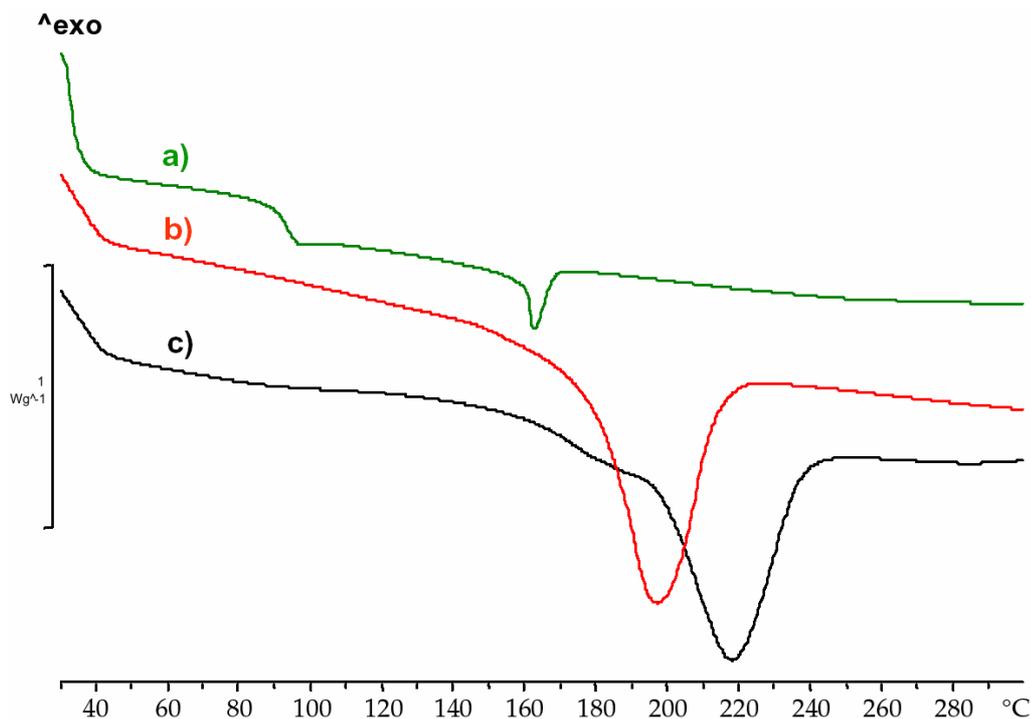


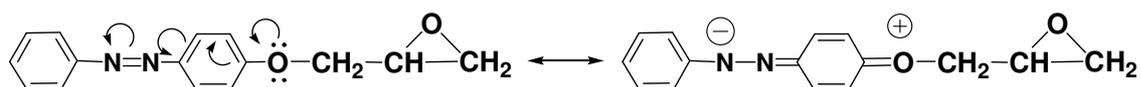
Figura 2.27.- Termogramas de DSC, registrados durante el segundo calentamiento a 20°C/min., de los polímeros obtenidos con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ (1:1) a partir del a) 4'-CN-BFGE; b) BFGE y c) 4'-MeO-BFGE.

En el caso del 4'-CN-BFGE el polímero resultante posee una solubilidad notablemente superior, comportamiento que también viene recogido en la literatura¹⁸⁴. En este caso, se pudo determinar sin dificultad el peso molecular por SEC, estimándose un \overline{M}_n de alrededor de 6000 Da para ambas muestras analizadas. Este peso molecular corresponde a un grado de polimerización de alrededor de 24, valor que es del mismo orden aunque ligeramente superior a los obtenidos en la polimerización del FGE. Mayor diferencia parece existir en el índice de polidispersidad, que es notablemente más alto. Esta característica se ha observado también en la mayoría de los polímeros con grupos cromóforos y se analizará más adelante.

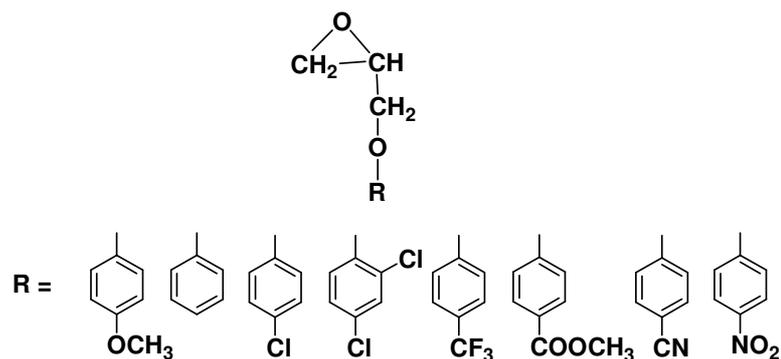
¹⁸⁴ S. Piercourt, N. Lacoudre, A. LeBorgne, N. Spassky, C. Friedrich, C. Noël. *Makromol. Chem.* **193**, 705 (1992)

Sin embargo, el hecho diferencial más importante consiste en la presencia de un elevado porcentaje de uniones irregulares (12%) solamente para el caso del poli(4'-CN-BFGE) obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ (1:1). Este resultado indica claramente que el origen de estas uniones irregulares debe buscarse en el efecto que produce la presencia de grupos electroaceptores en el mecanismo de polimerización y no en el tamaño del sustituyente del grupo glicidilo.

Esta hipótesis pudo corroborarse al analizar los resultados obtenidos en la polimerización del resto de monómeros derivados del azobenceno, estilbena y bencilidenanilina. Como se discutirá más adelante, todos los derivados con sustituyentes nitro o ciano presentan porcentajes importantes de uniones irregulares. La única excepción la constituye el poli(4'-fenilazofenil-glicidiléter), que aunque no posee ningún sustituyente, presenta un porcentaje significativo de uniones irregulares (6%). En este caso, sin embargo, la existencia de estas uniones puede racionalizarse en base al efecto electroatractivo que ejerce el propio grupo azo en la posición para del anillo aromático que soporta el grupo glicidilo.

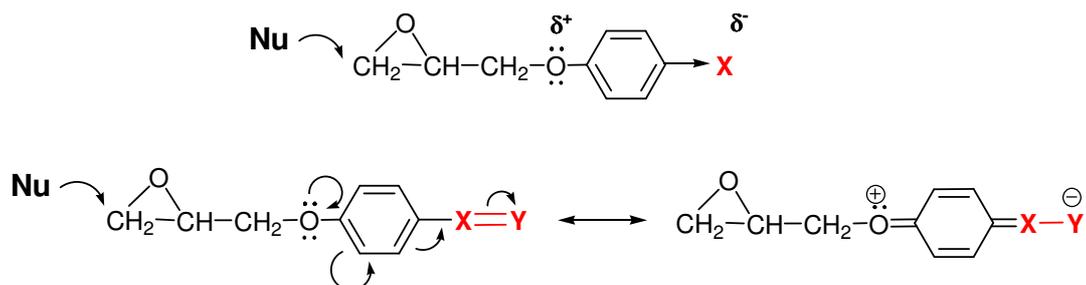


Con el fin de determinar la magnitud y extensión de este tipo de apertura anormal del anillo, se llevó a cabo un estudio en el que se polimerizaron distintos derivados del FGE conteniendo diferentes sustituyentes. Los sustituyentes presentes en cada monómero, que se muestran en el siguiente esquema, se eligieron teniendo en cuenta su distinto carácter electrodonador o electroaceptor y centrándose fundamentalmente en éste último.



Estos monómeros derivados del FGE deben de conducir previsiblemente a polímeros mucho más solubles, lo cual facilitará el estudio de la microestructura de los mismos, así como la realización de ensayos cinéticos. Un segundo objetivo igualmente importante que se perseguía con la polimerización de estos monómeros era comparar la efectividad de nuestro sistema iniciador en presencia de distintos grupos funcionales, factor que como ya se ha comentado, representa una importante limitación para la mayoría de los iniciadores aniónicos convencionales. Es por esta razón que estos monómeros también se intentaron polimerizar utilizando *tert*-butóxido potásico como iniciador aniónico de referencia.

De acuerdo con el mecanismo de polimerización aniónica establecido anteriormente, parece lógico esperar que la presencia de grupos electroaceptores en el anillo aromático active al anillo oxiránico frente a las reacciones de S_N2 , acelerando la polimerización. Este comportamiento debería de ser más acentuado en aquellos monómeros en los que el efecto se transmite por resonancia que en los que el efecto es simplemente inductivo.



Por el contrario, la presencia de grupos con carácter electrodonador es de esperar que disminuya la velocidad de polimerización.

En la literatura existen estudios que confirman este comportamiento. Concretamente, se ha descrito la polimerización de distintos fenilglicidiléteres sustituidos con K *tert*-BuO en DMSO, observándose una relación directa entre la magnitud del efecto inductivo del sustituyente (Me, MeO o Cl) y la reactividad del monómero frente a la copolimerización con el FGE^{43,45}.

Para determinar este extremo y verificar la validez del mecanismo en estos monómeros se realizó un ensayo cinético en el que se siguió el avance de la polimerización con el tiempo mediante RMN de ¹H, utilizando el mismo procedimiento empleado anteriormente para el FGE. En este experimento se analizó la velocidad de polimerización de una selección de los monómeros antes indicados (4-CF₃-FGE, 4-CN-FGE y 4-MeO-FGE) respecto a la del FGE con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) con una relación monómero iniciador 50:1, una concentración 1M de monómero en THF₈ y a 25°C. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 2.9** y se representan en la **Figura 2.28**.

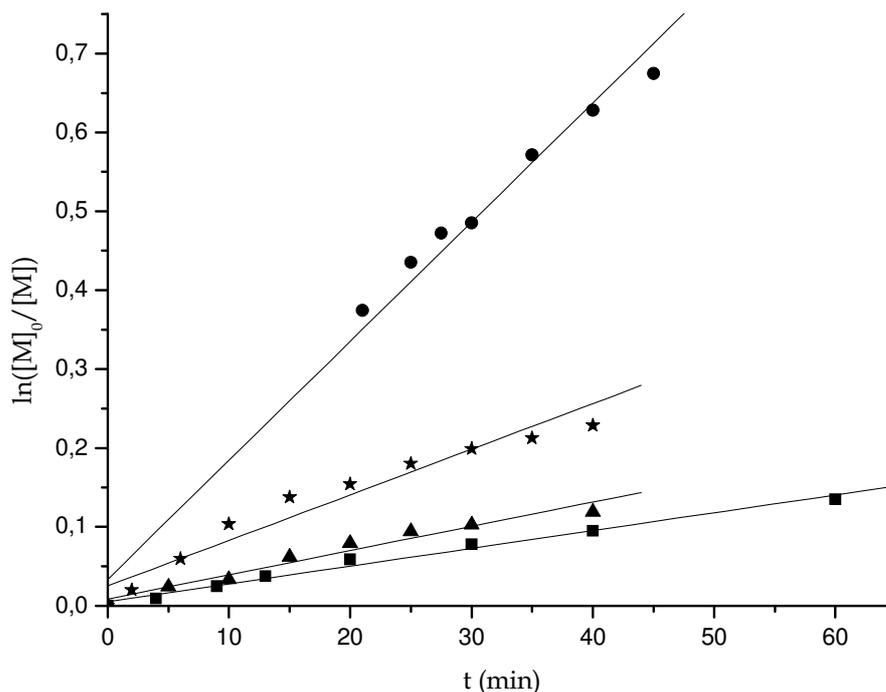


Figura 2.28.- Representación semilogarítmica del $\ln([M]_0/[M])$ frente al tiempo transcurrido. Polimerización con 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ base (1:1) del FGE (●), 4-CN-FGE (▲), 4-CF₃-FGE (★) y del 4-MeO-FGE (■) a 25°C.

Monómero	k_p' (s ⁻¹)	<i>R</i>
4-MeO-FGE	$2.24 \cdot 10^{-3}$	0.9925
FGE	$15.1 \cdot 10^{-3}$	0.9927
4-CF ₃ -FGE	$5.8 \cdot 10^{-3}$	0.9703
4-CN-FGE	$3.1 \cdot 10^{-3}$	0.9774

Tabla 2.9.- Datos relativos a los resultados representados en la **Figura 2.28**.

Como puede observarse, la polimerización de los tres monómeros escogidos transcurre de forma notablemente más lenta que la del FGE, debiendo transcurrir más de 24 horas para alcanzar conversiones elevadas de polímero.

Los resultados obtenidos no parecen seguir un orden lógico de acuerdo con el carácter electroceptor-electrodador del sustituyente del anillo aromático.

Así, aunque el 4-MeO-FGE sí es el monómero que polimeriza más lentamente, no existe una gran diferencia de reactividad cuando se le compara con el 4-CN-FGE. Además, el 4-CF₃-FGE polimeriza notablemente más rápido que el 4-CN-FGE a pesar de que el efecto electroceptor del grupo trifluorometilo es del mismo orden ($\sigma^+p= 0.61$) que el del grupo ciano ($\sigma^+p= 0.66$)¹⁸⁵. Otro dato significativo lo constituye el hecho de que aunque los diferentes puntos obtenidos se hayan ajustado a una recta para obtener un valor de k_p' de acuerdo con el modelo cinético de primer orden discutido anteriormente, parece evidente que al menos en el caso del 4-CF₃-FGE y en menor grado para el 4-CN-FGE se produce una notable desviación de la linealidad, lo que parece indicar que estos monómeros no siguen exactamente el mecanismo de polimerización postulado para el FGE. Este comportamiento se puede ver más claramente en la ampliación que se muestra en la **Figura 2.29**.

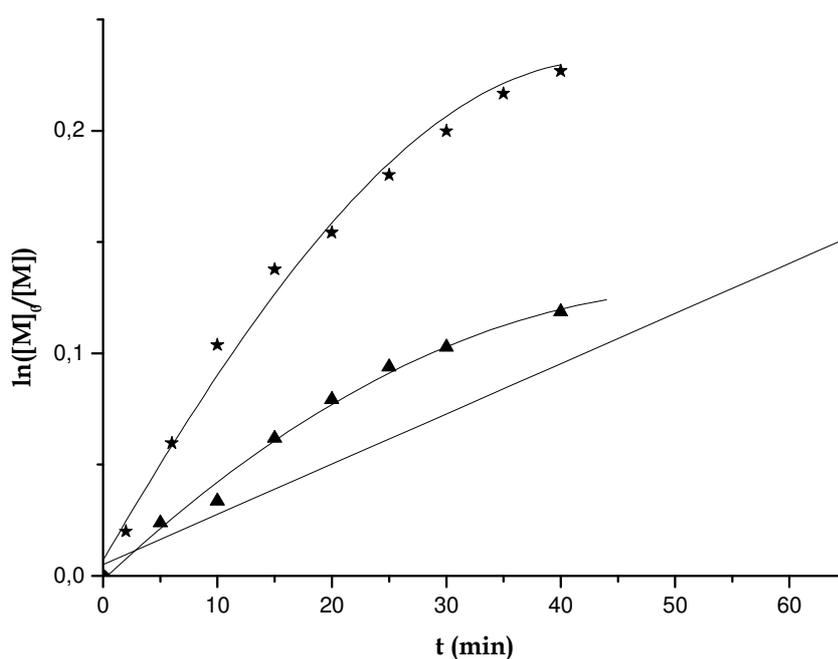


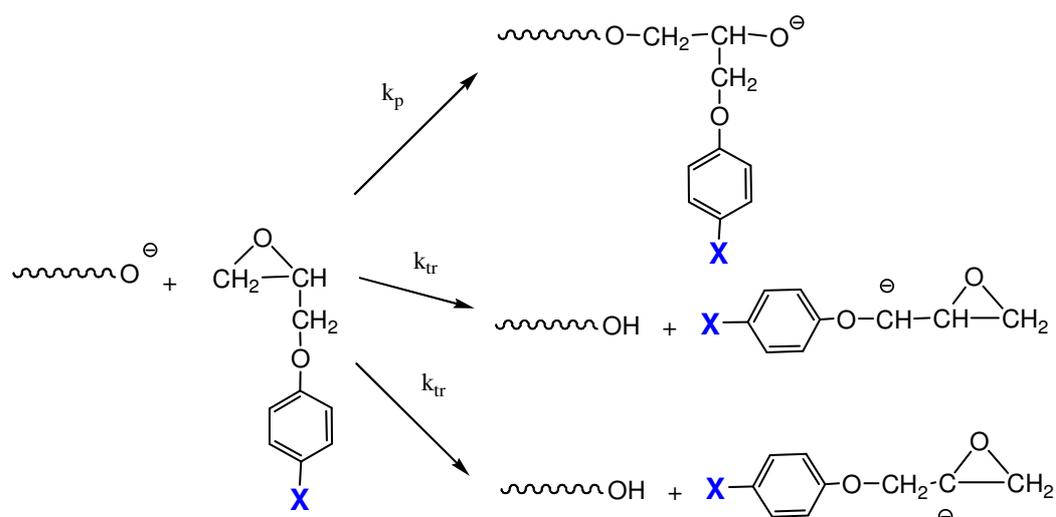
Figura 2.29.- Ampliación de la representación semilogarítmica de la **Figura 2.28** correspondiente a la polimerización del 4-CN-FGE (▲), el 4-CF₃-FGE (★) y el 4-MeO-FGE (■).

¹⁸⁵ L.M. Stock. "Reacciones de sustitución aromática" Ed. Alambra. Madrid (1977)

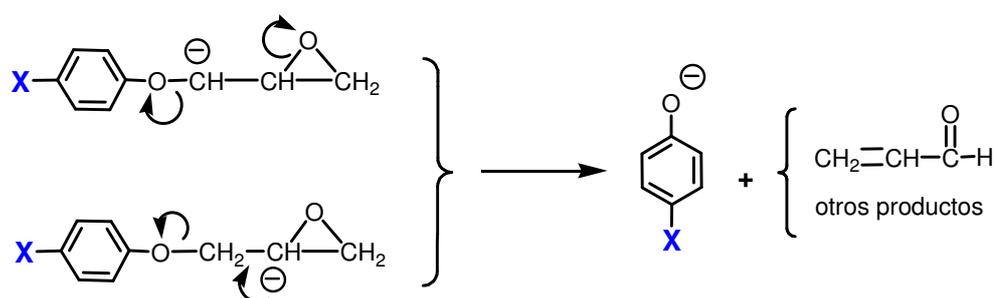
De acuerdo con la literatura, el hecho de que los monómeros con grupos electroaceptores polimericen más lentamente que el sin sustituir suele ser indicativo de cierto carácter catiónico del mecanismo de propagación, especialmente cuando se usan iniciadores iónico coordinativos⁴³. Esta hipótesis, que estaría de acuerdo con la presencia de las uniones irregulares detectadas, carece totalmente de sentido en nuestro caso. Efectivamente, en general es posible la coordinación del monómero o de la cadena en crecimiento con los cationes metálicos del iniciador aniónico utilizado. Este efecto se ha descrito, por ejemplo, en la polimerización del FGE con K *tert*-BuO para explicar el origen de la estereorregularidad que presenta la fracción cristalina del PFGE obtenida con este iniciador^{30,31}. Sin embargo, en nuestro caso no existen cationes metálicos y el catión fosfazonio presente es un ácido extremadamente blando como para poder coordinarse debido a su extraordinario volumen.

De esta forma, las causas de la deceleración y la pérdida de linealidad en la polimerización de los monómeros con grupos electroaceptores deben buscarse en otros orígenes, como por ejemplo en la existencia de reacciones que supongan la destrucción de una parte del iniciador o su transformación en otras especies iniciadoras de menor actividad¹¹³.

Si se consideran los efectos que explicarían un incremento la velocidad de polimerización, se puede comprobar que también deberían contribuir a aumentar las reacciones de transferencia de cadena con el monómero y otros procesos que implican a los protones de los grupos metileno o metino más próximos al resto aromático. Estos protones son más ácidos cuanto mayor es el efecto electroatrayente del sustituyente del grupo fenóxido.



En los estudios realizados con el FGE se ha demostrado que la especie resultante del proceso de intercambio con el monómero evoluciona para dar el anión 3-fenoxi-2-propenoxi, que constituye un iniciador efectivo en la polimerización y que explica el elevado porcentaje de insaturaciones presentes en el polímero final. Sin embargo, en este caso puede esperarse que tanto este carbanión, como posiblemente el resultante de la abstracción del protón metínico, presenten una reactividad diferente precisamente como consecuencia de la presencia de un grupo electroceptor en el anillo aromático. En concreto, existe la posibilidad de que estas especies evolucionen hacia la formación de un ión fenóxido sustituido por ruptura del enlace éter.



Como se ha indicado anteriormente, este tipo de procesos, aunque muy poco estudiado, se encuentra descrito en la literatura para diversos sistemas de polimerización. Particularmente, está documentada la formación de fenol y

acroleína y sus derivados en la polimerización del fenilglicidiléter y sus análogos^{138,140,141,143,157,164}. La escisión del monómero mediante este mecanismo u otro similar para formar iones fenolato, de confirmarse, tendría una importante repercusión, ya que los nuevos iones poseen una notable menor nucleofilia precisamente debido a la presencia de un grupo con carácter electroceptor en el anillo. De hecho, desde el punto de vista cinético, la formación de estas nuevas especies equivaldría formalmente a la destrucción de parte del iniciador y a un descenso en la concentración de especies en propagación, lo que explicaría la disminución de la velocidad de polimerización.

Todas estas consideraciones destacan la importancia que posee la determinación de la microestructura del polímero en los estudios de polimerización. Sin embargo, antes de llevar a cabo la polimerización de los diferentes monómeros en una escala preparativa para su análisis, se realizó un segundo experimento cinético a 60°C, con el fin de comprobar si la velocidad de polimerización aumentaba lo suficiente como para obtener conversiones de polímero elevadas en un período de tiempo razonablemente corto.

Este experimento se realizó solamente con el 4-CN-FGE, por considerarlo representativo del resto de monómeros con características electroceptoras. El procedimiento y las condiciones utilizadas en este caso fueron las mismas empleadas anteriormente, con la excepción de la temperatura. En la **Figura 2.30** se representan los resultados obtenidos y se comparan con los determinados para la polimerización del 4-CN-FGE y del FGE a 25 y 60°C.

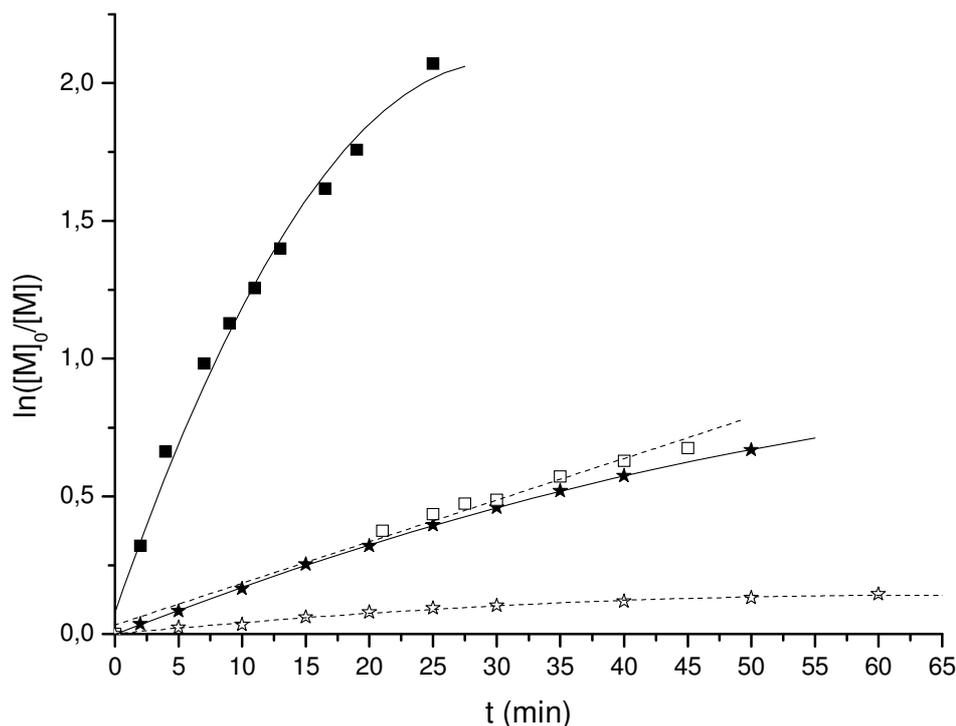


Figura 2.30.- Representación semilogarítmica del $\ln(M_0/M)$ frente al tiempo transcurrido. Polimerización con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) del FGE a 25°C (□) y a 60°C (■) y del 4-CN-FGE a 25°C (☆) y a 60°C (★).

Como puede observarse en esta gráfica, la polimerización del 4-CNFGE a 60°C procede con una velocidad comparable a la del FGE a 25°C, lo que supone una consumición total del monómero en un periodo menor a 24 horas. Este resultado nos permitió establecer que un período de 48h sería suficiente para asegurar la completa polimerización de los monómeros. Por lo demás los resultados de este experimento no hacen más que confirmar el comportamiento no lineal en la polimerización de este monómero, fenómeno que, como ya se ha comentado anteriormente, también se observa a 60°C en el caso del FGE.

Una vez estudiado el comportamiento cinético de una muestra de los FGE sustituidos, se procedió a llevar a cabo la polimerización de todos los monómeros con el fin de determinar su microestructura y distribución de pesos moleculares. Para esta síntesis se utilizó 0.01 mol de monómero, una relación

monómero iniciador 50:1, una concentración de monómero 1M en THF y a una temperatura de 60°C. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 2.10**.

También se llevó a cabo la polimerización de tres de estos monómeros, concretamente el 4-MeO-FGE, 4-CN-FGE y el 4-NO₂-FGE, con K *terc*-BuO con el fin de comparar el comportamiento de ambos sistemas iniciadores. En este caso también se trabajó con 0.01 mol de monómero, una relación monómero iniciador 50:1, una concentración de monómero 1M en THF a 60°C. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 2.11**.

Monómero	Conv. (%)	\overline{M}_n (SEC)	$(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ (SEC)	DP (SEC)	Mn (RMN)
4-MeO-FGE	98	4300	1.30	24	4100
FGE	97	3000	1.31	20	3100
4-Cl-FGE	96	3500	1.34	20	3400
2,4-Cl ₂ -FGE	91	3100	1.50	14	2800
4-CH ₃ OOC-FGE	88	10000	4.3	48	(1)
4-CF ₃ -FGE	51	4300	1.48	19	3700
4-CN-FGE	95	4200	1.50	24	2600
4-NO ₂ -FGE	77	2800	1.61	14	1700

(1) no determinado.

Tabla 2.10.- Características de los polímeros obtenidos en la polimerización del 4-MeO-FGE, FGE, 4-Cl-FGE, 2,4-Cl₂-FGE, 4-CH₃OOC-FGE, 4-CF₃-FGE, 4-CN-FGE y 4-NO₂-FGE con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/t-Bu-P₄ a 60°C durante 48h.

Monómero	Conv. (%)	\overline{M}_n (SEC)	$(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ (SEC)	DP (SEC)
4-MeO-FGE	97	4000	1.27	22
FGE	90	3400	1.24	22
4-CN-FGE	72	4800	1.50	27
4-NO ₂ -FGE	12	2100	1.92	11

Tabla 2.11.- Características de los polímeros obtenidos en la polimerización del 4-MeO-FGE, FGE, 4-CN-FGE y 4-NO₂-FGE con K *terc*-BuO a 60°C durante 48h.

Como puede observarse las conversiones alcanzadas con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ en todos los casos son muy buenas, con la excepción de los polímeros derivados del 4-CF₃-FGE y del 4-NO₂-FGE. En el primer caso el bajo rendimiento puede atribuirse fácilmente a las particulares características del polímero, que no precipitaba en la mezcla de metanol/ácido clorhídrico utilizada para el resto de los polímeros. En este caso se producía una separación de fases obteniéndose un aceite constituido por una fracción del polímero y una gran cantidad de THF. Las diferentes manipulaciones llevadas a cabo para aislar este polímero supusieron un descenso no despreciable en la conversión obtenida. En el caso del 4-NO₂-FGE, la precipitación procedió de forma convencional y, por lo tanto, el menor rendimiento debe atribuirse a las características del monómero. Cuando se comparan estas conversiones con las obtenidas con el K *terc*-BuO como iniciador sí se observan notables diferencias. Así, aunque en el caso del FGE y el 4-MeO-FGE las conversiones son ligeramente inferiores pero comparables, en el caso de los dos monómeros con grupos electroaceptores estudiados la conversión en polímero es significativamente menor, sobre todo en el caso del 4-NO₂-FGE en que la diferencia es muy destacada. Estos resultados confirman los datos de la literatura en el sentido de que la polimerización con K *terc*-BuO y otros

alcóxidos produce bajas conversiones de polímero cuando el monómero presenta determinados grupos funcionales.

Por lo que se refiere a los pesos moleculares de los distintos polímeros, la mayoría de ellos corresponden a grados de polimerización del mismo orden que los obtenidos para el FGE con valores ligeramente más bajos para el caso del 2,4-Cl₂-FGE y el 4-NO₂-FGE. En el caso de los polímeros obtenidos con K *terc*-BuO los pesos moleculares también siguen un comportamiento similar.

Un distinto comportamiento puede observarse cuando se analizan los valores de la polidispersidad de las distintas distribuciones del peso molecular. Así, mientras que el poli(4-MeO-FGE) y el poli(4-Cl-FGE) poseen una polidispersidad comparable a la del PFGE, a medida que aumenta el carácter electroceptor del sustituyente se observa un progresivo aumento en el valor de polidispersidad del polímero (**Tabla 2.10**). Este aumento de la polidispersidad es máximo para el poli(4-NO₂-FGE) y también parece producirse en los polímeros obtenidos con K *terc*-BuO como iniciador (**Tabla 2.11**).

Estos resultados parecen indicar que a medida que aumenta el carácter electroceptor del sustituyente aumenta el peso de las reacciones de terminación y transferencia de cadena y, probablemente también, de las reacciones que conducen a la formación de otras especies iniciadoras de menor actividad y que asimismo contribuyen al ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares. Este comportamiento parece confirmarse cuando se analizan los pesos moleculares determinados por RMN de ¹H a partir del polímero derivatizado (**Tabla 2.10**). Así, para los polímeros con grupos electroadores o con grupos electroceptores débiles los pesos moleculares calculados por esta técnica coinciden razonablemente con los determinados por SEC, confirmando la estructura esperada de un grupo hidroxilo por cada cadena de polímero. Sin embargo, cuando el sustituyente es un grupo electroceptor fuerte, el peso

molecular calculado por RMN es notablemente menor al determinado por SEC, indicando la distinta estructura y composición de estos polímeros.

Una notable excepción al comportamiento antes indicado la constituye el polímero obtenido a partir del 4-CH₃OOC-FGE que posee un peso molecular y una polidispersidad mucho más elevada que el resto de sus análogos. Este caso particular se considerará más adelante cuando se realice el análisis de la microestructura.

El análisis de los espectros de RMN de ¹H y ¹³C de estos polímeros muestra los rasgos estructurales tanto de la unidad repetitiva como de los grupos iniciales y finales caracterizados para el caso del PFGE. Como se verá en el capítulo de caracterización estructural, las únicas diferencias observadas consisten en el diferente desplazamiento químico de los protones y carbonos del anillo aromático sustituido y en un ligero desapantallamiento de algunas señales alifáticas de los extremos de cadena en aquellos derivados con grupos CF₃, CN y NO₂.

De esta forma pudieron detectarse y cuantificarse las señales características de los inicios de cadena 3,5-di-*terc*-butilfenolato (**Inicio I**) y 3-fenoxi-2-propenoxi (**Inicio II**). Además, en algunos polímeros pudieron observarse dos señales nuevas a ~4.6 y a ~4.9 ppm en el espectro de RMN de ¹H (**Figura 2.31**). Estas señales corresponden a dos carbonos metínicos que aparecen a ~78 y a 76 ppm respectivamente en el espectro de RMN de ¹³C.

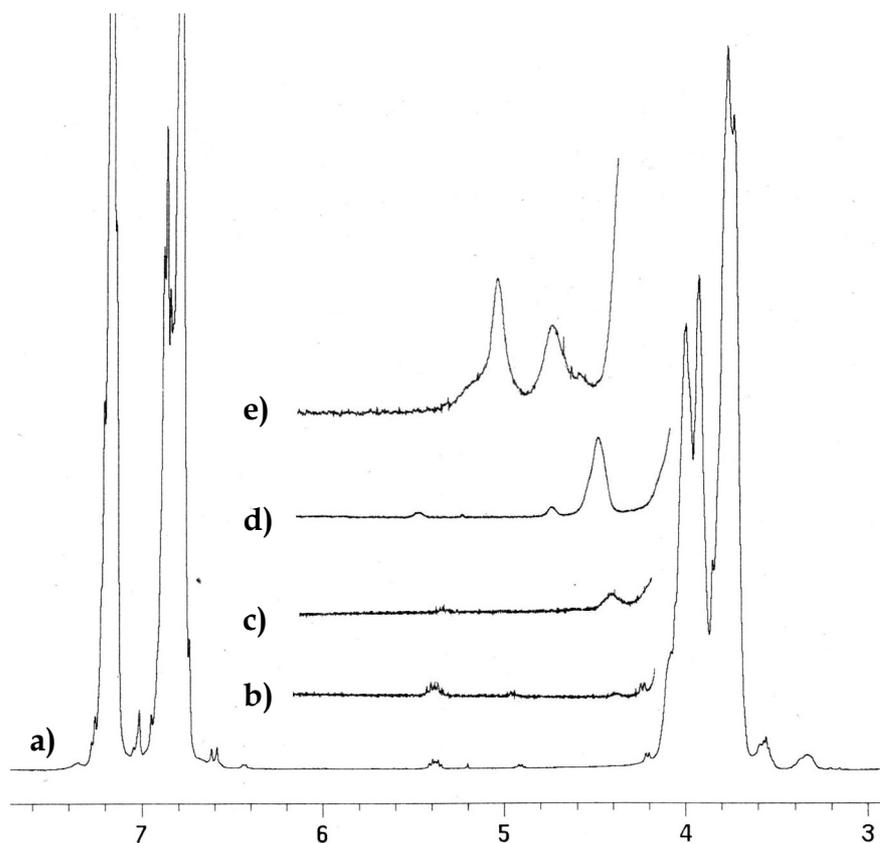
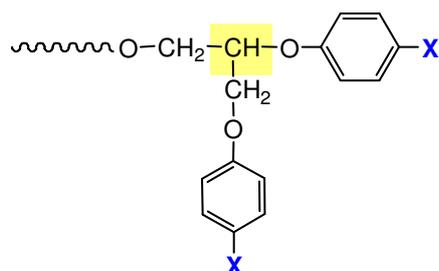


Figura 2.31.- Fragmento de los espectros de RMN de ^1H de los polímeros obtenidos con 3,5-di-*tert*-BuPhOH/ *t*-Bu-P₄. a) PFGE; b) poli(4-Cl-FGE); c) poli(2,4-Cl₂-FGE); d) poli(4-CN-FGE); e) poli(4-NO₂-FGE).

La primera de estas señales coincide con la observada en la polimerización del 4'-CN-BFGE y fue asignada, como se ha comentado anteriormente, a la presencia de uniones irregulares. El carbono metilénico de estas unidades irregulares aparece a ~ 71 ppm en los espectros de RMN de ^{13}C , si bien su correspondiente señal en el espectro de RMN de ^1H no puede observarse ya que, de acuerdo con el espectro gHSQC, aparece a ~ 3.7 ppm solapada con la señal de la cadena principal (de 3.6 a 4.2 ppm). En los polímeros que presentaban estas señales el contenido de uniones irregulares se estimó siguiendo el mismo procedimiento explicado anteriormente para el caso del 4'-CN-BFGE (**Figura 2.26**).

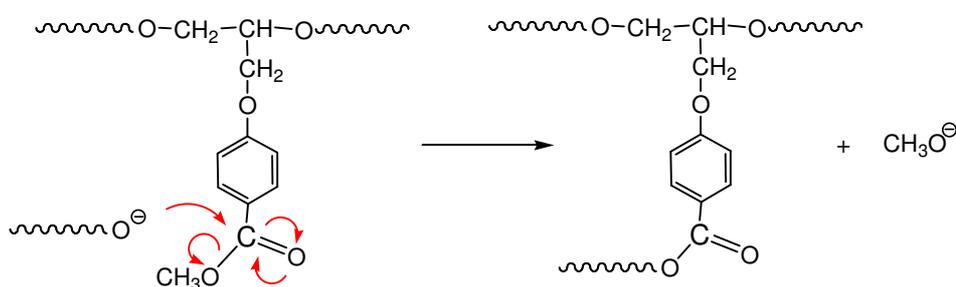
La segunda de estas señales se correspondía con un carbono metínico que aparece a ~ 76 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C . Esta señal, como se verá más adelante y en el apartado de caracterización estructural, pudo atribuirse a un nuevo tipo de terminación de cadena que genera otro extremo de cadena, que se ha designado **Inicio III** y que posee la siguiente estructura:



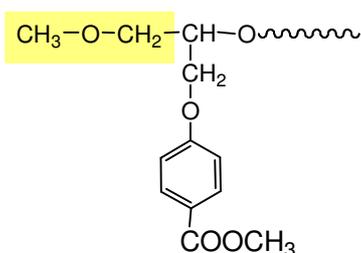
La cuantificación de los diferentes extremos de cadena se realizó de forma similar a la mencionada anteriormente para el FGE con algunas diferencias. En los polímeros derivados del 4-MeO-FGE, 4-Cl-FGE y 2,4-Cl₂-FGE la cuantificación se realizó comparando el área de las señales correspondientes a los diferentes grupos finales con la del grupo tris-(trimetilsiloxi)-sililéter del derivado sililado, ya que la buena correspondencia entre los valores de \overline{M}_n calculados por RMN y SEC (**Tabla 2.10**) parece indicar que la suposición de que cada cadena de polímero posee un grupo hidroxilo final es correcta. Sin embargo, en los polímeros derivados del 4-CF₃-FGE, 4-CN-FGE y 4-NO₂-FGE los valores de \overline{M}_n calculados por las dos técnicas sugieren que o bien existe más de un grupo hidroxilo por cadena o que la estructura de la misma es más compleja, por lo que las medidas en base a los espectros de RMN pueden tener un error considerable. Así, en estos casos, se ha indicado el porcentaje relativo de cada uno de los grupos analizados y, por lo tanto, los valores obtenidos sólo tienen un valor cualitativo.

El polímero obtenido a partir del 4-CH₃OOC-FGE constituye un caso aparte ya que además de las señales comentadas anteriormente, los espectros de

RMN de ^1H y ^{13}C presentaban señales adicionales que indicaban una estructura diferente. La presencia de un singulete de gran intensidad a 3.33 ppm en el espectro de RMN de ^1H , que se correspondía con un carbono metílico a 59 ppm, indica claramente que existe un determinado porcentaje de cadenas iniciadas por grupos metoxi. Esta característica indica que en este caso se produce una reacción de transesterificación entre los extremos de la cadena en crecimiento y el grupo éster del anillo aromático, seguramente tanto en el monómero como en la cadena de polímero.

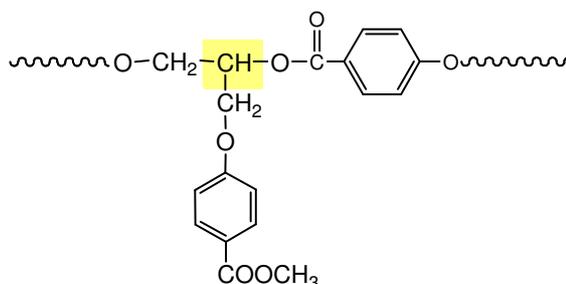


Como resultado de esta reacción se generan iones metóxido, que actúan como iniciador de otras cadenas, explicando así la presencia de grupos metiléter alifático.



La existencia de esta reacción tiene dos consecuencias que explicarían los resultados anómalos obtenidos para este polímero en las medidas de SEC (Tabla 2.10). La primera es que la reacción de transesterificación lleva a la unión de dos o más cadenas, lo que implica un aumento del peso molecular y un cambio en la estructura del polímero que pasa a ser ramificada. La segunda consecuencia es que la formación de iniciadores metóxido a lo largo de todo el proceso de polimerización conduce a un aumento de la polidispersidad del polímero.

La existencia de estas ramificaciones puede relacionarse con la señal a ~5.5 ppm en el espectro de RMN de ^1H y la de un carbono metínico que aparece a ~70 ppm solapada con la señal del carbono metilénico de las uniones irregulares. Estas señales pudieron asignarse al carbono metínico, resultante del ataque al grupo éster, mediante cálculos empíricos.



En la **Tabla 2.12** se recogen los resultados de cuantificación de los diferentes extremos de cadena y de las uniones irregulares junto con los valores de σ y σ^+_p indicados en la literatura para los distintos sustituyentes¹⁸⁵.

Monómero	Inic. I (%)	Inic. II (%)	Inic. III (%)	Irreg. (%)	σ	σ^+_p
4-MeO-FGE	98	(1)	---	---	-0.27	-0.78
FGE	64	34	---	---	0.00	0.00
4-Cl-FGE	56	42	---	1	0.22	0.11
2,4-Cl ₂ -FGE	46	50	---	6	---	---
4-CH ₃ OOC-FGE	(2)	(2)	(2)	10	0.45	0.48
4-CF ₃ -FGE	52	31	17	12	0.54	0.61
4-CN-FGE	49	21	30	14	0.66	0.66
4-NO ₂ -FGE	18	12	70	12	0.78	0.79

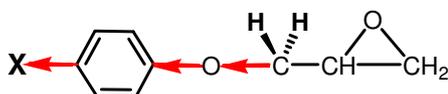
(1) señal por debajo del límite de detección.

(2) aparecen nuevas señales que se solapan con las de algunos grupos finales.

Tabla 2.12.- Cuantificación de los diferentes extremos de cadena y de las uniones irregulares en los polímeros derivados del FGE sustituido obtenidos con 3,5-di-*terc*-buPhOH/t-Bu-P₄.

Como puede observarse en la tabla, existe una clara relación entre el contenido de uniones irregulares presentes en el polímero y la capacidad electroaceptora del grupo sustituyente en el monómero. El único polímero que parece no seguir la tendencia es el poli(4-NO₂-FGE) que, a pesar de poseer el valor de σ^+_p más alto, tiene un porcentaje de uniones irregulares menor que el poli(4-CN-FGE). Sin embargo, este descenso relativo puede estar relacionado con la existencia de reacciones de fragmentación de la cadena que, como se verá más adelante, poseen un mayor peso específico para este polímero.

Por lo que se refiere a los extremos de cadena, también parece existir una relación entre el contenido de grupos insaturados y el carácter electroaceptor del sustituyente, al menos para los primeros términos de la tabla. Así, en el poli(4-Cl-FGE) y en el poli(2,4-Cl₂-FGE) se observa un mayor porcentaje de insaturaciones que en el FGE, como es de esperar por la mayor acidez de los hidrógenos del grupo metileno unido al anillo aromático. Por el contrario, en el poli(4-MeO-FGE) prácticamente no se observan insaturaciones.



Los polímeros que presentan sustituyentes con mayor capacidad electroaceptora parecen seguir un comportamiento distinto, ya que en ellos el contenido de insaturaciones baja significativamente. Este hecho parece confirmar que, a medida que aumenta la acidez del grupo metileno unido al anillo, se favorece otro tipo de reacciones que llevan a la formación de extremos de cadena no considerados hasta ahora. Así, precisamente en estos polímeros se observa con intensidad creciente la señal a ~4.6 ppm designada anteriormente como **Inicio III** (Figura 2.31).

El caso más destacable lo constituye el poli(4-NO₂-FGE) que es el polímero que presenta menor porcentaje de cadenas iniciadas tanto por el grupo 3,5-di-*terc*-butilfenolato como por el 3-(4-nitrofenoxi)-2-propenoxi y en el que predomina el nuevo tipo de extremo.

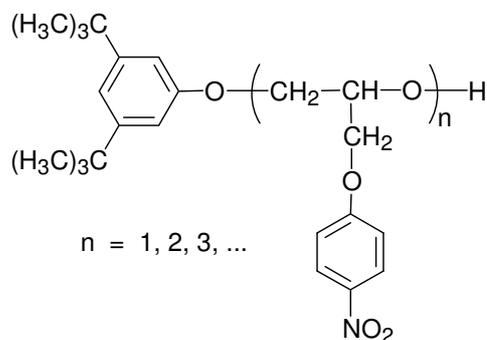
Como se ha comentado anteriormente, otra particularidad de los monómeros con sustituyentes electroaceptores es que el peso molecular calculado por RMN de ¹H a partir del polímero derivatizado con TTMSCS, es menor que el determinado por SEC (**Tabla 2.10**). Este fenómeno empieza a detectarse en el caso del poli(2,4-Cl₂-FGE) y se pone especialmente de manifiesto en los casos del poli(4-CN-FGE) y el poli(4-NO₂-FGE) indicando la presencia de más de un extremo hidroxílico por cadena. Este hecho hace que, además de los extremos anteriormente mencionados, también deba considerarse la posibilidad de la existencia de grupos hidroxilo primario extremos de cadena, al igual que en el caso del PFGE polimerizado con K *terc*-BuO.

De todo lo anterior se deduce que las principales repercusiones de la presencia de grupos electroaceptores fuertes son la formación de uniones irregulares y la aparición de las reacciones que conducen a los extremos de cadena denominados **Inicio III**, que se caracterizan por la señal a 4.9 ppm en el espectro de RMN de ¹H y cuya naturaleza se elucidará a continuación.

Puesto que la intensidad de esta señal es máxima para el caso del poli(4-NO₂-FGE) (**Figura 2.31**), se decidió utilizar este monómero con el fin de realizar una experiencia orientada a identificar esta reacción competitiva. Así, se hizo reaccionar una solución de 3,5-di-*terc*-butilfenolato de fosfazonio en THF con el 4-NO₂-FGE en una relación molar 1:2 durante 24 horas a 60°C. Posteriormente, se llevó a cabo una separación cromatográfica mediante una

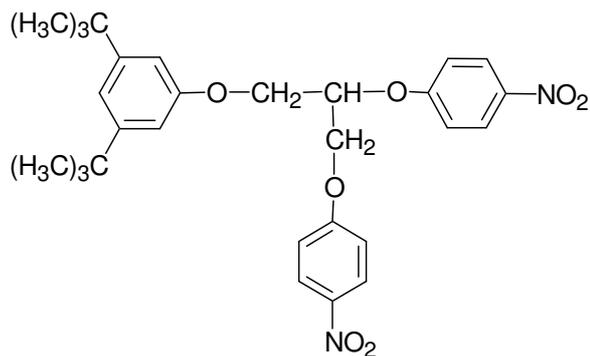
columna "flash" y una identificación espectroscópica de los diferentes productos obtenidos.

El análisis de los resultados puso de manifiesto que el monómero epoxídico se consumía totalmente, formándose como compuesto mayoritario el producto de apertura normal del anillo por el anión fenolato junto con pequeñas cantidades de los correspondientes dímeros y trímeros así como una pequeña fracción oligomérica. La estructura de estos compuestos, que se muestra a continuación, es la esperada para un proceso de polimerización aniónica iniciado por el anión 3,5-di-*terc*-butilfenolato.

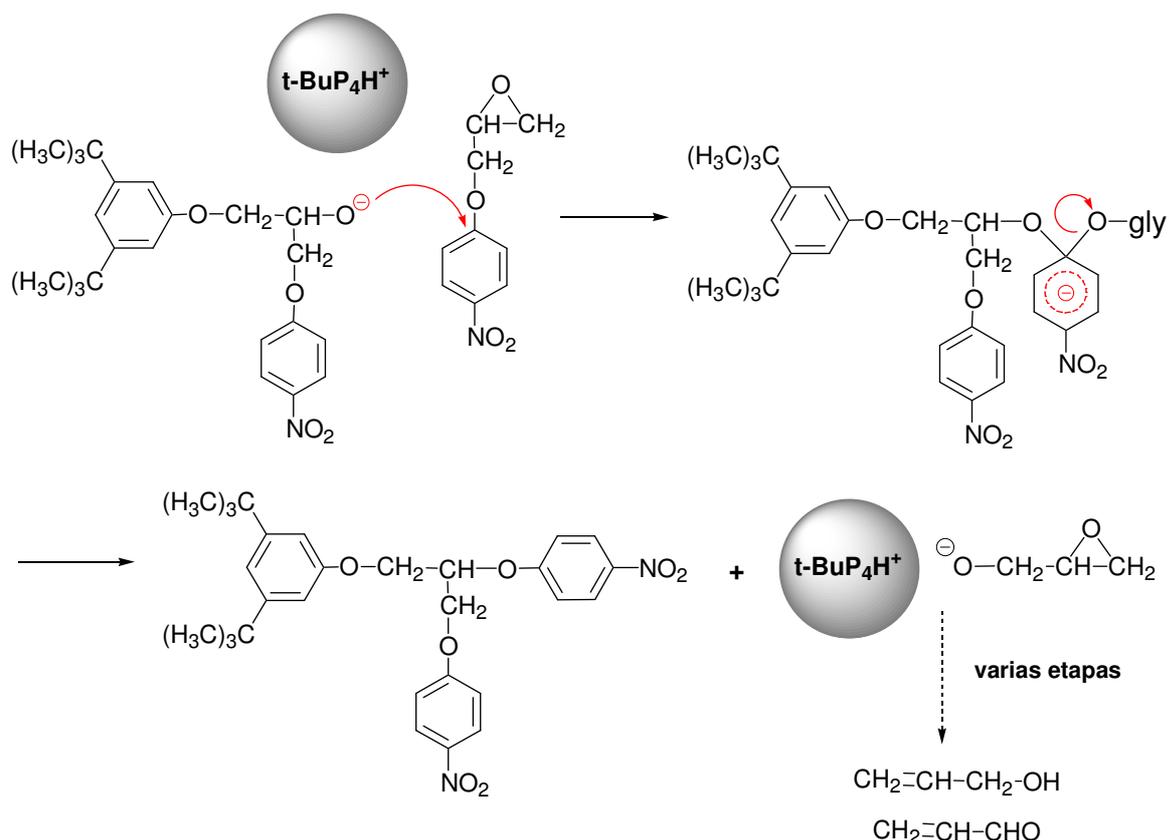


Es de destacar que la caracterización espectroscópica de estos compuestos facilitó la asignación de las señales del espectro del poli(4-NO₂-FGE), que presentaban desplazamientos respecto a las del PFGE debido a la influencia del grupo nitro.

Además de los productos indicados anteriormente, otro se pudo aislar y purificar por cromatografía. Este producto presentaba una estructura distinta a los anteriores y fue necesario un experimento de gHSQC para establecerla. Así, resultó ser el éter p-nitrofenílico del producto de apertura normal del anillo oxiránico por el anión 3,5-di-*terc*-butilfenolato:



La formación de este compuesto sólo puede explicarse mediante una reacción de sustitución nucleófila sobre un carbono aromático en la que el alcoholato de fosfazonio desplaza al grupo glicidiléter según el esquema siguiente:



Este tipo de reacciones es ciertamente desfavorable en la mayoría de sustratos aromáticos, pero se ven favorecidas por la presencia en el anillo de sustituyentes con carácter electroceptor capaces de estabilizar, especialmente por resonancia, la carga negativa del intermedio de Meisenheimer formado. En

la literatura existen numerosos ejemplos de desplazamiento de grupos metoxi y alcoxi por buenos nucleófilos, observándose que la extensión y velocidad relativa del proceso están directamente relacionadas con la capacidad electroaceptora del sustituyente aromático^{185,186-188}. Así, la reacción de S_NAr se encuentra especialmente favorecida cuando el sustituyente activante es un grupo nitro, como es en nuestro caso, y en un menor grado cuando el sustituyente es un grupo ciano. Sin embargo, está generalmente aceptado que para que este tipo de reacción se dé en una extensión aceptable, bajo condiciones de reacción suaves, es preciso la presencia de dos o más grupos activantes en el anillo aromático.

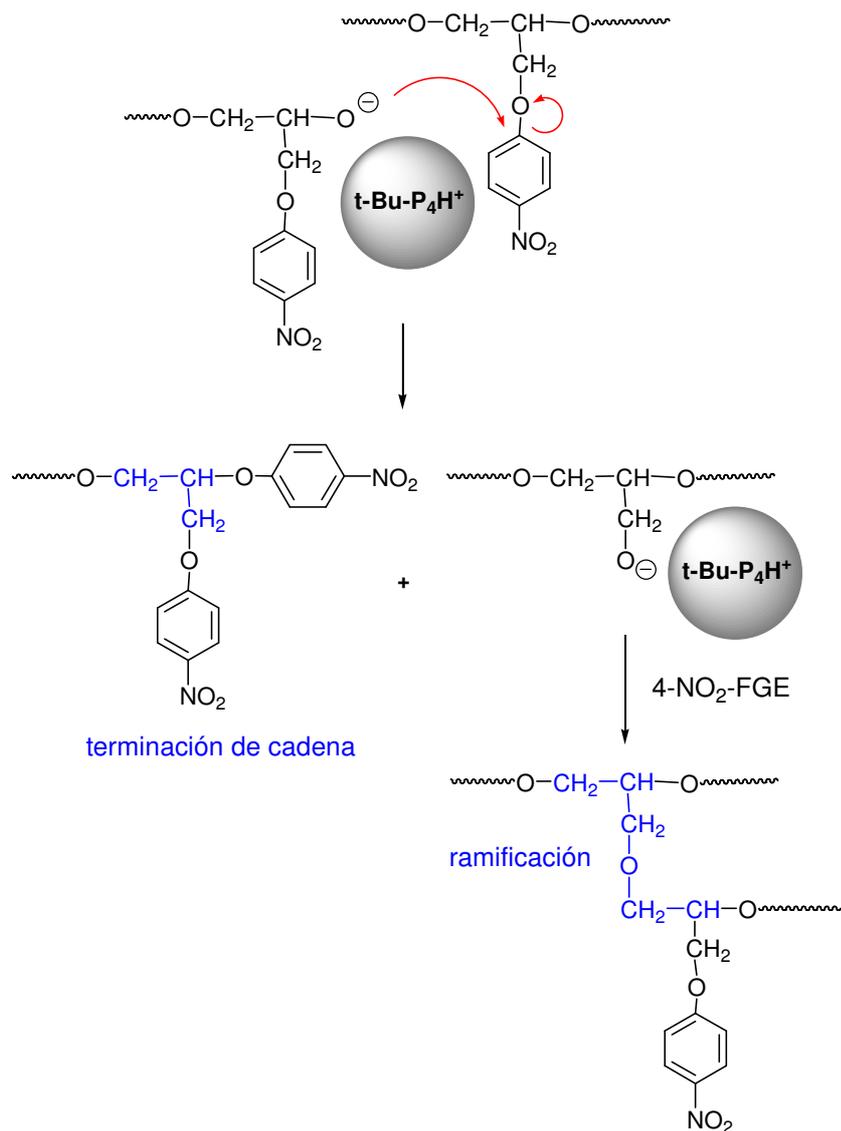
Para confirmar la reactividad de los alcoholatos de fosfazonio frente a la S_NAr se realizó una experiencia en la que se hizo reaccionar la sal de fosfazonio del neopentanol con dos equivalentes de 4-nitroanisol a 60°C durante 48h. La separación cromatográfica de los productos de reacción permitió detectar la presencia de cantidades significativas de 4-nitrofenol y de neopentil(4-nitrofenil)éter, lo que demuestra que efectivamente se ha producido el desplazamiento nucleófilo del grupo alcóxido.

La competencia de las reacciones de desplazamiento nucleófilo sobre el anillo aromático posee una especial trascendencia por lo que se refiere a la microestructura del polímero resultante. La reacción indicada anteriormente también podría darse, en principio, sobre cualquiera de los grupos p-nitrofenilo presentes en la cadena de polímero en crecimiento. Esto supondría un mecanismo de intercambio de cadena no considerado hasta ahora, que conduce a un nuevo tipo de extremo no hidroxílico y al desarrollo de estructuras ramificadas en el polímero.

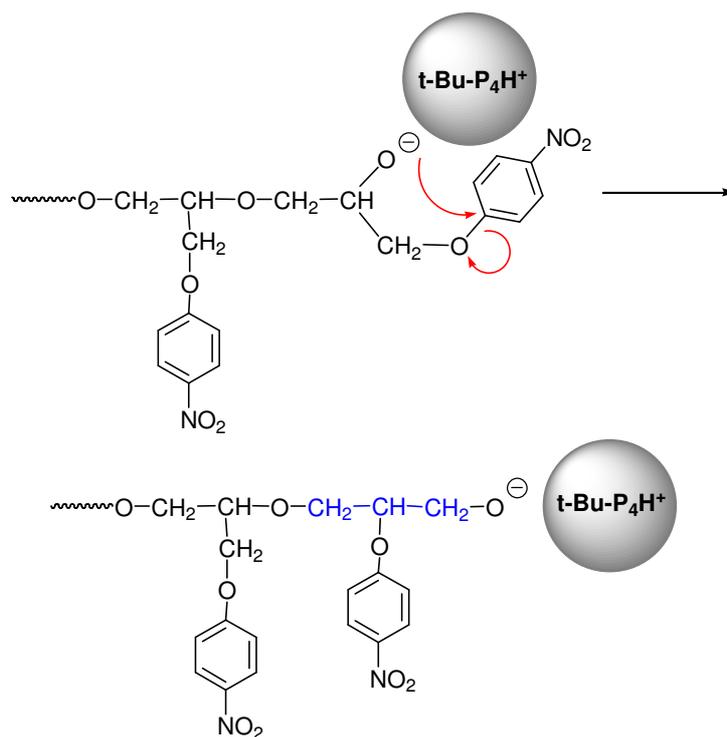
¹⁸⁶ Miller "Aromatic Nucleophilic Substitution" Elsevier. New York (1968) pág. 137

¹⁸⁷ Zoltewicz. *Top. Curr. Chem.* 59, 33, (1975)

¹⁸⁸ C. Paradisi, G. Scorrano. *Acc. Chem. Res.* 32, 958 (1999)



También puede especularse que esta reacción pueda producirse de forma intramolecular, lo que estaría favorecido por factores entrópicos. En este caso la reacción de $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ no conduciría a una ramificación sino a una modificación de la cadena principal en la que uno de los eslabones posee una estructura lineal de tres carbonos:



La presencia de estas unidades singulares pudo en algunos casos confirmarse y cuantificarse por RMN de ^1H y ^{13}C . Concretamente, la terminación de cadena tipo nitrofeniléter puede detectarse por las señales del grupo metínico que, como se ha indicado anteriormente, aparece alrededor de 4.9 ppm en RMN de ^1H y 76.0 ppm en RMN de ^{13}C . La señal del grupo metínico de las unidades lineales de tres carbonos debe aparecer, de acuerdo con los cálculos empíricos, a un desplazamiento algo inferior en RMN de ^1H , coincidiendo posiblemente con la señal a 4.5 ppm correspondiente al grupo metínico en las unidades irregulares. Este hecho podría ser la causa de que en el espectro del poli(4- NO_2 -FGE) la señal a 4.5 ppm sea más ancha y presente un hombro importante (**Figura 2.31**). Por último, la detección de las ramificaciones por RMN resulta incierta, debido a que los desplazamientos esperados en base a cálculos empíricos y a los datos de la literatura¹⁶⁴ son muy parecidos a los del resto de la cadena. Además, la completa interpretación del espectro de RMN de ^{13}C del poli(4- NO_2 -FGE) resulta más compleja que la del PFGE, debido al

distinto desplazamiento de las señales y al hecho de que en un porcentaje importante este polímero está constituido por fracciones oligoméricas.

En todo caso, la presencia de un mecanismo adicional de terminación de cadena y la formación de ramificaciones deben quedar reflejadas en la distribución de pesos moleculares. Los datos recogidos en la **Tabla 2.10** indican un progresivo aumento de la polidispersidad del polímero a medida que aumenta el carácter electroceptor del sustituyente del anillo. El poli(4-NO₂-FGE) presenta una distribución más ancha que el poli(4-CN-FGE), lo que estaría de acuerdo con la mayor extensión con la que parecen producirse las reacciones competitivas antes mencionadas. El mismo fenómeno parece observarse para el poli(4-NO₂-FGE) obtenido con K *terc*-BuO, lo que sugiere que estas reacciones también pueden producirse en cierta extensión con este iniciador.

Por último, se intentaron analizar por MALDI-TOF MS diferentes muestras de poli(4-NO₂-FGE) y poli(4-CN-FGE) obtenidas utilizando como iniciadores 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ y K *terc*-BuO. En el caso del poli(4-NO₂-FGE) no se pudo obtener ningún espectro, ya que la energía suministrada por el láser no conseguía la volatilización de las cadenas ionizadas y en su lugar se producía la descomposición del polímero. Este comportamiento, que se encuentra descrito en la literatura¹⁸⁹, puede relacionarse con la presencia del grupo nitro que, como grupo cromóforo, absorbe la mayor parte de la energía del haz láser produciendo su descomposición.

Por el contrario, en el caso del poli(4-CN-FGE) la ionización se producía sin problemas y se pudieron obtener los correspondientes espectros de MALDI-TOF MS que se muestran en la **Figura 2.32**.

¹⁸⁹ H. Luftmann, G. Rabani, A. Kraft. *Macromolecules*.**36**, 6316 (2003)

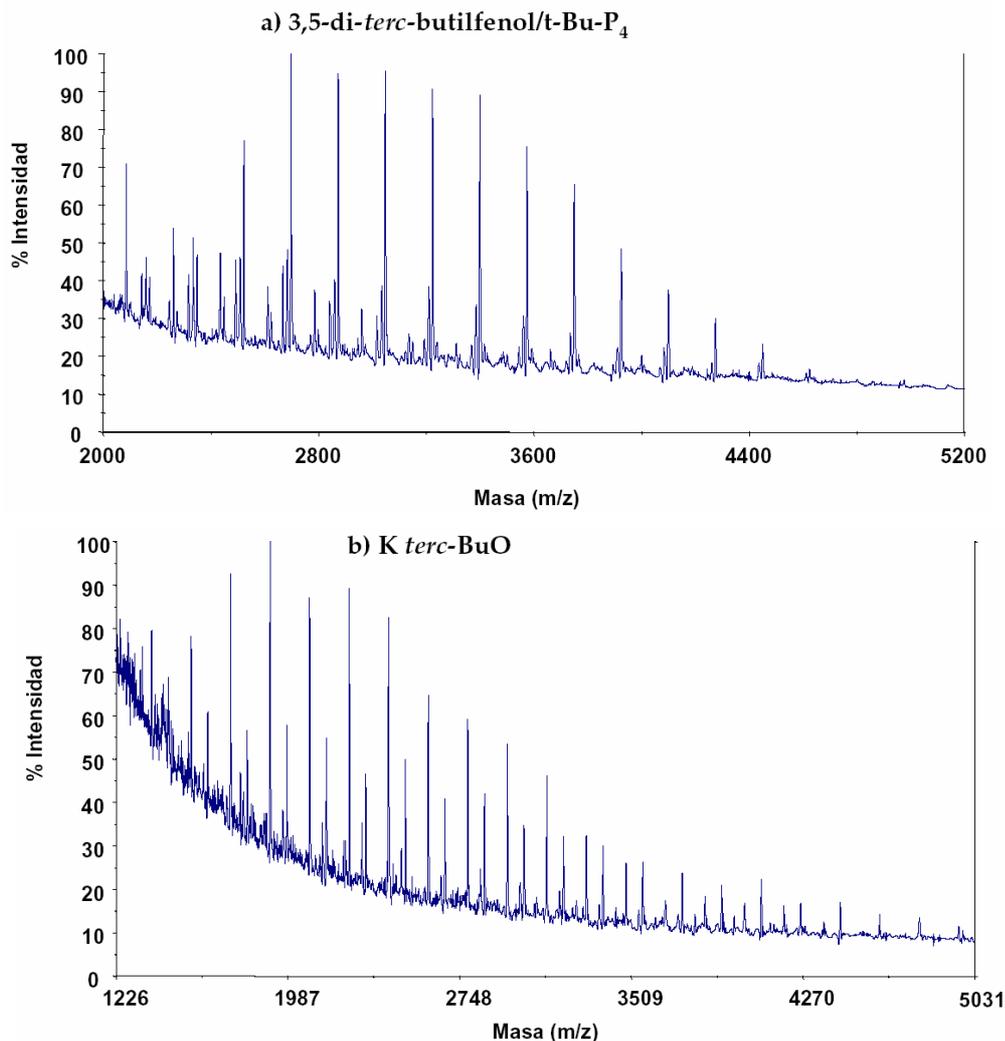


Figura 2.32.- Espectros de MALDI-TOF MS del poli(4-CN-FGE) obtenido con los sistemas iniciadores a) 3,5-di-*terc*-BuPhOH/t-BuP₄ y b) K *terc*-BuO. Espectros registrados en modo reflector, utilizando como matriz dithranol (DITH).

Como puede apreciarse, al comparar ambos espectros se observan notables diferencias, no sólo en la distribución de pesos moleculares sino también, de forma más significativa, en la naturaleza y proporción de las especies presentes.

El polímero obtenido utilizando K *terc*-BuO como iniciador presenta una distribución ancha con un máximo alrededor de 2000 Da (DP ~12), aunque son detectables especies hasta masas moleculares de 6000 Da. En este caso no

puede realizarse un análisis riguroso de la distribución de pesos moleculares, puesto que con esta muestra el espectro tuvo que registrarse en condiciones muy forzadas. Así, aunque el peso molecular determinado por SEC sea significativamente superior (4800 Da), no parecen haberse conseguido ionizar las cadenas de mayor peso molecular más que en un pequeño porcentaje.

Por lo que se refiere a la composición de las especies moleculares que componen el espectro, se pueden detectar tres series de picos que se repiten periódicamente cada 175.1 unidades, lo que corresponde a la masa de la unidad monomérica. En la **Figura 2.33** se representa el patrón seguido por las diferentes secuencias de picos junto con la estructura asignada para cada uno de ellos en base a su masa molecular.

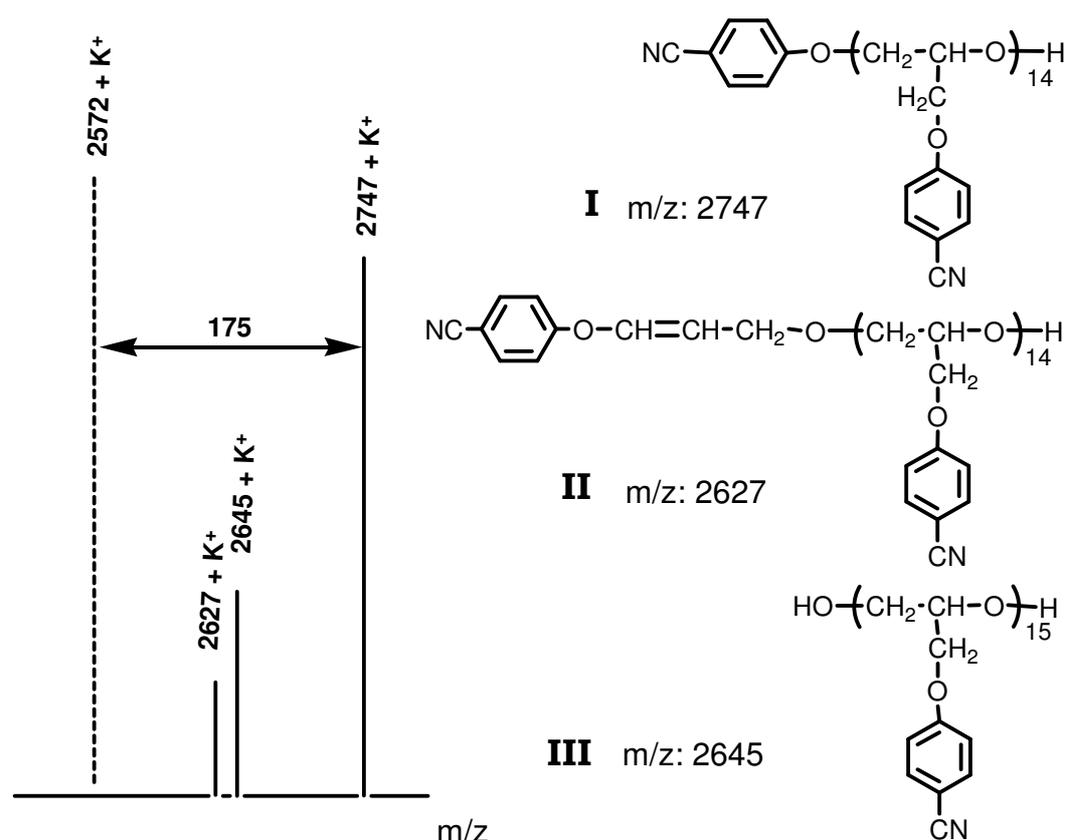
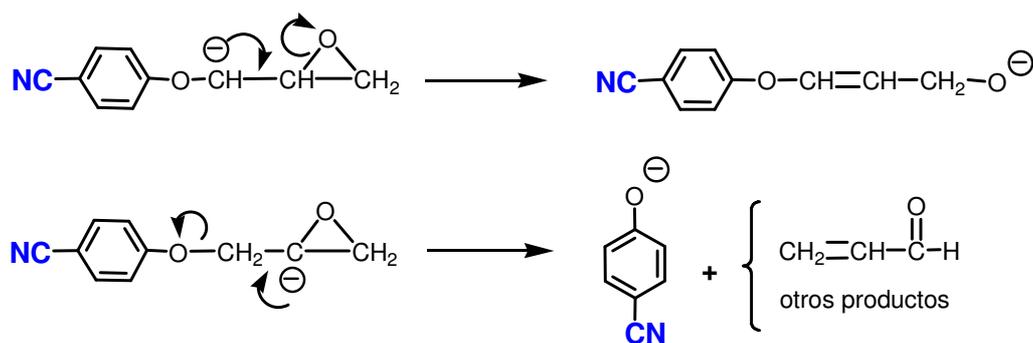


Figura 2.33.- Representación del patrón repetitivo observado en los picos del MALDI-TOF MS del poli(4-CN-FGE) obtenido con K *terc*-BuO.

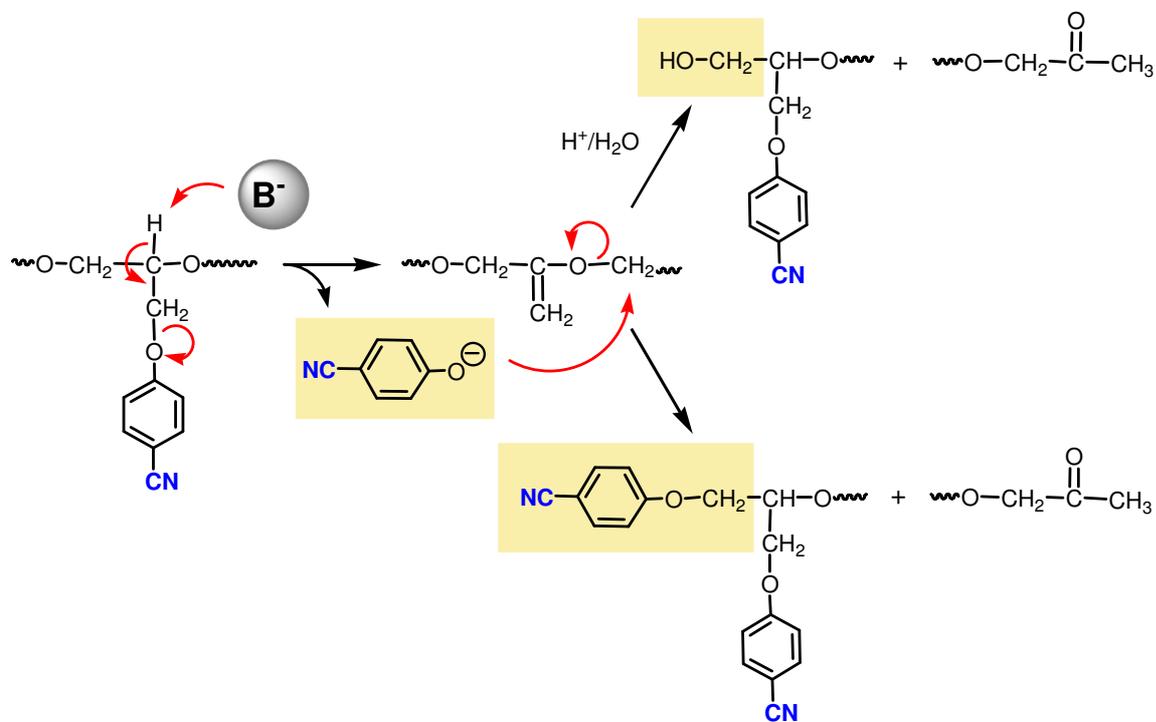
La primera observación importante es que no existen cadenas de polímero iniciadas por el grupo *terc*-butoxi, característica que también se ve reflejada en los espectros de RMN. Como se ha comentado anteriormente, el anión *terc*-butóxido se caracteriza por un débil carácter nucleófilo, sin embargo, en el caso del PFGE, aunque en porcentajes relativamente bajos, sí se detectaban cadenas iniciadas por este grupo. Esto parece indicar que en el caso del poli(4-CN-FGE) la competencia entre el ataque nucleófilo y las reacciones ácido-base está claramente decantada hacia este último tipo de reacciones. De esta forma, sí pueden detectarse cadenas iniciadas por la unidad 3-(4-cianofenoxi)-2-propenoxi resultante de la abstracción de un protón del monómero e isomerización de la especie resultante, aunque a pesar del fuerte carácter básico del anión *terc*-butóxido este inicio de cadena es bastante minoritario.

La segunda observación importante es que el mayor porcentaje de cadenas está iniciado por el grupo 4-cianofenoxi. Este hecho parece confirmar la ruptura del producto de abstracción del protón metínico propuesta anteriormente en la discusión de los resultados cinéticos y que lleva a la generación del anión 4-cianofenóxido.

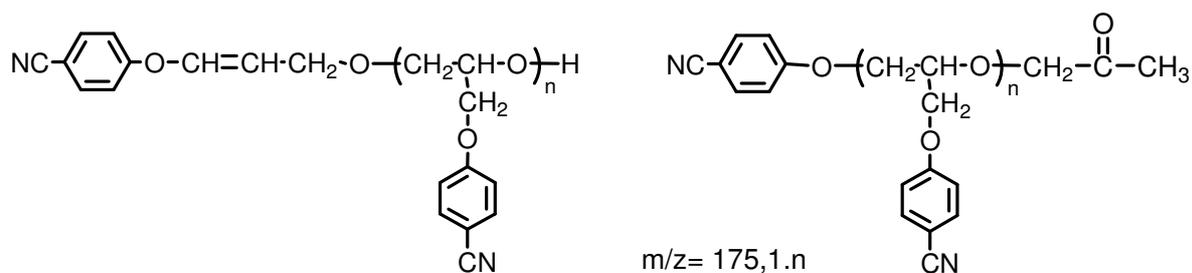


El hecho de que, aunque en pequeña proporción, también se observen cadenas de polímero iniciadas por grupos hidroxilo primario parece indicar que también se produce el proceso de fragmentación de la cadena. La existencia de este proceso supone una segunda vía para la formación de iones 4-cianofenóxido. La competencia de este proceso de fragmentación de la cadena, que se resume en el esquema siguiente, puede confirmarse por la detección de

las especies resultantes en el espectro de MALDI-TOF MS así como de las señales correspondientes en los espectros de RMN.



Según este esquema deberían observarse cadenas con un grupo inicial 4-cianofenoxi y un grupo final 2-oxopropoxi; sin embargo, el hecho de que la masa de estas especies coincida con la de las cadenas iniciadas por el grupo 3-(4-cianofenoxi)-2-propenoxi hace que éstas no sean distinguibles por MALDI-TOF MS. Sin embargo, la presencia de grupos metilcetona parece confirmarse por la presencia de las señales características a 2.2 ppm en el espectro de RMN de 1H y a 26 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C .



El análisis del espectro de MALDI-TOF MS del poli(4-CN-FGE) obtenido con el sistema 3,5-Di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ muestra una distribución de pesos moleculares con un máximo alrededor de 3200 Da (DP ~18) y un patrón más complejo que el obtenido en el caso anterior. En la **Figura 2.34** se representa una de las secuencias de picos de este espectro junto con la estructura asignada para cada uno de ellos.

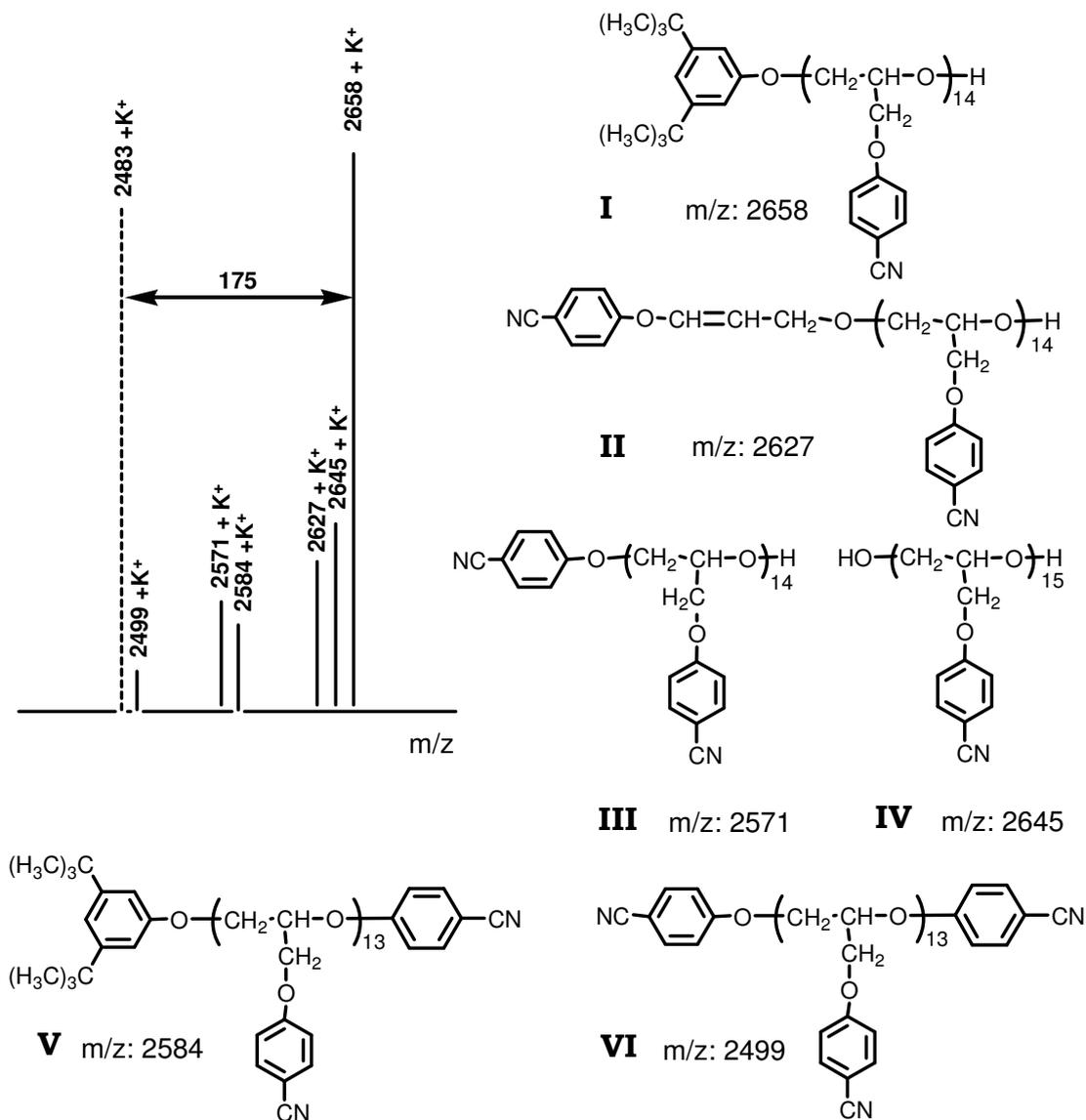


Figura 2.34.- Representación del patrón repetitivo observado en los picos del MALDI-TOF MS del poli(4-CN-FGE) obtenido con el sistema 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-bu P₄.

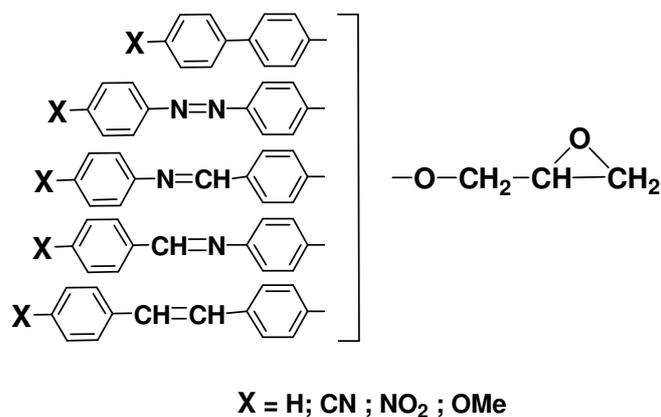
En este caso, el mayor carácter nucleófilo del ión 3,5-di-*tert*-BuPhO⁻ hace que el mayor porcentaje de cadenas esté iniciado por el ataque de este grupo al anillo oxiránico (**I**). También pueden detectarse, aunque en menor proporción, cadenas iniciadas por el grupo 3-(4-cianofenoxy)-2-propenoxy (**II**). Al igual que en la muestra obtenida con K *tert*-BuO como iniciador también pueden detectarse en este caso un determinado número de cadenas iniciadas por los grupos 4-cianofenoxy (**III**) e hidroxilo (**IV**), resultantes de los procesos de fragmentación de la cadena comentados anteriormente.

Además son detectables dos nuevas especies que pueden asignarse, de acuerdo con su masa, a las estructuras **I** y **III** pero finalizadas con un grupo 4-cianofenilo. Estas especies confirman definitivamente la existencia de procesos de sustitución nucleófila aromática, postulados anteriormente en base a los datos de RMN y experiencias adicionales. El hecho de que sólo se hayan detectado las especies **V** y **VI** no implica necesariamente que las cadenas iniciadas por el grupo 3-(4-cianofenoxy)-2-propenoxy (**II**) e hidroxilo (**IV**) no sean capaces de dar este tipo de procesos, sino que sus correspondientes picos posiblemente no son detectables debido al importante ruido de fondo que presenta este espectro.

Otro dato importante que parece desprenderse del análisis del espectro de MALDI-TOF MS es la ausencia aparente de señales a $M^+ - (n \times 102)$ correspondientes a la pérdida de los grupos $-C_6H_4CN$. Es decir, aunque se detectan cadenas que han incorporado este grupo por desplazamiento nucleófilo, no parecen observarse cadenas que lo hayan perdido. Este hecho parece indicar que, de los distintos procesos postulados anteriormente, el más importante debe de corresponder al desplazamiento nucleófilo del grupo glicidílico en el monómero.

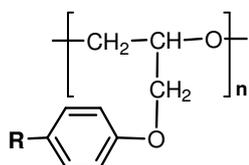
2.2. Aplicación del sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) en la polimerización de monómeros glicídicos derivados del bifenilo, bencilidenanilina, azobenceno y estilbeno.

Finalmente, una vez estudiadas las características del sistema iniciador 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ y la influencia de los sustituyentes electroaceptores en la polimerización de los derivados del fenilglicidiléter, se decidió utilizar este sistema iniciador en la polimerización de derivados glicídicos del bifenilo, bencilidenanilina, azobenceno y estilbeno.



Como se ha comentado en la introducción, el principal objetivo de este último apartado consiste en comprobar si este sistema iniciador permite obtener los correspondientes polímeros con buenas conversiones y con unas adecuadas características de solubilidad que permitan su aplicación mediante la formación de películas. Para ello, se eligieron las mismas condiciones de polimerización utilizadas para el FGE, es decir THF como disolvente, una concentración de monómero de 1 M y una relación monómero/iniciador de 50:1. La temperatura de polimerización escogida fue de 60°C, ya que muchos de los monómeros utilizados presentaban una escasa solubilidad en THF a menores temperaturas.

Prácticamente en todos los casos se observó la completa consumición del monómero y la formación de un abundante precipitado de polímero después de un período de 48 horas. En la **Tabla 2.13** se recogen los resultados obtenidos en los diferentes experimentos de polimerización realizados.



-R	Conv. (%)	color	Sol. (THF)	\overline{M}_n (SEC)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Dp
	96	amarillo	Sol.	4800	1.40	19
	92	amarillo	Sol.	3400	1.46	12
	92	amarillo	Sol.	5000	4.84	16
	95	amarillo	Sol.	4200	1.48	17
	97	amarillo	Sol.	4800	1.81	17
	87	amarillo	Sol.	4300	2.39	14
	98	naranja	Sol.	4000	1.43	16
	94	naranja	Sol.	3800	1.81	14
	---	---	---	---	---	---
	98	blanco	Ins.	---	---	---
	98	blanco	Ins.	---	---	---
	97	amarillo	Sol.	5300	1.94	18
	99	blanco	Ins.	---	---	---
	99 97 (a)	blanco	Sol. Sol.	5900 6200 (a)	1.60 1.52 (a)	22 23 (a)
	98	blanco	Ins.	---	---	---

(a) - Polimerizado con K *terc*-BuO.

Tabla 2.13.- Características de los diferentes polímeros obtenidos.

Como puede observarse, después del proceso de precipitación y lavado con metanol de los crudos de polimerización se obtuvieron los correspondientes polímeros con un excelente grado de conversión (87 a 99%) en todos los casos excepto para el derivado del 4-nitroazobenceno en el que se obtuvo una mezcla de oligómeros junto con una gran cantidad de monómero de partida. Si se analiza el grado de conversión para cada una de las distintas familias de monómeros se observa que, en general, éste disminuye, aunque de forma moderada, al aumentar el carácter electroceptor del sustituyente.

El comportamiento anómalo del derivado del nitroazobenceno tiene que estar relacionado con la fuerte deficiencia electrónica del oxígeno unido al resto aromático. En este compuesto concurren dos funciones, el grupo azo y el grupo nitro, que ejercen un fuerte efecto electroceptor tanto por efecto inductivo como de resonancia. Esta situación, que debe de repercutir en una mayor reactividad del anillo oxiránico, también lo hace en una mayor reactividad del enlace éter que, al encontrarse debilitado, es susceptible de ser atacado rompiéndose y produciendo el fenol de partida, producto que constituye una de las especies detectadas en el crudo de polimerización. Este proceso, que se ha observado con anterioridad para otros monómeros, conduce en este caso a un fenolato muy poco nucleófilo que seguramente no es capaz de iniciar la polimerización del resto del monómero.

Así, salvo esta excepción, en todos los casos se obtuvieron polímeros sólidos en forma de polvo. Estos polímeros eran coloreados al igual que los monómeros de partida, sobre todo cuando presentaban los grupos cromóforos azo y nitro en su estructura.

Estos resultados demuestran la efectividad del sistema iniciador en la polimerización aniónica de monómeros que contienen grupos funcionales como

el amino y el nitro, los cuales dificultan la polimerización cuando se utilizan otros iniciadores como el *tert*-butóxido potásico¹⁹⁰.

Por lo que se refiere a los pesos moleculares de los polímeros, estos son comparables y oscilan entre 3400 y 5900, lo que supone grados de polimerización comprendidos entre 12 y 22. No parece existir una relación clara entre la estructura del monómero o la naturaleza del grupo electroceptor presente y el grado de polimerización alcanzado, aunque los resultados evidencian en todos los casos la importancia de las reacciones de intercambio de cadena estudiadas anteriormente. Por el contrario, sí parece existir una relación entre la anchura de la distribución de pesos moleculares y el carácter electroceptor del sustituyente. Así, dentro de cada familia se observa un aumento de la polidispersidad del polímero al pasar del derivado que no presenta sustituyente al que posee un grupo ciano. Este aumento es mucho más destacado cuando el sustituyente es un grupo nitro, confirmándose así que la presencia de grupos electroceptores favorece la aparición de nuevos procesos de terminación de cadena, lo que ya se ha demostrado anteriormente para el caso de los correspondientes derivados del FGE.

Los polímeros derivados del estilbena, 4'-cianoestilbena, bifenilo y 4'-metoxibifenilo eran sólidos blancos insolubles en THF que, en el caso de los dos primeros, sólo se solubilizaban en disolventes como el DMSO a elevadas temperaturas. El especial comportamiento de solubilidad de los polímeros derivados del bifenilo se encuentra recogido en la literatura y ya ha sido analizado anteriormente en esta memoria, atribuyéndose este comportamiento a la elevada cristalinidad de los mismos puesta de manifiesto por DSC (**Figura 2.27**, pág. 141). El mismo comportamiento parece manifestarse en los derivados del estilbena.

¹⁹⁰ "Modificació de Polimers Derivats de l'Epíclorhidrina amb Grups Mesògens Entrecruables" Tesis doctoral M.L. Callau (2000)

Con la excepción de los casos comentados anteriormente, los bajos pesos moleculares y la naturaleza amorfa de los polímeros obtenidos hacen que éstos sean materiales solubles en los disolventes habituales como el cloroformo y el tetrahidrofurano. Esta característica constituye una cualidad muy importante, ya que posibilita la preparación de películas finas que son necesarias para la mayoría de sus aplicaciones.

Con el fin de confirmar su estructura, todos los polímeros se caracterizaron mediante las técnicas de FTIR y de RMN de ^1H y de ^{13}C , cuando su solubilidad lo permitía.

La caracterización por FTIR se utilizó principalmente para comprobar que los diferentes grupos funcionales presentes en el monómero no habían sido afectados por el iniciador o el medio de polimerización. Así, los espectros de los diferentes polímeros se caracterizan por la ausencia de la banda a $909\text{-}914\text{ cm}^{-1}$, característica de la agrupación epoxi, y la aparición de una banda ancha a $1243\text{-}1251\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la tensión del enlace C-O-C en éteres. Además, se pueden observar las bandas de los sustituyentes unidos al anillo aromático, a $2218\text{-}2222\text{ cm}^{-1}$ para el grupo ciano y a $1509\text{-}1511$ y $1333\text{-}1343\text{ cm}^{-1}$ para el grupo nitro.

Las bandas características de los grupos que conectan los dos anillos aromáticos (C=N, CH=CH y N=N) no pudieron ser identificadas con precisión ya que, al tratarse de grupos funcionales altamente conjugados, su intervalo de absorción $1610\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ coincide con la región donde aparecen las bandas de tensión del anillo aromático, de forma que en todos los casos se observan varias bandas parcialmente solapadas en esa región. Sin embargo, en algunos casos, el análisis de los espectros de infrarrojo de los derivados imínicos puso de manifiesto la existencia de bandas de baja intensidad a 1690 y 2718 cm^{-1} , que denotan la presencia de grupos aldehído aromático y que indican que, en

algunos casos, se había producido una hidrólisis parcial de los grupos imino durante el proceso de precipitación y lavado del polímero.

Por lo que se refiere a la caracterización por RMN de ^1H , en general los espectros presentan los mismos rasgos observados en el PFGE además de las señales características de cada resto aromático. Así, en todos los espectros se observa una banda más o menos ancha entre 3.5 y 4.5 ppm, donde aparecen los 5 protones de la cadena polimérica, además de las señales características de los grupos *terc*-butilo del iniciador (**inicio I**) y las vinílicas de los inicios de cadena resultantes del proceso de transposición (**inicio II**). En la **Figura 2.35** se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de RMN de ^1H del polímero derivado de la bencilidenanilina.

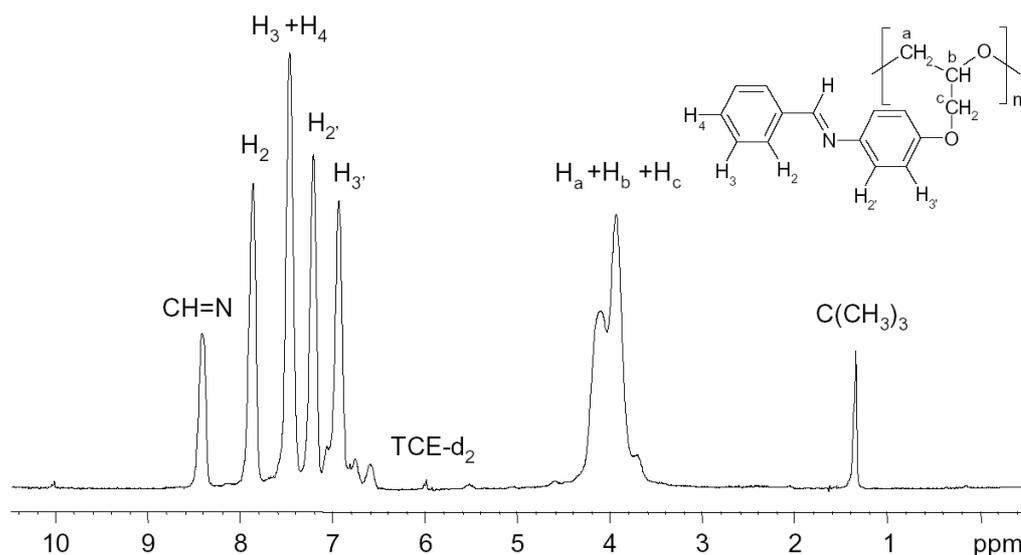


Figura 2.35.- Espectro de RMN de ^1H del poli(4-bencilidenaminofenilglicidiléter) registrado en TCE-d_2 .

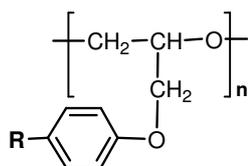
La zona de los espectros por encima de 6.5 ppm es comparable en todos los casos a la misma región en los espectros de los correspondientes fenoles precursores. En ella aparecen los protones aromáticos de los restos estilbena, bifenilo, azobenceno o bencilidenanilina, además de las señales

características de los protones del grupo imino a 8.4-8.5 ppm o del grupo etenilideno a 6.8 y 7.0 ppm.

En los espectros de todos los polímeros derivados del azobenceno y en los del resto de polímeros que presentan sustituyentes ciano o nitro, se observan además otras señales de intensidad variable a ~4.6 y ~4.9 ppm (**Figura 2.36**). El análisis de estas señales ya se ha realizado anteriormente asignándose respectivamente a la presencia de uniones regioirregulares y a la existencia de los extremos de cadena denominados **Inicio III**.

La presencia de estas dos señales en los polímeros con grupos electroaceptores, indica claramente que el ataque a la posición más impedida del anillo oxiránico y el desplazamiento nucleófilo de los grupos glicidilo son fenómenos de tipo general que, aunque en pequeña extensión, acompañan a la polimerización cuando se utiliza un iniciador fuertemente nucleófilo como es el caso del sistema en estudio.

La cuantificación de los diferentes extremos de cadena se realizó a partir de los espectros de RMN de ^1H siguiendo el mismo procedimiento que para el PFGE. En la **Tabla 2.14** se recogen los valores obtenidos para los diferentes extremos de cadena así como el contenido de uniones irregulares para los distintos polímeros. En estos casos, puesto que no se puede asumir que todas las cadenas posean un único grupo hidroxilo final de cadena, los porcentajes de los distintos extremos se han calculado en base al grado de polimerización determinado a partir del peso molecular promedio en número evaluado por SEC y, por lo tanto, sólo tienen un valor comparativo. Además, como puede observarse en el **Anexo 3**, algunos de los espectros registrados presentan señales anchas y parcialmente solapadas por lo que su cuantificación resulta difícil.



-R	Inic. I (%)	Inic. II (%)	Inic. III (%)	Irreg.(%)	CHO (%)
	34	13	(b)	4	0
	23	9	4	8	0
	33	6	10	10	0
	35	8	3	6	21
	49	3	6	7	10
	39	(b)	10	8	8
	34	3	8	6	---
	19	(b)	32	9	---
	(a)	(a)	(a)	(a)	---
	(a)	(a)	(a)	(a)	---
	39	(b)	10	15	---
	(a)	(a)	(a)	(a)	---
	45	5	4	12	---
	(a)	(a)	(a)	(a)	---

a- Polímero insoluble.

b- Señal intensidad inferior al < 2 %.

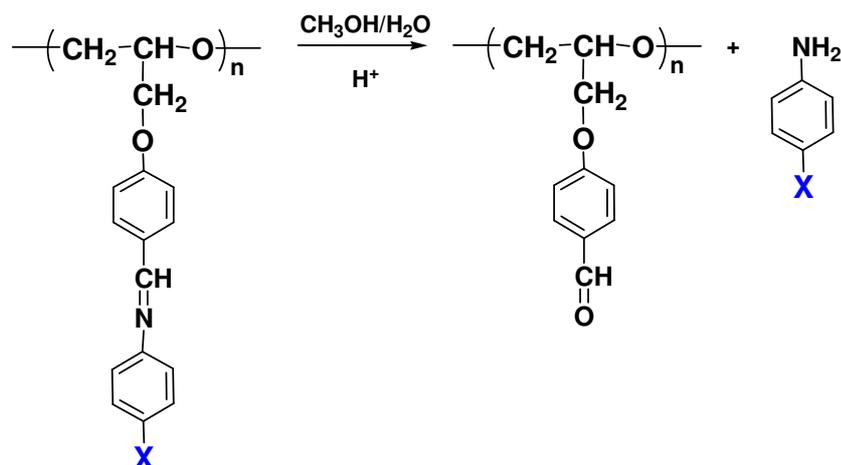
Tabla 2.14.- Características de los polímeros obtenidos utilizando como iniciador el sistema 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄.

En el caso de los polímeros insolubles en THF la estimación de los extremos de cadena no pudo realizarse ya que, aunque pudieron registrarse espectros en DMSO-*d*₆ a elevada temperatura, su resolución no era suficiente y además se desconocía su peso molecular.

Como puede observarse, todos los polímeros presentan un elevado porcentaje de cadenas iniciadas por el grupo 3,5-di-*terc*-butilfenolato procedente del sistema iniciador (**inicio I**), sin que parezca existir una relación clara entre la estructura del monómero y el porcentaje de este tipo de extremos. En el caso de los inicios de cadena insaturados (**Inicio II**), su proporción en general es notablemente más baja que la observada para el caso del PFGE. Además, dentro de cada familia parece existir una relación clara entre el contenido de inicios insaturados y el carácter electroceptor del sustituyente. Así, el porcentaje de grupos insaturados es máximo para el polímero que no presenta sustituyente y disminuye progresivamente a medida que aumenta el carácter electroceptor del mismo. Curiosamente, en el caso del final de cadena con un grupo ariloxi (**inicio III**) se observa el comportamiento contrario y lo mismo sucede con el contenido de uniones irregulares del polímero que aumentan con el carácter electroceptor del sustituyente.

Estos resultados parecen confirmar el comportamiento observado para los derivados del FGE en el sentido que, a medida que aumenta el efecto electroceptor del sustituyente, aumenta la probabilidad de las reacciones de sustitución nucleófila aromática así como la de apertura anormal del anillo oxiránico.

Finalmente, cabe destacar que en el caso de algunos derivados de la bencilidenanilina se observó la presencia de una señal a 9.8-9.9 ppm asignable a la presencia de grupos aldehído aromático. Este grupo funcional, caracterizado anteriormente por FT-IR, proviene de la hidrólisis del grupo imino, seguramente durante el proceso de precipitación del polímero, y es observable en los derivados con el carbono metínico de la unidad imina unido al resto polimerizable.



El hecho de que el porcentaje de hidrólisis disminuya al aumentar el carácter electroceptor del sustituyente se explica por la disminución de la basicidad del N que, de esta forma, resulta menos susceptible de protonarse e iniciar así el proceso de hidrólisis.

En el caso de la otra familia de derivados de la bencilidenanilina también puede considerarse la existencia de procesos de hidrólisis que, en este caso, producirían un grupo amino aromático. La existencia de estas unidades no pudo confirmarse por IR, ya que las bandas características de la tensión N-H aparecen solapadas con las de la tensión del grupo O-H que son más anchas. Sin embargo, en el caso del poli(4-NO₂-C₆H₄-CH=N-FGE) sí parece producirse esta hidrólisis, puesto que en el espectro de RMN de ¹H aparece una señal ancha a ~3 ppm que puede asignarse al grupo NH₂.

Los diferentes polímeros también se caracterizaron mediante RMN de ¹³C. En la **Figura 2.36** se muestra, a manera de ejemplo, el espectro de RMN de ¹³C y de ¹H del polímero derivado del azobenceno junto con las diferentes asignaciones realizadas.

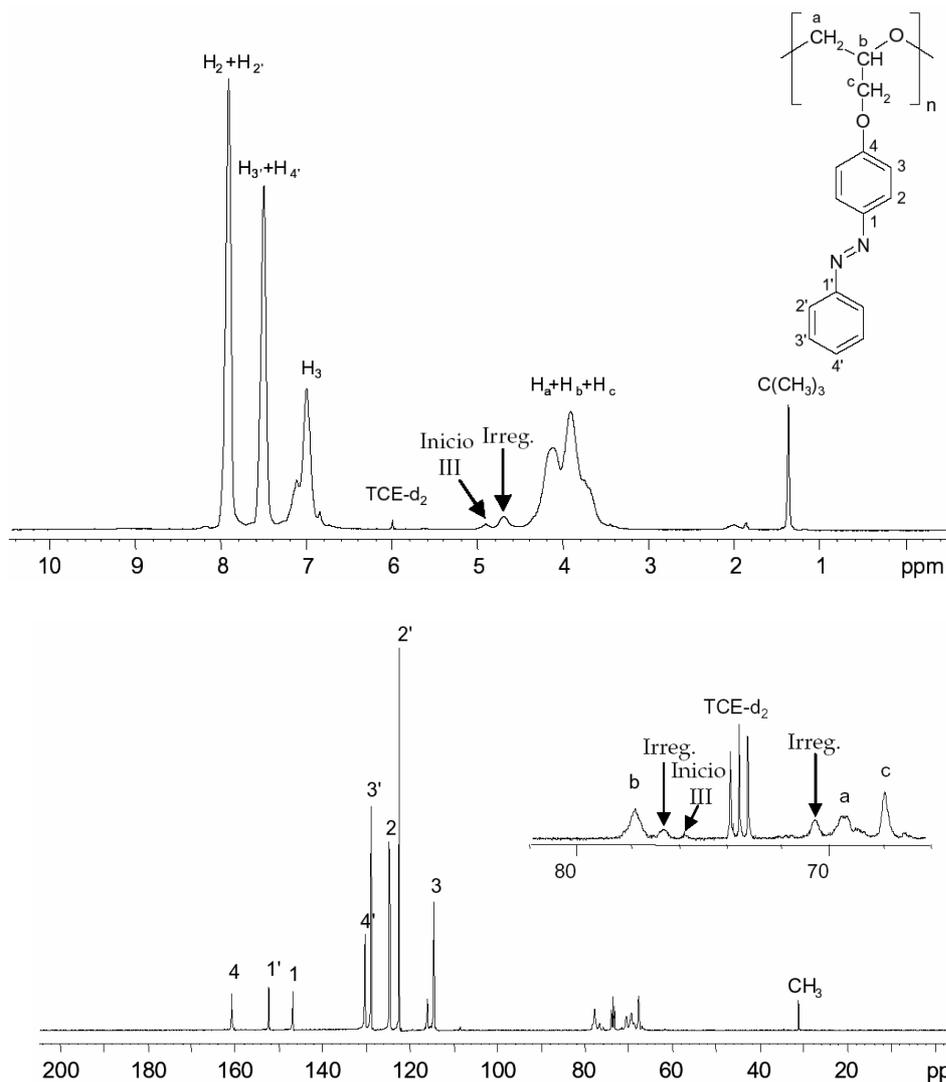


Figura 2.36.- Espectros de RMN de ¹H y ¹³C registrados en TCE-d₂, del poli(4-C₆H₅-N=N-FGE) obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/t-Bu-P₄.

En todos los casos los espectros de RMN de ¹³C presentan señales por encima de 100 ppm correspondientes a los carbonos aromáticos del bifenilo, azobenceno, bencilidenanilina y estilbeno, los carbonos de los grupos imina a 158-161 ppm o del grupo etenilideno a 132 y 124 ppm, así como la señal de carbono del grupo ciano a 118-119 ppm.

En la región alifática de los espectros aparecen las señales de los carbonos de la cadena principal junto con las correspondientes a la unidad final con un hidroxilo secundario, siguiendo todas ellas el mismo patrón

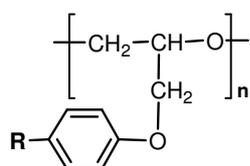
característico observado para el PFGE. Así, como puede observarse en la **Figura 2.36**, la señal centrada a 78 ppm corresponde al carbono metínico (**b**), la centrada a 70 ppm al carbono metilénico de la cadena principal (**a**) y la centrada a 68 ppm al carbono metilénico de la cadena lateral (**c**). La forma ancha, más o menos simétrica, y la ausencia de desdoblamientos en las señales de la cadena principal confirman que se trata de un polímero atáctico.

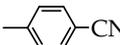
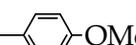
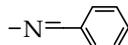
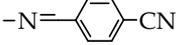
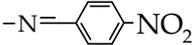
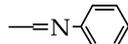
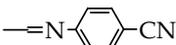
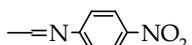
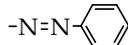
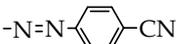
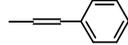
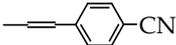
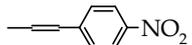
También pueden observarse las señales de los diferentes extremos de cadena identificados. Así, a 34.5 y 31.2 ppm aparecen los carbonos de los grupos *terc*-butilo del iniciador. Las señales correspondientes a los carbonos del inicio de cadena insaturado casi no son observables en la mayoría de los espectros, ya que su proporción es relativamente pequeña y por lo tanto sus señales muy poco intensas. Otro de los extremos de cadena identificables en la mayoría de los espectros de RMN de ^{13}C es el constituido por los grupos hidroxilo primarios, que son identificable por la presencia de una señal metilénica a ~62 ppm que en general es muy débil.

Sin duda, y como se ha comentado anteriormente, la característica más destacable de estos espectros la constituyen las señales que aparecen aproximadamente a 77, 76 y 71 ppm. Las señales a 77 y 71 ppm se deben respectivamente al carbono metínico y metilénico de las unidades irregulares. Por su parte, la señal a 76 ppm corresponde al carbono metínico del extremo de cadena resultante del proceso de desplazamiento nucleófilo estudiado anteriormente (**Inicio III**).

Por último y una vez analizada la microestructura de los diferentes polímeros, se procedió a estudiar sus propiedades térmicas mediante la calorimetría diferencial de barrido. El principal objetivo de este apartado es determinar la temperatura de transición vítrea de los polímeros solubles, para así determinar el rango de temperaturas de trabajo de los films de polímero.

Para ello, todos los polímeros se sometieron a dos calentamientos en DSC. El primero, desde 30°C hasta 150°C a 20°C/min., se realizó con el fin de eliminar la historia térmica del material, mientras que el segundo, desde 30°C hasta 300°C a 20°C/min., fue el utilizado para su caracterización. Los resultados obtenidos en los diferentes termogramas se resumen en la **Tabla 2.15**.



-R	T _g (°C)	T _i (°C)	T _m (°C), ΔH (Kcal/mol)
	---	---	200 (3.37)
	94 90 (a)	163 175 (a)	---
	176	---	222 (3.75)
	60	---	---
	80	---	---
	106	---	---
	56	---	---
	61	---	---
	78	---	---
	58	---	---
	88	182	---
	---	---	217 (3.33)
	108	168	---
	98	157	---

(a)- Polimerizado con K *terc*-BuO.

Tabla 2.15.- Características térmicas de los polímeros derivados del bifenilo, azobenceno, bencilidenanilina y estilbeno.

Aunque en el primer calentamiento muchas de las muestras presentaban pequeñas endotermas, en el segundo calentamiento la mayoría de los polímeros analizados sólo se observaba una transición correspondiente a la temperatura de transición vítrea (T_g). Los polímeros derivados del estilbena, bifenilo y 4-metoxibifenilo mostraban una importante endoterma de fusión tanto en el primero como en el segundo calentamiento. Esta característica revela el carácter semicristalino de estos polímeros, que se manifiesta también en su elevada insolubilidad. Además, en el caso del derivado del 4'-metoxibifenilo también se detectó una transición asignada a la T_g a una temperatura muy elevada (176°C), lo que indica la elevada rigidez del sistema.

Cuatro de los polímeros presentaban además una pequeña endoterma a temperaturas comprendidas entre 157 y 182°C. Esta endoterma, en base a la baja entalpía asociada y a la estructura de los monómeros, se asoció a la isotropización de las mesofases líquido-cristalinas (**Ti**). El estudio del comportamiento líquido cristalino de estos polímeros así como la identificación de la mesofases no se llevó a cabo por considerarlos fuera de los objetivos de este trabajo. Sin embargo, cabe destacar que este tipo de estructuras son utilizadas habitualmente en el campo de los cristales líquidos poliméricos y que está descrito el comportamiento líquido-cristalino para algunas de las estructuras utilizadas en el presente trabajo^{184,191-193}. En la **Figura 2.37** se muestran los termogramas de los polímeros que presentan una endoterma de isotropización.

¹⁹¹ D. Taton, A. LeBorgne, N. Spassky. *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 2941 (1995)

¹⁹² L. Rozes, C. Noël, I. Campistron, M. Thomas, D. Reyx. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2553 (1998)

¹⁹³ D. Taton, A. LeBorgne, N. Spassky, C. Noël. *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 2941 (1995)

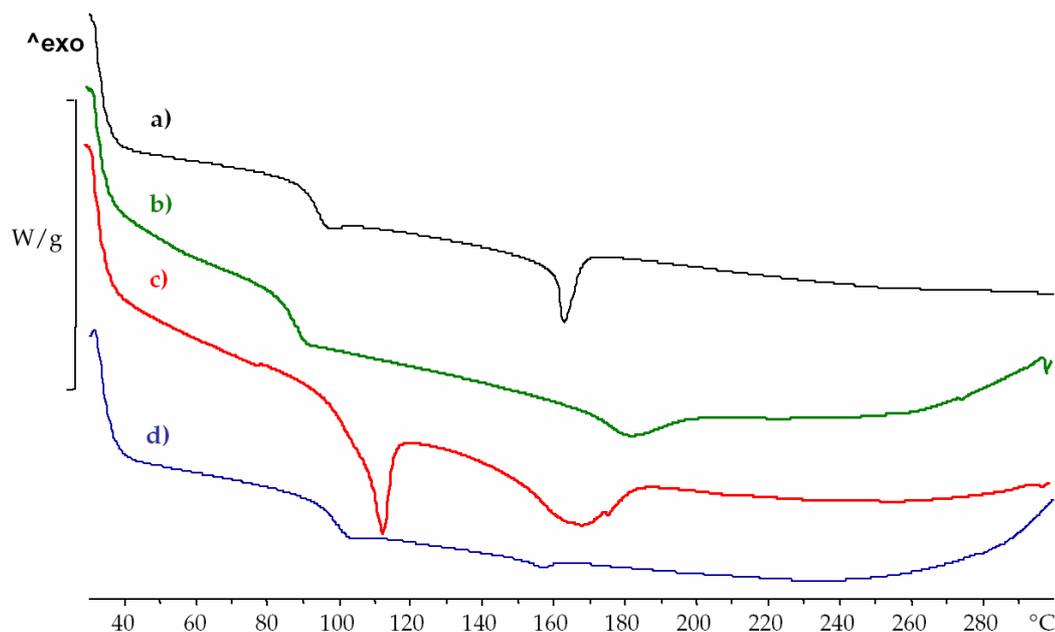


Figura 2.37.- Termogramas de los polímeros derivados del: a) cianobifenilo; b) cianoazobenceno; c) cianoestilbeno y d) nitroestilbeno.

Por lo que se refiere a la temperatura de transición vítrea, la primera observación importante de los valores de la **Tabla 2.15** es que todos los polímeros solubles poseen una T_g por encima de la temperatura ambiente, lo que permite una buena estabilidad dimensional de los filmes resultantes, característica importante desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones. Además, aunque en algunos casos existen diferencias de peso molecular entre las muestras, dentro de cada familia se observa que la T_g aumenta con el carácter electroceptor del sustituyente del anillo. Esto debe atribuirse, entre otros factores, al aumento que experimenta el momento dipolar permanente generado por la existencia de un grupo electrodador (el oxígeno) en un anillo aromático y la presencia de un grupo electroceptor (CN o NO_2) en el otro, este efecto aumenta la interacción entre cadenas facilitando empaquetamientos más compactos.

Con el fin de analizar la influencia de la microestructura en las propiedades térmicas de los polímeros, en la **Tabla 2.15** también se han incluido

los resultados del termograma registrado para el poli(4'-CN-BFGE) obtenido con K *tert*-BuO como iniciador. Las dos muestras de poli(4'-CN-BFGE) tienen un peso molecular comparable de alrededor de 6000 Da (**Tabla 2.13**), pero el polímero obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ presenta un 12% de uniones irregulares (**Tabla 2.14**) mientras que la otra muestra es perfectamente regiorregular.

De acuerdo con los valores de la tabla, la diferente microestructura no parece influir de forma relevante en la T_g , que tiene prácticamente el mismo valor. Sin embargo, la temperatura de isotropización sí parece presentar dependencia con la regiorregularidad del polímero. De esta forma, los resultados sugieren que la presencia de irregularidades dificulta la ordenación de las unidades mesogénicas, disminuyendo significativamente la temperatura de isotropización.

Los resultados obtenidos en este apartado permiten comprobar que para la mayoría de monómeros estudiados, el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ (1:1) permite obtener polímeros solubles y con buenas propiedades térmicas con conversiones muy elevadas y en condiciones suaves. Aunque estas características posibilitan su aplicación en distintos campos tecnológicos, sobre todo como sustitutos de sus análogos derivados del poliestireno, queda por estudiar su capacidad efectiva para la formación de películas estables, así como las propiedades mecánicas y ópticas de los mismos. Todos estos aspectos, que determinan la aplicabilidad de estos materiales, no han sido abordados en el presente trabajo por considerarlos fuera de los objetivos planteados.

2.3.- Caracterización espectroscópica del polifenilglicidiléter, el poli(4-cianofenilglicidiléter) y el poli(4-nitrofenilglicidiléter).

2.3.1.- Caracterización espectroscópica del polifenilglicidiléter obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1).

El adecuado estudio de un mecanismo de polimerización requiere un conocimiento preciso de la microestructura del polímero obtenido, puesto que características como la tacticidad, número y tipo de grupos finales de cadena, ramificaciones, etc. están íntimamente relacionadas con el proceso de polimerización. Por esta razón, en este trabajo, se llevó a cabo una detallada caracterización de los distintos polímeros obtenidos, haciendo especial hincapié en los grupos finales.

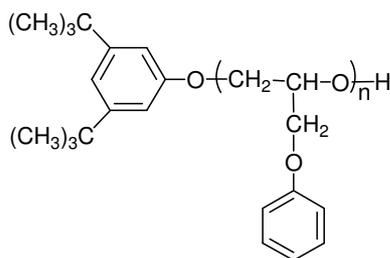
La técnica más generalmente utilizada para la caracterización estructural de polímeros es la resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C^{125-129,194,195}, puesto que permite no sólo la identificación de las diferentes unidades estructurales sino también, en muchos casos, su cuantificación.

¹⁹⁴ K.C. Ramey, W.S. Brey. "Reviews in Macromolecular Chemistry" Eds. G.B. Butler & K.F. O'driscoll. Marcel Dekker Inc. New York. Vol. 2 (1967) pág. 264.

¹⁹⁵ F.A. Bovey. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **20/21**, 105 (1988)

Como polímero de referencia se utilizó el PFGE obtenido por polimerización a 25°C del correspondiente monómero utilizando como sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) y una relación monómero/iniciador 50:1 (Exp. 2 en **Tabla 2.6**, pág. 81). El peso molecular promedio en número determinado por RMN de ¹H es de 3600 Da, lo que supone un grado de polimerización de 24.

De acuerdo con un mecanismo de polimerización aniónico, en que la especie iniciadora es el anión 3,5-di-*tert*-butilfenolato, este polímero debería tener una estructura regiorregular y atáctica, un grupo inicial de cadena 3,5-di-*tert*-butilfenoxi y un grupo hidroxilo final de cadena. Este grupo hidroxilo se formaría como resultado de la protonación, en la etapa de terminación, del anión alcoholato del extremo de cadena en crecimiento.



El polímero elegido como modelo posee una excelente solubilidad en la mayoría de disolventes convencionales, lo que permitió registrar espectros con la necesaria buena resolución, sobre todo en RMN de ¹³C, utilizando muestras concentradas de polímero y un adecuado número de acumulaciones. En la **Figura 2.38** se muestra el espectro de RMN de ¹H de este PFGE registrado en CDCl₃.

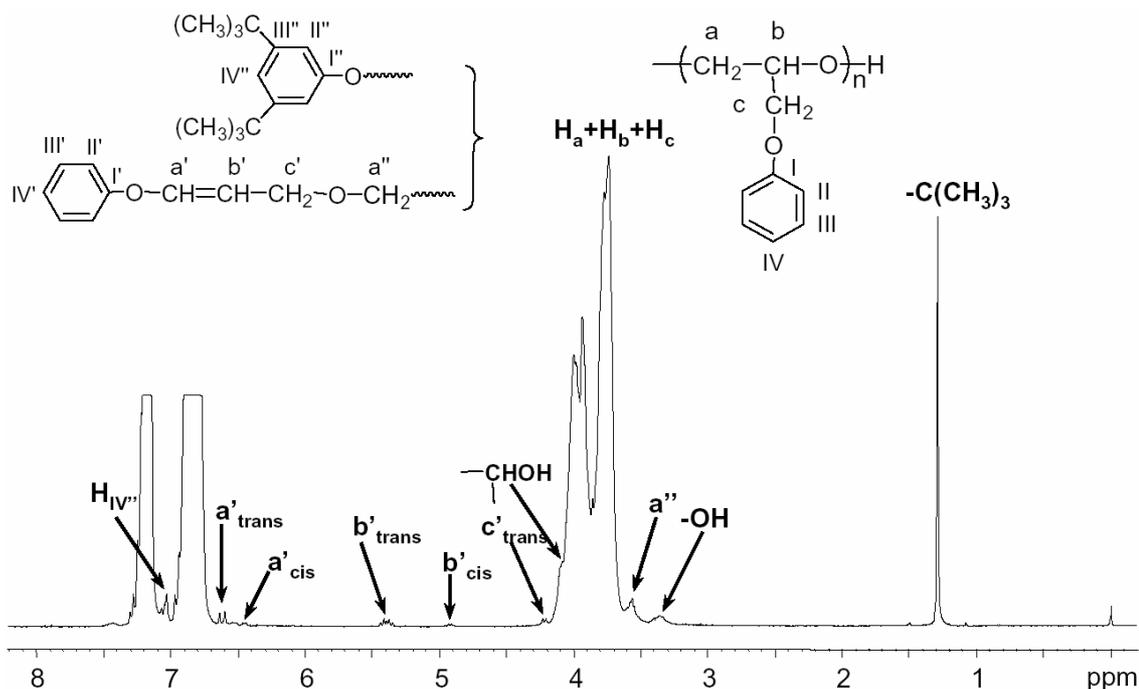
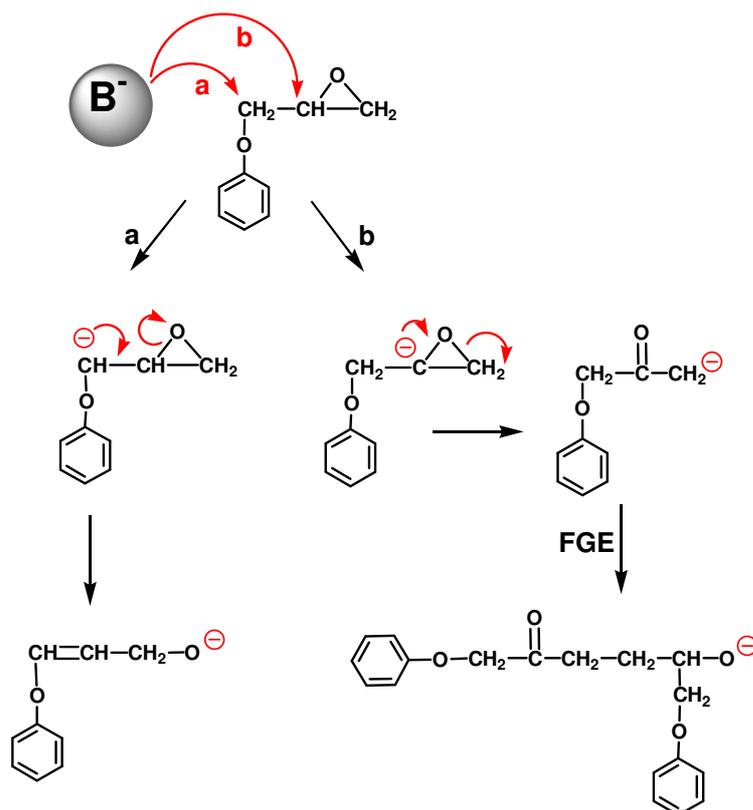


Figura 2.38.- Espectro de RMN de ^1H , registrado en CDCl_3 del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu- P_4 (1:1) a 25 °C.

Como puede observarse en el espectro, además de los protones aromáticos (de 7.3 a 6.7 ppm) y los protones alifáticos (de 4.2 a 3.7 ppm) correspondientes a la unidad repetitiva¹³⁰, se observan numerosas señales de baja intensidad que corresponden a los grupos iniciales y finales de cadena. De entre todas estas señales, las que aparecen a 6.95 y 1.21 ppm pueden ser asignadas respectivamente al protón aromático $\text{H}_{\text{IV}''}$ y a los grupos metilo de la unidad 3,5-di-*tert*-butilfenoxi inicial de cadena, por comparación con el espectro del 3,5-di-*tert*-butilfenol y sus derivados. Entre la región aromática y la alifática de los protones de la cadena principal (de 6.8 a 4.4 ppm) pueden observarse también algunas señales de baja intensidad correspondientes por su desplazamiento a protones vinílicos. Como se ha comentado anteriormente, la presencia de grupos insaturados extremos de cadena ha sido ampliamente descrita en poliéteres^{37-40,42-44,132,133,159,160} y, particularmente, en el caso del PFGE^{44,60,136,139,164}.

La formación de grupos insaturados y carbonílicos en la cadena polimérica ha sido asociada por distintos autores a reacciones de transferencia de cadena con el monómero que dan lugar a aniones 3-fenoxi-2-propenoxi y 3-fenoxi-2-oxopropil que pueden actuar como nuevas especies iniciadoras de forma competitiva con el fenolato. Estos procesos han sido investigados por Stolarzewicz y col.^{39,42,112,113,136} para la polimerización de diferentes epóxidos (incluyendo el FGE y algunos de sus derivados) utilizando *tert*-butóxido potásico como iniciador y DMSO como disolvente. La formación de estas nuevas especies iniciadoras se basa en la abstracción de un protón de la molécula de monómero, como consecuencia de la basicidad asociada, bien al fenolato iniciador, bien al alcoholato del extremo de cadena en crecimiento. El mecanismo propuesto¹³⁶ para este tipo de reacciones se muestra a continuación:

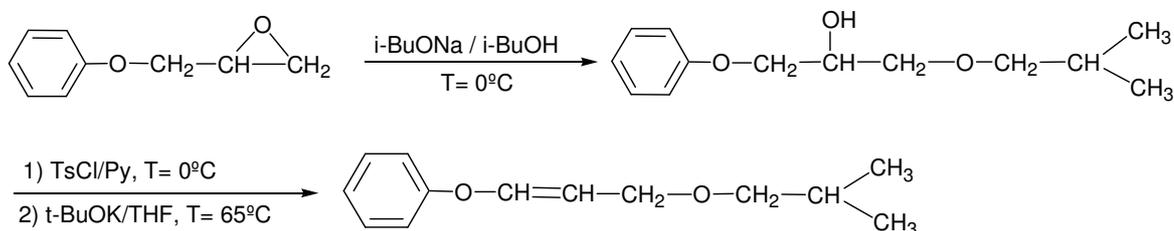


En estos estudios, las especies insaturadas fueron detectadas y cuantificadas mediante valoración titrimétrica, mientras que los grupos carbonilo fueron caracterizados únicamente por espectroscopia de IR. En nuestro caso, ninguno de los polímeros obtenidos con el sistema iniciador 3,5-

di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ presentaba señales atribuibles a grupos carbonilo ni en los espectros de RMN ni en los de FT-IR. Esto indica que esta reacción de transferencia (**b**, en el esquema) no parece tener lugar en nuestras condiciones de trabajo, posiblemente como consecuencia de trabajar en disolventes más apolares que no favorecen la estabilización de iones enolato, como sucede para el caso del DMSO.

Por el contrario, las señales atribuibles a protones vinílicos pueden ser detectadas en distintas proporciones, no sólo en el polímero modelo, sino también en la mayoría de polímeros obtenidos con el resto de iniciadores aniónicos cuando la polimerización se llevó a cabo a 25°C o a temperaturas superiores.

Puesto que la caracterización estructural de estos grupos insaturados, resultado de una transferencia tipo **a**, ha sido poco estudiada mediante RMN de ¹H y ¹³C para polímeros distintos del polióxido de propileno^{196,197}, decidimos utilizar un compuesto modelo con el fin de asignar inequívocamente las señales de este extremo de cadena. El compuesto modelo utilizado fue el 1-fenoxi-3-isobutoxipropeno. Éste se preparó por eliminación en medio básico del tosilato de 3-fenoxi-1-isobutoxi-2-propanol, que a su vez se obtuvo a partir del producto de apertura de anillo del FGE con isobutóxido sódico. Las diferentes etapas sintéticas descritas anteriormente se representan a continuación:



¹⁹⁶ G-E. Yu, F. Heatley, C. Booth, T.G. Blease. *Eur. Polym. J.* **31**, 589 (1995)

¹⁹⁷ V. Jacquier-Gonod, M-F. Llauro, T. Hamaide. *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 12 (2000)

El espectro de RMN de ^1H de este compuesto modelo se muestra en la **Figura 2.39**, donde se recogen las distintas asignaciones realizadas en base a cálculos empíricos y modelos de la literatura^{139,160,196,197}. Este compuesto modelo, como se desprende de la integración de las diferentes señales, resultó ser una mezcla de los isómeros *cis* y *trans* en una proporción 53% y 47% respectivamente. Este resultado indica que la reacción de eliminación bimolecular transcurre con una elevada regioselectividad, al eliminarse exclusivamente el H_β más ácido, es decir, el del grupo metileno directamente unido al grupo fenóxido. Sin embargo, la proporción de isómeros *cis* y *trans* cercana a la estadística indica una escasa estereoselectividad de la eliminación.

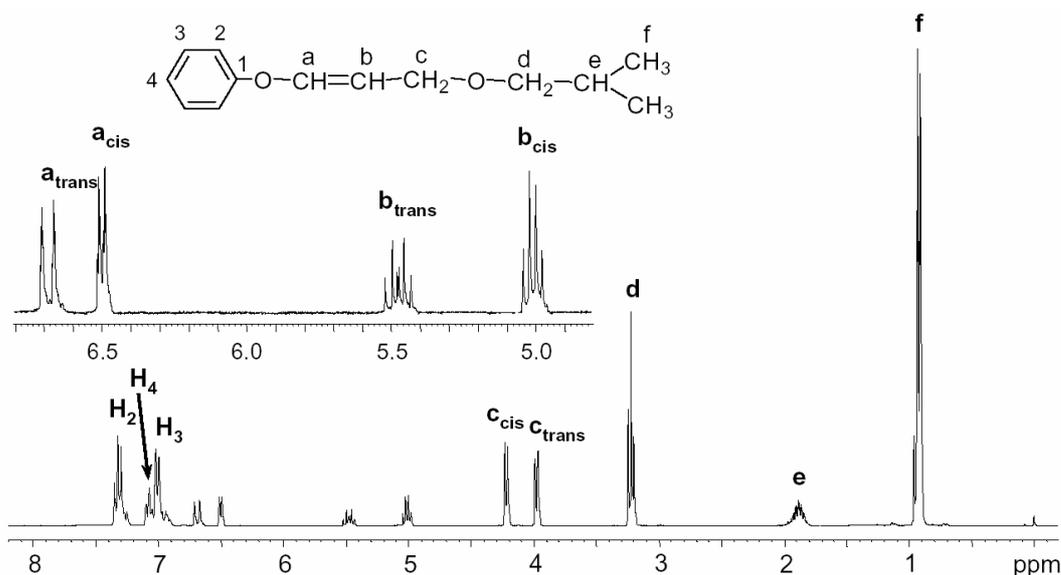


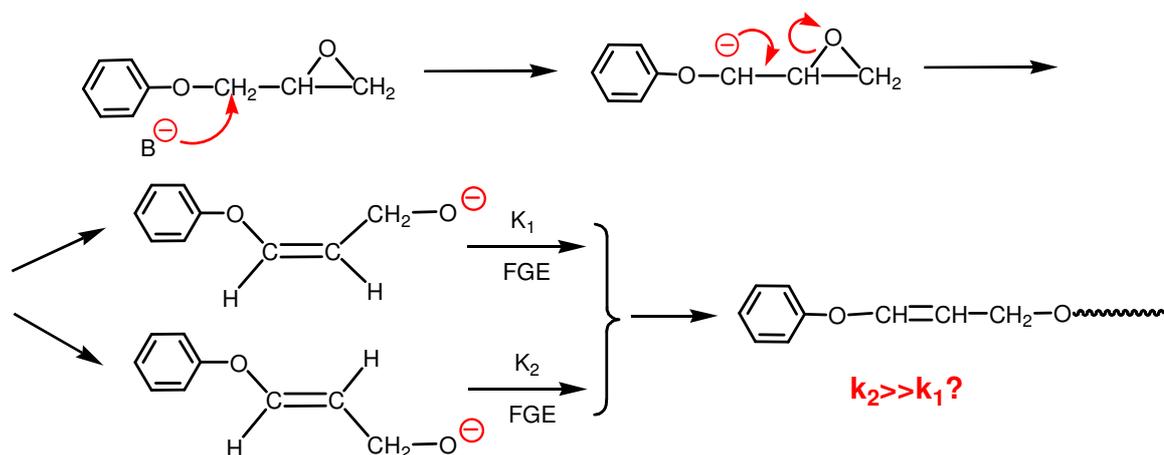
Figura 2.39.- Espectro de RMN de ^1H del 1-fenoxi-3-isobutoxiopropeno registrado en CDCl_3 .

La comparación de las señales del compuesto modelo con las del espectro del polímero (**Figura 2.38**) permitió asignar las señales a 6.62 y 5.40 ppm a los protones vinílicos **a'** y **b'** con configuración *trans* y las señales a 6.45, 4.92 y 4.22 ppm a los protones vinílicos y metilénicos **a'**, **b'** y **c'** de la terminación con configuración *cis*. Si se compara el área de las diferentes

señales vinílicas se puede calcular que la relación de isómeros presente en el polímero es predominantemente trans (84% a 16%).

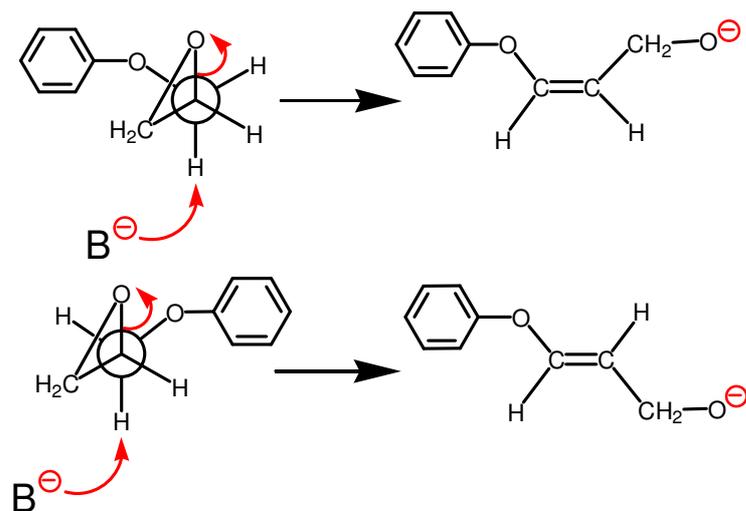
El mayor porcentaje de inicios de cadena con configuración trans podría atribuirse, en principio, a dos causas.

La primera de ellas podría ser que una mayor velocidad de iniciación por parte del alcoholato trans llevara a su mayor incorporación en la cadena de polímero.



Esta posibilidad pudo descartarse por el hecho de que, en el medio de precipitación del polímero, no se detectó ningún producto que pudiera relacionarse con la presencia de especies insaturadas sin reaccionar.

La segunda explicación estaría relacionada con una mayor estabilidad de las conformaciones del monómero que llevan al producto de eliminación con configuración trans. Como puede verse en el esquema siguiente, la conformación que lleva al isómero cis está menos favorecida debido a la compresión estérica entre el anillo oxiránico y el grupo fenóxido.



En el capítulo anterior se ha visto que la proporción de unidades insaturadas aumenta proporcionalmente a medida que progresa la polimerización, lo que demuestra que estas unidades son el resultado principalmente de procesos de transferencia de cadena. Este hecho acentuaría la diferencia entre las dos conformaciones, ya que la base que promueve la β-eliminación, el extremo de polímero en crecimiento, posee una demanda estérica considerable.

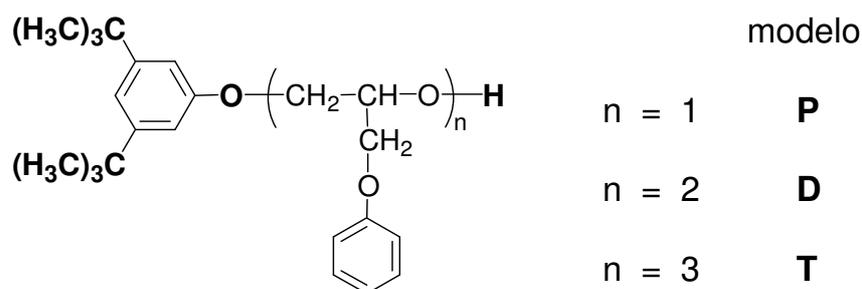
En el espectro de RMN de ¹H del polímero de referencia (**Figura 2.38**), a desplazamientos químicos menores que la señal debida a los protones de la unidad repetitiva aparecen dos multipletes de baja intensidad a 3.57 y a 3.36 ppm. El multiplete a 3.36 ppm pudo ser asignado al protón del grupo hidroxilo secundario final de cadena en base a las siguientes observaciones:

- Esta señal cambia su desplazamiento y su anchura relativa al variar la concentración de la muestra y, de forma más importante, al cambiar el disolvente de CDCl₃ a DMSO-d₆. En este último

disolvente esta señal aparece a 5.08 ppm, desplazamiento característico para protones hidroxílicos secundarios¹⁹⁸.

- b) Esta señal no se observa cuando se registra el espectro de RMN de ¹H del mismo polímero derivatizado con anhídrido TFAA o TAI^{61,199-201}.
- c) Ésta es la única señal que, como se verá más adelante, no presenta correlación con ningún carbono en el espectro gHSQC.

Teniendo en cuenta el mecanismo de polimerización antes comentado, todas las cadenas poliméricas deben poseer este final hidroxílico, por lo que la intensidad de esta señal debe ser representativa del peso molecular de las distintas muestras de polímero. Para determinar el desplazamiento químico del resto de protones de este extremo de cadena hidroxílico se utilizaron los compuestos modelo **D** (**Anexo 1**, pág. 308) y **T** (**Anexo 1**, pág. 309) que representan este extremo de cadena.



La comparación de las señales de estos compuestos modelo permitió determinar que la señal de los protones metilénicos aparecen solapados con la señal correspondiente a los protones de la unidad repetitiva. Por el contrario, la

¹⁹⁸ O.L. Chapman, R.W. King. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1256 (1964)

¹⁹⁹ T. Groom, J.S. Babiec, B.G. van Leuwen. *J. Cellular Plastics.* **10**, 43 (1974)

²⁰⁰ Z. Samek, M. Budesinsky. *Chem. Commun.* **44**, 558 (1979)

²⁰¹ M. Budesinsky, Z. Samek, M. Tichy. *Chem. Commun.* **45**, 2784 (1980)

señal del protón metínico, debido a su mayor desplazamiento químico, se observa como un hombro, más o menos pronunciado, a aproximadamente 4.1 ppm en la mencionada señal de la cadena principal. La relación inequívoca de esta señal con el protón hidroxílico, que aparece a 3.3 ppm, pudo establecerse mediante un experimento bidimensional de correlación homonuclear ^1H - ^1H de gradiente (gCOSY)^{126,202,203}, que se muestra en la **Figura 2.40**.

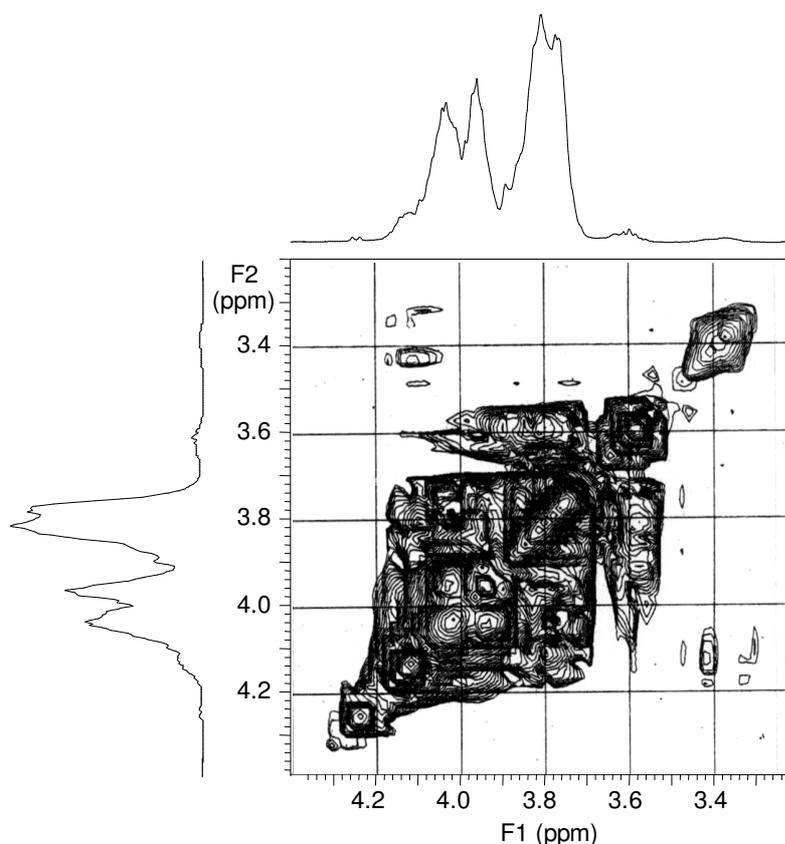


Figura 2.40.- Región alifática comprendida entre 4.4 y 3.2 ppm del espectro de gCOSY del PFGE.

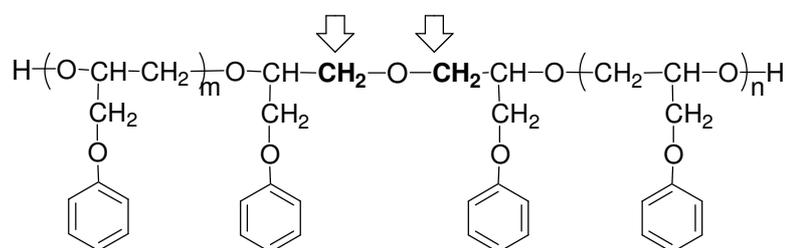
El multiplete que aparece a 3.57 ppm en el espectro de RMN de ^1H del PFGE de referencia (**Figura 2.38**), de acuerdo con los experimentos de DEPT y gHSQC que se analizarán más adelante, corresponde a protones metilénicos.

²⁰² F.A. Bovey, P.A. Mirau. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **34**, 1 (1990)

²⁰³ "Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy" Ed. H. Friebolin. VCH Publishers. New York. Second Edition. (1993)

Esta señal se asignó teniendo en cuenta que aparecía en la mayoría de espectros de los PFGEs obtenidos, con los distintos iniciadores aniónicos, a temperaturas iguales o superiores a 25 °C. Esta señal no aparecía en el polímero obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) a 0°C, el cual se caracterizaba por la escasa presencia de extremos insaturados. Así, por comparación con las señales del compuesto modelo de la **Figura 2.39**, este multiplete se asignó a los protones metilénicos de la unidad repetitiva directamente enlazada al resto 3-fenoxi-2-propenoxi y designada como **a''** en el espectro de la **Figura 2.38**.

Es de destacar que la asignación de esta señal resultó compleja, puesto que las muestras de polímero obtenidas con *t*-Bu-P₄/H₂O o con KOH^{61,131} presentan a aproximadamente el mismo desplazamiento químico (3.5 ppm) una señal ancha asignada a las dos unidades metilénicas que forman la unión cola-cola originada por la naturaleza telequímica de estos polímeros.



La existencia de este tipo de unión en el polímero modelo, podría deberse a la presencia de humedad en el medio de polimerización lo que puede descartarse totalmente en nuestro caso, puesto que, como se discutirá más adelante, esta unión cola-cola queda perfectamente identificada por la aparición de una señal a 70.9 ppm en el espectro de RMN de ¹³C (**Figura 2.46, Espectro a**).

El espectro de RMN de ¹³C, que se muestra en la **Figura 2.41**, presenta como era de esperar una mayor complejidad, pudiéndose distinguir las señales

correspondientes a la unidad repetitiva, que se caracterizan por su mayor intensidad, así como un gran número de señales de baja intensidad correspondientes a los extremos de cadena.

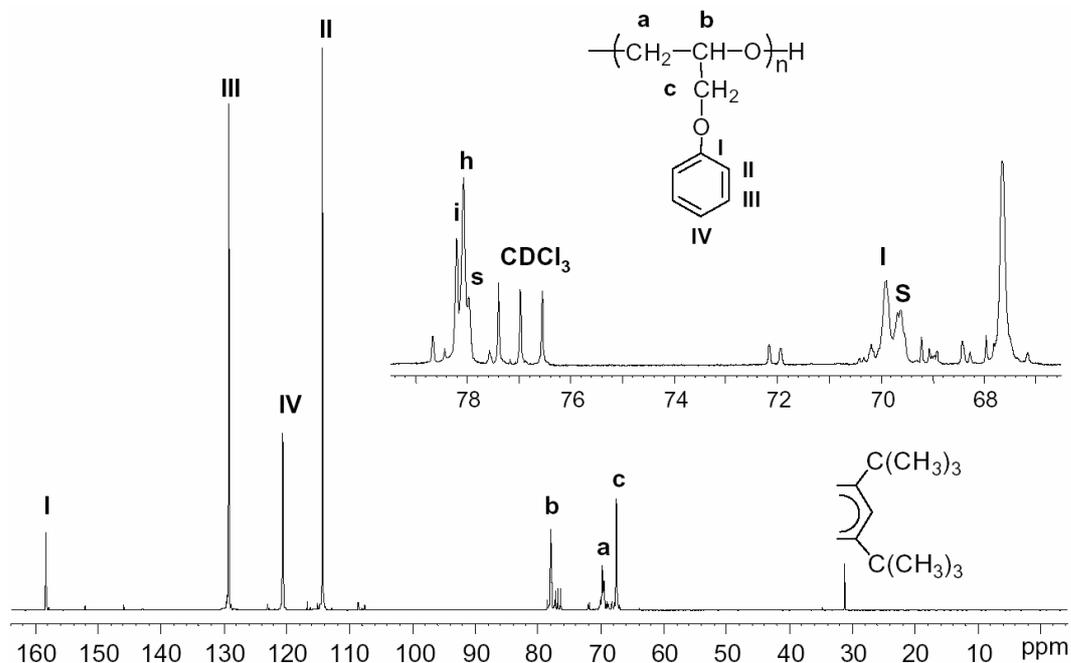


Figura 2.41.- Espectro de RMN de ^{13}C , registrado en CDCl_3 , del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/ $t\text{-Bu-P}_4$ (1:1) a 25°C .

La asignación de las señales correspondientes a la unidad repetitiva se hizo en base a estudios previos realizados en nuestro grupo¹³⁰ sobre este mismo polímero. De esta forma, las señales a 158.6, 129.3, 120.7 y 114.4 ppm corresponden a los carbonos aromáticos **I**, **III**, **IV** y **II** respectivamente, mientras que las señales que aparecen centradas a 78.1, 69.8 y 67.7 ppm fueron asignadas a los carbonos **b**, **a** y **c** respectivamente.

Como puede verse en la ampliación del espectro, el carbono metínico **b** y el metilénico **a** aparecen desdoblados debido a su sensibilidad a la tacticidad de la cadena. Así, de acuerdo con la literatura^{24,129,130,157}, el carbono metínico presenta sensibilidad de triada, apareciendo como tres señales a 78.2, 78.1 y 78.0

ppm asignables respectivamente a las triadas isotáctica (**i**), heterotáctica (**h**) y sindiotáctica (**s**). Por su parte, el carbono metilénico **a** presenta sensibilidad de diada y aparece como dos señales a 69.9 y 69.6 ppm, que pueden asignarse respectivamente a las diadas isotáctica (**I**) y sindiotáctica (**S**). Es de destacar que la señal correspondiente a la diada sindiotáctica posee un desdoblamiento adicional como resultado de su mayor sensibilidad a nivel de tetraada, comportamiento que se encuentra descrito en la literatura para distintos poliéteres²⁰⁴⁻²⁰⁶.

La intensidad relativa de las distintas diadas y triadas permite calcular la tacticidad del polímero teniendo en cuenta las siguientes relaciones estadísticas¹²⁵:

$$I = i + 1/2h$$

$$S = s + 1/2h$$

Los cálculos realizados a partir de la integración de las señales del carbono metilénico (**I**, **S**) y del carbono metínico (**i**, **h**, **s**) en el espectro registrado en condiciones cuantitativas permitieron comprobar que el polímero era atáctico (~50% de diadas isotácticas), tal y como era de esperar de un poliéter obtenido por vía aniónica.

De acuerdo con lo explicado en la caracterización por RMN de ¹H, las señales de baja intensidad que aparecen entre 160 y 100 ppm (**Figura 2.42**) deben corresponder a los carbonos aromáticos de los grupos inicio de cadena 3,5-di-*terc*-butilfenolato y a los carbonos aromáticos y vinílicos de los grupos inicio de cadena 3-fenoxi-2-propenoxi.

²⁰⁴ N. Oguni, S. Shinohara, K. Lee. *Polym. J.* **11**, 755 (1979)

²⁰⁵ A.L. Segre, F. Andruzzi, D. Lupinacci, P.L. Magagnini. *Macromolecules.* **16**, 1207 (1983)

²⁰⁶ J.M. Montornès, J.A. Reina, J.C. Ronda, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 917 (2001)

Figura 2.42.- Ampliación de la región aromática del espectro de RMN de ^{13}C del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/ t-Bu-P₄ (1:1).

Las señales correspondientes al extremo 3,5-di-*terc*-butilfenólico se asignaron por comparación con el compuesto modelo **P** (**Anexo 1**, pág. 307). Así, las señales a 157.9, 152.3, 115.5 y 108.9 ppm corresponden respectivamente a los carbonos **1**, **3**, **4** y **2** de dicha unidad fenólica. Las señales de los carbonos correspondientes a los grupos *terc*-butilo del anillo aromático pueden observarse a 34.9 y 31.4 ppm (**Figura 2.41**). Para la asignación de las señales correspondientes al extremo insaturado se utilizó nuevamente el compuesto modelo 1-fenoxi-3-isobutoxipropeno, cuyo espectro de RMN de ^{13}C se muestra a continuación en la **Figura 2.43**. Como se ha comentado anteriormente, este compuesto es una mezcla aproximadamente 1:1 de los dos isómeros *cis* y *trans*.

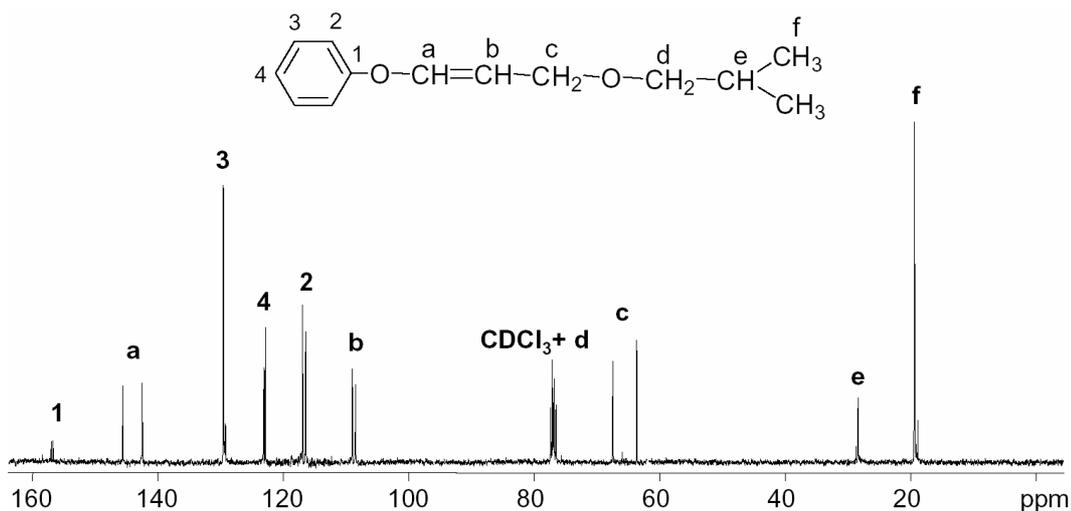


Figura 2.43.- Espectro de RMN de ^{13}C perteneciente al 1-fenoxi-3-isobutoxiopropeno registrado en CDCl_3 .

De esta forma, se pudieron asignar los pares de señales a 158.4 y 158.0 ppm, 123.2 y 123.0 ppm y 116.9 y 116.8 ppm a los carbonos aromáticos **1**, **4** y **2** respectivamente. La señal del carbono **3** no puede observarse, ya que tiene el mismo desplazamiento químico que la del carbono **III** de la unidad repetitiva de la cadena polimérica. Por su parte, los grupos de señales a 146.1 y 143.0 ppm y a 108.7 y 108.1 ppm pudieron ser asignados a los carbonos **a** y **b** de la unidad vinílica. Cabe destacar que la intensidad relativa de cada una de las señales correspondientes a los isómeros trans (siempre más desapantalladas) y cis indica que el porcentaje de grupos insaturados en configuración trans es de alrededor del 82%, resultado que concuerda con el obtenido por RMN de ^1H .

En la región de carbonos alifáticos comprendida entre 80 y 63 ppm aparecen un gran número de señales de baja intensidad que deben de corresponder también a distintos extremos de cadena (**Figura 2.44**).

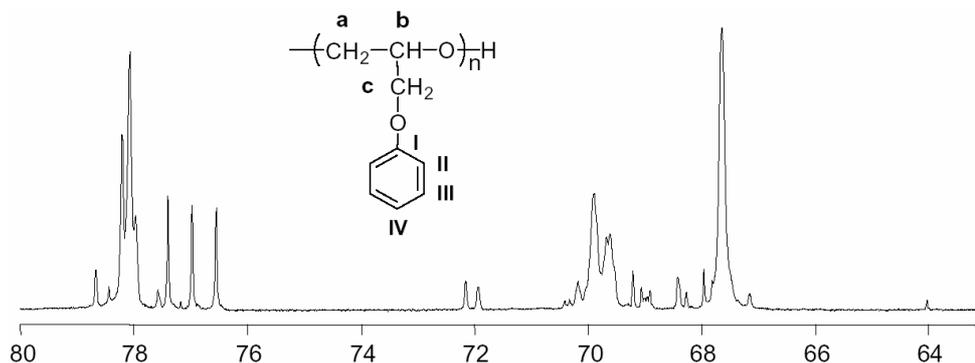


Figura 2.44.- Ampliación entre 80 y 63 ppm del espectro de RMN de ^{13}C del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/ t-Bu-P₄ (1:1).

Para facilitar la identificación de cada una de las señales, se registró un espectro DEPT²⁰³ y se realizó un experimento bidimensional de gHSQC²⁰³, cuyas ampliaciones de la región comprendida entre 80 y 63 ppm se muestran respectivamente en las **Figura 2.45** y en la **Figura 2.47**.

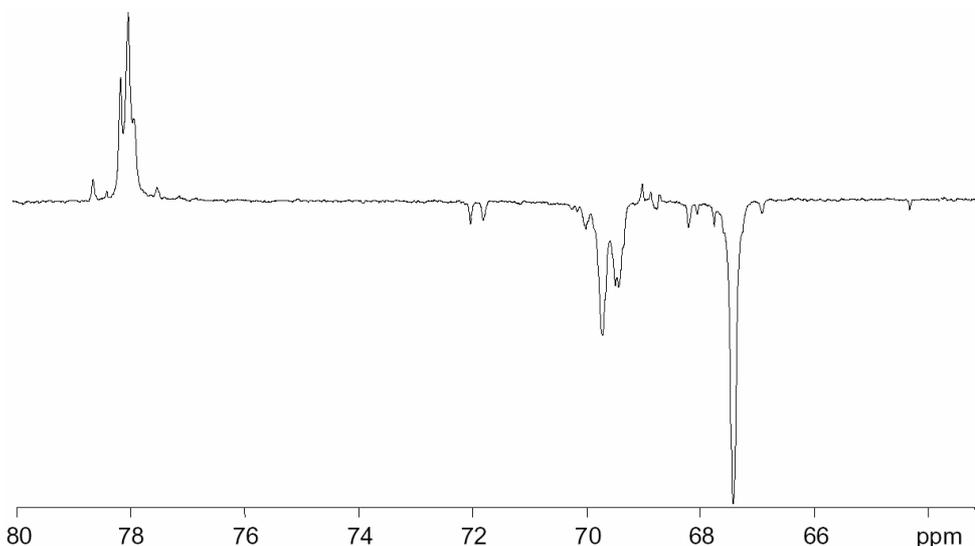


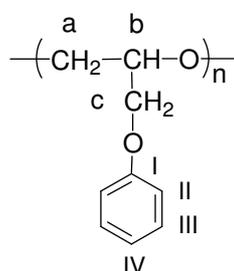
Figura 2.45.- Región de 80 a 63 ppm del espectro DEPT del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/ t-Bu-P₄ (1:1).

El análisis del espectro DEPT permite deducir que todas las señales comprendidas entre 79 y 77 ppm corresponden a carbonos metínicos, mientras que las señales que aparecen entre 73 y 64 ppm son carbonos metilénicos, con la

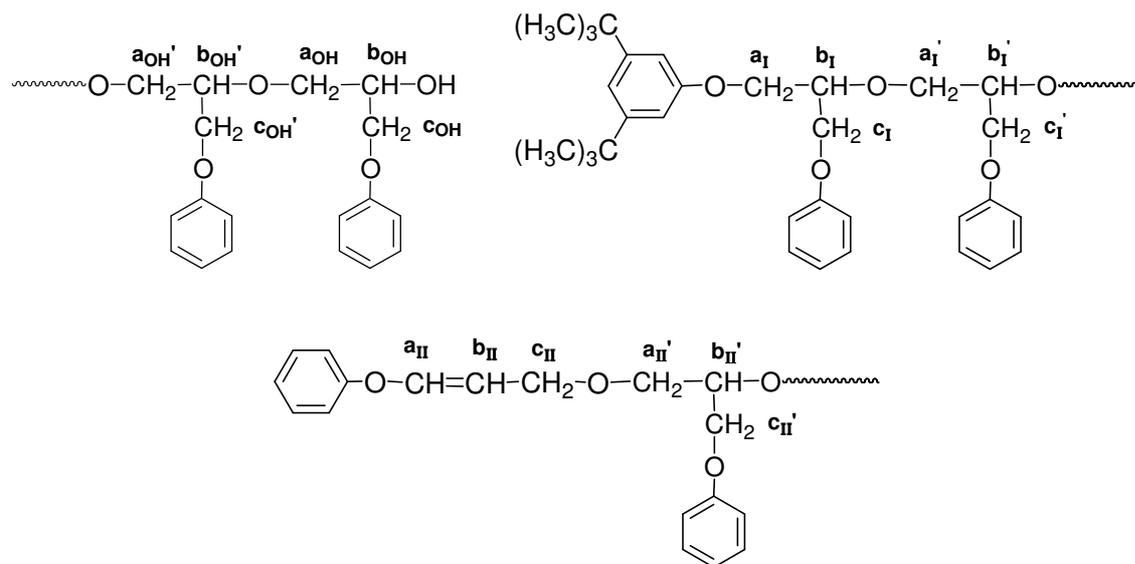
excepción de un triplete centrado a 69.1 ppm que corresponde a un carbono metínico.

Para facilitar el seguimiento de las distintas asignaciones en RMN, a partir de ahora se utilizará la siguiente nomenclatura:

- a) Los carbonos y protones correspondientes a la unidad repetitiva se designarán con las letras **a** (carbono metilénico de la cadena principal), **b** (carbono metínico) y **c** (carbono metilénico de la cadena lateral).



- b) Cuando los carbonos y protones correspondan a la unidad repetitiva de un extremo de cadena se utilizarán las mismas letras con un subíndice que indicará el tipo de extremo considerado: así, para los finales de cadena hidroxílicos se utilizarán **a_{OH}**, **b_{OH}**, **c_{OH}**, para los extremos de cadena con el grupo 3,5-di-*terc*-butilfenoxi (**inicio I**) se utilizarán **a_I**, **b_I**, **c_I**, y para el extremo de cadena insaturado (**Inicio II**) se utilizarán **a_{II}**, **b_{II}**, **c_{II}**. En el caso de observarse señales de la unidad anterior al extremo de la cadena, se utilizará la misma simbología añadiendo una prima (**a'**, **b'**, **c'**).



Las señales correspondientes a las unidades final de cadena con un extremo hidroxílico se asignaron fundamentalmente en base a los estudios realizados previamente en el grupo para el PFGE obtenido con otros sistemas iniciadores^{61,119,130,207}. Según estos estudios, los grupos de señales centrados a 72.1, 69.2 y 68.5 ppm corresponden respectivamente a los carbonos a_{OH} , b_{OH} y c_{OH} de la unidad hidroxílica final, mientras que las señales a 70.2 y 78.7 ppm corresponden a los carbonos $a_{OH'}$ y $b_{OH'}$ de la penúltima unidad del mismo extremo hidroxílico. Todas estas señales se caracterizan por poseer una intensidad relativa similar y muy diferenciada del resto de señales que corresponden a otros extremos de cadena presentes en menor porcentaje. La señal del carbono $c_{OH'}$ aparece a 67.5 ppm y se observa en algunos espectros como un hombro en la señal del mismo carbono perteneciente a la cadena principal (ver **Figura 2.44**). Es de destacar que esta unidad final de cadena presenta una notable sensibilidad a la estereosecuencia; así, las señales de los carbonos metilénicos a_{OH} y c_{OH} aparecen como una diada, mientras que la del carbono metínico b_{OH} aparece como una triada. En la **Tabla 2.16** se muestra la estructura de este extremo de cadena y se recogen los desplazamientos correspondientes a cada uno de los carbonos asignados en el espectro.

²⁰⁷ J.C. Ronda, A. Serra, A. Mantecón, V. Cádiz. *Makromol. Chem. Phys.* **195**, 3459 (1994)

	δ (ppm)	DEPT	Asignación
	78.69	CH	$\mathbf{b'_{OH}}$
	72.12		
	71.97	CH ₂	$\mathbf{a_{OH}}$
	70.21	CH ₂	$\mathbf{a'_{OH}}$
	69.32		
	69.09	CH	$\mathbf{b_{OH}}$
	68.94		
	68.45	CH ₂	$\mathbf{c_{OH}}$
68.30			
67.50	CH ₂	$\mathbf{c'_{OH}}$	

Tabla 2.16.- Asignación de las señales correspondientes a los extremos de cadena hidroxílicos en el PFGE.

La asignación de los carbonos alifáticos del extremo de cadena insaturado (**Inicio II**) se realizó en base a los desplazamientos observados para el compuesto modelo 3-fenoxi-1-isobutoxiopropeno (**Figura 2.43**). Este modelo permitió asignar la señal a 68.0 y 64.1 ppm al carbono c_{II} del grupo 3-fenoxi-2-propenoxi en configuración trans y cis respectivamente. La gran diferencia en el desplazamiento químico de estas señales se debe a la fuerte influencia que tiene el ángulo diedro que forman los sustituyentes en posición γ y al carbono considerado. Este fenómeno se produce cuando existe en la estructura una elevada rigidez conformacional, como en este caso debido a la presencia del doble enlace.

Es de destacar que, solapada con la señal del metino b_{OH} de la unidad hidroxílica final, aparece otra señal en forma de doblete que, de acuerdo con el DEPT, corresponde a un carbono metilénico. Esta señal, junto con las comentadas anteriormente a 68.0 y 64.1 ppm, también debe de estar relacionada con los extremos de cadena insaturados puesto que, como se puede observar en

la **Figura 2.46** no aparece en el espectro del PFGE obtenido con el sistema 3,5-di-*tert*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ a 0°C, ni en el del obtenido con KOH como iniciador (polímeros que no poseen extremos insaturados).

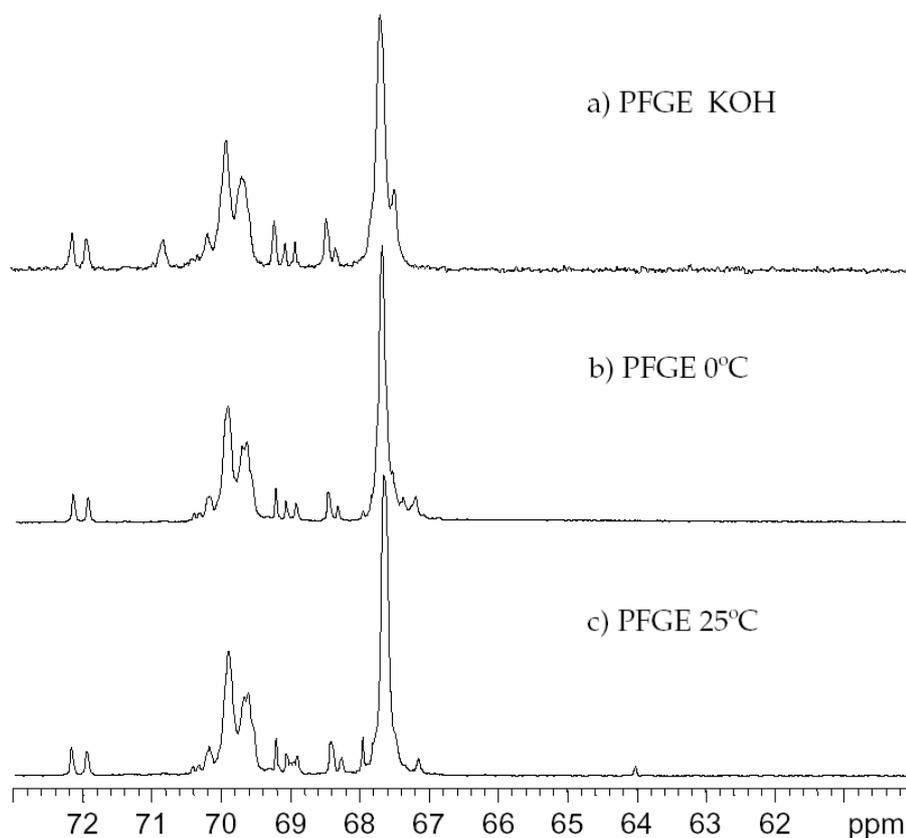


Figura 2.46.- Región de 73 a 60 ppm de los espectros de RMN de ¹³C de los PFGE obtenidos con los sistemas iniciadores a) KOH a 60°C, b) 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ a 0°C y c) 3,5-di-*tert*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ a 25°C

La asignación de esta señal pudo realizarse teniendo en cuenta los resultados del experimento bidimensional de gHSQC (**Figura 2.47**) que se muestra a continuación.

Figura 2.47.- Experimento bidimensional de gHSQC del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-BuPhOH/*t*-Bu-P₄ a 25°C.

Como puede observarse, este experimento permite relacionar inequívocamente esta señal metilénica con el multiplete que aparece a 3.65 ppm en el espectro de protón. Este multiplete ya ha sido asignado a los protones del carbono metilénico **a_{II}'** de la unidad repetitiva contigua a este extremo insaturado.

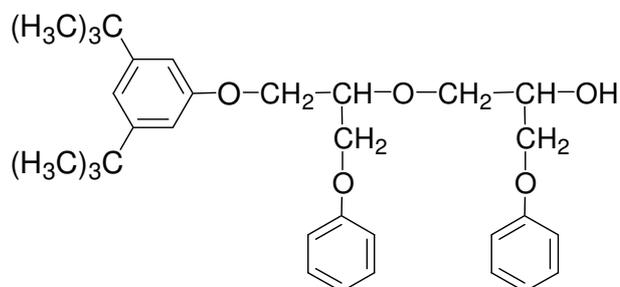
En la **Tabla 2.17** se recogen los desplazamientos de las señales asignados a cada uno de los carbonos del extremo de cadena insaturado.

	δ (ppm)	DEPT	Asignación
	146.07		a_{II} trans
	143.04	CH	a_{II} cis
	108.74		b_{II} trans
	108.16	CH	b_{II} cis
	68.99	CH ₂	a'_{II}
	67.99		c_{II} trans
	64.07	CH ₂	c_{II} cis

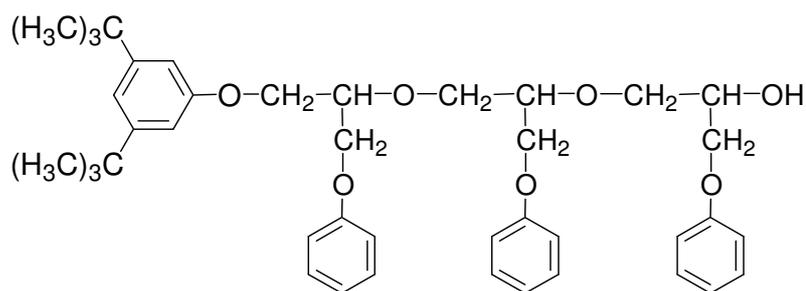
Tabla 2.17.- Asignación de las señales de los extremos de cadena del **inicio II** en el PFGE.

Por último, se abordó la asignación de las señales debidas al inicio de cadena conteniendo el grupo 3,5-di-*terc*-butilfenoxi. Puesto que todos los estudios realizados anteriormente en el grupo de trabajo se referían a muestras de PFGE obtenidas con iniciadores de tipo alcoxídico, los datos existentes no pudieron ser utilizados para la asignación de este tipo de inicio de cadena. En este caso, además de los cálculos empíricos, se utilizaron diferentes compuestos modelo sintetizados con el fin de llevar a cabo la asignación de las señales de forma inequívoca.

La estructura del compuesto modelo dímero, designado como **D** (**Anexo 1**, pág. 308), se muestra a continuación:



Este compuesto se preparó por reacción del 1-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)-3-fenoxi-2-propóxido de sodio con fenil glicidiléter (FGE), tal y como se describe en la parte experimental. En la purificación cromatográfica de este modelo también pudo aislarse una pequeña cantidad de otro compuesto, designado como **T**, que también se utilizó como compuesto modelo y cuya estructura resultó ser la que se muestra a continuación:



La estructura de estos dos compuestos, junto con la del 1-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)-3-fenoxi-2-propanol precursor (designado como **P**), se estableció con la ayuda de cálculos empíricos y experimentos de correlación bidimensional. También se realizaron ensayos de derivatización con TFAA, con el fin de desplazar las señales de los carbonos pertenecientes al extremo hidroxílico. Estos carbonos experimentan apantallamientos o desapantallamientos, en función de su posición relativa al grupo hidroxilo, cuando éste se transforma en el correspondiente trifluoroacetato²⁰¹.

Estos tres compuestos modelo resultaron de gran utilidad, no sólo para la asignación del inicio de cadena que contiene el grupo 3,5-di-*terc*-butilfenoxi, sino también para la asignación del final de cadena hidroxílico, como se ha discutido en el apartado de caracterización por RMN de ¹H.

La comparación del espectro del PFGE de la **Figura 2.41** con los de los compuestos modelo **T** y **D** permitió asignar las señales a 78.5 y 77.6 ppm a los carbonos metínicos **b₁** y **b'₁**, correspondientes respectivamente al extremo de

cadena considerado y a la unidad contigua. Asimismo, el doblete a 70.4 – 70.3 ppm, el hombro a 67.8 ppm y la señal a 67.2 ppm pudieron asignarse respectivamente a los carbonos metilénicos a'_1 de la unidad contigua y a los carbonos a_1 y c_1 de la unidad que soporta el grupo 3,5-di-*tert*-butilfenolato. Todas estas señales se caracterizan por poseer una intensidad relativa similar e inferior a la de las correspondientes a los extremos hidroxílicos, además de que no experimentan ningún desplazamiento significativo cuando el polímero se derivatiza con TFAA. Es de destacar que la señal del carbono a'_1 presenta una sensibilidad de diada, observación que concuerda con el hecho de que esta señal es la que presenta una mayor diferencia de desplazamientos para los dos diastereoisómeros de la mezcla del compuesto T. En la **Tabla 2.18** se recogen los desplazamientos asignados a cada uno de los carbonos del extremo de cadena con el grupo 3,5-di-*tert*-butilfenoxi.

	$\delta(\text{ppm})$	DEPT	Asignación
	157.89	C	I''
	152.31	C	III''
	115.52	CH	IV''
	108.87	CH	II''
	78.48	CH	b_1
	77.59	CH	b'_1
	70.42	CH ₂	a'_1
	70.39	CH ₂	a_1
	67.81	CH ₂	a_1
	67.19	CH ₂	c_1

Tabla 2.18.- Asignación de las señales de los extremos de cadena correspondientes al **Inicio I** en el PFGE.

A modo de resumen, en la **Figura 2.48**, se recogen las diferentes asignaciones realizadas para el PFGE.

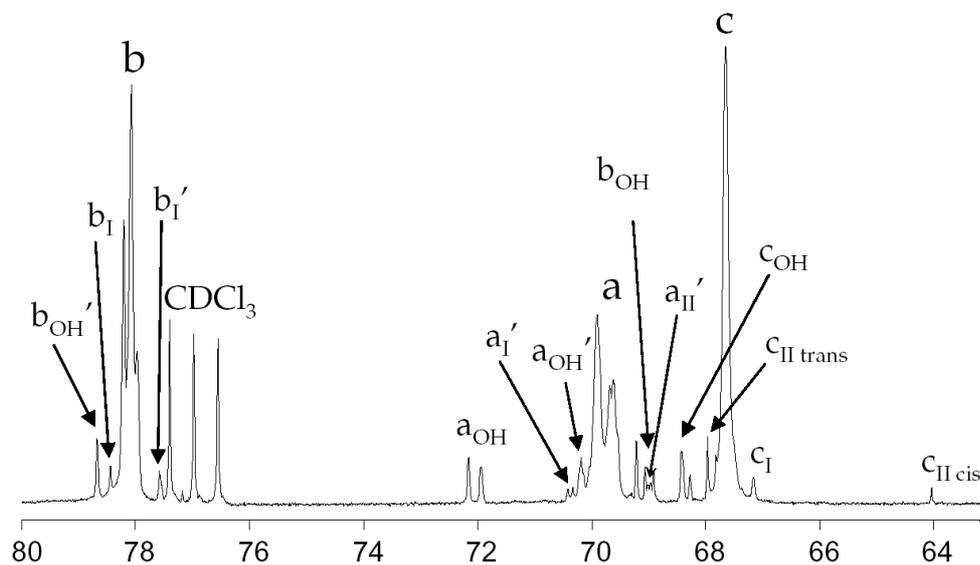


Figura 2.48.- Ampliación entre 80 y 63 ppm del espectro asignado de RMN de ^{13}C del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/ $t\text{-Bu-P}_4$ (1:1).

2.3.2.- Caracterización espectroscópica del poli(4-cianofenilglicidiléter) y el poli(4-nitrofenilglicidiléter) obtenidos con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1).

Una vez establecida la estructura del PFGE obtenido mediante el sistema iniciador en estudio, se pasó a caracterizar la estructura y grupos finales de los distintos derivados del PFGE que presentan sustituyentes en el anillo aromático. La asignación de las distintas señales en los espectros correspondientes, que se recogen en el **Anexo 2**, se realizó por comparación con los determinados para el PFGE.

Como era de esperar, todos los polímeros poseían una naturaleza atáctica, como se pudo deducir de las señales correspondientes a los carbonos de la cadena principal (región comprendida entre 80-66 ppm) del espectro de RMN de ¹³C. En estos casos, a diferencia del PFGE, no se observó claramente la sensibilidad de triada del carbono metínico, que aparecía como una señal ancha, aunque sí se observó la sensibilidad de diada para el carbono metilénico a ~69 ppm. Los diferentes polímeros también presentaban el mismo tipo de extremos de cadena, 3,5-di-*terc*-butilfenoxi y 3-(4-GF-fenoxi)-2-propenoxi, si bien en distintos porcentajes, dependiendo de las condiciones de polimerización y del sustituyente del anillo aromático, como ya se ha comentado anteriormente.

Por lo que se refiere al desplazamiento químico de las diferentes señales alifáticas, para caso del Poli(4-NO₂-FGE) y del Poli(4-CN-FGE), se observaron ligeras diferencias en los espectros de RMN de ¹³C así como un mayor ensanchamiento en las señales de RMN de ¹H. Esta diferencia en los desplazamientos químicos no sólo es debida a la presencia del sustituyente fuertemente electroceptor, sino al hecho de que debido a su escasa solubilidad

en CDCl₃, los espectros de estos polímeros tuvieron que registrarse en TCE-d₂ o DMSO-d₆.

La región de los espectros que presenta una mayor diferencia es la correspondiente a los protones y carbonos aromáticos, donde aparecen las señales de éstos con los desplazamientos característicos, además de las señales del propio sustituyente para el caso de los grupos CN, CF₃ y COOMe. Las señales de los grupos metoxi del Poli(4-CH₃OOC-FGE) y del Poli(4-MeO-FGE) aparecen respectivamente a 3.83 y 3.68 ppm en los espectros de RMN de ¹H y a 51.80 y 50.51 ppm en los espectros de RMN de ¹³C.

En este apartado se ha considerado únicamente el análisis estructural detallado del Poli(4-NO₂FGE) y del Poli(4-CN-FGE), porque son los dos polímeros que presentan mayores diferencias respecto al PFGE. El resto de los polímeros, Poli(4-Cl-FGE), Poli(2,4-Cl₂-FGE), Poli(4-CF₃-FGE) y el Poli(4-MeO-FGE), presentan espectros de RMN de ¹H y ¹³C muy similares al PFGE, por lo que deben de poseer los mismos rasgos estructurales que éste.

Un caso aparte lo constituye el espectro del Poli(4-CH₃OOC-FGE), que presenta algunas señales diferentes a las del resto de los polímeros, como consecuencia de la existencia de reacciones de transesterificación durante el proceso de polimerización. La naturaleza de estas reacciones así como los rasgos estructurales característicos resultantes de las mismas se han estudiado en el apartado de polimerización de este capítulo y, por lo tanto, no se consideraran aquí.

En la **Figura 2.49** se muestra el espectro de RMN de ¹H y la región correspondiente a los carbonos de la cadena principal del espectro de RMN de ¹³C del Poli(4-CN-FGE).

Figura 2.49.- Espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C (región de 80 a 60 ppm) del Poli(4-CN-FGE) registrados en TCE- d_2 .

Como puede observarse, el rasgo diferencial más relevante lo constituye la presencia de una señal a ~ 4.6 ppm en el espectro de RMN de ^1H y de dos señales a aproximadamente 76.7 y 70.6 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C (indicadas con flechas rojas). En este espectro de RMN de ^1H también puede observarse una señal de menor intensidad a ~ 4.9 ppm, que sin embargo en el espectro del Poli(4- NO_2 -FGE) presenta una intensidad muy superior.

En la **Figura 2.50** se muestra el espectro de RMN de ^1H de este último polímero junto con el espectro del mismo polímero obtenido con el iniciador coordinativo de Teysié^{62,208} utilizado como referencia.

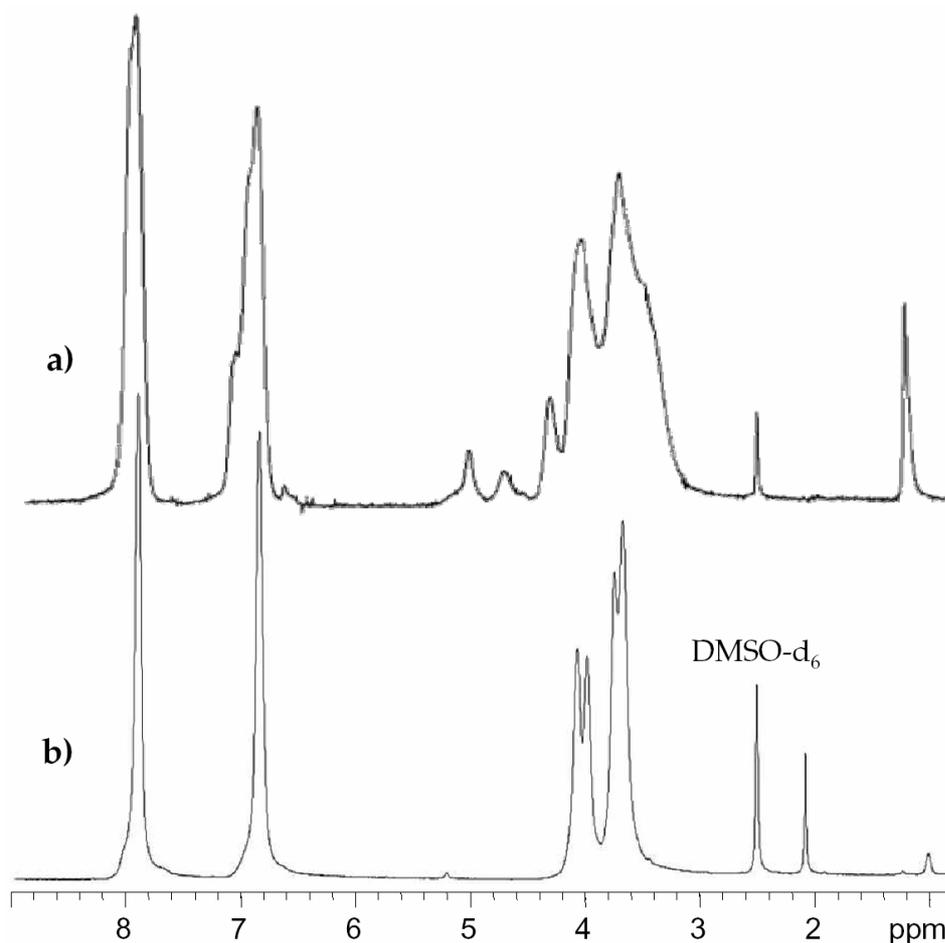


Figura 2.50.- Espectros de RMN de ^1H de los Poli(4-NO₂FGE) obtenidos con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu P₄ (1:1) (a) y con el catalizador de Teysié (b).

En el caso del Poli(4-NO₂-FGE) las señales análogas a las observadas para el poli(4-CN-FGE) a 76.7 y 70.6 ppm del espectro de RMN de ^{13}C se encuentran solapadas con las correspondientes a los carbonos de la cadena principal, que aparecen centradas a 77.5 ppm y 69.0 ppm.

²⁰⁸ J.C. Ronda, A. Serra, V. Cádiz. *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2935 (1997)

En el espectro de RMN de ^{13}C de ambos polímeros también se pueden observar otras señales de menor intensidad a aproximadamente 75.7, 71.4 y 61.2 ppm. La asignación de alguna de estas señales correspondientes a grupos finales se pudo realizar al estudiar la microestructura del PFGE obtenido con *K* *terc*-BuO como iniciador, polímero que también presentaban estas señales y que se analizarán posteriormente.

Por lo que se refiere a las señales de mayor intensidad a 76.7 y 70.6 ppm, como se ha comentado anteriormente, éstas no aparecen en ninguna de las muestras de PFGE obtenidas con el sistema iniciador en estudio. Por el contrario, estas señales son detectables en distinta proporción en la mayoría de los polímeros derivados del bifenilo, azobenceno, bencilidenanilina y estilbena cuando en su estructura existen grupos con fuerte carácter electroceptor, razón por la cual se han relacionado con la presencia de este tipo de sustituyentes.

El análisis del espectro de gHSQC del poli(4-CN-FGE) (**Figura 2.51**) indica que la señal que aparece a 76.7 ppm es un carbono metínico que se corresponde con la señal a 4.56 ppm en el espectro de RMN de ^1H . Por su parte, la señal que aparece a 70.6 ppm es un carbono metilénico que se corresponde con una señal que aparece aproximadamente a 3.70 ppm, solapada con la de la cadena principal.

Figura 2.51.- Fragmento del espectro de correlación bidimensional heteronuclear gHSQC correspondiente a las señales de la cadena principal del Poli(4-CN-FGE).

El espectro de correlación bidimensional gCOSY de este polímero indica claramente que estos dos carbonos pertenecen a una misma unidad de la cadena o a dos unidades que se hallan contiguas, ya que sus respectivos protones presentan un importante acoplamiento. Además, en todos los espectros en los que estas señales no se hallan solapadas con las de la cadena principal se puede comprobar que la intensidad de las mismas es comparable, lo que indica nuevamente que se trata de dos carbonos distintos pertenecientes a una misma unidad estructural.

Es de destacar que en trabajos anteriores realizados en nuestro grupo²⁰⁸ se han preparado algunos de estos polímeros, como el Poli(4-Cl-FGE), el Poli(4-CH₃OOC-FGE), el Poli(4-CN-FGE) y el Poli(4-NO₂-FGE), utilizando iniciadores iónico-coordinativos. Los espectros de RMN de estos polímeros se caracterizan por una menor amplitud de las señales correspondientes a la cadena principal y por la total ausencia de otras señales, especialmente de las comentadas anteriormente. Estas características pueden observarse en el espectro de RMN

de ^1H del Poli(4- NO_2 -FGE) obtenido con el catalizador de Teyssié, que se ha incluido en la **Figura 2.50**.

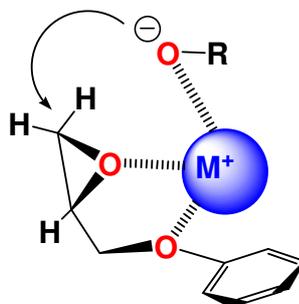
El hecho de que los iniciadores iónico-coordinativos conduzcan a polímeros totalmente regiorregulares hizo pensar en la posibilidad de que las señales a 76.7 y 70.6 ppm fueran debidas a la presencia de uniones irregulares. De hecho, en un trabajo realizado en el grupo sobre la polimerización de ω -bromo-1-alkilglicidiléteres²⁰⁶ se había observado la presencia de dos señales de menor intensidad junto a las correspondientes a los carbonos de la cadena principal. Estas señales, centradas a 77 ppm (CH) y 72 ppm (CH₂), aparecían respectivamente a campos más altos y más bajos que las correspondientes a los carbonos de la cadena principal y fueron asignadas a la presencia de uniones irregulares por el hecho de que sólo se observaban cuando la polimerización se llevaba a cabo con un iniciador catiónico.

En la literatura existen numerosas referencias que describen la presencia de uniones irregulares, tanto en los poliéteres preparados mediante iniciadores catiónicos, como en las fracciones solubles de los preparados mediante iniciadores iónico-coordinativos^{5,23a,109,130,208,209}. Por el contrario, son pocas las que describen la formación de este tipo de uniones en la polimerización aniónica y se refieren exclusivamente al caso de monómeros no glicidílicos como los 1,2-epóxidos (óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, óxido de estireno, etc.)^{129,179-181}.

En trabajos anteriores de nuestro grupo se ha puesto de manifiesto la importancia que posee el oxígeno no oxiránico de los derivados glicidílicos tanto en la velocidad de polimerización como en la microestructura del polímero¹¹⁴. Estos estudios han demostrado que los monómeros que contienen este oxígeno poseen la capacidad de coordinarse de forma bidentada a los

²⁰⁹ T. Biedron, P. Kubisa, S. Penczek. *J. Polym. Sci. Part A*. **29**, 619 (1991)

cationes o centros positivos del catalizador, según sea la naturaleza de éste. Esta coordinación impide el libre giro del monómero y dificulta el ataque al carbono más sustituido del anillo oxiránico y, en definitiva, favorece el crecimiento regiorregular del polímero.



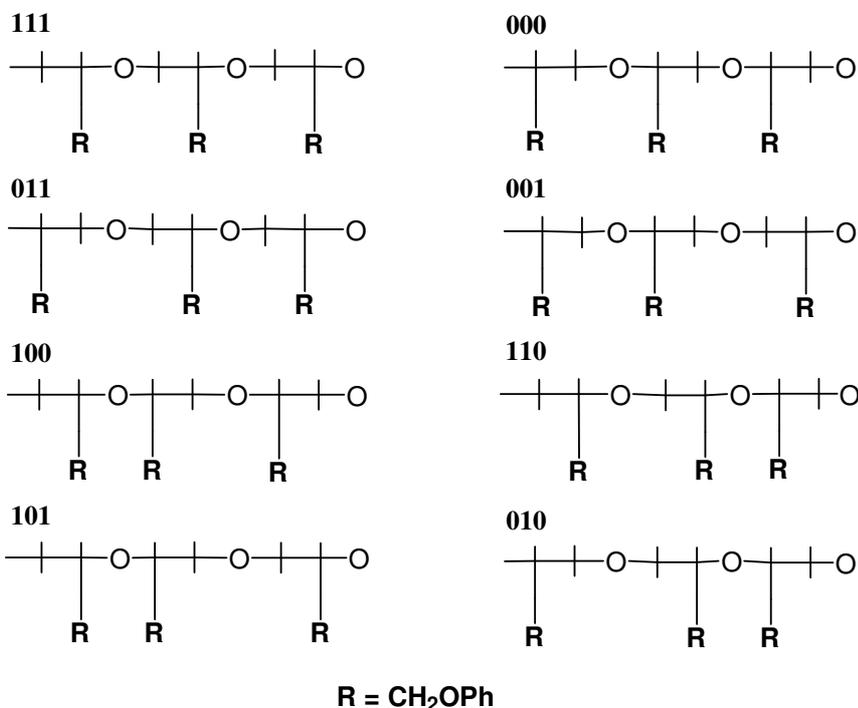
De esta forma, mientras que en la polimerización del fenilglicidiléter (FGE), el bencilglicidiléter (BnGE), el 4-fenoxi-1,2-epoxibutano (POEB) y los alquilglicidiléteres no se observa la formación de uniones irregulares, en el caso del 4-fenil-1,2-epoxibutano (PEB) y los 1,2-epoxialcanos, que no contienen este oxígeno adicional, sí se producen porcentajes variables de este tipo de uniones.

En la literatura existen diversas referencias que describen la asignación estructural de las señales debidas a las uniones irregulares en el caso del PFGE y de alguno de sus derivados como el poli(4-Cl-FGE)^{130,157,210}. Estos polímeros, obtenidos generalmente con iniciadores catiónicos, presentan cantidades variables, pero significativas, de uniones irregulares.

Todos estos estudios concuerdan en el hecho de que en el espectro de RMN de ¹³C se pueden observar 4 señales distintas tanto para el carbono metínico como para el carbono metilénico de la cadena principal. Esta característica se debe al hecho de que, cuando existe un porcentaje importante de uniones irregulares, son posibles distintas regiosecuencias^{125,129}, cuyos carbonos presentan desplazamientos diferentes. Así, para el caso del PFGE y derivados^{130,157} las señales de la cadena principal presentan una sensibilidad de

²¹⁰ J. Xu, K. Hou, R. Song, L. Li, Y. Yu. *Polym. Bull.* **40**, 395 (1998)

triada siendo posibles ocho regiosecuencias en función de la distribución de uniones cabeza-cabeza (H-H), cola-cola (T-T) o cabeza-cola (H-T).

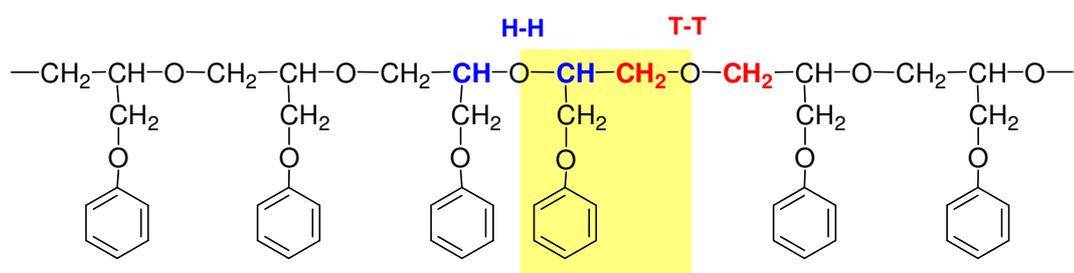


Estas ocho regiosecuencias son magnéticamente equivalentes dos a dos, de forma que sólo se detectan como cuatro señales diferentes en el espectro. Así, en el caso del metileno de la cadena principal del PFGE, las señales son las siguientes:

<i>Señales</i>	<i>Triadas</i>	<i>Tipo de unión</i>
69.8 ppm	000 + 111	regular (H-T + H-T)
70.3 ppm	001 + 011	irreg. (H-H + H-T)
70.8 ppm	110 + 100	irreg. (T-T + H-T)
71.4 ppm	101 + 010	irreg. (H-H + T-T)

En nuestro caso, como se ha indicado anteriormente, la presencia de irregularidades en la cadena se manifiesta por la aparición de una única señal tanto para el carbono metilénico como para el metínico. Este comportamiento se

encuentra descrito en la literatura y parece ser característico de los polímeros que presentan un porcentaje de uniones regioirregulares relativamente bajo^{180,206,209,210}. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que, en una polimerización donde la propagación es fundamentalmente regular, la incorporación irregular de una unidad del monómero constituye un fenómeno aislado. Así, el hecho de que una unidad irregular esté precedida y seguida, casi exclusivamente, por unidades regulares implica que cuando se produce una unión cabeza-cabeza (H-H) ésta viene necesariamente seguida de una unión cola-cola (T-T), debido a que el ataque nucleófilo sobre el carbono menos sustituido del anillo oxiránico siempre es el proceso más favorable, ya sea por parte de un alcóxido primario o secundario.

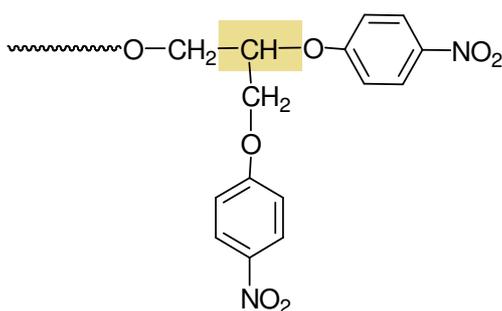


Esta secuencia singular producirá sólo dos señales, una para el metino y otra para el metileno, con desplazamientos característicos y diferenciados de los del resto de la cadena regular, lo que para estos polímeros supone una sensibilidad de diada.

Otra señal que presenta una intensidad importante, sobre todo en el caso del Poli(4-NO₂FGE) (**Figura 2.50**), es la que aparece a ~4.9 ppm en el espectro de RMN de ¹H. Esta señal, de acuerdo con el espectro bidimensional de gHSQC, está correlacionada con un carbono metínico a 75.7 ppm en el espectro de RMN de ¹³C (**Figura 2.52**).

Figura 2.52.- Fragmento del espectro de correlación bidimensional heteronuclear gHSQC correspondiente a las señales de la cadena principal del Poli(4-NO₂-FGE).

La asignación de estas señales se pudo realizar en base a cálculos empíricos y por comparación con los desplazamientos de los diferentes compuestos aislados en la reacción modelo realizada con el sistema iniciador y el 4-NO₂-FGE en relación 1:2. Uno de estos compuestos aislados e identificados era el 2,3-bis(4-nitrofenoxi)-1-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)propano. Este compuesto, cuya caracterización estructural se ha descrito en la parte experimental, presenta un grupo metino que aparece a ~5.1 ppm en el espectro de RMN de ¹H y a ~75.5 ppm en el espectro de RMN de ¹³C (espectros registrados en CDCl₃). Estos desplazamientos prácticamente coinciden con los observados en el polímero para las señales antes mencionadas, por lo que éstas fueron asignadas a una unidad final de cadena con un grupo 4-nitrofenoxi, extremo que en el anteriormente se ha designado como **Inicio III**. Por lo que se refiere al resto de los carbonos de esta unidad final, tanto los cálculos empíricos como los desplazamientos observados en el modelo indican que sus señales deben de aparecer solapadas con las de la cadena principal.



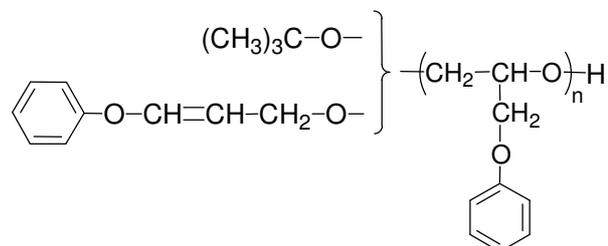
2.3.3.- Caracterización espectroscópica del polifenilglicidiléter obtenido con K *terc*-BuO en THF.

Como se ha mencionado en los apartados anteriores, este polímero, utilizado como referencia, posee características distintas a las del preparado con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1). Para su caracterización estructural se utilizó principalmente el PFGE obtenido por polimerización con K *terc*-BuO en THF a 60°C utilizando una relación monómero/iniciador 50:1 (Exp. 2 en Tabla 2.7). El peso molecular promedio en número determinado por RMN de ¹H es de 2500 Da (DP= 17) y de 3400 Da determinado por SEC.

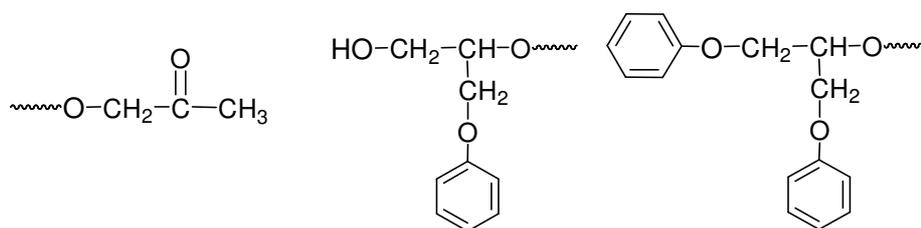
El espectro de RMN de ¹H de este polímero presenta un aspecto similar al del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄ (1:1) analizado anteriormente. Así, entre 7.3 y 6.7 ppm se observa la señal de los protones aromáticos y entre 4.2 y 3.7 ppm la correspondiente a los protones alifáticos de la unidad repetitiva. Sin embargo, existen diferencias significativas por lo que se refiere a las señales de baja intensidad que corresponden a los grupos iniciales y finales de cadena.

De acuerdo con el mecanismo de polimerización establecido en la literatura^{23c}, la estructura de este polímero debería corresponder a una cadena

regiorregular, iniciada por los grupos *tert*-butóxido y 3-fenoxi-2-propenóxido, y terminada con un grupo hidroxilo secundario.



De entre todas las señales de baja intensidad, las que aparecen a 6.62, 6.45, 5.40, 4.92, 4.22 y 3.57 ppm corresponden al extremo insaturado de acuerdo con las asignaciones realizadas anteriormente. Por su parte, el singulete a 1.12 ppm debe de corresponder a los protones metílicos del grupo *tert*-butóxido, de acuerdo con los datos de la literatura¹⁶². Es de destacar que la intensidad relativa del conjunto de estas señales es inferior a la que cabría esperar, teniendo en cuenta el peso molecular del polímero. Este hecho indica claramente la presencia de otros extremos de cadena, tal y como se había puesto de manifiesto anteriormente en el análisis del espectro de MALDI-TOF MS. Dicho análisis sugería la presencia de extremos de cadena con un grupo fenoxi, hidroxilo primario y 2-oxopropoxi.



En la **Figura 2.53** se muestra la región comprendida entre 3.70 y 0.9 ppm de los espectros del PFGE obtenido con K *tert*-BuO (**b**) y del obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/ t-Bu-P₄ (**a**), cuyas señales ya han sido asignadas anteriormente.

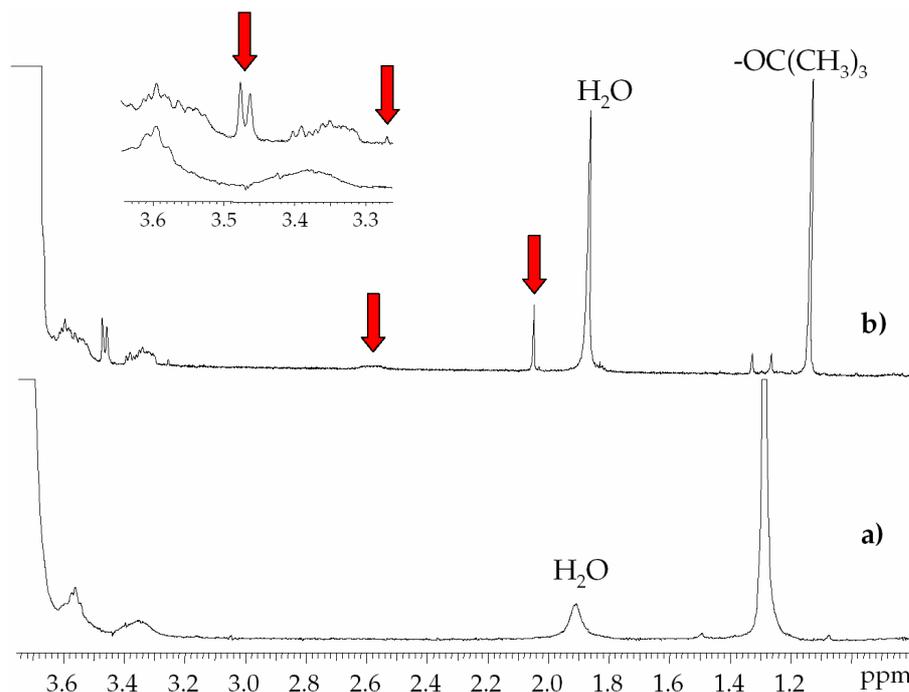
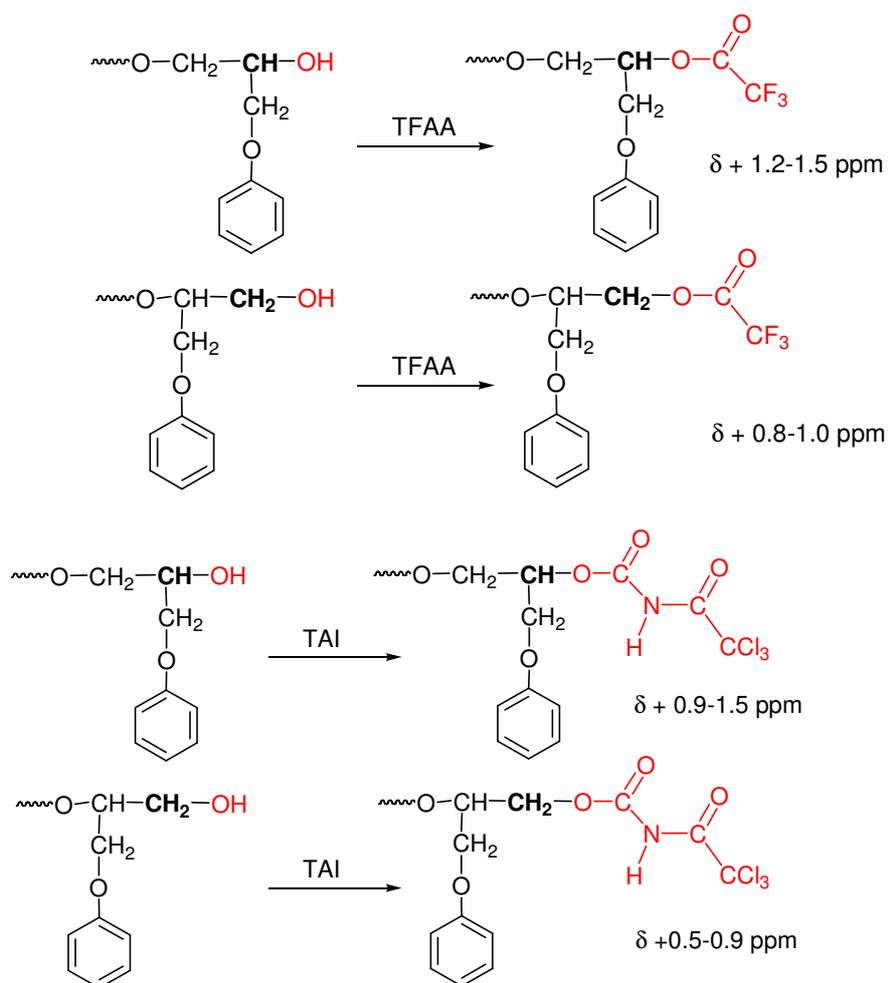


Figura 2.53.- Fragmento de los espectros de RMN de ^1H pertenecientes al PFGE obtenido con sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu- P_4 (a) y del PFGE obtenido utilizando el K *terc*-BuO (b).

Como puede observarse, el espectro (b) presenta un mayor número de señales, concretamente un multiplete centrado a 3.58 ppm, un doblete a 3.47 ppm, un singulete a 3.24 ppm, una señal ancha de baja intensidad a 2.60 ppm y un singulete a 2.06 ppm, además de la señal del *terc*-butilo a 1.12 ppm.

De las señales parcialmente solapadas en la región comprendida entre 3.2 y 3.7 ppm, dos presentan aproximadamente el mismo desplazamiento y multiplicidad que las del polímero obtenido con el sistema 3,5-di-*terc*-butilfenol/ *t*-Bu- P_4 . Por lo tanto, estas señales deben de corresponder a los grupos asignados anteriormente, es decir, al metileno unido al grupo 3-fenoxi-2-propenoxi (señal a 3.57 ppm) y al protón hidroxílico secundario (señal a 3.36 ppm). Hay que destacar, sin embargo, que la región del protón hidroxílico secundario en el PFGE obtenido con K *terc*-BuO presenta una mayor complejidad y parece estar constituida por dos multipletes solapados.

Para determinar si alguna del resto de las señales estaba relacionada con protones hidroxílicos se llevaron a cabo experiencias de derivatización “in situ” con anhídrido trifluoroacético (TFAA) y con tricloroacetilisocianato (TAI). Estos reactivos son capaces de reaccionar, de forma rápida y cuantitativa, con los grupos hidroxilo transformándolos en un trifluoroacetiléster y un tricloroacetiluretano respectivamente¹⁹⁹⁻²⁰¹. Esta transformación elimina las señales correspondientes a los protones hidroxílicos y provoca un desapantallamiento característico en los protones de los carbonos directamente unidos a dichos grupos.



En la **Figura 2.54** se muestran a modo de ejemplo los resultados obtenidos en la experiencia de derivatización con TFAA.

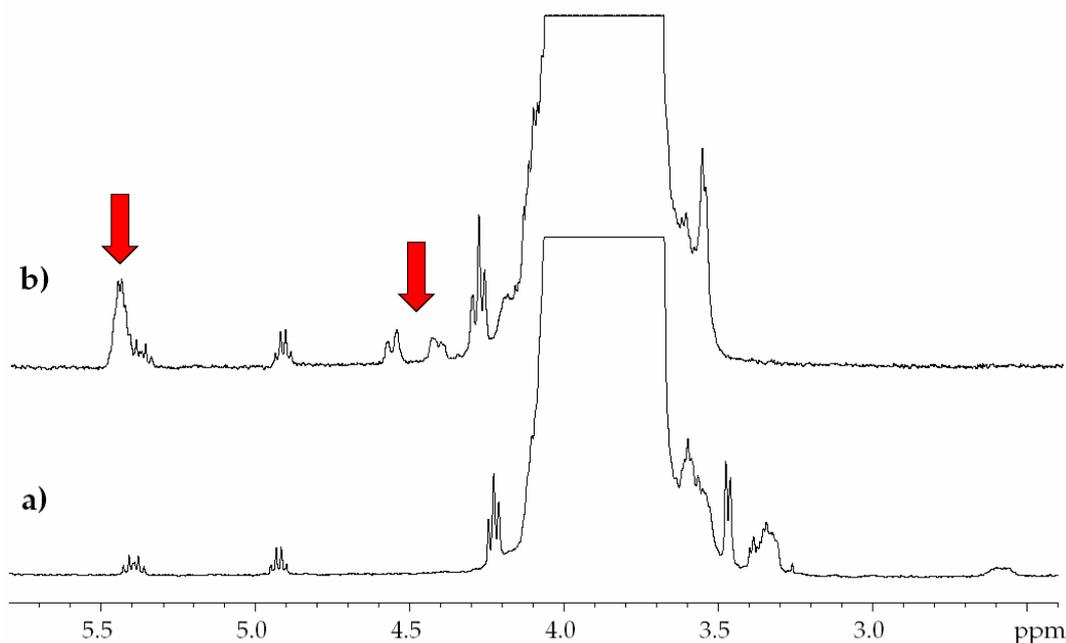


Figura 2.54.- Fragmento del espectro de RMN de ^1H , registrado en CDCl_3 , del PFGE obtenido con $\text{K } \textit{terc}\text{-BuO}$ (a) y a los 5 min. de añadir un exceso de TFAA (b).

Como puede observarse, después del tratamiento con TFAA (espectro b) desaparecen dos grupos de señales de la región comprendida entre 3.7 y 2.0 ppm, mientras que el resto de señales se mantienen prácticamente inalteradas con la excepción de ligeras variaciones en el desplazamiento químico originadas por el cambio en la polaridad del medio debida a la introducción del reactivo derivatizante. Las señales que desaparecen son el conjunto de multipletes centrado a 3.35 ppm y la señal de pequeña intensidad a 2.60 ppm. La desaparición de estas señales indica que corresponden a protones hidroxílicos.

El doblete a 3.47 ppm aparece desplazado a campos bajos 0.05 ppm y se solapa con el multiplete a 3.58 ppm. Sin embargo, en el experimento de derivatización con TAI esta señal prácticamente no se desplaza, indicando claramente que no pertenece a un protón hidroxílico.

Por lo que se refiere al desapantallamiento de los protones del carbono que soporta el grupo trifluoroacetilo, en la región de los protones vinílicos se puede observar la aparición de dos nuevas señales bien definidas. La primera es un doble doblete centrado a 4.5 ppm y la segunda un multiplete a 5.45 ppm que queda parcialmente solapado con la señal **b_{II}** del isómero trans del inicio de cadena insaturado. La multiplicidad de las señales y su desplazamiento desde la región de 3.5-4.0 ppm concuerdan con los esperados para el extremo de cadena con un hidroxilo secundario y con la presencia de un extremo de cadena con un hidroxilo primario.

Los resultados de la derivatización con TAI fueron muy similares observándose en el espectro el mismo multiplete y doble doblete, que en este caso aparecen a 5.3 y 4.4 ppm respectivamente. Este experimento resultó mucho más concluyente, ya que en la literatura existen numerosas referencias sobre la caracterización con TAI de ambos tipos de extremos hidroxílicos en el PFGE y otros poliéteres similares^{109,211}. De esta forma quedó demostrada la existencia de grupos hidroxilo primario en esta muestra de polímero que, de acuerdo con el área aproximada de las respectivas señales, suponen alrededor del 17% de los grupos hidroxilo totales.

Otra técnica espectroscópica utilizada para identificar y diferenciar los grupos hidroxilo consiste en registrar el espectro de RMN de ¹H en DMSO-d₆ seco (**Figura 2.55**). Este disolvente de elevada polaridad se caracteriza por ralentizar los procesos de intercambio de protones con el medio, de tal manera que los protones hidroxílicos aparecen como señales aisladas a desplazamientos más altos que son característicos de cada tipo de hidroxilo¹⁹⁸. Además, las señales suelen presentar de forma clara el acoplamiento con el protón metínico o metilénico según sea el caso.

²¹¹ Y. Okamoto. *ACS. Symp. Ser.* **286**, 25 (1985)

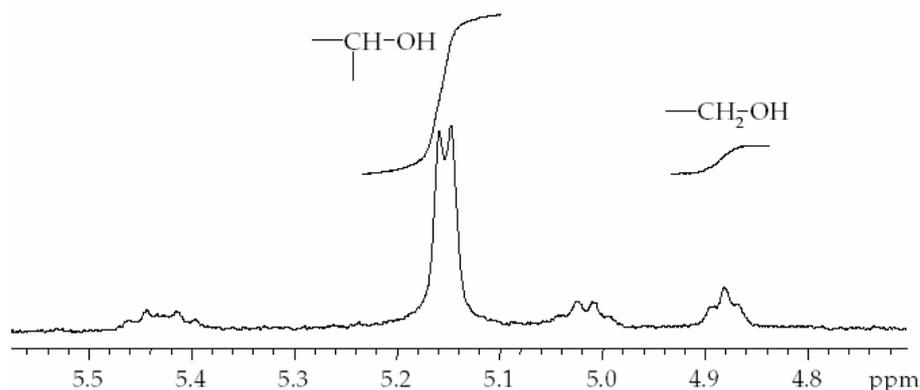
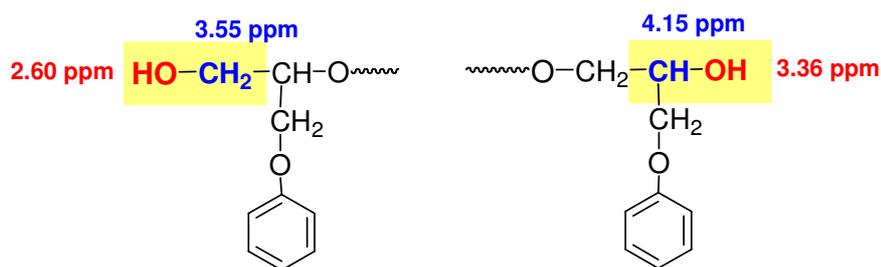


Figura 2.55.- Fragmento del espectro de RMN de ^1H correspondiente al PFGE obtenido con $\text{K } \textit{terc}\text{-BuO}$ y registrado en DMSO-d_6 .

Como puede observarse en la ampliación del espectro registrado en DMSO d_6 , además de las señales de los protones vinílicos, aparece un doblete a 5.08 ppm asignable al grupo hidroxilo secundario (CH-OH) y un triplete a 4.8 ppm asignable al grupo hidroxilo primario ($\text{CH}_2\text{-OH}$). Además, estas señales presentan una relación de áreas del mismo orden (19% de $\text{OH } 1^\circ$) que la determinada anteriormente a partir del derivado trifluoroacetilado.

Por lo que se refiere a la asignación de las señales de los protones hidroxílicos en el espectro de la **Figura 2.53**, un experimento bidimensional de correlación homonuclear (gCOSY) demostró que las señales hidroxílicas a 3.36 ppm están relacionadas con varias señales que aparecen a un mismo desplazamiento (4.15 ppm), mientras que la señal hidroxílica a 2.60 ppm está relacionada con el multiplete que aparece a 3.55 ppm. De esta forma, teniendo en cuenta los desplazamientos producidos en la derivatización y el hecho de que la señal a 4.15 ppm se había asignado anteriormente al metino final de cadena con un grupo hidroxilo secundario, pareció razonable asignar las señales a 2.60 y a 3.55 ppm a la terminación de cadena con un grupo hidroxilo primario.



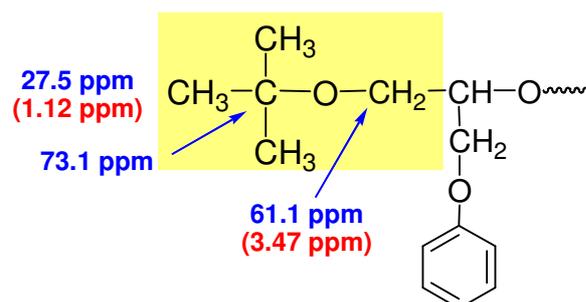
El análisis del espectro de RMN de ^{13}C de este polímero también muestra un mayor número de señales que el del PFGE obtenido con el sistema iniciador 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄. Así, a parte de todas las señales asignadas anteriormente a los extremos de cadena iniciados por el grupo 3-fenoxi-2-propenoxi e hidroxilo secundario, se pueden observar señales a 76.0, 73.1, 62.2, 61.1, 27.5 y 26.5 ppm, además de otras de menor intensidad a 75.8, 74.9, 71.2, 70.9, 49.2 y 29.5 ppm.

De estas señales, la que aparece a 27.5 ppm, por su intensidad y desplazamiento, puede asignarse a los carbonos metílicos del grupo *terc*-butóxido extremo de cadena.

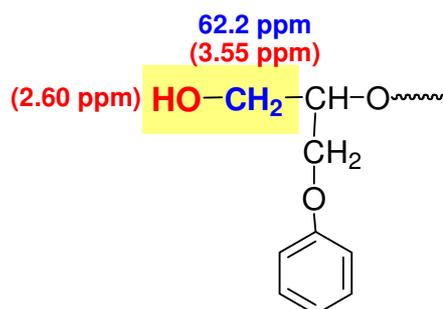
Para intentar la asignación del resto de las señales se registraron dos espectros bidimensionales de correlación heteronuclear, un gHSQC y un gHMBC²⁰³, que permiten correlacionar cada uno de los carbonos con sus propios protones y con los de los carbonos vecinos respectivamente. En la **Figura 2.56** se muestra un fragmento del espectro de gHSQC.

Figura 2.56.- Fragmento del espectro bidimensional gHSQC del PFGE obtenido mediante el K *terc*-BuO.

De esta forma, el espectro de gHSQC permite confirmar que la señal a 27.5 ppm se corresponde con la señal a 1.12 ppm del espectro de protón. Por su parte, el espectro de gHMBC relaciona esta señal con la que aparece a 73.1 ppm. Este carbono, según el gHSQC, no posee ningún protón, es decir, es un carbono cuaternario y está relacionado a más de un enlace con el doblete que aparece a 3.47 ppm en el espectro de protón (**Figura 2.53**). Este doblete por su parte está relacionado con el carbono metilénico que aparece a 61.1 ppm según el gHSQC. De esta forma, las distintas señales mencionadas pueden asignarse al extremo de cadena con un grupo *terc*-butóxido, lo que está de acuerdo con los datos existentes en la literatura¹¹⁷.



Por lo que se refiere a las señales del extremo de cadena con un grupo hidroxilo primario, en el espectro gHMBC no se observa ninguna relación con la señal de protón a 2.6 ppm, seguramente por ser una señal ancha y de baja intensidad. Sin embargo, los cálculos empíricos y los datos de la literatura coinciden en que el correspondiente carbono metilénico debería aparecer alrededor de 61-64 ppm.^{61,212} En el espectro de RMN de ¹³C aparece la señal de un carbono metilénico a 62.2 ppm. Esta señal es la única que, junto con las asignadas al extremo hidroxílico secundario (a 72.0, 69.1 y 68.4 ppm), experimenta un fuerte desplazamiento cuando el polímero se derivatiza con TAI o TFAA^{61,130,213}. También es la única señal de la región comprendida entre 65 y 60 ppm que desaparece en el espectro de RMN de ¹³C del derivado sililado con TMSiCS, por lo que parece razonable concluir que corresponde efectivamente al extremo de cadena con un grupo hidroxilo primario.

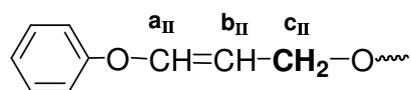


Otra señal que solo aparece en el espectro de RMN de ¹H del PFGE obtenido mediante K *tert*-BuO es un singulete a 2.06 ppm (**Figura 2.53**, espectro **b**). Esta señal, según el espectro de gHSQC, se corresponde con un carbono metílico que aparece a 26.5 ppm. El desplazamiento químico de estas señales

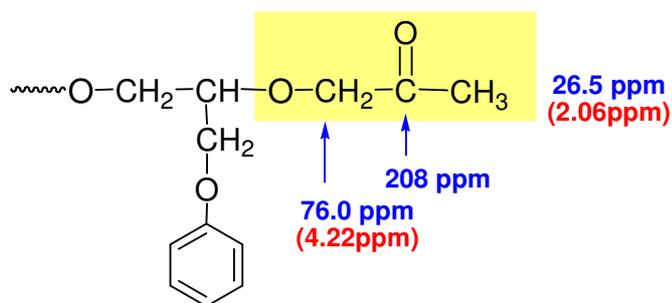
²¹² R. Tokar, P. Kubisa, S. Penczek, A. Dworak. *Macromolecules*. **27**, 320 (1994)

²¹³ A.K. Bose, P.R. Srinivasan. *Tetrahedron*. **31**, 3025 (1975)

concuerta satisfactoriamente con un grupo metilcetona. Esta asignación se pudo confirmar por la existencia de una señal de baja intensidad a 208 ppm, desplazamiento característico del grupo carbonilo de cetona alifática. El espectro de gHMBC relaciona este metilo con un carbono que aparece a 76.0 ppm. Este carbono, según el gHSQC, es un carbono metilénico que da lugar, en RMN de ^1H , a una señal 4.22 ppm, es decir, mismo desplazamiento que el metileno c del isómero trans de la unidad insaturada a 4.22 ppm.



El análisis de esta señal en los espectros de las diferentes muestras de PFGE obtenidas con ambos iniciadores permitió verificar que en todos los polímeros preparados con 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu- P_4 esta señal aparece como un doblete, mientras que en todos los preparados con K *terc*-BuO esta señal se asemeja a un triplete en el que el pico central, a veces, es más intenso que las señales del doblete y, a veces, tiene una intensidad similar. Este comportamiento permite deducir que la señal que aparece solapada con la del doblete de la unidad insaturada es un singulete. Si además se tiene en cuenta el desplazamiento químico que presenta el metileno que origina ese singulete, la estructura de este extremo de cadena sólo puede ser la siguiente.



Otra de las señales del espectro de RMN de protón que no aparece en ninguna de las muestras preparadas con 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu- P_4 es un

singulete de pequeña intensidad a 3.24 ppm. De acuerdo con el espectro de gHSQC, esta señal se corresponde con un carbono metínico o metílico, también de baja intensidad, que aparece a 49.2 ppm. Los cálculos empíricos y la comparación con modelos de la literatura¹⁶² indican que esta señal corresponde al grupo metoxi de un éter. Debido a su baja intensidad, no se pudo observar ninguna correlación en el espectro de gHMBC, por lo que la estructura de esta unidad se propuso de acuerdo con los postulados establecidos en el apartado correspondiente del estudio del mecanismo de polimerización.

En esa sección se propuso la formación de este grupo a partir de un extremo de cadena con un grupo epóxido. De las distintas posibles estructuras resultantes de la apertura del anillo oxiránico, y de acuerdo con los cálculos empíricos, dos parecen concordar suficientemente con algunas de las señales de baja intensidad mencionadas anteriormente a 75.8 (CH), 74.9 (CH₂), 71.2 (CH), 70.9 (CH₂) y 29.5 (CH₂) ppm. A continuación se muestra la estructura de uno de los extremos de cadena con grupos metoxi junto con los desplazamientos químicos estimados (valores en rojo) y una posible asignación de las señales detectadas en el espectro (valores en azul).

Sin duda la señal más característica que apoya la estructura indicada es la del metileno a 29.5 ppm que se corresponde con las señales que aparecen a 1.3 -1.4 ppm en el espectro de RMN de ¹H (**Figura 2.53**), ya que concuerda bastante bien con el desplazamiento calculado para esta unidad (1.5 ppm).

Por último y por lo que se refiere a los extremos de cadena con grupos fenólico, tal y como se ha comentado anteriormente, los cálculos empíricos y los modelos de la literatura indican que el desplazamiento de sus señales coincide con los correspondientes a la cadena principal tanto en RMN de ^1H como en RMN de ^{13}C , por lo que no ha sido posible identificar ninguna señal correspondiente a este extremo.

A continuación, en las Figuras 2.57 y 2.58 se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C con la asignación de las principales señales, para la que se ha utilizado la misma nomenclatura que en el PFGE preparado con 3,5-di-*terc*-butilfenol/*t*-Bu-P₄.

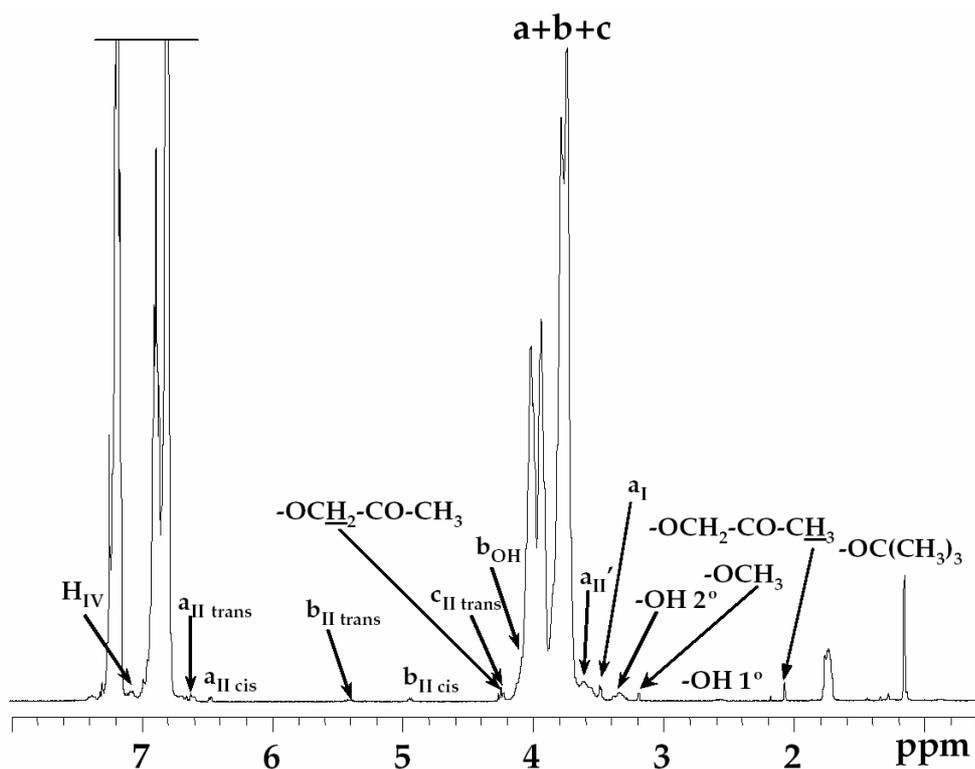


Figura 2.57.- Espectro asignado de RMN de ^1H del PFGE obtenido mediante el K *terc*-BuO.

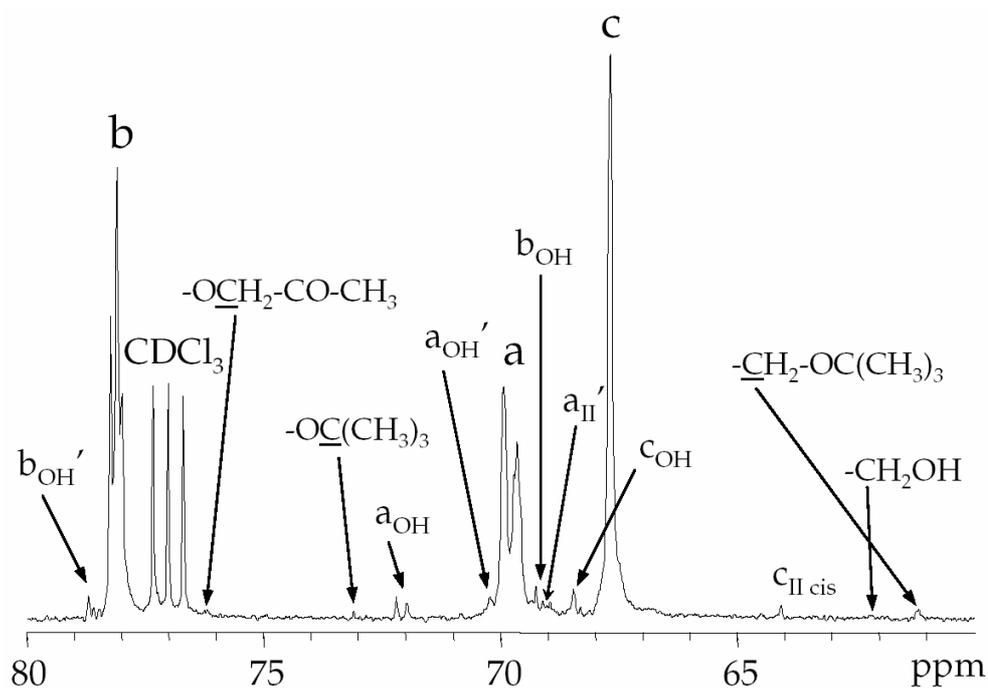


Figura 2.58.- Ampliación del espectro asignado de RMN de ^{13}C del PFGE obtenido utilizando K *terc*-BuO como iniciador.

3.1. Reactivos y disolventes

Los disolventes de uso habitual en el laboratorio fueron purificados por destilación antes de ser utilizados.

El tetrahidrofurano (THF) anhidro bien presecado sobre sulfato magnésico anhidro y secándolo con sodio metal bajo atmósfera de argón utilizando como indicador benzofenona, utilizándose siempre recién destilado.

El dimetilsulfóxido (DMSO) anhidro se obtuvo tras presecarlo sobre sulfato magnésico anhidro y secándolo con óxido de bario bajo atmósfera de Argón, utilizándose siempre recién destilado.

El hexano anhidro se obtuvo de la misma forma que el THF anhidro y se almacenó sobre tamiz molecular activado de 4 Å.

El tolueno libre de tiofeno²¹⁴ se obtuvo lavando el tolueno comercial con ácido sulfúrico concentrado hasta que la prueba de la isatina dio negativa, después se lavó repetidas veces con agua y una vez con una solución al 10% (p/v) de hidrogenocarbonato de sodio, presecándose a continuación con sulfato de magnesio anhidro. Finalmente, se secó tratándose con sodio siguiendo el mismo proceso empleado para el hexano.

El tamiz molecular de 4Å en perlas se activó, previamente a su utilización, calentándolo a 300 °C durante 24 horas, y posteriormente se enfrió bajo argón.

²¹⁴ L.F. Fieser, en "Experimentos de Química Orgánica", Reverté, Barcelona, 393 (1967)

El 3,5-di-*terc*-butilfenol y el *terc*-butóxido potásico, ambos de la firma Aldrich, se purificaron por sublimación y se guardaron bajo argón.

Los reactivos que se enumeran a continuación fueron utilizados tal y como se recibieron y sin ningún tipo de purificación previa:

Aldrich: 4-nitroanilina, 4-nitrobenzaldehído, ácido 4-nitrofenilacético, 4-cianobenzaldehído, 4-cianoanilina, bromuro de bencilo, hidruro de calcio, fenoxipropanona, fenilglicidiléter, 4-(trifluorometil)fenol.

Fluka: 4-hidroxiazobenceno, epiclorohidrina (ECH), 4-aminofenol, cloruro de benciltrimetilamonio (BTMA), piperidina, solución 1M de fosfaceno base t-Bu-P₄ en hexano, hidruro sódico, *terc*-butóxido potásico, 4-clorofenol, fenol, 1,2-propanodiol, 1,3-dicloro-2-propanol.

Panreac: benzaldehido, anilina, N-bromosuccinimida (NBS).

Merck: 4-tolunitrilo, 2,4-diclorofenol.

Acros: 4-hidroxibenzaldehído.

3.2. Síntesis y polimerización.

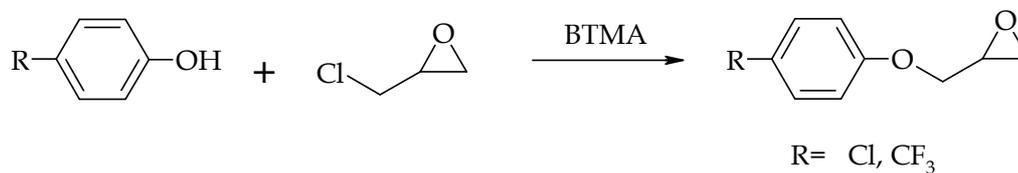
3.2.1. Síntesis de monómeros.

3.2.1.1. Fenilglicidiléter ((±)1,2-epoxi-3-fenoxipropano; FGE).

El monómero empleado en la polimerización fue la mezcla racémica comercial de la firma Aldrich con una pureza mayor del 99%. Previamente a su polimerización, con el fin de eliminar las trazas de humedad, el FGE se destiló sobre hidruro de calcio y bajo atmósfera de argón, utilizándose siempre recién destilado. El posterior análisis mediante GC-MS demostró que el FGE se encontraba libre de impurezas fenólicas e hidroxílicas.

3.2.1.2. Derivados del FGE.

4-Clorofenilglicidiléter y 4-(trifluorometil)fenilglicidiléter.



En un matraz de 3 bocas de 500 ml, dotado de agitación magnética y de refrigerante de reflujo, se añadió el fenol, ECH y BTMA, en una relación molar de 1:40:0.05 respectivamente. La mezcla se calentó a reflujo y se controló la evolución de la reacción mediante CCF con una mezcla tolueno/acetona 9:1 (la reacción se consideró acabada, en ambos casos, después de 1 hora de reflujo). La mezcla de reacción se concentró en el rotavapor, eliminando la mayor cantidad de ECH posible.

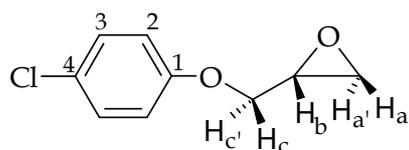
El residuo obtenido, una vez disuelto en diclorometano, se extrajo 3 veces con agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y se eliminó el disolvente en el rotavapor.

Los sólidos obtenidos se recrystalizaron 2 veces en isopropanol (IPA), enfriando la disolución del monómero a -20 °C.

	Cantidad utilizada de fenol de partida	Rend. (%)
4-clorofenilglicidiléter	12.8 g (0.1 moles)	54%
4-(trifluorometil)-fenilglicidiléter	16.2 g (0.1 moles)	51%

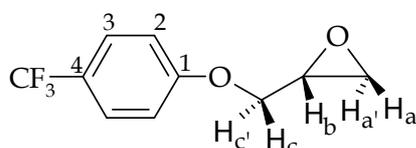
Tabla 3.1.- cantidades de fenol utilizadas, así como el rendimiento obtenido de los glicidilos sintetizados.

Características espectroscópicas de los glicidilos sintetizados.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.23 (d, 2H, H_2 , $J=8.8$), 6.85 (d, 2H, H_3 , $J=8.8$), 4.21 (dd, 1H, H_c), 3.90 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.34 (m, 1H, H_b), 2.91 (dd, 1H, H_a), 2.75 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

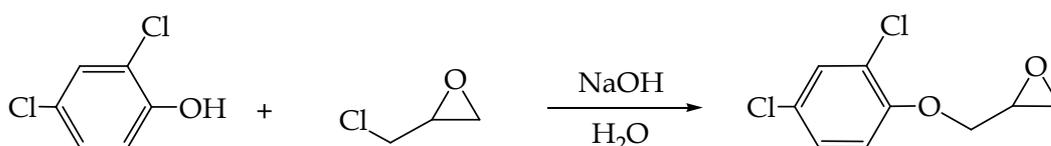
$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 156.74 (1), 129.91 (3), 125.43 (4), 115.53 (2), 69,69 (c), 49.55 (b), 43.89 (a).



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.55 (d, 2H, H_3 , $J=8.8$), 6.99 (d, 2H, H_2 , $J=8.8$), 4.30 (dd, 1H, H_c), 3.97 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.37 (m, 1H, H_b), 2.94 (dd, 1H, H_a), 2.78 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 160.83 (1), 126.96 (3), 122.69 (4), 115.55 (2), 72,24 (c), 53.21 (b), 44.56 (a).

2,4-Diclorofenilglicidiléter.



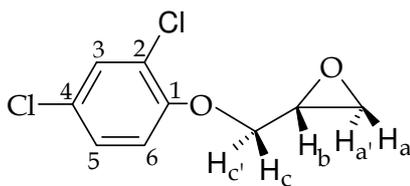
En un matraz de tres bocas de 100 ml, provisto de agitación magnética, se introdujeron 11.4 g (0.122 moles) de epiclorhidrina. A continuación, se añadió gota a gota una solución de 3.7 g (0.092 moles) de hidróxido sódico y 10.0 g de 2,4-diclorofenol (0.061 moles) en 30 ml de agua. La adición se llevó a cabo durante media hora y a temperatura de reflujo de la epiclorhidrina. La reacción se siguió mediante cromatografía de placa fina (CCF), utilizando como eluyente

una mezcla tolueno: acetona 9/1 (la reacción se consideró terminada una hora después de terminar la adición).

Posteriormente, la mezcla de reacción se dejó enfriar y se le añadieron 40 ml de diclorometano, se separó la fase orgánica y se extrajo repetidas veces con agua hasta que el pH de las aguas de lavado fueron neutras. La fase orgánica se secó con sulfato magnésico anhidro y se concentró en el rotavapor. El producto obteniéndose se purificó por recristalización en metanol a baja temperatura, obteniendo un sólido cristalino, blanco.

Rend.= 72%, Pf= (40-41)°C.

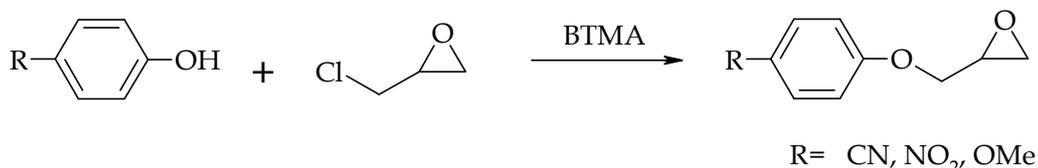
Características espectroscópicas del glicidilo sintetizado.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.33 (d, 1H, H_3 , $J_{3-5} = 2.8$), 7.14 (dd, 1H, H_5 , $J_{5-3} = 2.8$, $J_{5-6} = 8.8$), 6.85 (d, 1H, H_6 , $J_{6-5} = 8.8$), 4.29 (dd, 1H, H_c), 3.97 (dd, 1H, H_c'), 3.36 (m, 1H, H_b), 2.90 (dd, 1H, H_a), 2.80 (dd, 1H, H_a').

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 152.58 (1), 129.80 (3), 127.38 (5), 126.11 (4), 123.69 (2), 114.44 (6), 69.83 (c), 49.93 (b), 44.46 (a).

4-Cianofenilglicidiléter, 4-nitrofenilglicidiléter y 4-metoxifenilglicidiléter.



En un matraz de 2 bocas de 100 ml, dotado de agitación magnética y de refrigerante de reflujo, se añadió el fenol, ECH y BTMA, con una relación molar de 1:40:0.05 respectivamente. La mezcla se calentó a reflujo y se controló la

evolución de reacción mediante CCF con una mezcla tolueno/acetona 9:1 (la reacción se consideró acabada, en todos los casos después de 1 hora de reflujo). La mezcla de reacción se concentró en el rotavapor eliminando la mayor cantidad de ECH posible.

El residuo obtenido, una vez disuelto en diclorometano, se extrajo 3 veces con agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y se eliminó el disolvente en el rotavapor.

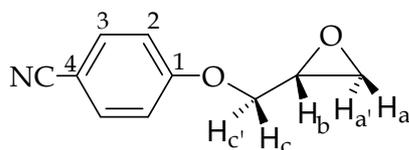
Los sólidos obtenidos se recrystalizaron 3 veces en isopropanol (IPA).

En la **Tabla 3.2** se recogen las cantidades de fenol utilizadas, así como el rendimiento obtenido y el punto de fusión de los glicidilos sintetizados.

Producto final	Cantidad utilizada de fenol de partida	Rend. (%)	P.f. (°C)
4-cianofenilglicidiléter	10 g (0.057 moles)	67%	65-66
4-nitrofenilglicidiléter	15 g (0.077 moles)	75%	66-67
4-metoxifenilglicidiléter	15 g (0.083 moles)	90%	44-45

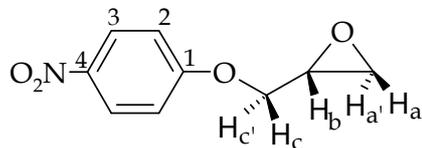
Tabla 3.2.- Cantidad de fenol utilizada, así como el rendimiento obtenido y el punto de fusión de los glicidilos sintetizados.

Características espectroscópicas de los glicidilos sintetizados.



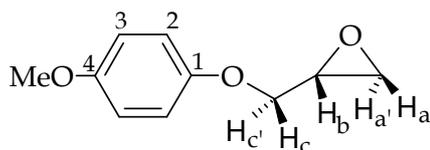
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.60 (d, 2H, H_3 , $J=8.8$), 6.98 (d, 2H, H_2 , $J=8.8$), 4.34 (dd, 1H, H_c), 3.96 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.37 (m, 1H, H_b), 2.94 (dd, 1H, H_a), 2.78 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 161.58 (1), 133.94 (3), 119.02 (-CN), 115.25 (2), 104.34 (4), 68.95 (c), 49.72 (b), 44.41 (a).



^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.20 (d, 2H, H_3 , $J = 8.7$), 7.00 (d, 2H, H_2 , $J = 8.7$), 4.40 (dd, 1H, H_c), 4.01 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.40 (m, 1H, H_b), 2.96 (dd, 1H, H_a), 2.79 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 163.35 (1), 141.73 (4), 125.81 (3), 114.54 (2), 69.36 (c), 49.62 (b), 44.55 (a).



^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 6.84 (d, 4H, $\text{H}_2 + \text{H}_3$), 4.16 (dd, 1H, H_c), 3.90 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.76 (s, 3H, CH_3O -), 3.33 (m, 1H, H_b), 2.89 (dd, 1H, H_a), 2.74 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 154.32 (4), 152.53 (1), 115.59 (2), 114.53 (3), 69.40 (c), 56.23 ($-\text{OCH}_3$), 50.19 (b), 44.63 (a).

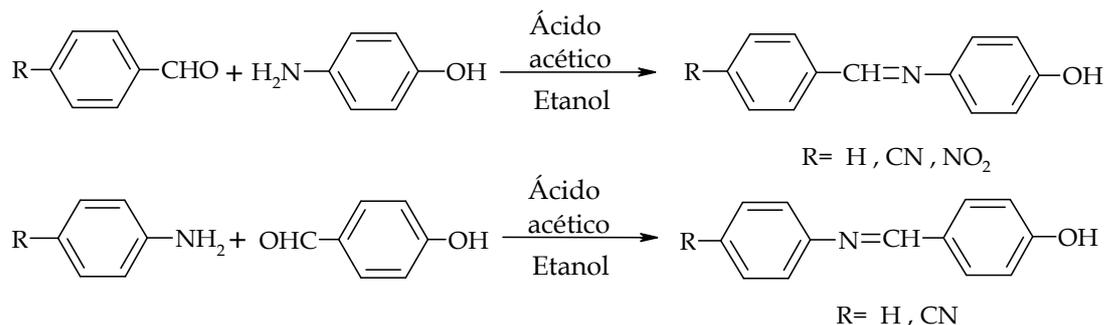
3.2.1.3. Fenoles precursores de los glicidilos.

Fenoles precursores derivados de la bencilidenanilina.

Los fenoles precursores de esta familia de monómeros se sintetizaron y purificaron siguiendo dos procedimientos diferentes en función de su estructura.

Procedimiento A

Estos productos se sintetizaron siguiendo el esquema de reacción que se muestra a continuación.



En un matraz de 3 bocas de 500 ml, provisto de agitación magnética y acoplado a un refrigerante de reflujo, se disolvió el aldehído correspondiente en la mínima cantidad necesaria de etanol a reflujo (de 100 ml a 200 ml). Una vez disuelto, se añadieron 5 gotas de ácido acético y un equivalente de amina disuelta en etanol, con lo que se produjo la precipitación parcial del producto. La mezcla se calentó a reflujo y la reacción se siguió por cromatografía de capa fina (CCF) utilizando como eluyente tolueno/acetona 9:1. Al cabo de 30 minutos se sustituyó el refrigerante por un equipo de destilación y se redujo el volumen de la mezcla aproximadamente a la mitad. Así, la reacción se consideró por finalizada y la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sólido precipitado se filtró y se purificó por recristalización en isopropanol (IPA), tratándolo con carbón activo.

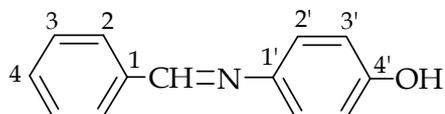
Las cantidades utilizadas en las síntesis siguiendo el procedimiento A, los rendimientos obtenidos, así como el punto de fusión y el color característico de los productos se recogen en la **Tabla 3.3**.

Aldehído/ amina	Moles	Rend. (%)	P.f. (°C)
benzaldehído/ 4-aminofenol	0.304	75	182-184
4-formilbenzonitrilo/4-aminofenol	0.125	84	175-176
4-nitrobenzaldehído/ 4-aminofenol	0.066	77	181-183
4-hidroxibenzaldehído/ anilina	0.287	85	190-192
4-hidroxibenzaldehído/ 4-cianoanilina	0.064	81	159-161

Tabla 3.3.- moles de amina y aldehído utilizados, así como el rendimiento obtenido y el punto de fusión de los fenoles sintetizados.

Características espectroscópicas de los fenoles sintetizados.

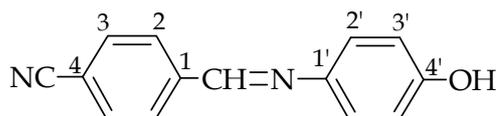
(E)-4-(bencilidenamino)fenol



$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 , δ en ppm, J en Hz): 9.57 (s, 1H, OH), 8.59 (s, 1H, CH=N), 7.85 (m, 2H, H_2), 7.46 (m, 3H, $H_3 + H_4$), 7.20 (d, 2H, $H_{2'}$, J= 9.0), 6.78 (d, 2H, $H_{3'}$, J= 9.0).

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO- d_6 , δ en ppm): 157.2 (CH=N), 156.3 ($4'$), 142.6 ($1'$), 136.5 (1), 130.9 (4), 128.8 (3), 128.3 (2), 122.25 ($2'$), 115.7 ($3'$).

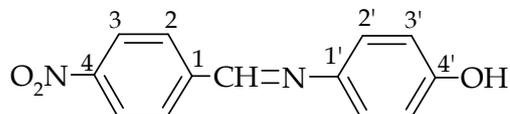
(E)-4-[[4-hidroxifenil]imino]metil}benzonitrilo



$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 , δ en ppm, J en Hz): 9.67 (s, 1H, OH), 8.71 (s, 1H, CH=N), 8.04 (d, 2H, H_3 , J= 8.8), 7.93 (d, 2H, H_2 , J= 8.8), 7.27 (d, 2H, $H_{2'}$, J= 8.8), 6.82 (d, 2H, $H_{3'}$, J= 8.8).

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO- d_6 , δ en ppm): 157.1 ($4'$), 155.3 (CH=N), 141.7 ($1'$), 140.4 (1), 132.7 (3), 129.7 (2), 123.0 ($2'$), 118.7 (CN), 115.8 ($3'$), 112.6 (4).

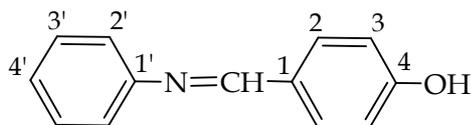
(E)-4-(4-nitrobencilidenamino)fenol



$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 , δ en ppm, J en Hz): 9.7 (s, 1H, OH), 8.8 (s, 1H, CH=N), 8.3 (d, 2H, H_3 , J= 9.0), 8.1 (d, 2H, H_2 , J= 9.0), 7.27 (d, 2H, $H_{2'}$, J= 9.0), 6.81 (d, 2H, $H_{3'}$, J= 9.0).

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO- d_6 , δ en ppm): 157.3 ($4'$), 154.7 (CH=N), 148.3 (4), 142.1 ($1'$), 141.6 (1), 129.1 (2), 124.0 (3), 123.2 ($2'$), 115.8 ($3'$).

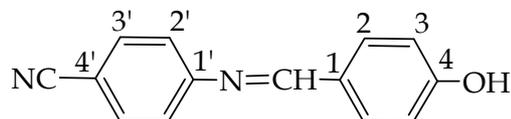
(E)-4-[(fenilimino)metil]fenol



^1H -RMN (DMSO- d_6 , δ en ppm, J en Hz): 10.16 (s, 1H, OH), 8.43 (s, 1H, CH=N), 7.78 (d, 2H, H_2 , J= 8.4), 7.37 (d, 2H, $H_{3'}$, J=7.2), 7.18 (m, 3H, $H_{2'}$ + $H_{4'}$), 6.89 (d, 2H, H_3 , J= 7.2).

^{13}C -RMN (DMSO- d_6 , δ en ppm): 160.8 (4), 160.1 (CH=N), 152.0 (1'), 130.7 (2), 129.1 (3'), 127.5 (1), 125.4 (4'), 120.9 (2'), 115.7 (3).

(E)- 4-(4-hidroxibencilidenamino)benzonitrilo

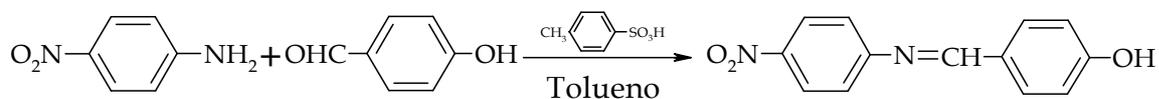


^1H -RMN (DMSO- d_6 , δ en ppm, J en Hz): 10.31 (s, 1H, OH), 8.43 (s, 1H, CH=N), 7.80 (m, 4H, H_2 + $H_{3'}$), 7.21 (d, 2H, $H_{2'}$ J= 8.1), 6.89 (d, 2H, H_3 , J= 9.2).

^{13}C -RMN (DMSO- d_6 , δ en ppm): 162.5 (4), 161.4 (CH=N), 156.1 (1'), 133.5 (3'), 131.3 (2), 127.0 (1), 122.0 (2'), 119.1 (CN), 115.8 (3), 107.3 (4').

Procedimiento B

Este producto se sintetizó siguiendo el esquema de reacción que se muestra a continuación.



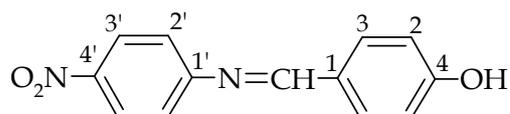
En un matraz de 3 bocas de 250 ml, provisto de agitación magnética, de un sistema Dean-Stark y de un refrigerante de reflujo, se disolvieron 9.2 g (0.066 moles) de p-nitroanilina, 8.2 g (0.066 moles) de p-hidroxibenzaldehído y 0.1 g (0.0006 moles) de ácido p-toluensulfónico en 180 ml de tolueno. La mezcla se calentó a reflujo. Poco después se observó la precipitación de un sólido amarillo. Transcurridas 24 horas, la mezcla de reacción se dejó enfriar a

temperatura ambiente y se filtró. El producto obtenido se secó a 60°C y no necesitó ser recristalizado, ya que resultó tener suficiente pureza.

Rend.= 72%, Pf= 200-201°C.

Características espectroscópicas del fenol sintetizado.

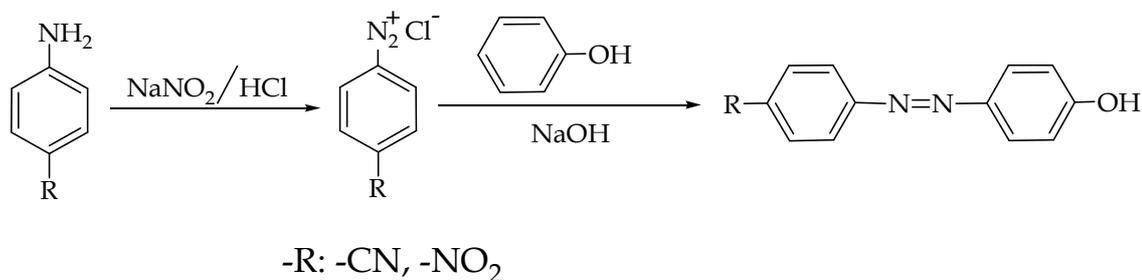
(E)-4-[[[(4-nitrofenil)imino]metil]fenol



¹H-RMN (DMSO-d₆, δ en ppm, J en Hz): 10.34 (s, 1H, OH), 8.48 (s, 1H, CH=N), 8.23 (d, 2 H, H_{3'}, J= 5.7), 7.80 (d, 2 H, H₂, J= 5.7), 7.36 (d, 2 H, H_{2'}, J= 5.7), 7.01 (d, 2 H, H₂, J= 5.7).

¹³C-RMN (DMSO-d₆, δ en ppm): 163.0 (CH=N), 161.6 (1'), 158.1 (4), 144.5 (4'), 131.5 (2), 126.3 (1), 125.0 (3'), 121.9 (2'), 115.8 (3).

Fenoles derivados del azobenceno.



En un vaso de precipitados de 250 ml se introdujeron 0.085 moles de amina, 46 ml de agua y 46 ml de ácido clorhídrico al 37% calentando ligeramente para formar el clorhidrato. La suspensión del clorhidrato de la amina se enfrió hasta 0 °C (utilizando un baño de agua y hielo). Se adicionó una solución de 9.6 g de nitrito sódico en 20 ml de agua gota a gota, para obtener una solución de la sal de diazonio.

Paralelamente, en un vaso de 500 ml, un equivalente de fenol se disolvió en 100 ml de una solución acuosa al 15 % de hidróxido sódico. Sobre esta solución a 0 °C se añadió gota a gota la solución de sal de diazonio formada anteriormente, obteniéndose un precipitado de color rojo, que se separó por filtración a vacío y se recristalizó en IPA.

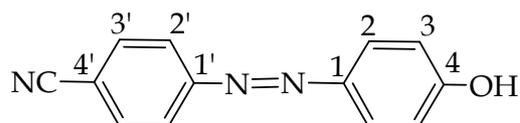
Las cantidades utilizadas en la síntesis así como el rendimiento, punto de fusión y color de los productos obtenidos se recogen en la **Tabla 3.4.**

-R	Amina (g)	Moles	Fenol (g)	Moles	Rend. (%)	Pf (°C)
-CN	10.0	0.085	7.1	0.085	74	194-196
-NO ₂	11.7	0.085	7.1	0.085	62	188-191

Tabla 3.4.- Cantidades de amina y fenol utilizadas, así como el rendimiento obtenido y el punto de fusión de los fenoles sintetizados.

Características espectroscópicas de los fenoles sintetizados.

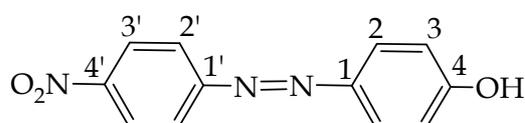
(E)-4-[(4-hidroxifenil)diazenil]benzonitrilo



¹H-RMN (DMSO-d₆, δ en ppm, J en Hz): 10.56 (s, 1H, OH), 7.96 (d, 2H, H_{2'}, J= 9.0), 7.83 (m, 4H, H₂ + H_{3'}), 6.95 (d, 2 H, H₃, J= 9.0).

¹³C-RMN (DMSO-d₆, δ en ppm): 162.1 (4), 154.3 (1'), 145.3 (1), 133.7 (3'), 125.7 (2), 122.8 (2'), 118.6 (CN), 115.8 (3), 112.2 (4').

(E)-4-[(4-nitrofenil)diazenil]fenol



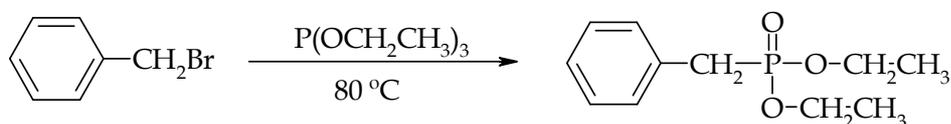
^1H -RMN (DMSO- d_6 , δ en ppm, J en Hz): 10.64 (s, 1H, OH), 8.36 (d, 2 H, $\text{H}_{3'}$, J= 9.0), 7.95 (d, 2 H, H_2 , J= 9.0), 7.85 (d, 2 H, $\text{H}_{2'}$, J= 9.0), 6.96 (d, 2 H, H_3 , J= 9.0).

^{13}C -RMN (DMSO- d_6 , δ en ppm): 162.4 (4), 155.3 (1'), 147.8 (4'), 145.4 (1), 125.9 (3'), 125.1 (2), 123.0 (2'), 116.3 (3).

Fenoles derivados del Estilbeno.

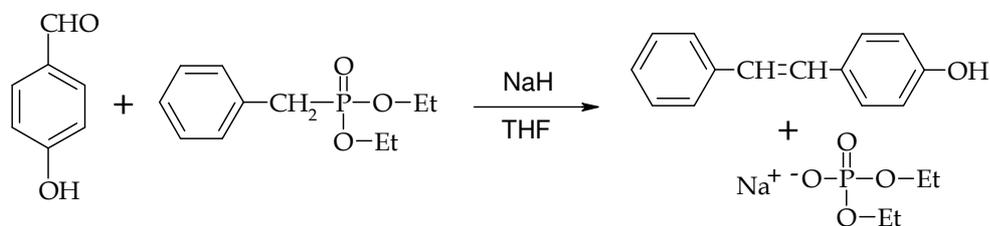
Síntesis del *trans*-4-hidroxiestilbeno.

Síntesis del bencilfosfonato de dietilo



En un matraz de 100 ml y 3 bocas, provisto de agitación magnética y de un refrigerante de reflujo, se adicionaron 20.5 g (0.120 moles) de bromuro de bencilo y 22.8 g (0.136 moles) de trietilfosfito. La reacción se mantuvo a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 horas aproximadamente. La reacción se controló mediante CCF utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 10:1. El exceso de trietilfosfito se eliminó destilando a vacío sin superar los $90\text{ }^\circ\text{C}$. Así, se obtuvo un líquido viscoso que todavía contenía restos de trietilfosfito, utilizándose directamente en la siguiente etapa.

Síntesis del *trans*-4-hidroxiestilbeno



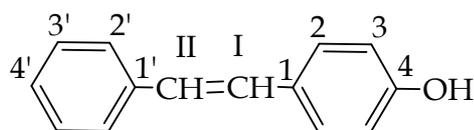
En un matraz de tres bocas de 500 ml, provisto de agitación magnética, de refrigerante de reflujo, de un embudo de adición y entrada de argón, se

colocaron 8.0 g de dispersión al 60 % (0.33 moles) de hidruro sódico en aceite mineral. Éste se lavó 2 veces con hexano seco y se suspendió en 50 ml de THF anhidro. En el embudo de adición se introdujeron 16.3 g (0.13 moles) de p-hidroxibenzaldehído y 30.5 g (0.13 moles) de bencilfosfonato de dietilo disueltos en 75 ml de THF anhidro. Bajo corriente de argón y continua agitación se añadió gota a gota dicha mezcla de reactivos sobre la suspensión de hidruro sódico, procurando que la reacción no se desarrollara violentamente. Al acabar la adición se comenzó a calentar a reflujo bajo atmósfera de argón.

La reacción se controló por CCF empleando hexano/acetato de etilo 5:7 como eluyente, considerándose acabada transcurridos 4 días. Posteriormente, la mezcla de reacción se dejó enfriar y se neutralizó el exceso de hidruro, añadiendo primero agua y después ácido acético hasta obtener un pH entre 3 y 4. Se eliminó en el rotavapor el THF, obteniéndose un sólido en suspensión que se filtró, se secó a vacío a 60 °C y se recrystalizó en tolueno, obteniéndose un sólido cristalino blanco.

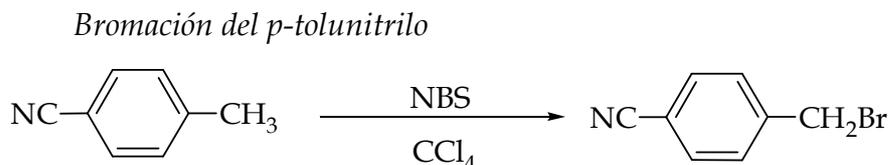
Rend= 31%, Pf= (184-188) °C.

Características espectroscópicas del fenol sintetizado.



¹H-RMN (DMSO-d₆, δ en ppm, J en Hz): 9.62 (s, 1H, OH), 7.53 (d, 2H, H_{2'}, J= 7.8), 7.42 (d, 2H, H₂, J= 8.4), 7.36 (d, 2H, H_{3'}, J= 7.8), 7.21 (t, 1H, H_{4'}, J= 7.5), 7.12 (d, 1H, H_I, J=16.5), 7.00 (d, 1H, H_{II}, J=16.5), 7.00 (d, 2H, H₃, J=8.4).

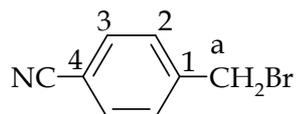
¹³C-RMN (DMSO-d₆, δ en ppm): 157.6 (4), 137.7 (1'), 128.8 (2), 128.6 (II), 128.3 (1), 128.1 (3'), 127.2 (I), 126.2 (2'), 125.2 (4'), 115.7 (3).

Síntesis del trans-4-ciano-4'-hidroxiestilbeno.

En un matraz redondo de 1 l, provisto de un refrigerante de reflujo y agitación magnética, se calentaron a reflujo 46.9 g (0.4 moles) de p-tolunitrilo, 59.0 g (0.5 moles) de N-bromosuccinimida (NBS) y 1.21g (0.005 moles) de peróxido de benzoilo en 500 ml de CCl₄. La reacción se siguió por CCF empleando como eluyente tolueno/acetona 9:1, y se consideró acabada transcurridas 3 horas. La mezcla caliente se filtró eliminando la succinimida en suspensión y las aguas madres se concentraron en el rotavapor, obteniéndose un sólido amarillo. Este producto se recrystalizó en una mezcla hexano/tolueno 6:1, despreciándose el sólido anaranjado que no se disolvió. El producto se obtuvo en forma de un sólido cristalino blanco.

Rend= 64%, Pf= (109- 113) °C.

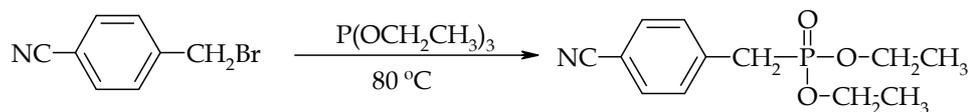
Características espectroscópicas del bromoderivado sintetizado.



¹H-RMN (CDCl₃, δ en ppm, J en Hz): 7.71 (d, 2H, H₃, J= 8), 7.54 (d, 2H, H₂, J= 8), 4.56 (s, 2 H, H_a).

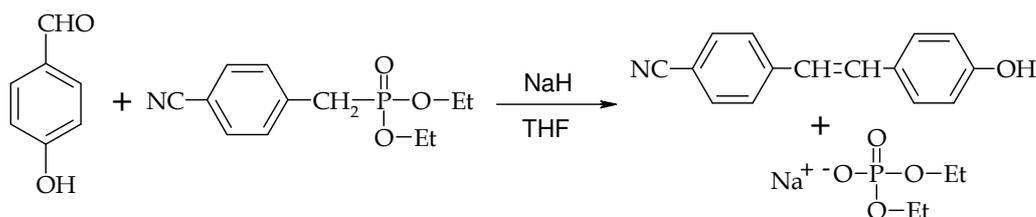
¹³C-RMN (CDCl₃, δ en ppm): 142.9 (1), 132.7 (3), 129.8 (2), 118.4 (CN), 112.2 (4), 31.4 (a).

Síntesis del 4-cianobencilfosfonato de dietilo



En un matraz de 3 bocas y 250 ml, provisto de agitación magnética y refrigerante de reflujo, se calentaron a 80 °C 49 g (0.25 moles) de α-bromo-p-tolunitrilo y 52 ml (49.8 g, 0.30 moles) de fosfito de trietilo. Transcurridas 24 horas, se eliminó el exceso de fosfito de trietilo destilándolo a vacío sin superar los 90°C. El producto que se obtuvo en forma de un aceite, aunque impurificado de trazas de fosfito de trietilo se utilizó para la siguiente reacción.

Síntesis del trans-4-ciano-4'-hidroxiestilbeno

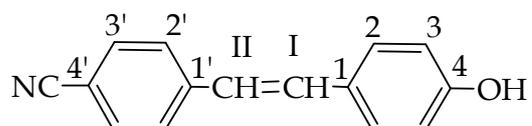


En un matraz de 3 bocas y 1 l, provisto de agitación magnética, refrigerante de reflujo, embudo de adición y entrada de argón, se introdujeron 25 g de dispersión al 60 % (0.625 moles) de hidruro sódico en aceite mineral. Éste se lavó 2 veces con hexano seco y se suspendió en 300 ml de THF anhidro. Se añadió, gota a gota y en el transcurso de 2 horas, 63.3 g (0.25 moles) de fosfonato y 30 g (0.25 moles) de p-hidroxibenzaldehído en 200 ml de THF anhidro. Una vez terminada la adición y el desprendimiento de hidrógeno la suspensión naranja se calentó a reflujo bajo atmósfera de argón, siguiéndose la reacción por CCF empleando como eluyente tolueno/acetona 9:1. Al cabo de 4 horas de reflujo la reacción se dio por concluida, enfriándose la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

La mezcla se vertió sobre 4 l de agua, filtrándose el sólido amarillento formado que se lavó con agua y se secó en la estufa a 60 °C. De esta forma se obtuvo el producto con una pureza suficiente como para ser utilizado directamente en la síntesis del derivado glicidílico.

Rend= 88 %, Pf= (218-220) °C.

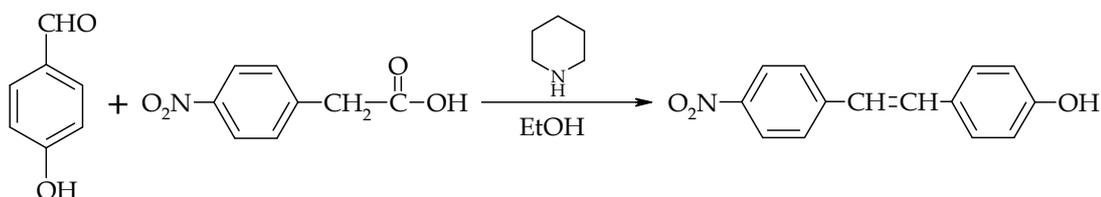
Características espectroscópicas del fenol sintetizado.



¹H-RMN (DMSO-d₆, δ en ppm, J en Hz): 9.79 (s, 1H, OH), 7.78 (d, 2H, H_{3'}, J= 7.8), 7.71 (d, 2H, H_{2'}, J= 7.8), 7.47 (d, 2H, H₂, J= 8.4), 7.36 (d, 1H, H_I, J=16.2), 7.09 (d, 1H, H_{II}, J=16.2), 6.79 (d, 2H, H₃, J=8.4).

¹³C-RMN (DMSO-d₆, δ en ppm): 158.2 (4), 142.5 (1'), 132.6 (3'), 132.4 (I), 128.6 (2), 127.5 (1), 126.7 (2'), 123.4 (II), 118.8 (-CN), 116.1 (3), 108.7 (4').

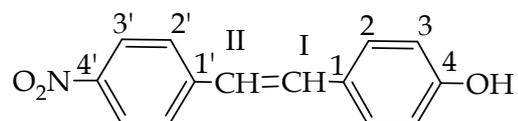
Síntesis del trans-4-hidroxi-4'-nitroestilbeno.



En un matraz de 2 bocas y 1 l, provisto de un refrigerante de reflujo y agitación magnética, se introdujeron 48.8 g (0.4 moles) de 4-hidroxibenzaldehído, 72.4 g (0.4 moles) de ácido 4-nitrofenilacético y 50 ml (0.4 moles) de piperidina en 250 ml de etanol absoluto. La mezcla se calentó a reflujo y se controló la evolución de la reacción mediante CCF empleando como eluyente tolueno/acetona 9:1. Después de 13 horas la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió sobre 2 l de una mezcla de agua-hielo, obteniéndose un sólido amarillo que se filtró y se secó en la estufa a 60 °C.

Rend= 65%, Pf= (197-201) °C.

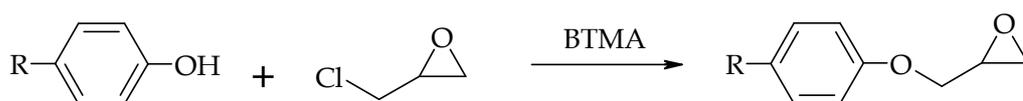
Características espectroscópicas del fenol sintetizado.



$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 , δ en ppm, J en Hz): 9.81 (s, 1H, OH), 8.16 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, J= 8.7), 7.75 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, J= 8.7), 7.49 (d, 2H, H_2 , J= 8.4), 7.41 (d, 1H, H_I , J=16.5), 7.14 (d, 1H, H_{II} , J=16.5), 6.80 (d, 2H, H_3 , J=8.4).

$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO- d_6 , δ en ppm): 158.4 (4), 145.6 (4'), 144.7 (1'), 133.2 (II), 128.1 (2), 126.8 (1), 126.4 (2'), 124.2 (3'), 122.6 (I), 115.8 (3).

3.2.2.4. Glicidilos derivados de bifenilo, bencilidenanilina, azobenceno y estilbeno.



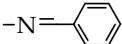
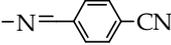
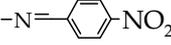
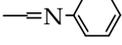
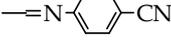
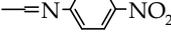
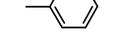
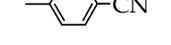
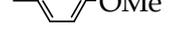
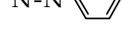
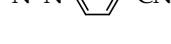
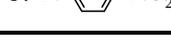
En un matraz de 2 bocas y 1 l, equipado con un refrigerante de reflujo y agitación magnética, se añadió el fenol (**Tabla 3.5**), ECH y BTMA en una relación molar de 1:40:0.05 respectivamente. La mezcla se calentó a reflujo y se controló la evolución de la reacción mediante CCF con una mezcla benceno: acetona 9:1 (la reacción se consideró acabada en todos los casos después de 1 hora de reflujo). La mezcla de reacción se llevó al rotavapor, eliminándose la mayor cantidad de ECH posible (teniendo cuidado, en los compuestos con grupos imino, que la temperatura de baño fuera inferior a 60 °C). Los siguientes pasos realizados dependieron de la naturaleza del residuo obtenido (**Tabla 3.5**):

- A- Cuando el residuo fue un jarabe, éste se diluyó en diclorometano y se extrajo con agua 3 veces para eliminar el BTMA presente en la reacción. Después de secar la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro se

eliminó el diclorometano en el rotavapor y el producto resultante se disolvió en la cantidad necesaria de éter etílico y se fueron añadiendo volúmenes pequeños de hexano hasta que se observó una turbidez. Una vez conseguido esto, se colocó el matraz a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura obteniéndose, al cabo de 12 horas, un sólido poco cristalino.

B- Cuando el residuo fue un sólido, éste se disolvió en diclorometano y se extrajo 3 veces con agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y se eliminó el disolvente en el rotavapor, obteniéndose de nuevo el sólido.

Los glicidilos obtenidos se recrystalizaron 3 veces en isopropanol (IPA) o en IPA+tolueno.

-R	Masa de fenol (g)	Moles	Vía de purificación	Rend. (%)	P.f. ($^{\circ}\text{C}$)	Color
	27.0	0.107	A	71	65-67	blanco
	10.0	0.036	B	78	126-128	blanco
	10.0	0.034	B	75	131-133	amarillo
	27.0	0.107	A	78	72-74	blanco
	20.0	0.072	B	84	128-130	blanco
	10	0.034	B	70	125-126	amarillo
	20	0.088	B	85	86-87	blanco
	5.9	0.023	B	87	112-113	blanco
	10	0.039	B	88	139-140	blanco
	12.0	0.047	B	95	85-87	naranja
	10.0	0.035	B	80	153-155	naranja
	12.0	0.040	B	81	157-159	rojo

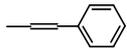
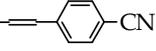
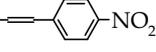
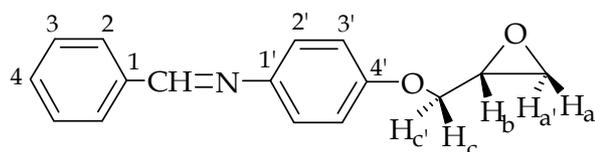
	6.6	0.026	B	82	129-131	blanco
	12.0	0.043	B	84	125-127	blanco
	30.0	0.101	B	81	143-145	amarillo

Tabla 3.5.- Gramos de fenol utilizados en la síntesis, rendimiento obtenido en la misma, la ruta de purificación del glicidilo sintetizado, así como su punto de fusión y su color.

Características espectroscópicas de los glicidilos sintetizados.

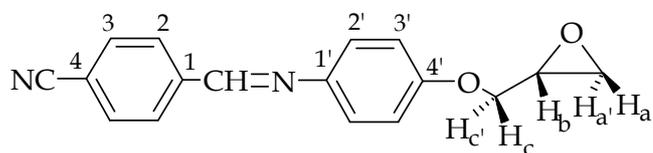
Glicidiléter del (E)-4-(bencilidenamino)fenol.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.45 (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.88 (m, 2H, H_2), 7.46 (m, 3H, $\text{H}_3 + \text{H}_4$), 7.22 (d, 2H, H_2' , J= 9), 6.95 (d, 2H, H_3' , J=9), 4.24 (dd, 1H, H_c), 3.95 (dd, 1H, H_c'), 3.36 (m, 1H, H_b), 2.90 (dd, 1H, H_a), 2.76 (dd, 1H, H_a').

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 158.82 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 157.20 ($4'$), 145.47 ($1'$), 136.45 (1), 131.23 (4), 128.86 (3), 128.72 (2), 122.33 ($2'$), 115.24 ($3'$), 69.10 (c), 50.26 (b), 44.82 (a).

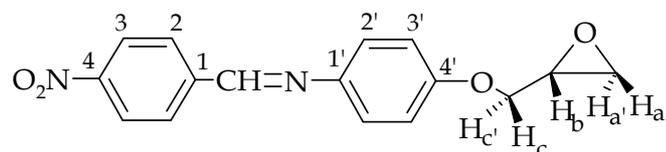
Glicidiléter del (E)-4-[[4-hidroxifenil]imino]metil]benzonitrilo.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.51 (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.99 (d, 2H, H_2 , J= 8.4), 7.74 (d, 2H, H_3 , J= 8.4), 7.27 (d, 2H, H_2' , J= 9), 6.97 (d, 2H, H_3' , J= 9), 4.28 (dd, 1H, H_c), 3.96 (dd, 1H, H_c'), 3.39 (m, 1H, H_b), 2.93 (dd, 1H, H_a), 2.78 (dd, 1H, H_a').

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 157.80 (4'), 155.67 (-C=N-), 144.05 (1'), 140.10 (1), 132.43 (3), 128.79 (2), 122.47 (2'), 118.51 (-CN), 115.15 (3'), 113.88 (4), 68.92 (c), 50.04 (b), 44.59 (a).

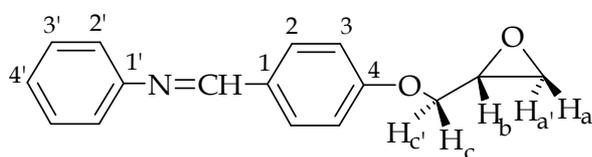
Glicidiléter del (E)-4-(4-nitrobenzilidenamino)fenol.



^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.57 (s, 1H, -CH=N-), 8.31 (d, 2H, H_3 , J=9), 8.05 (d, 2H, H_2 , J=), 7.30 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, J= 9), 6.98 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, J=9), 4.29 (dd, 1H, H_c), 3.98 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.39 (m, 1H, H_b), 2.94 (dd, 1H, H_a), 2.79 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 158.31 (4') 155.43 (-CH=N-), 149.18 (4), 144.29 (1'), 142.14 (1), 129.21 (2), 124.13 (3), 122.76 (2'), 115.32 (3'), 69.16 (c), 50.31 (b), 44.88 (a).

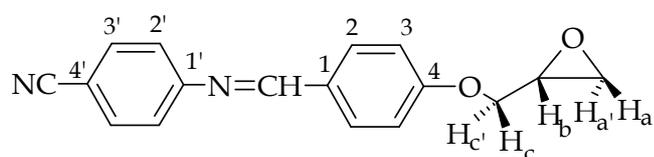
Glicidiléter del (E)-4-[(fenilimino)metil]fenol.



^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.39 (s, 1H, -CH=N-), 7.85 (d, 2H, H_2 , J= 9), 7.39 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, J= 9), 7.21 (m, 3H, $\text{H}_{3'}+\text{H}_{4'}$), 7.01 (d, 2H, H_3 , J=9), 4.31 (dd, 1H, H_c), 4.00 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.39 (m, 1H, H_b), 2.94 (dd, 1H, H_a), 2.79 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 161.34 (4), 159.85 (-CH=N-), 152.55 (1'), 130.77 (2), 129.98 (1), 129.38 (3'), 125.87 (4'), 121.11 (2'), 115.01 (3), 68.94 (c), 50.08 (b), 44.72 (a).

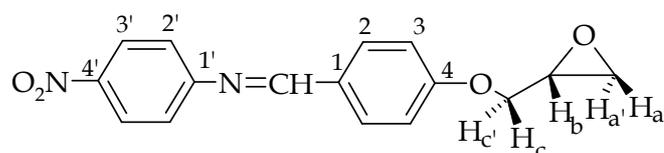
Glicidiléter del (E)- 4-(4-hidroxibencilidenamino)benzoniitrilo.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.32 (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.85 (d, 2H, H_2 , $J=9$), 7.65 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, $J=9$), 7.20 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, $J=9$), 7.02 (d, 2H, H_3 , $J=9$), 4.33 (dd, 1H, H_c), 4.00 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.39 (m, 1H, H_b), 2.94 (dd, 1H, H_a), 2.78 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 162.01 (4), 161.73 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 156.53 (1'), 133.54 (3'), 131.29 (2), 129.2 (1), 121.82 (2'), 119.35 ($-\text{CN}$), 115.16 (3), 108.81 (4'), 69.04 (c), 50.03 (b), 44.68 (a).

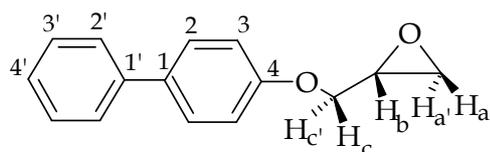
Glicidiléter del (E)-4-[[4-nitrofenil]imino]metil]fenol.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.35 (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 8.25 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, $J=9$), 7.87 (d, 2H, H_2 , $J=9$), 7.23 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, $J=9$), 7.03 (d, 2H, H_3 , $J=9$), 4.36 (dd, 1H, H_c), 4.01 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.40 (m, 1H, H_b), 2.95 (dd, 1H, H_a), 2.80 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 161.90 (1'), 161.89 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 158.32 (4), 145.32 (4'), 131.33 (2), 129.00 (1), 125.19 (3'), 121.47 (2'), 115.12 (3), 69.07 (c), 50.10 (b), 44.76 (a).

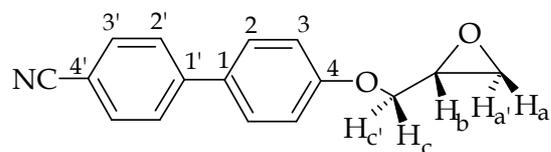
Glicidiléter del 4-hidroxibifenilo.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.55 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, $J=8.1$), 7.52 (d, 2H, H_2 , $J=9$), 7.41 (dd, 2H, $\text{H}_{3'}$, $J_{3'-2'}=J_{3'-4'}=8.1$), 7.30 (t, 1H, $\text{H}_{4'}$, $J=7.5$), 6.99 (d, 2H, H_3 , $J=9$), 4.26 (dd, 1H, H_c), 3.99 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.38 (m, 1H, H_b), 2.92 (dd, 1H, H_a), 2.78 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 158.04 (4), 134.29 (1'), 128.72 (3'), 128.20 (1+2), 126.78 (2'+4'), 114.87 (3), 68.78 (c), 50.14 (b), 44.76 (a).

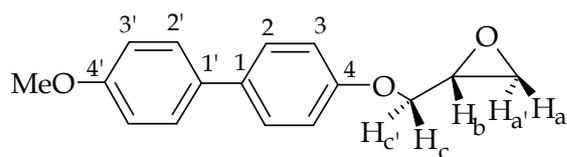
Glicidiléter del 4'-hidroxibifenil-4-carbonitrilo.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.69 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, J= 8.8), 7.63 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, J= 8.8), 7.54 (d, 2H, H_2 , J= 9), 7.03 (d, 2H, H_3 , J=9), 4.31 (dd, 1H, H_c), 3.99 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.39 (m, 1H, H_b), 2.93 (dd, 1H, H_a), 2.79 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 159.14 (4), 145.12 (1'), 132.69 (3'), 132.07 (1), 128.52 (2), 127.24 (2'), 119.22 (-CN), 115.30 (3), 110.24 (4'), 68.96 (c), 50.21 (b), 44.74 (a).

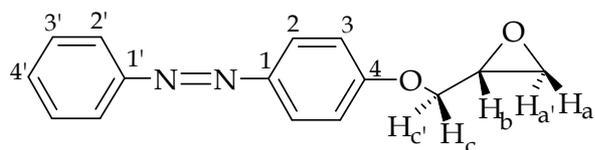
Glicidiléter del 4-hidroxi-4'-metoxibifenilo.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.49 (m, 4H, $\text{H}_2+\text{H}_{2'}$), 6.98 (2d, 4H, $\text{H}_3+\text{H}_{3'}$, J= 9), 4.29 (dd, 1H, H_c), 3.99 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.85 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.39 (m, 1H, H_b), 2.92 (dd, 1H, H_a), 2.80 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 159.19 (4'), 158.24 (4), 128.92 (2'), 128,89 (1'), 128,68 (2), 128,42 (1), 114.96 (3), 114.91 (2'), 68.96 (c), 52.23 ($-\text{OCH}_3$), 50.21 (b), 44.74 (a).

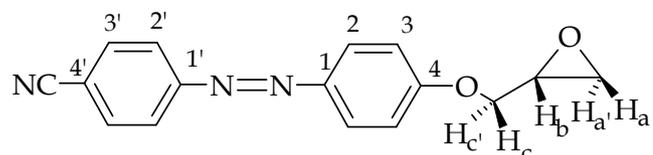
Glicidiléter del (E)-4-[(fenil)diazenil]fenol



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.90 (m, 4H, $\text{H}_2 + \text{H}_{2'}$), 7.46 (m, 3H, $\text{H}_{3'}$ + $\text{H}_{4'}$), 7.00 (d, 2H, H_3 , J= 9), 4.27 (dd, 1H, H_c), 3.94 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.35 (m, 1H, H_b), 2.88 (dd, 1H, H_a), 2.74 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 161.14 (4), 153.00 (1'), 147.56 (1), 130.74 (4'), 129.30 (3'), 124.99 (2), 122.84 (2'), 115.05 (3), 69.11 (c), 50.08 (b), 44.72 (a).

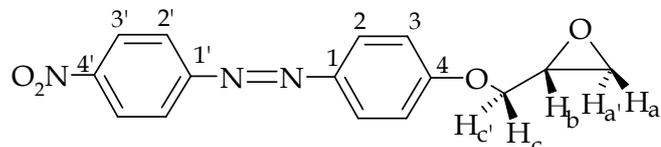
Glicidiléter del (E)-4-[(4-hidroxifenil)diazenil]benzonitrilo.



^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.94 (m, 4H, $\text{H}_2 + \text{H}_2'$), 7.79 (d, 2H, H_3' , J=9), 7.06 (d, 2H, H_3 , J=9), 4.37 (dd, 1H, H_c), 4.03 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.41 (m, 1H, H_b), 2.96 (dd, 1H, H_a), 2.81 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 161.72 (4), 154.61 (1'), 147.01 (1), 133.09 (3'), 125.32 (2), 123.04 (2'), 118.62 (-CN), 115.21 (3), 113.83 (4'), 113.09 (4'), 69.02 (c), 49.81 (b), 44.47 (a).

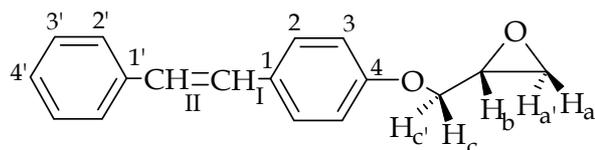
Glicidiléter del (E)-4-[(4-nitrofenil)diazenil]fenol.



^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.35 (d, 2H, H_3' , J=9.2), 7.97 (m, 4H, $\text{H}_2 + \text{H}_2'$), 7.06 (d, 2H, H_3 , J=9), 4.38 (dd, 1H, H_c), 4.03 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.41 (m, 1H, H_b), 2.96 (dd, 1H, H_a), 2.81 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 162.16 (4), 156.07 (1'), 148.42 (4'), 147.31 (1), 125.78 (2), 124.88 (2'), 123.32 (3'), 115.20 (3), 69.27 (c), 50.10 (b), 44.79 (a).

Glicidiléter del trans-4-hidroxiestilbeno.

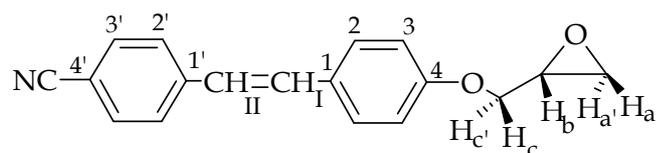


^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.49 (d, 2H, H_2' , J=8.8), 7.45 (d, 2H, H_2 , J=9), 7.35 (t, 2H, H_3' , J=8.8), 7.26 (t, 1H, H_4' , J=8.8), 7.07 (d, 1H, H_1 , J=20), 6.97 (d,

^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 6.92 (d, 2H, H_3 , $J=9$), 4.25 (dd, 1H, H_c), 3.97 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.37 (m, 1H, H_b), 2.92 (dd, 1H, H_a), 2.77 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 158.49 (4), 137.86 (1'), 130.97 (1), 128.95 (2), 128.35 (II), 128.03 (3'), 127.59 (I), 127.21 (2'), 126.57 (4'), 115.10 (3), 68.96 (c), 50.28 (b), 44.86 (a).

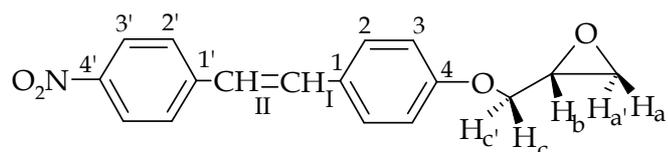
Glicidiléter del trans-4-ciano-4'-hidroxiestilbeno.



^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.60 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, $J=8.8$), 7.46 (d, 2H, H_2 , $J=9$), 7.45 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, $J=8.8$), 7.15 (d, 1H, H_1 , $J=16.2$), 6.94 (m, 3H, $\text{H}_{II} + \text{H}_3$), 4.28 (dd, 1H, H_c), 3.95 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.37 (m, 1H, H_b), 2.92 (dd, 1H, H_a), 2.77 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 158.77 (4), 141.99 (1'), 132.34 (3'), 131.65 (I), 129.42 (1), 128.19 (2), 126.48 (2'), 124.68 (II), 119.08 (-CN), 114.82 (3), 109.91 (4'), 68.70 (c), 49.98 (b), 44.54 (a).

Glicidiléter del trans-4-hidroxi-4'-nitroestilbeno

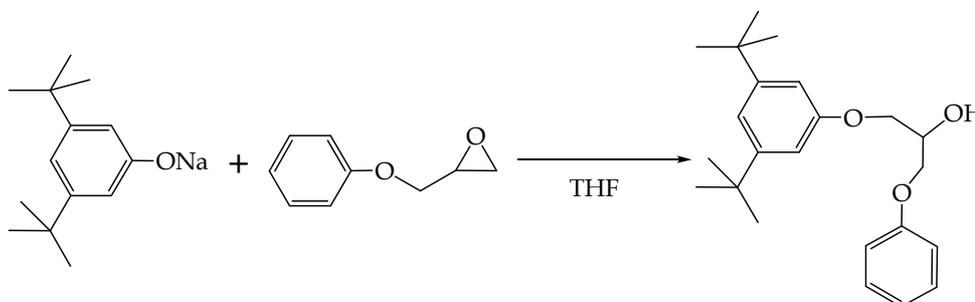


^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.19 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, $J=8.8$), 7.58 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, $J=8.8$), 7.48 (d, 2H, H_2 , $J=9$), 7.20 (d, 1H, H_1 , $J=20$), 7.00 (d, 1H, H_{II} , $J=20$), 6.94 (d, 2H, H_3 , $J=9$), 4.29 (dd, 1H, H_c), 3.97 (dd, 1H, $\text{H}_{c'}$), 3.38 (m, 1H, H_b), 2.93 (dd, 1H, H_a), 2.77 (dd, 1H, $\text{H}_{a'}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 159.20 (4), 146.51 (4'), 144.28 (1'), 132.79 (I), 129.53 (1), 128.50 (2), 126.58 (2'), 124.43 (II), 124.18 (3'), 115.03 (3), 68.77 (c), 49.97 (b), 44.855 (a).

3.2.2. Síntesis de compuestos modelo.

3.2.2.1. Síntesis del 1-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)-3-fenoxi-2-propanol.



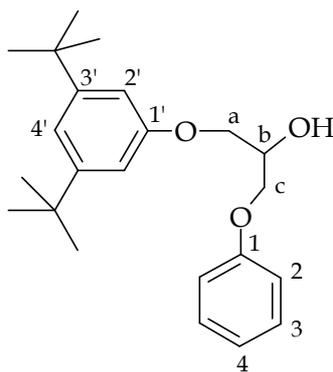
En un matraz de 100 ml y 2 bocas, provisto de agitación magnética, se introdujeron, bajo atmósfera de argón, 6.5 g (0.032 moles) de 3,5-di-*terc*-butilfenol, 30 ml de THF anhidro y 0.74 g (0.032 moles) de sodio metal. Una vez hubo reaccionado todo el sodio metal, mediante un embudo de adición se añadieron 4.8 g (0.032 moles) de FGE disueltos en 20 ml de THF anhidro en el transcurso de 30 min. A continuación, la reacción se mantuvo a 60°C durante 24 horas, siguiéndose la reacción por CCF utilizando como eluyente diclorometano/hexano 1:1.

A la mezcla de reacción se le añadieron 150 ml de éter etílico y se extrajo 3 veces con 100 ml de una solución al 5% de hidróxido sódico. Posteriormente, la fase orgánica se lavó con agua y se secó con sulfato magnésico anhidro, eliminando el disolvente al rotavapor.

El producto se purificó mediante cromatografía flash utilizando como eluyente diclorometano/hexano 1:1. El producto se obtuvo en forma de líquido viscoso incoloro.

Rend= 45 %

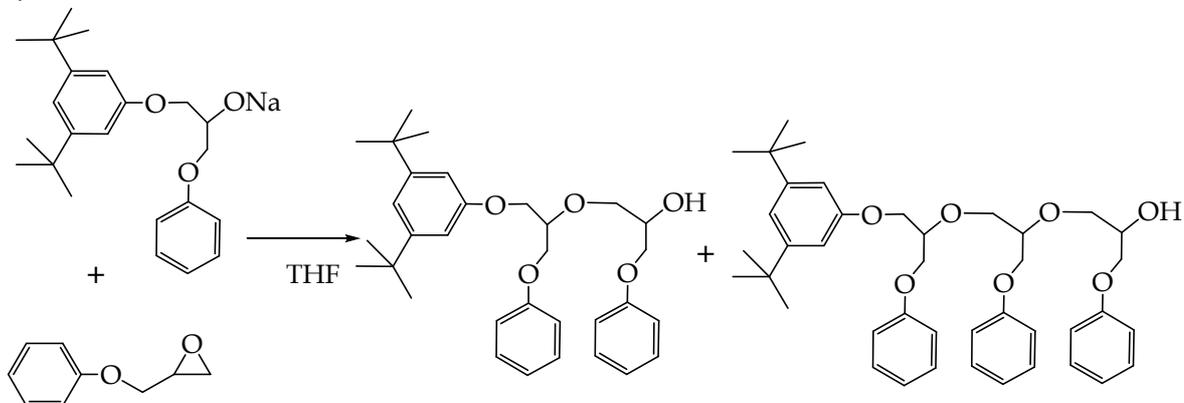
Características espectroscópicas del compuesto sintetizado.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.19 (t, 2H, H_3 , $J = 7.6$), 6.94 (s, 1H, $\text{H}_{4'}$), 6.84 (m, 3H, $\text{H}_2 + \text{H}_4$), 6.69 (s, 2H, H_2), 4.38 (m, 1H, H_b), 4.04 (m, 4H, $\text{H}_a + \text{H}_c$), 2.41 (s, 1 H, OH), 1.24 (s, 18H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 158.39 (1), 157.97 (1'), 152.33 (3'), 129.50 (3), 121.18 (4), 115.49 (4'), 114.52 (2), 108.87 (2'), 68.88 (b), 68.70 (c), 68.53 (a) 34.98 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.40 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

3.2.2.2. Obtención del 6-(3,5-di-*tert*-butil-fenoxy)-1-fenoxi-5-(fenoximetil)-4-oxa-2-hexanol y del 5,8-bis(fenoximetil)-9-(3,5-di-*tert*-butilfenoxy)-1-fenoxi-4,7-dioxa-2-nonanol.



En un matraz redondo de 50 ml y 2 bocas, provisto de agitación magnética, se añadieron 1.75 g (0.00491 moles) de 1-(3,5-di-*tert*-butilfenoxy)-3-fenoxi-2-propanol y se hizo reaccionar con 0.113 g (4.21 mmoles) de Na metal en 10 ml de THF anhidro. Posteriormente, se añadieron 0.74 g (4.91 mmoles) de FGE disueltos en 5 ml de THF anhidro y la mezcla se calentó a 60 °C durante 24

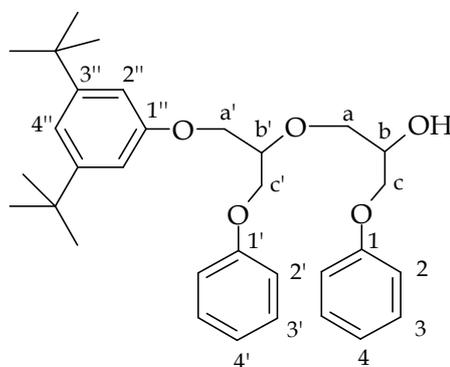
horas. La reacción se siguió por CCF utilizando como eluyente diclorometano/hexano 1:1.

La mezcla de reacción se diluyó con 100 ml de éter etílico y se extrajo 3 veces con agua destilada. Tras secar la fase orgánica con sulfato magnésico anhidro, se eliminó el éter etílico y el THF en el rotavapor. Posteriormente, se realizó una cromatografía flash utilizando como eluyente diclorometano/hexano 1:1, obteniéndose en la primera fracción el producto de partida, en la segunda fracción se obtuvo el 6-(3,5-di-*terc*-butil-fenoxi)-1-fenoxi-5-(fenoximetil)-4-oxa-2-hexanol (o dímero) y la tercera fracción se obtuvo el 5,8-bis(fenoximetil)-9-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)-1-fenoxi-4,7-dioxa-2-nonanol (o trímero). Después de evaporar el eluyente se obtuvieron en forma de líquidos viscosos.

Conv. (% dímero)= 50 %

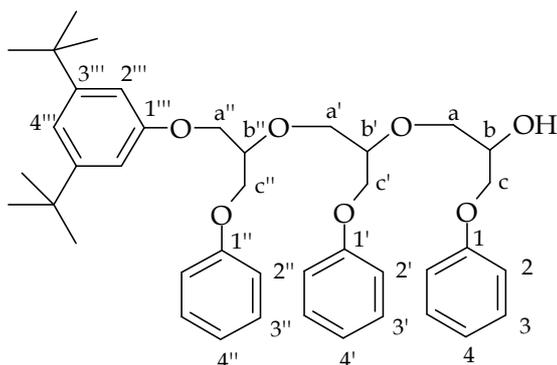
Conv. (% trímero)= 10 %

Características espectroscópicas de los compuestos sintetizados.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.25 (m, 4H, $\text{H}_3 + \text{H}_{3'}$), 7.03 (s, 1H, $\text{H}_{4''}$), 6.91 (m, 6H, $\text{H}_2 + \text{H}_{2'} + \text{H}_4 + \text{H}_{4'}$), 6.76 (s, 2H, $\text{H}_{2''}$), 4.16 (m, 6H, $\text{H}_b + \text{H}_{a'} + \text{H}_{c'} + \text{H}_{b'}$), 4.04 (d, 2H, H_c), 3.73 (m, 2H, H_a), 2.41 (dd, 1 H, OH), 1.24 (s, 18H, CH_3).

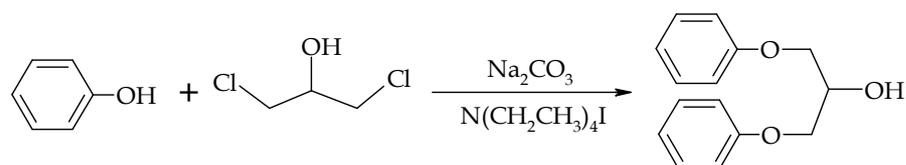
$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 158.31 y 158.16 (1 y 1'), 157.77 (1''), 152.15 (3''), 129.38 y 129.30 (3 y 3'), 121.18 y 120.88 (4 y 4'), 115.38 (4''), 114.41 (2 y 2'), 108.74 (2''), 78.17 y 78.05 (b'), 72.18 y 72.08 (a), 69.35 y 69.24 (b), 68.53 (c), 67.91 y 67.79 (a'), 67.62 y 67.46 (c'), 34.92 ($-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 31.37 ($-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.23 (m, 6H, $\text{H}_3 + \text{H}_{3'} + \text{H}_{3''}$), 7.02 (s, 1H, $\text{H}_{4''}$), 6.89 (m, 9H, $\text{H}_2 + \text{H}_{2'} + \text{H}_{2''} + \text{H}_4 + \text{H}_{4'} + \text{H}_{4''}$), 6.76 (s, 2H, $\text{H}_{2''}$), 4.14 (m, 6H, $\text{H}_c + \text{H}_{c''} + \text{H}_b + \text{H}_{b'}$), 3.98 (m, 7H, $\text{H}_c + \text{H}_{b''} + \text{H}_{a''} + \text{H}_{a'}$), 3.82 (m, 2H, H_a), 3.22 (m, 1 H, OH), 1.24 (s, 18H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 158.32 y 158.26 (1, 1' y 1''), 157.81 (1'''), 152.10 (3'''), 129.32 y 129.25 (3, 3' y 3''), 120.92 y 120.78 (4, 4' y 4''), 115.27 (4'''), 114.41 y 114.38 (2, 2' y 2''), 108.74 (2'''), 78.80, 78.74 y 78.68 (b''), 77.71 (b'), 72.18, 72.12, 72.08 y 71.99 (a), 70.75, 70.56 y 70.43 (a'), 69.28, 69.24 y 69.20 (b), 68.48, 68.38 (c), 67.95 y 67.85 (a''), 67.70, 67.62 y 67.57 (c''), 67.34 (c'), 34.92 ($-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 31.36 ($-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

3.2.2.3. Síntesis del 1,3-difenoxi-2-propanol.

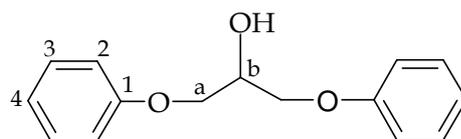


En un matraz redondo de 500 ml, equipado con un refrigerante de reflujo y de agitación magnética, se introdujeron 47.1 g (0.5 moles) de fenol, 25.8 g (0.2 moles) de 1,3-dicloro-2-propanol, 55.3 g (0.4 moles) de carbonato potásico anhidro y 1.28 g (0.005 moles) de yoduro de tetraetilamonio. A la mezcla anterior se añadieron 300 ml de acetona y se calentó a reflujo durante 48 h.

Las sales formadas se separaron por filtración y la acetona se eliminó en el rotavapor. El aceite resultante se disolvió en diclorometano y se extrajo varias veces con una solución de NaOH 5%. La solución de diclorometano se secó con sulfato magnésico anhidro y se concentró en el rotavapor, con lo que se obtuvo un sólido blanco que venía acompañado por una pequeña cantidad de fenilglicidiléter. Éste se eliminó triturando el sólido y lavándolo con 200 ml de una mezcla de hexano/benceno 9:1. El producto resultante se recrystalizó en isopropanol, con lo que se obtuvo en forma de finos cristales de color blanco.

Rend.= 76%, P.f.= 81-84 °C

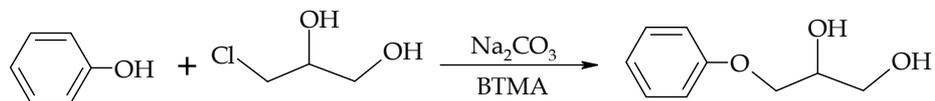
Características espectroscópicas del compuesto sintetizado.



^1H -RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.28 (dd, 4H, H_3 , $J_{3-2}=7.6$ y $J_{3-4}=6.8$), 6.94 (t, 2H, H_4 , $J=6.8$), 6.92 (d, 4H, H_2 , $J=7.6$), 4.37 (m, 1H, H_b), 4.12 (m, 4H, H_a), 2.85 (d, 1H, OH, $J=4.8$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ en ppm): 158.30 (1), 129.46 (3), 121.15 (4), 114.45 (2), 68.68 (b), 68.54 (a).

3.2.2.4. Síntesis del 3-fenoxi-1,2-propanodiol.



En un matraz redondo de 500 ml, equipado con un refrigerante de reflujo y de agitación magnética, se introdujeron 9.4 g (0.1 moles) de fenol, 11.0 g (0.1 moles) de 3-cloro-1,2-propanodiol, 27.6 g (0.2 moles) de carbonato

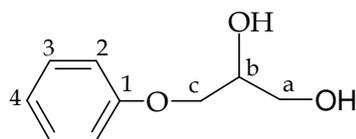
potásico anhidro y 0.9 g (0.005 moles) de BTMA. A continuación, se añadieron 300 ml de acetona y la mezcla se calentó a reflujo con agitación vigorosa durante 5 h.

Concluida la reacción la mezcla se filtró, lavando el precipitado salino formado varias veces con acetona. Esta acetona se eliminó en el rotavapor y el aceite amarillento obtenido se fraccionó a vacío eliminando las primeras fracciones que contienen fenol y halohidrina sin transformar, recogiendo la que destila entre 170 y 174°C (4 mm Hg).

Esta fracción, que es un aceite incoloro que solidifica al enfriar, se recrystalizó en una mezcla de acetato de etilo-hexano (1:3) y dejando enfriar a menos 30°C durante toda la noche. El producto cristalino de color blanco que se formó, se filtró y se lavó con hexano, secándolo a temperatura ambiente bajo vacío.

Rend.= 55%, P.f.= 53-55°C

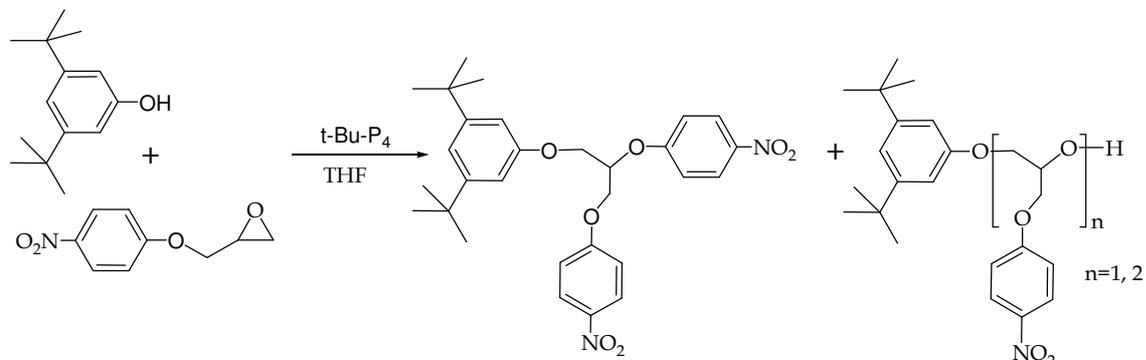
Características espectroscópicas del compuesto sintetizado.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 7.22 (t, 2H, H_3 , $J=8.1$), 6.92 (t, 1H, H_4 , $J=8.1$), 6.85 (d, 2H, H_2 , $J=8.1$), 4.14 (s, 2H, -OH), 4.06 (m, 1H, H_b), 3.91 (d, 2H, H_c , $J=5.4$), 3.71 (m, 2H, H_a).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 158.30 (1), 129.42 (3), 121.06 (4), 114.39 (2), 70,52 (b), 68.72 (c), 63.58 (a).

3.2.2.5. Obtención del 2,3-bis(4-nitrofenoxi)-1-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)-propano, el 1-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)-3-(4-nitrofenoxi)-2-propanol y 6-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)-1-(4-nitrofenoxi)-5-(4-nitrofenoximetil)4-oxa-2-hexanol.



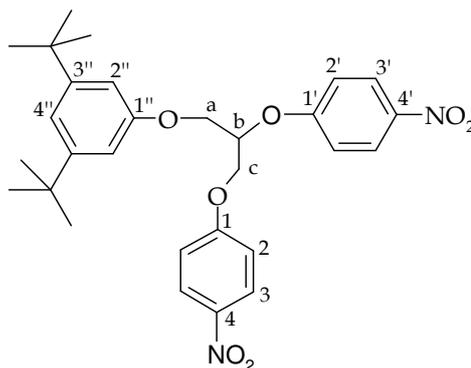
En un matraz redondo de 100 ml silanizado se introdujeron 0.103 g (0.001 moles) de 3,5-di-*terc*-butilfenol y se disolvieron en 50 ml de THF anhidro, inyectando posteriormente 1 ml (0.001 moles) de una solución 1M de t-Bu-P₄. A continuación, se añadieron 0.975 g (0.005 moles) de 4-nitrofenilglicidiléter y la mezcla se dejó reaccionar a 40°C hasta observar la desaparición total del glicidilo, que tuvo lugar transcurridas 3 horas. Posteriormente, se vertió el contenido del matraz en 200 ml de una solución al 2% (v/v) de HCl, que se extrajo 3 veces con 50 ml de CH₂Cl₂.

La solución de diclorometano se secó con sulfato magnésico anhidro y se concentró en el rotavapor. A continuación se realizó una cromatografía flash utilizando como eluyente diclorometano.

No fue posible el aislamiento de todos y cada uno de los productos, pero sí el de 3 productos como del 2,3-bis(4-nitrofenoxi)-1-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)-propano, el 1-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)-3-(4-nitrofenoxi)-2-propanol y 6-(3,5-di-*terc*-butilfenoxi)-1-(4-nitrofenoxi)-5-(4-nitrofenoximetil)4-oxa-2-hexanol. El resto de las fracciones correspondieron al 3,5-di-*terc*-butilfenol y mezclas de oligómeros del 4-nitrofenilglicidiléter iniciado por el grupo 3,5-di-*terc*-butilfenoxi.

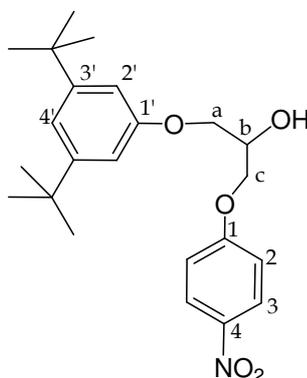
2,3-bis(4-nitrofenoxi)-1-(3,5-di- <i>tert</i> -butilfenoxi)-propano	Conv.= 2%
1-(3,5-di- <i>tert</i> -butilfenoxi)-3-(4-nitrofenoxi)-2-propanol	Conv.= 3%
6-(3,5-di- <i>tert</i> -butilfenoxi)-1-(4-nitrofenoxi)-5-(4-nitrofenoximetil)4-oxa-2-hexanol	Conv.= 2%

Características espectroscópicas de los compuestos sintetizados.



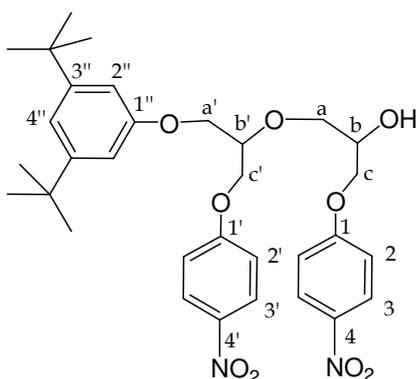
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.23 (d, 2H, H_3 , $J=8.8$), 8.20 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, $J=8.8$), 7.13 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, $J=8.8$), 7.09 (t, 1H, $\text{H}_{4''}$, $J=1.6$), 7.00 (d, 2H, H_2 , $J=8.8$), 6.77 (d, 2H, $\text{H}_{2''}$, $J=1.6$), 5.17 (m, 1H, H_b), 4.51 (m, 2H, H_c), 3.36 (d, 2H, H_a , $J=5.4$), 1.32 (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 163.09 ($1'$), 162.92 (1), 157.53 ($1''$), 152.61 ($3''$), 141.77 ($4+4'$), 125.94 ($3+3'$), 115.97 ($4''$), 115.71 ($2'$), 114.54 (2), 108.78 ($2''$), 75.45 (b), 67.81 (c), 65.80 (a), 34.92 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.30 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.21 (d, 2H, H_3 , $J=8.8$), 7.07 (t, 1H, $\text{H}_{4'}$, $J=1.6$), 7.00 (d, 2H, H_2 , $J=8.8$), 6.79 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, $J=1.6$), 4.46 (m, 1H, H_b), 4.17 (m, 2H, H_c), 4.10 (d, 2H, H_a , $J=5.4$), 2.71 (d, 1H, $-\text{OH}$, $J=5.6$), 1.32 (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 163.4 (1), 157.72 (1'), 152.45 (3'), 141.76 (4), 125.91 (3), 115.71 (4'), 114.54 (2), 108.76 (2'), 69.46 (b), 68.59 (c), 68.08 (a), 34.97 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.36 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

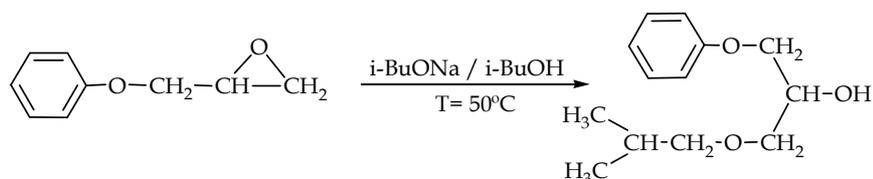


$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz): 8.23 (d, 2H, H_3 , $J=9$), 8.20 (d, 2H, $\text{H}_{3'}$, $J=9$), 7.13 (d, 2H, $\text{H}_{2'}$, $J=9$), 7.09 (s, 1H, $\text{H}_{4''}$), 7.00 (d, 2H, H_2 , $J=9$), 6.77 (s, 2H, $\text{H}_{2''}$), 5.17 (m, 1H, H_b), 4.51 (m, 2H, H_c), 3.36 (d, 2H, H_a , $J=5.4$), 1.32 (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ en ppm): 163.41+162.25 (1+1'), 157.53 (1''), 152.67 (3''), 141.67+141.05 (4+4'), 125.94 (3+3'), 115.84 (4''), 115.71 (2'), 114.48 (2), 108.72 (2''), 77.91 y 77.78 (b'), 71.56 (a), 69.26 y 69.13 (b), 68.94 (c), 68.52 (c'), 67.10 y 66.97 (a'), 34.92 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.30 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

3.2.2.6. Síntesis del 1-fenoxi-3-*iso*-butoxipropeno.

Síntesis del 1-*iso*-butoxi-3-fenoxi-2-propanol.

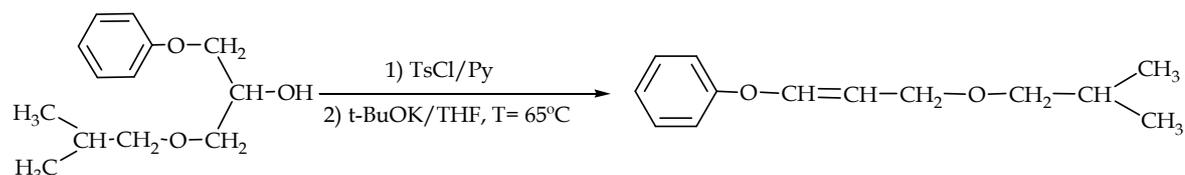


En un matraz de 250ml y una boca, provisto de agitación magnética y bajo atmósfera de argón, se añadieron 100ml de *iso*-butanol, introduciendo el matraz en un baño de agua/hielo. Posteriormente, se añadieron 1.5 g (0.0666

moles) de sodio, observando el desprendimiento de hidrógeno. Una vez hubo reaccionado todo el sodio, se añadió gota a gota 10 g (0.0666 moles) de FGE, manteniendo la reacción en el baño de agua/hielo. Tras acabar la adición, la reacción se dejó evolucionar calentándola a 50°C y manteniéndola a esa temperatura durante 2 horas.

A continuación, se añadieron 5.5 ml (0.666 moles) de HCl 12N la mezcla se evaporó a sequedad, primero en el rotavapor y después a vacío directo. El residuo en forma de jarabe se disolvió en 200 ml de diclorometano y se lavó con tres porciones de 50 ml de agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y se evaporó a sequedad. El producto obtenido como un líquido viscoso transparente se utilizó directamente en la siguiente etapa.

Síntesis del 1-fenoxi-3-*iso*-butoxipropeno.



En un matraz de 250 ml y dos bocas, provisto de agitación magnética y una entrada de argón, se introdujeron 14.5 g (0.0647 moles) de 1-*iso*-butoxi-3-fenoxi-2-propanol disueltos en 70 ml de piridina. El matraz se introdujo dentro de un baño de agua/hielo y se añadió 13.6 g (0.0712 moles) de cloruro de tosilo poco a poco. La mezcla de reacción se mantuvo dentro del baño de agua/hielo durante 2 horas y después se dejó evolucionar a temperatura ambiente bajo argón durante 22 horas. A continuación, la mezcla se concentró en el rotavapor, eliminándose la mayor cantidad de piridina posible. Posteriormente, el residuo líquido viscoso obtenido se diluyó en 200ml de diclorometano, lavándose la solución con 5 porciones de 100 ml de HCl al 10% (p/p), una porción de 150ml de agua, 3 porciones de 100 ml de NaOH 5% (p/p) y 2 porciones de 100 ml de

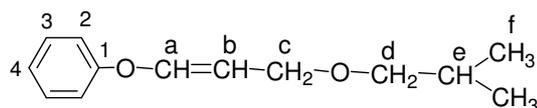
agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y se evaporó a sequedad, primero en el rotavapor y después a vacío directo.

El residuo líquido obtenido se disolvió en 100 ml de THF anhidro dentro de un matraz de 250ml de 2 bocas provisto de agitación magnética y entrada de argón. A continuación, se añadieron 14.5 g (0.1294 moles) de *terc*-butóxido potásico y se llevó la reacción a reflujo, considerándose la reacción terminada transcurridas cuatro horas. Posteriormente, la mezcla se evaporó a sequedad y el residuo líquido resultante se disolvió en 200ml de éter etílico y se lavó con 3 porciones de 150 ml de agua. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y se evaporó a sequedad.

El producto líquido amarillento obtenido se purificó mediante cromatografía flash utilizando como eluyente hexano/acetato de etilo 95:5. Así, se obtuvieron 7.85 g de producto en forma de líquido incoloro.

Rend. (de las tres etapas sintéticas)= 57%

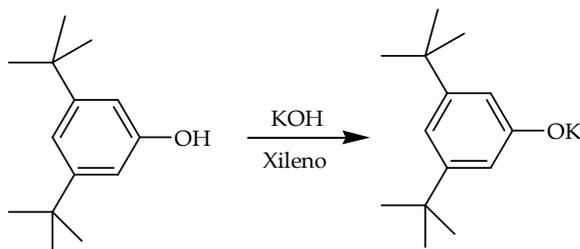
Características espectroscópicas del compuesto sintetizado.



¹H-RMN (CDCl₃, δ en ppm, J en Hz): 7.31 (t, 2H, H₂, J=7.8), 7.06 (t, 1H, H₄, J=7.8), 7.00 (d, 2H, H₃, J=7.8), 6.67 (d, 1H, H_{a trans}, J=12.0), 6.49 (d, 1H, H_{a cis}, J=6.4), 5.48 (dt 1H, H_{b trans}, J_{a-b}=12.0, J_{b-c}=7.2), 5.00 (q, 1H, H_b, J=6.4), 4.21 (d, 2H, H_{c cis}, J=6.4), 3.96 (d, 2H, H_{c trans}, J=7.2), 3.36 (d, 2H, H_a, J=5.4), 1.32 (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, δ en ppm): 157.12+156.82 (1), 145.56+142.42 (a), 129.45 (3), 123.01+122.89 (4), 116.93+116.98 (2), 109.02+118.43 (b), 77.12+76.78 (d), 67.47+63.62 (c), 28.41 (e), 19.36 (f).

3.2.3. Síntesis del 3,5-di-*tert*-butilfenolato potásico.



En un matraz de 250ml se introdujeron 15.0 g (0,073 moles) de 3,5-di-*tert*-butilfenol, 4,50 g (0,072 moles) de KOH del 90% de pureza, 80ml de xileno y 8ml de agua. La mezcla se agitó hasta observar dos fases transparentes. A continuación, se destiló todo el disolvente a vacío sin calentar más de 50°C. Una vez obtenido el residuo seco, éste se disolvió la mezcla en 20ml de etanol anhidro, añadiéndose 50ml de xileno y agitando durante 10 minutos. La solución se evaporó a sequedad, de nuevo a vacío y sin superar los 50°C.

El sólido obtenido se suspendió en 20ml de tolueno anhidro y 3molde etanol anhidro y se filtró bajo argón, lavándose el producto sólido con 2 porciones de 20ml de tolueno anhidro y 4 porciones de 20ml de hexano anhidro. Se obtuvo así un sólido blanco cristalino que se secó a vacío y se conservó bajo argón.

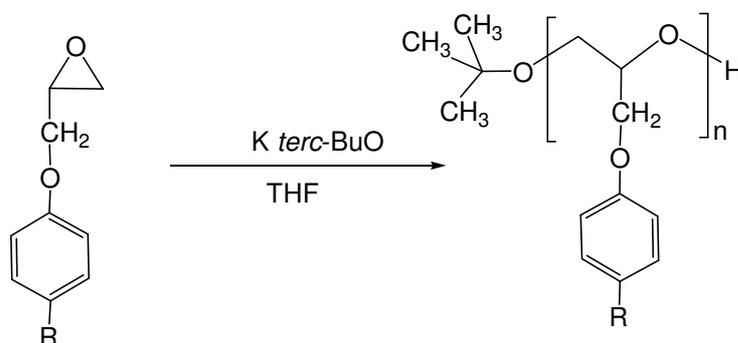
Rend.=25%

3.2.4. Polimerización

3.2.4.1. Silanización del material de vidrio.

En un sclenk tubular, tras desengrasarlo mediante el lavado con diclorometano, se añadió 1ml de mezcla silanizante (5% (p/p) de diclorodimetilsilano en 1,1,1-tricloroetano). Se agitó el sclenk vigorosamente durante 3 minutos, posteriormente se vació y se lavó dos veces con diclorometano. El sclenk se dejó secar al aire y después se mantuvo a 200°C durante 2 horas.

3.2.4.2. Polimerización con *tert*-butóxido potásico.



En un sclenk tubular silanizado, se añadieron 0.0224 g (0.2 mmoles) de *tert*-butóxido potásico, 0.01 moles de monómero y la cantidad de THF anhidro necesaria para conseguir una solución 1 M. La mezcla se agitó bajo atmósfera de argón, consiguiéndose rápidamente la disolución total del monómero y del iniciador. La polimerización se dejó evolucionar a 60°C durante 48 horas. La solución de polímero obtenida se precipitó en 600 ml de una solución precipitante (97% metanol, 1% HCl y 2% H₂O), el polímero se filtró, se disolvió en 5ml de THF por gramo de polímero y se precipitó en 400 ml de metanol por gramo de polímero. Tras volver a filtrar el polímero, éste se secó a vacío.

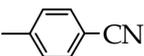
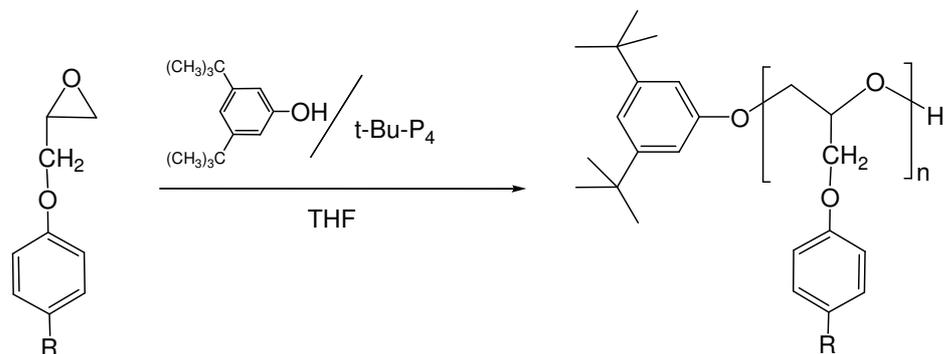
-R	g de monómero (0.01moles)	% Conversión
-H	1.50	90
-CN	1.75	72
-NO ₂	1.95	12
-OCH ₃	1.80	97
	2.51	97

Tabla 3.6.- Gramos de monómero polimerizados y conversión de polímero obtenida.

3.2.4.3. Polimerización con el sistema iniciador 3,5-di-*tert*-butilfenol/t-Bu-P₄.

En un sclenk tubular silanizado, 0.01 moles de monómero y 0.0412 g (0.2 mmoles) de 3,5-di-*tert*-butilfenol se disolvieron en la cantidad de THF anhidro necesaria para conseguir una solución 1 M, todo ello bajo atmósfera de argón. A la solución se le añadieron 0.2 ml (0.2 mmoles) de la solución 1 M de t-Bu-P₄ en hexano. La polimerización se dejó evolucionar a 60°C durante 48 horas. La solución de polímero obtenida se precipitó en 600 ml de una solución precipitante (97% metanol, 1% HCl y 2% H₂O), el polímero se filtró, se disolvió en 5ml de THF por gramo de polímero y se precipitó en 400 ml de metanol por gramo de polímero. Tras volver a filtrar el polímero, éste se secó a vacío.

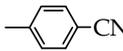
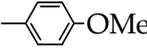
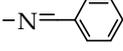
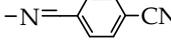
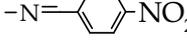
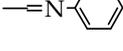
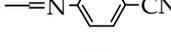
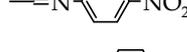
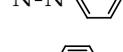
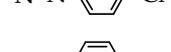
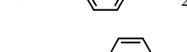
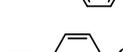
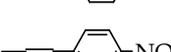
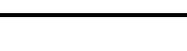
-R	g de monómero (0.01moles)	Conversión (%)
-H	1.50	97
-Cl	1.85	96
-2,4-Cl	2.19	91
-CF ₃	2.18	51
-COOCH ₃	2.08	88
-CN	1.75	95
-NO ₂	1.95	77
-OCH ₃	1.80	98
	2.26	99
	2.51	99
	2.56	98
	2.53	96
	2.78	92
	2.98	92
	2.53	95
	2.78	97
	2.98	87
	2.54	98
	2.79	94
	2.99	---
	2.52	98
	2.77	98
	2.97	97

Tabla 3.7.- Gramos de monómero polimerizados y conversión de polímero obtenida.

3.2.5. Derivatización de los polímeros con TTMSCS.

En un matraz silanizado de 1 boca y 25 ml se introdujo una disolución de 2 g de polímero en 1 ml de THF anhidro. Posteriormente, se añadieron 0,5 ml (0.007 mol) de trietilamina seca y 0.7 ml (0.002 mol) de TTMSCS. La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se añadió gota a gota sobre 500 ml de metanol para obtener el polímero modificado por precipitación. El polímero obtenido se purificó mediante precipitación en metanol 2 veces.

3.2.6. Ensayos cinéticos.

Los ensayos para estudiar la cinética de polimerización se llevaron a cabo en el interior de un tubo de resonancia. Se utilizó THF-d₈ para poder realizar las medidas de concentración del monómero mediante RMN de ¹H.

Previamente, el tubo de resonancia se mantuvo a 120 °C durante un día. Tras enfriar el tubo bajo argón se introdujo la cantidad necesaria de 3,5-di-*terc*-butilfenol, de monómero y de THF-d₈ mediante una jeringa de precisión. Una vez se hubo realizado el espectro de RMN de ¹H a tiempo 0, se inyectó el volumen necesario de la solución 1M de fosfaceno base *t*-Bu-P₄ y se fueron registrando los espectros de RMN de ¹H a diferentes tiempos.

Cuando se utilizó el *terc*-butóxido potásico como iniciador, la manera de proceder fue similar a la descrita anteriormente. Después de enfriar el tubo de resonancia bajo argón, se introdujo la cantidad necesaria de monómero, de éter corona (cuando fue preciso) y de THF-d₈ mediante una jeringa de precisión. Una vez se hubo realizado el espectro de RMN de ¹H a tiempo 0, se inyectó el volumen necesario de una solución 1M de K *terc*-BuO (preparada previamente) y se fueron registrando los espectros de RMN de ¹H a diferentes tiempos.

3.3. Técnicas de caracterización.

3.3.1 Punto de fusión (Pf)

Los puntos de fusión se determinaron, sin corregir, en un aparato Büchi 510 Melting Point utilizando capilares abiertos.

3.3.2. Análisis elemental (AE)

Los análisis cuantitativos del contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron con un microanalizador Carlo Erba EA 1106.

3.3.3. Cromatografía de capa fina (CCF)

El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo utilizando placas de gel de sílice soportada sobre aluminio 60 F₂₅₄ de Merck, utilizando como eluyentes más habituales hexano, tolueno, diclorometano y acetato de etilo. Los compuestos aromáticos se identificaron mediante luz ultravioleta, mientras que para los compuestos con grupos glicídilo se utilizó una solución reveladora que consistía en una disolución de 5 g de ioduro sódico y 0.5 g de rojo de metilo en 100 ml de n-butanol seco. El revelado de las placas se realizó por pulverización y posterior calentamiento hasta 120 °C. Las señales correspondientes a compuestos con grupos epóxidos terminales destacan por su coloración amarilla sobre un fondo rosado.

3.3.4. Cromatografía líquida de alta presión (HPLC).

Los análisis cromatográficos se llevaron a cabo con un equipo compuesto por una bomba Waters 600E *multisolvent system*, una columna Nucleosil tipo B6Y499 (120-5C18) de Scharlau y dos detectores, uno de luz ultravioleta Waters 484 sintonizado a una longitud de onda de 254 nm, que se utilizó para cuantificar el fenilglicidiléter en el estudio cinético de las polimerizaciones, y otro detector de índice de refracción Serie Agilent 1100. La fase móvil de trabajo fue acetonitrilo/agua 73:27, previamente desgasificada

con helio, trabajando con un flujo de 0.8 ml/min. El acetonitrilo era de calidad HPLC-Isocrático-preparativa de Panreac y el agua era Millipore. Se utilizó anisol (Aldrich) como patrón interno. Los resultados se trataron matemáticamente con el programa BASELINE 810 de Waters.

3.3.5. Cromatografía líquida de exclusión por tamaños (SEC).

La determinación de pesos moleculares se realizó utilizando un sistema cromatográfico que constaba de: una bomba Waters 510; una precolumna Waters SHODEX K800P; tres columnas en serie: la primera, una columna lineal SHODEX K80M (intervalo 2×10^3 - 4×10^6 , 47300 platos teóricos/m), la segunda, una columna lineal Polymer Laboratories GEL 5 μ MIXED-D (intervalo 2×10^2 - 4×10^5 , 70800 platos teóricos/m) y la tercera, una columna lineal Polymer Laboratories GEL 3 μ MIXED-D (intervalo 10^2 - 3×10^4 , 97200 platos teóricos/m); un detector de índice de refracción (RID-6A de Shimadzu). El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa Caliber™ GPC/SEC Versión 5.1 para MS Windows de Polymer Laboratories.

El disolvente de trabajo fue el tetrahidrofurano Panreac (UV-IR-HPLC para análisis instrumental) previamente desgasificado con helio, que se bombeó a un flujo de 1 ml/min. En cada ensayo se inyectó del orden de 0.6 mg de muestra a través de un loop de 100 μ l. Todas las muestras se filtraron a través de un filtro MILLEX-FG de 0.2 μ m, inyectándose por triplicado.

La calibración para poder estimar los pesos moleculares promedio se realizó utilizando 6 patrones de poliestireno de Polymer Laboratories, de M_p = 400000, 90000, 66000, 10100, 29300 y 3250.

3.3.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro Bruker equinos 55 con transformada de Fourier. El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa OPUS v3.1. Todas las muestras se registraron en pastilla de KBr. Los polímeros se analizaron mediante la preparación de un film sobre la pastilla de KBr, tras evaporar la solución del polímero en diclorometano.

3.3.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{31}P (RMN).

Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en un espectrofotómetro Varian Gemini 300 con transformada de Fourier, operando a 300 MHz para ^1H y a 75.4 MHz para ^{13}C , o en un Varian Gemini 400 con transformada de Fourier, operando a 400 MHz para ^1H , a 100.6 MHz para ^{13}C y a 161.9 MHz para ^{31}P . Los disolventes deuterados utilizados fueron tolueno- d_8 , DMSO- d_6 , CDCl_3 , THF- d_8 y TCE- d_2 .

En el caso de los polímeros, éstos se disolvieron en tetracloroetano deuterado (TCE- d_2) al 5% (p/v). El análisis de ^{13}C se realizó en condiciones semicuantitativas, es decir, adquiriendo durante 0.5 seg. ($\text{at}=0.5$), permitiendo un tiempo de relajación de 0.5 s ($\text{d1}=0.5$), desacoplado de protón únicamente durante la adquisición ($\text{dm}=\text{'nny'}$) y con un $\text{lb}=0.5$ (tratamiento de apodización). Los espectros de protón se realizaron permitiendo un tiempo de relajación de 1 s ($\text{D1}=1$) y un $\text{lb}=0.5$.

Los espectros se referenciaron, como norma general, respecto a las señales de los disolventes utilizados. Así, para el DMSO- d_6 se referenciaron a un desplazamiento de 2.50 ppm en los espectros de ^1H y de 39.50 ppm en los espectros de ^{13}C . Para tolueno- d_8 se referenciaron a un desplazamiento de 2.09 ppm en los espectros de ^1H y de 20.40 ppm en los espectros de ^{13}C . Para THF- d_8

se referenciaron a un desplazamiento de 1.73 ppm en los espectros de ^1H y de 25.37 ppm en los espectros de ^{13}C . Para CDCl_3 , los espectros de ^{13}C se referenciaron a un desplazamiento de 77.00 ppm, no obstante, en los espectros de ^1H se referenció respecto a un patrón interno, como el tetrametilsilano (TMS), a un desplazamiento de 0 ppm. Los espectros de ^{31}P se referenciaron utilizando un patrón externo como el ácido fosfórico a un desplazamiento de 0 ppm.

Los experimentos bidimensionales de gradiente (gHSQC, gHMBC y gCOSY) se realizaron en el espectrofotómetro Varian Gemini 400, disolviendo las muestras en el disolvente adecuado al 5% (p/v).

3.3.8. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

La pureza de los monómeros se determinó mediante un cromatógrafo de gases Hewler Packard 5890 (temperatura inicial 75°C, 20°C/min. Hasta 250°C), con un detector cuadrupolar Hewler packard 5989^a provisto de doble fuente de ionización por impacto electrónico y ionización química (rango 45-600, impacto electrónico 70 eV y temperatura de fuente de ionización 250°C).

3.3.9. Espectrometría de masas MALDI-TOF.

Los experimentos se realizaron en un espectrómetro VOYAGER-DE-RP de Applied Biosystems.

La preparación de la muestra consistió en mezclar dos soluciones; la primera de dithranol (12 mg/ml en THF) y la segunda de polímero (9.3 mg/ml en THF) con una relación 4:1 respectivamente. De la mezcla resultante se depositó 1 ml en la placa del MALDI para realizar el análisis. En alguna muestra se añadió a la disolución de polímero la cantidad necesaria de Na TFAC.

3.3.10. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los estudios calorimétricos se realizaron en un analizador térmico Mettler Toledo DSC821 o un Mettler Toledo DSC822. El tratamiento matemático de los datos se realizó con el programa Mettler Star System. Muestras de 1 a 5 mg fueron analizadas calentando a 20°C/min, en cápsulas de aluminio perforadas y bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando como referencia cápsulas de aluminio vacías, calentando a 20 °C/min.

La calibración de temperatura se llevó a cabo utilizando muestras estándar de indio (Pf=156.6 °C) y zinc (Pf=419.5 °C). El flujo de calor se calibró con una muestra de indio.