

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



MAESTRIA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS E INGENIERÍA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLI(BIS(4-AMINOBENZENO-15-CORONA-5)FOSFACENO) Y POLI(BIS(4-AMINOBENZENO-18-CORONA-6)FOSFACENO)

T E S I S

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

P R E S E N T A

JAIME ENRIQUE VAZQUEZ ALTAMIRANO

Tijuana, B.C.

ENERO DE 2010

CONTENIDO

	Página
Hoja de aprobación	iii
Contenido	iv
Agradecimientos	v
RESUMEN	vi
I. INTRODUCCIÓN.	1
II. ANTECEDENTES.	4
2.1 Ciclofosfacenos.	5
2.1.1 Propiedades de los ciclofosfacenos.	7
2.1.2 Caracterización estructural de los ciclofosfacenos.	8
2.1.2.1 Espectroscopia de infrarrojo.	8
2.1.2.2 Resonancia magnética nuclear.	8
2.1.2.3 Estructura cristalina por rayos X.	9
2.1.3 Polímeros que contienen ciclofosfacenos.	11
2.1.4 Polimerización de monómeros de ciclofosfacenos.	13
2.2 Polifosfacenos.	14
2.3 Métodos de síntesis para polifosfacenos orgánicos sustituidos.	18
2.3.1 Síntesis del polifosfaceno por apertura del anillo del hexaclorociclofosfaceno.	18
2.3.2 Síntesis del poli(diclorofosfaceno) a partir del intermediario fosforanimina a temperatura ambiente.	20
2.3.2.1 Síntesis del monómero de tricloro(trimesitil)fosforanimina ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$) a temperatura ambiente, como precursor para la síntesis del polifosfaceno.	20
2.3.2.2 Efecto del iniciador, sobre la polimerización en solución de la fosforanimina $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$.	22

2.3.2.3	Efecto del solvente en la polimerización en solución de la fosforanimina.	23
2.3.2.4	Efecto de la razón monómero:iniciador sobre el peso molecular en la polimerización del $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$.	25
2.4	Estructura y propiedades de los polifosfacenos.	25
2.4.1	Estudio por difracción de rayos X.	26
2.4.2	RMN de fósforo 31 (^{31}P RMN).	27
2.4.3	Pesos moleculares.	28
2.4.4	Propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas.	29
2.4.5	Propiedades térmicas.	
2.4.6	Transición vítrea y flexibilidad en el esqueleto del polifosfaceno.	29
2.4.7	Preparación de Poli(organo)fosfacenos) vía sustitución macromolecular.	31
2.4.8	Limitaciones de la sustitución macromolecular.	33
2.5	Preparación de polifosfacenos que contienen enlaces P-C mediante la preparación térmica de fosforaniminas.	34
2.6	Eteres corona.	36
III.	PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1	Materiales y reactivos químicos.	43
3.2	Síntesis de 4-nitrobenzo-18-corona-6 y 4-nitrobenzo-15-corona 5.	43
3.3	Síntesis de 4-aminobenzo-18-corona-6 y 4-aminobenzo-15-corona-5.	43
3.4	Síntesis del 4-aminobenzo-15-corona-5, esquema 18	44
3.5	Síntesis del monómero del Poli(diclorofosfaceno), a partir del intermediario fosforanimina a temperatura ambiente.	45
3.5.1	Síntesis del monómero de fosforanimina ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$).	45
3.5.2	Síntesis del poli(diclorofosfaceno).	45

3.5.3	Preparación del poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)fosfaceno).	45
3.5.4	Preparación del poli(bis(4-aminobenzo-15-corona-5)fosfaceno).	45
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
V.	CONCLUSIONES	52
VI.	BIBLIOGRAFÍA	55
	ANEXO DE FIGURAS	58

*Lo que se antepone sobre todas las cosas
es la familia y no la vida misma.....*

A DIOS

A MI FAMILIA CON AMOR

RUTH VASQUEZ HERRERA

ARLEN Y YARETH

A DR EDUARDO ROGEL HERNANDEZ

A MIS MAESTROS

A CONACYT 90967

*A LA 12va y 13va CONVOCATORIA INTERNA DE LA UABC POR SU
FINANCIAMIENTO*

*AL LABORATORIO ESTATAL DE LA PROCURADURIA GENERAL DE
JUSTICIA DEL ESTADO DE BAJA CALIFORNIA*

RESUMEN

En los últimos años el estudio de los polifosfacenos y sus derivados ha tomado gran importancia, debido a sus múltiples aplicaciones, por ejemplo: como retardantes a la flama, membranas, aplicaciones biomédicas, entre otras. En este trabajo se sintetizó el polímero lineal poli(diclorofosfaceno) mediante el método propuesto por Harry R, Allcock⁵, cuyo intermediario principal es una fosforanimina ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$), del cual se obtiene al polifosfaceno con su posterior funcionalización. Se llevó a cabo la sustitución de los átomos de cloro por 4-aminobenzo-18-corona-6 o 4-aminobenzo-15-corona-5, obteniéndose los correspondientes polímeros: poli[bis(4-aminobenzo-18-corona-6)fosfaceno] y poli[bis(4-aminobenzo-15-corona-5)fosfaceno], a temperatura ambiente, teniendo un 100 % de conversión. Los intermediarios y polímeros son purificados y caracterizados por IR-FT, GC-MS, DSC, ^1H -RMN y GPC.

I.- INTRODUCCIÓN.

La búsqueda de materiales poliméricos con características de biocompatibilidad, flexibilidad y versatilidad entre otras, ha creado la necesidad de investigar en esta área de la ciencia. Los polifosfacenos $(P=NR_2)_n$ son materiales que tienen una gran aplicación en diferentes ramos de las ciencias debido a que contienen en su estructura, en forma alternada, un átomo de nitrógeno y otro de fósforo. El dicloropolifosfaceno, $(P=NCl_2)_n$ es el principal intermediario para la síntesis de la mayoría de los polifosfacenos sustituidos, su síntesis puede ser por apertura del anillo del hexaclorocilcofosfaceno al aplicar calor ($250\text{ }^\circ\text{C}$) o por la polimerización del monómero fosforinamina $(Cl_3P=NSiMe_3)_2$ catalizado por PCl_5 ; esta síntesis nos proporciona grandes ventajas como reproducibilidad, control del peso molecular (10^6), índice de polidispersidad (PI) alrededor de 2, así como la polimerización en distintos disolventes no polares (cloruro de metileno, tetrahidofurano, tolueno, etc) realizando la reacción si se desea en masa. La sustitución macromolecular de sustancias con grupos funcionales como amino bencenos, alquil bencenos, derivados metacrílicos e incluso aminoácidos, a este polímero, da como resultado, compuestos con una variedad de propiedades tales como: hidrofobicidad, hidrofiliidad, actividad óptica, biocompatibilidad.

Así los sustituyentes proveen un nuevo tipo de polímeros con características físicas como: biocompatibilidad, alto momento bipolar, alto grado de temperatura de transición vítrea (T_g), químicamente inerte, permeabilidad e impermeabilidad de solvente, propiedad elastomérica y retardante de flama.^{1,2,3,4}

Una de las principales características de los poli(organofosfacenos) es su solubilidad, así como ya se mencionó el poli(diclorofosfaceno) es soluble en solventes no polares, sin embargo, el poli(dimetilfosfaceno) es soluble en una mezcla de THF : agua en una relación 1:1 por lo que es de esperarse que al adicionar grupos será afectada su hidrofobicidad o hidrofiliidad. Por ejemplo, una gran cantidad de compuestos de poli(aminofosfacenos), sustituyentes con grupos éteres son solubles en solventes polares como el agua y otros orgánicos.⁶

Las propiedades polares de este tipo de polímeros con sustituyentes alquil éteres, amino bencenos o con sustituyentes con éteres corona, crean gran interés para la aplicación extractora de metales que sumado a lo anterior son considerados polímeros biodegradables. Así entonces la aplicación puede trascender hasta la aplicación biomédica. De esta manera esta nueva clase de polímeros puede no ser la sustitución a los actuales, pero si una nueva alternativa que se pudiera utilizar ampliamente y continuar con la creación de nuevas especies cuyas propiedades se multipliquen.

II.- ANTECEDENTES.

Se ha encontrado que los derivados de los polifosfacenos tiene una gama de propiedades, por lo cual, se les han encontrado un sin número de aplicaciones; por ejemplo: Médica, pilas eléctricas, retardantes de flama, membranas, cristal líquido, catalizadores de electrodo, entre otros. Esta amplia variedad de aplicaciones se debe, principalmente, a su versatilidad a formar poli(organo)fosfacenos); por la adición de grupos funcionales, tales como amino, arilos, alquilos, alcóxidos, derivados metacrílicos, organometálicos, incluso derivados de aminoácidos; de tal forma que adquieren nuevas propiedades como una mayor flexibilidad, biocompatibilidad, alto momento bipolar, un amplio intervalo de temperatura de transición vítrea, y permeabilidad.^{3,4,5}

2.1 Ciclofosfacenos

Estos compuestos fueron preparados por Liebig y Wohler⁷ en 1834. Por tal motivo se han hecho estudios alrededor de este tipo de materiales, específicamente sobre las propiedades estructurales. Para su identificación, se han utilizado diferentes métodos espectroscópicos, tales como; resonancia magnética nuclear (RMN) y cristalografía por rayos X. Los ciclofosfacenos se forman de un balance de insaturación en el esqueleto conteniendo unidades repetitivas de $(N=PR_2)_n$. El anillo está compuesto de átomos alternados de fósforo y nitrógeno, en esta conformación, el fósforo, se encuentra como pentavalente y tetracoordenado, mientras que el nitrógeno es trivalente y dicoordinado. Así cada fósforo está conectado a dos átomos de nitrógenos. Los átomos de fósforos están conectados a dos sustituyentes exocíclicos al contrario del nitrógeno. El ciclo de menor tamaño encontrado es de cuatro miembros, así puede aumentar de tamaño en dos átomos de fósforo y de nitrógeno.

Los compuestos más comunes son los conformados por anillos de seis y ocho miembros. Para series $(NPF_2)_n$ en donde $n=3$ hasta 40, sin embargo no todos han sido caracterizados. El compuesto más grande que se ha caracterizado es el de veinticuatro miembros: anillo permetilo $(NPM_e)_2$ ₁₂.

En el siguiente esquema (Figura 1) se muestran ejemplos de diferentes tipos de ciclofosfacenos.^{6,8,9}

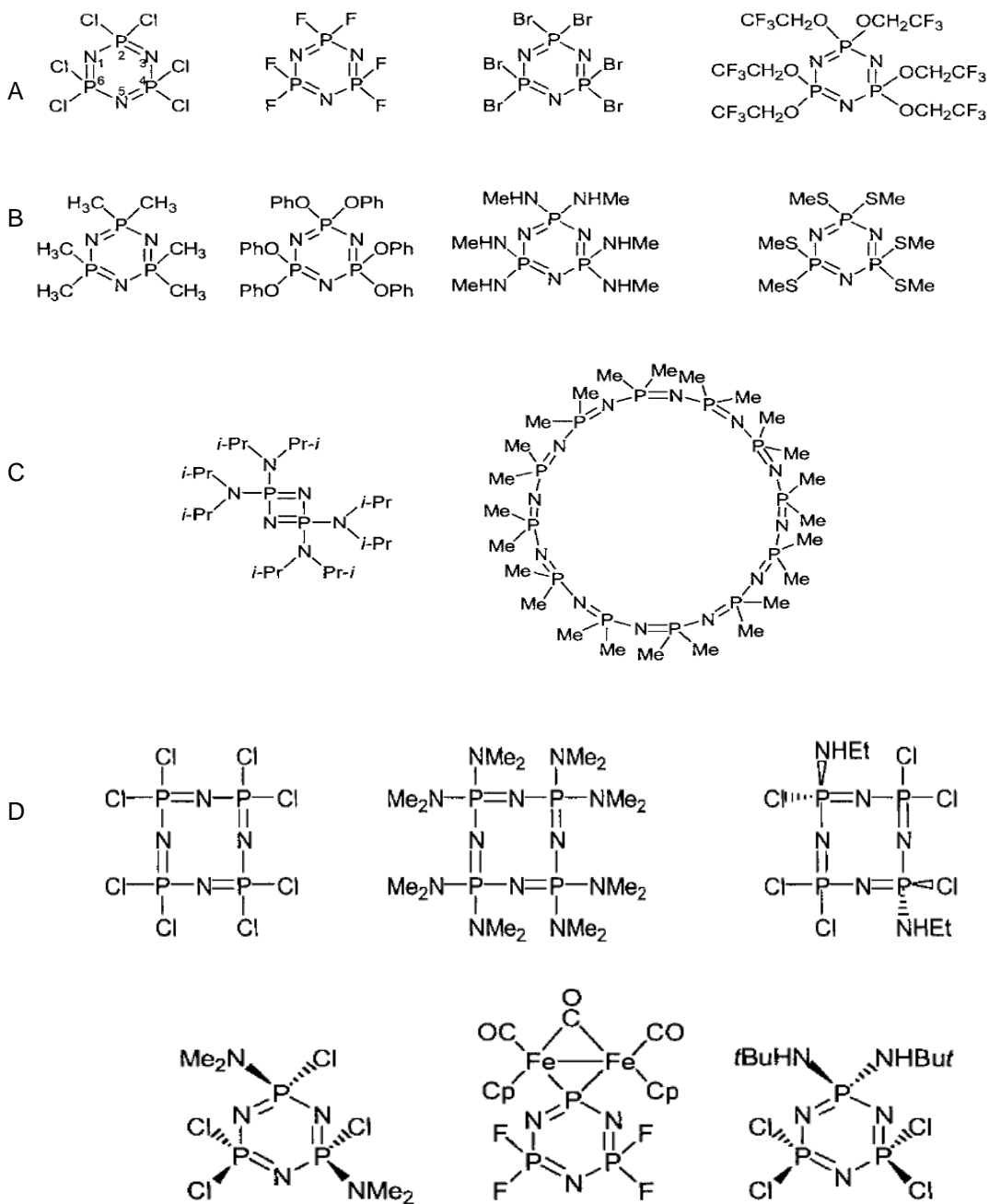


Figura 1.- Ejemplos de ciclofosfacenos: A) Exociclos de P-N, P-O, PS, PC, incluso P-M. b) Ciclofosfaceno de 4 y de 24 miembros. c) Ciclofosfacenos de 8 miembros. y d) Ciclofosfacenos con sustituyentes mixtos.

Los ciclofosfacenos de seis miembros son de dos tipos homogéneos (Mismos sustituyentes en todos los fósforos) o sustituyentes heterogéneos (diferentes sustituyentes). La nomenclatura aceptable para estos compuestos son para el anillo de seis miembros se les denomina ciclotrifosfazatrienos y los de ocho miembros, se les denomina ciclotetrafosfazatetraeno. El esquema de numeración empieza desde el nitrógeno el cual es indicado como "1", seguida del nitrógeno que se denota con el numero "2" y así sucesivamente. Así el $N_3P_3Cl_6$ se le denomina 2,2,4,4,6,6-hexaclorociclotrifosfazatrieno; sin embargo este tipo de nomenclatura se vuelve complicada con forme aumenta el tamaño del ciclo.⁶

2.1.1 Propiedades de los ciclofosfacenos.

La mayoría de los ciclofosfacenos son relativamente estables, algunos otros son sensibles al ambiente, aún cuando los clorociclofosfacenos $N_3P_3Cl_6$ y $N_4P_4Cl_8$ se pueden manejar en el ambiente y en una campana de extracción. La mayoría de los ciclofosfacenos persustituídos poseen momentos dipolares bajos y eso se ve reflejado en sus excelentes propiedades de solubilidad, aún en solventes orgánicos no polares. En la siguiente Tabla se muestran diferentes puntos de fusión para ciclofosfacenos.^{6,8,9}

Tabla 1. Puntos de fusión y de ebullición de ciclofosfacenos más comunes.⁶

Compuesto	mp (Bp) ^o C
$N_3P_3Cl_6$	114
$N_3P_3F_6$	27.5 (50.9)
$N_3P_3Br_6$	193
$N_4P_4Cl_8$	124
$N_5P_5Cl_{10}$	-50.0 (120)
$N_3P_3(NMe_2)_6$	104
$N_4P_4(NMe_2)_8$	238
$N_3P_3(OCH_2CF_3)_6$	38
$N_4P_4(OCH_2CF_3)_8$	65
$N_3P_3(OPh)_6$	111
$N_4P_4(OPh)_8$	86

2.1.2 Caracterización estructural de los ciclofosfacenos.

Los ciclofosfacenos han sido caracterizados por una variedad de metodología espectroscópica analítica, tal como la difracción de rayos X, mismo que ayuda al entendimiento sobre algunas características en específico como el comportamiento de los enlaces existentes en estos compuestos.

2.1.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo pueden ser caracterizados por la presencia de un estiramiento fuerte en (P=N) en la región entre 1150-1450 cm^{-1} . Donde la magnitud del estiramiento P=N se ve incrementado por efecto de la electronegatividad de los sustituyentes. Por ejemplo, para anillos de ocho miembros la frecuencia del estiramiento P=N tiende a ser mucho mayor, algunos de los valores para ciertos ciclofosfacenos derivados se pueden observar en la Tabla 2:

Tabla 2.- Estiramientos vibracionales para algunos ciclofosfacenos.

Compuesto	ν (P=N) cm^{-1}	Compuesto	ν (P=N) cm^{-1}
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$	1300	$\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_6$	1436
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	1218	$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6$	1315
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHMe})_6$	1175	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHMe})_8$	1215
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6$	1195	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NMe}_2)_6$	1265

2.1.2.2 Resonancia magnética nuclear de ^{31}P .

Las señales químicas del fósforo son sumamente sensibles dependiendo del tamaño del anillo (seis vs ocho miembros), naturaleza de los sustituyentes (electronegatividad, impedimento estérico), extensión del enlace doble con los sustituyentes exocíclicos, etc. El espectro de ^{31}P -RMN desacoplado a ^1H -RMN de los ciclofosfacenos persustituidos muestra un único pico. En general la señal

de desplazamiento de anillos de ocho miembros, son a campo alto en comparación al correspondiente derivado del anillo de seis miembros.

En la Tabla 3, se enlistan las señales de desplazamiento químico del ^{31}P RMN para algunos derivados del ciclofosfaceno; estas señales tienen como referencia externa 85% de ácido fosfórico.

Tabla 3.- Algunos desplazamientos químicos para algunos derivados del ciclofosfaceno de ^{31}P RMN.

Compuesto	Δ (ppm)	Compuesto	Δ (ppm)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	+19.3	$\text{N}_3\text{P}_4\text{Cl}_8$	-6.5
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$	+13.9	$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	-17.7
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHET})_6$	+18.0	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHET})_8$	+4.3
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6$	+24.6	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NMe}_2)_8$	+9.6
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_3)_6$	+21.7	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_3)_8$	+2.8
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$	+14.3	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_8$	-0.6
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6$	+16.7	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_8$	-2.0
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OPh})_6$	+8.3	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OPh})_8$	-12.6

El espectro de ^{31}P -RMN para cuando los ciclofosfacenos contengan sustituyentes mixtos; los sistemas de tres spines como AB_2 , AX_2 , ABC , ABX , o AMX son observables y se aprecia la diferencia. Así la combinación de espectros de resonancia magnética del protón y de fósforo resultan ser una excelente herramienta para la elucidación de la estructura.

2.1.2.3. Estructura cristalina por Rayos X.

Los estudios de difracción por Rayos X se conocen desde hace muchos años, por lo que en algunas características de los organofosfacenos⁷ se han ordenado de tal manera que es posible la interpretación, por medio de algunas reglas, como son:

- A. Los anillos de seis miembros son generalmente planares. Por ejemplo, $N_3P_3Cl_6$ es casi planar, el $N_3P_3F_6$ es perfectamente planar. Aquí la planaridad es con respecto al segmento N_3P_3 . Los sustituyentes sobre el fósforo pueden estar sobre y encima del plano del anillo.
- B. A longitud del enlace P-N en ciclofosfaceno per sustituidos homogéneos (en donde los sustituyentes sobre el fósforo son los mismos) son iguales. La longitud observada del enlace es corto (Aproximadamente 1.57-1.60 Å). Esto implica la presencia de algunos tipos de enlaces múltiples.
- C. El ángulo de enlaces entre el fósforo y el nitrógeno son ambos cercanos a 120° .
- D. En compuestos sustituidos heterogéneos, la longitud de los enlaces del anillo P-N no son iguales. Por ejemplo, en el compuesto $N_3P_3F_4Ph_2$ se observan tres distancias diferentes que son: 1.617 (5), 1.539 (5) y 1.555 (4) Å. La distancia más larga se encuentra asociada con el segmento N-P-N.

En la Tabla 4 se presentan algunos ciclofosfacenos con sus respectivos datos obtenidos por difracción de Rayos X.

Tabla 4. Datos de rayos X de algunos ciclofosfacenos.

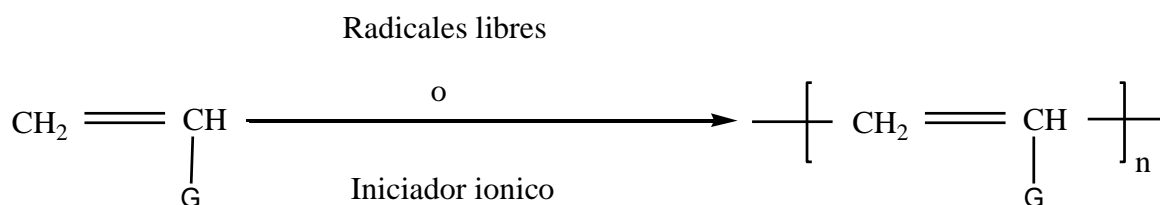
No	Compuesto	Conformación del anillo	Distancia del enlace (Å)		Ángulo del enlace ($^\circ$)	
			P=N _{endo}	P-X _{exo}	NPN	PNP
1	$N_3P_3Cl_6$	Planar	1.581	1.98	118.4	1212.4
2	$N_3P_3F_6$	Planar	1.57 (1)	1.52(1)	120(1)	119(1)
3	$N_3P_3(NMe_2)_6$	distorsión en bote	1.588 (3)	1.652(4)	116.7(4)	123.0(4)
4	$N_3P_3(OPh)_6$	No planar	1.575(2)	1.582(2)	117.3(3)	121.9(3)
5	$N_3P_3(O_2C_6H_4)_3$	Planar	1.59(2)	1.62(1)	117(1)	122(1)

2.1.3 Polímeros que contienen ciclofosfacenos.

Se conocen dos rutas para la síntesis de los polifosfacenos:

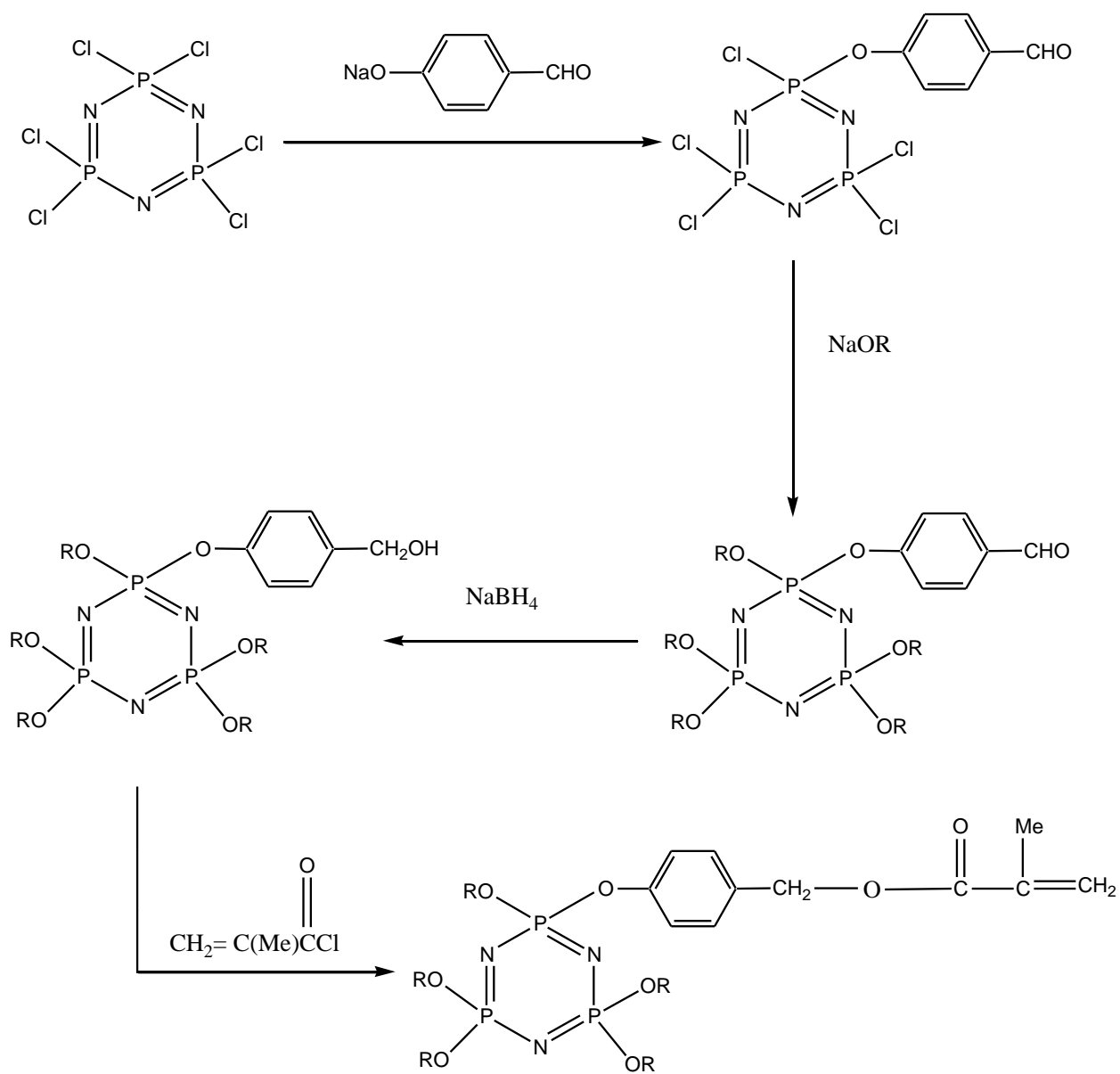
1. Mediante la polimerización del ciclotrifosfaceno, mediante apertura del anillo vía térmica, como resultado se obtiene un polímero lineal o entrecruzado, que posteriormente se pueden hacer cualquier tipo de sustitución nucleofílica.
2. Polimerización catalizada o no con una variedad de fosforaniminas como el $\text{Me}_3\text{SiNPCl}_3$, $\text{Me}_3\text{SiNPRR}'\text{X}$ ($\text{X} = \text{OCH}_2\text{CF}_3$, OPh , Cl).^{7,8}

Los ciclofosfacenos están sustituidos en monómeros de vinilo, en donde G es un grupo de ciclofosfaceno; se pueden polimerizar por la mayoría de los métodos conocidos, pero el más común es mediante radicales libres.⁸ Esquema 1



Esquema 1.- Polímero orgánico que tiene como grupo pendante al ciclofosfaceno.

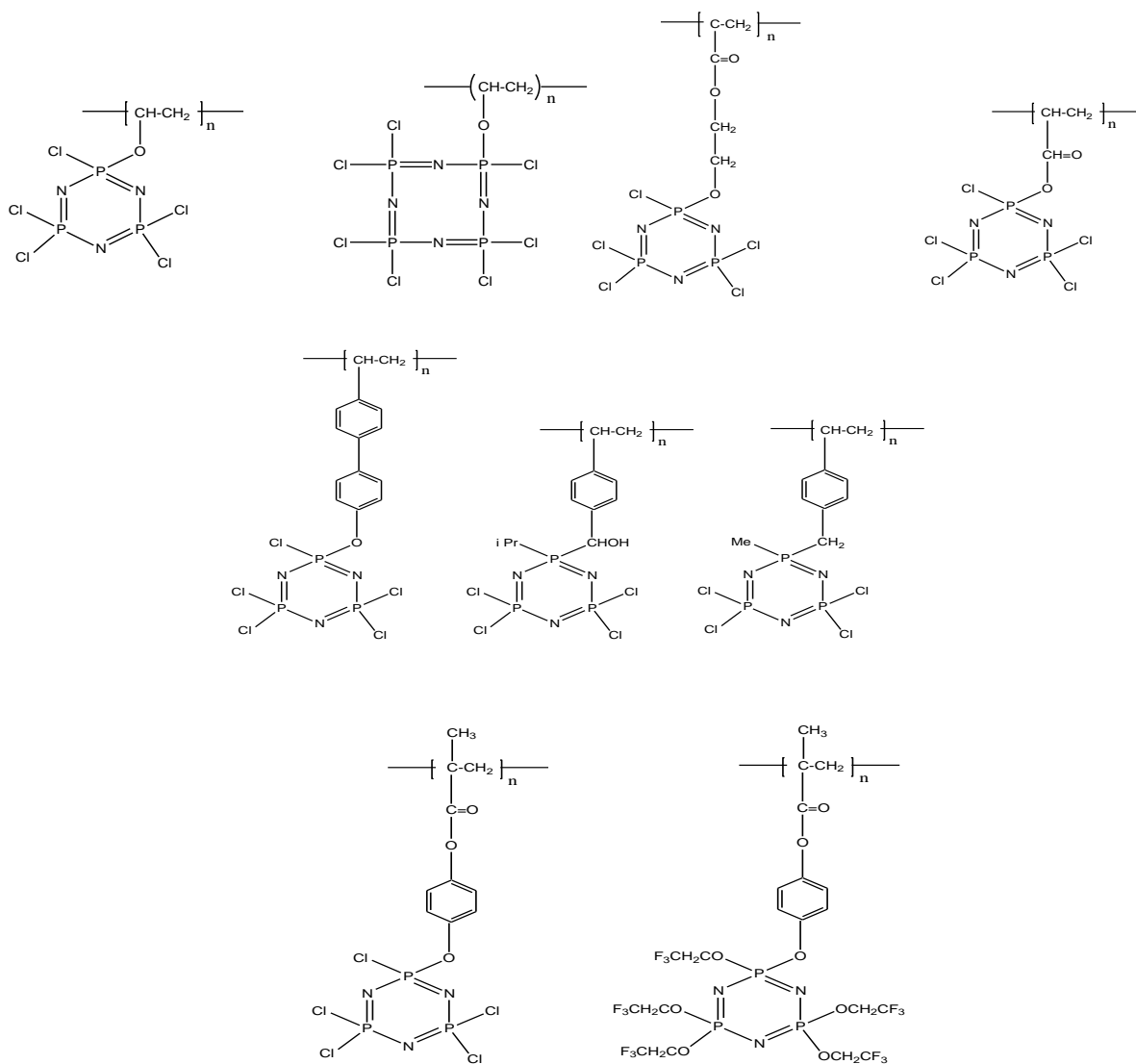
El esquema 2 muestra la preparación de un monómero que contiene como grupo sustituyente al ciclofosfaceno. Así la reacción del $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ con la sal de sodio del p-hidroxibenzaldehído da como resultado al producto $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CHO})$. Enseguida la sustitución de todos los átomos de cloro por trifluoroetoxi permite la formación del $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CHO})$. En este paso el grupo funcional del aldehído es reducido con un agente, rindiendo el compuesto $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_2\text{OH})$. El grupo hidróxilo nos da la oportunidad de enlazarlo con el grupo metacrilóil, finalmente la reacción del $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_2\text{OH})$ con el cloruro demetacrilóil permite la formación del monómero $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$. (Esquema 2)



Esquema 2. Proceso de síntesis del monómero $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_2\text{OC(O)C(Me)=CH}_2)$.

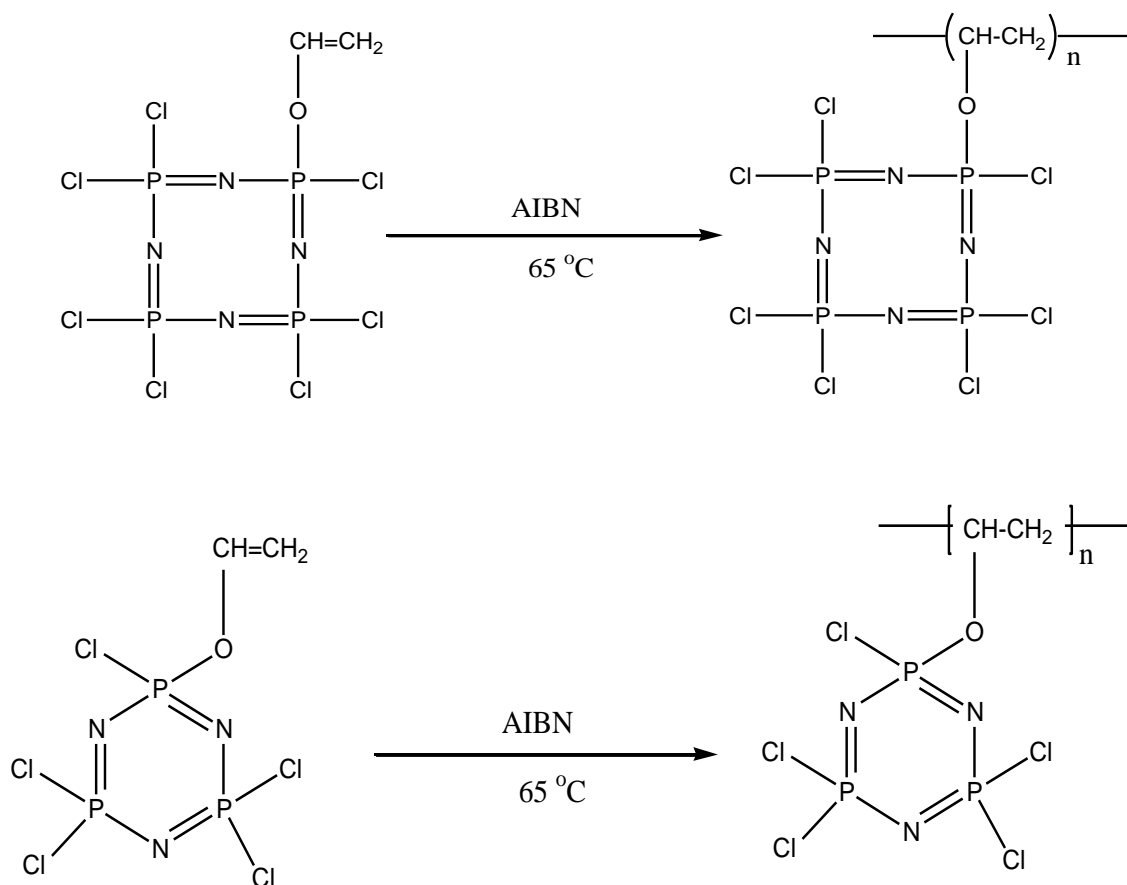
2.1.4 Polimerización de monómeros de ciclofosfaceno.

La polimerización de monómeros que contienen clorociclofosfaceno se lleva a cabo sin problemas. Los espaciadores pueden ser oxígeno como en el caso de los compuestos $N_3P_3Cl_5OCH=CH_2$ y $N_4P_4Cl_7(OCH=CH_2)$. Algunos ejemplos de homopolímeros preparados a partir de monómeros de clorociclofosfaceno se muestran en el Esquema 3.



Esquema 3. Homopolímeros que contienen ciclofosfacenos como grupos pendantes.

La homopolimerización de $N_3P_3Cl_5(OCH=CH_2)$ y de $N_4P_4Cl_7(OCH=CH_2)$ también se puede llevar a cabo mediante la polimerización en masa dando como resultado un producto con un peso molecular alto. (Esquema 4)



Esquema 4. Homopolimerización de $N_3P_3Cl_5(OCH=CH_2)$ y de $N_4P_4Cl_7(OCH=CH_2)$.

2.2 Polifosfacenos

Los polifosfacenos son un tipo de moléculas que contiene una estructura fósforo-nitrógeno con una capacidad de flexibilidad alta. Los grupos sustituyentes que se le pueden adicionar pueden ser orgánicos, inorgánicos y órgano-metálicos, se conocen más de 700 polímeros que han sido sintetizados. El compuesto

intermediario en esta síntesis de polifosfacenos es el poli(diclorofosfaceno), que es sintetizado a partir de la polimerización vía apertura térmica del hexaclorociclofosfaceno.

Algunas de las posibles aplicaciones de los polifosfacenos, dependiendo del grupo funcional que se adicione, son:

A.- Celdas como dispositivo para producir electricidad por conversión electroquímica. (Figura 2)

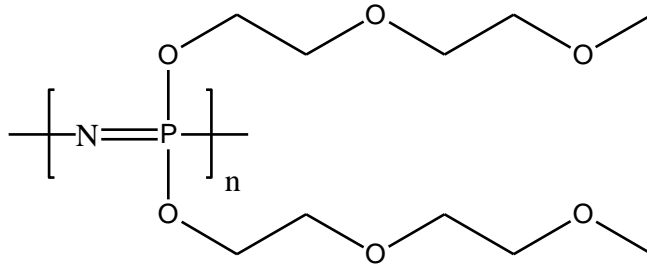


Figura 2.- El poli (bis(2-2"-metoxietoxi) etoxi) fosfaceno o MEEP, es un material que se utiliza en celdas productoras de electricidad.

B.- El polifosfaceno es una membrana que en este caso se utiliza por medio de intercambio iónico así como aplicación médica y biomédica, estos materiales son ideales para esta aplicación debido a que son considerados biocompatibles, puesto que la degradación de la estructura fósforo-nitrógeno da como resultado a dos productos que son el fosfato y amonio, con capacidad intrínseca, alta afinidad en medio acuoso. (Figura 3)

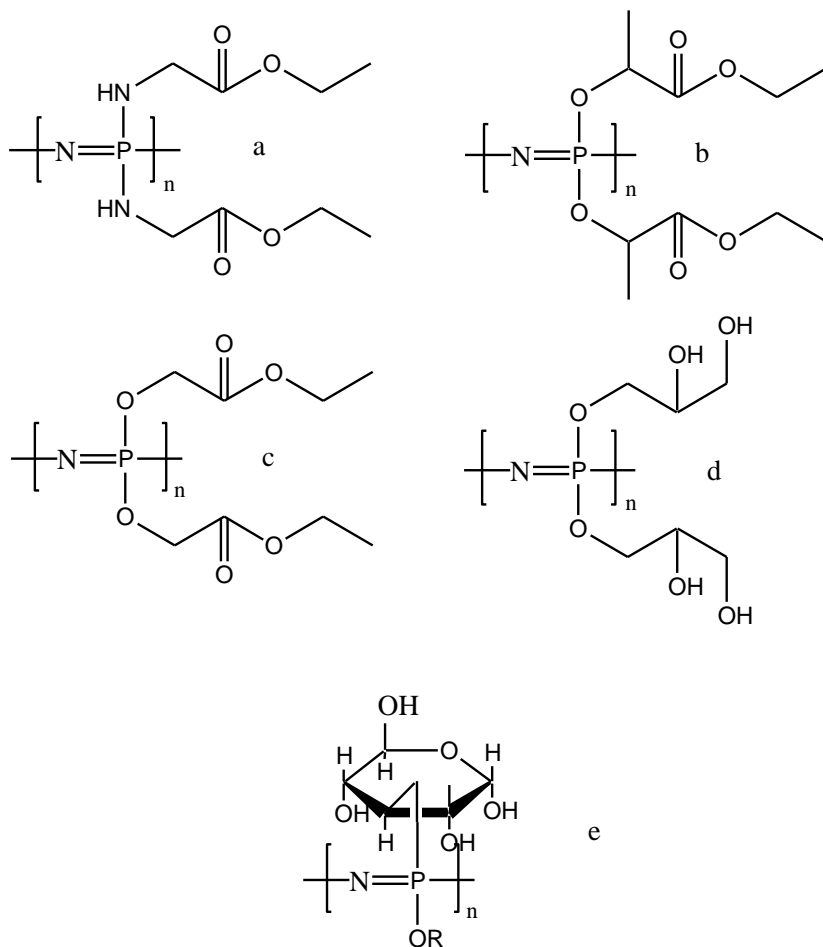
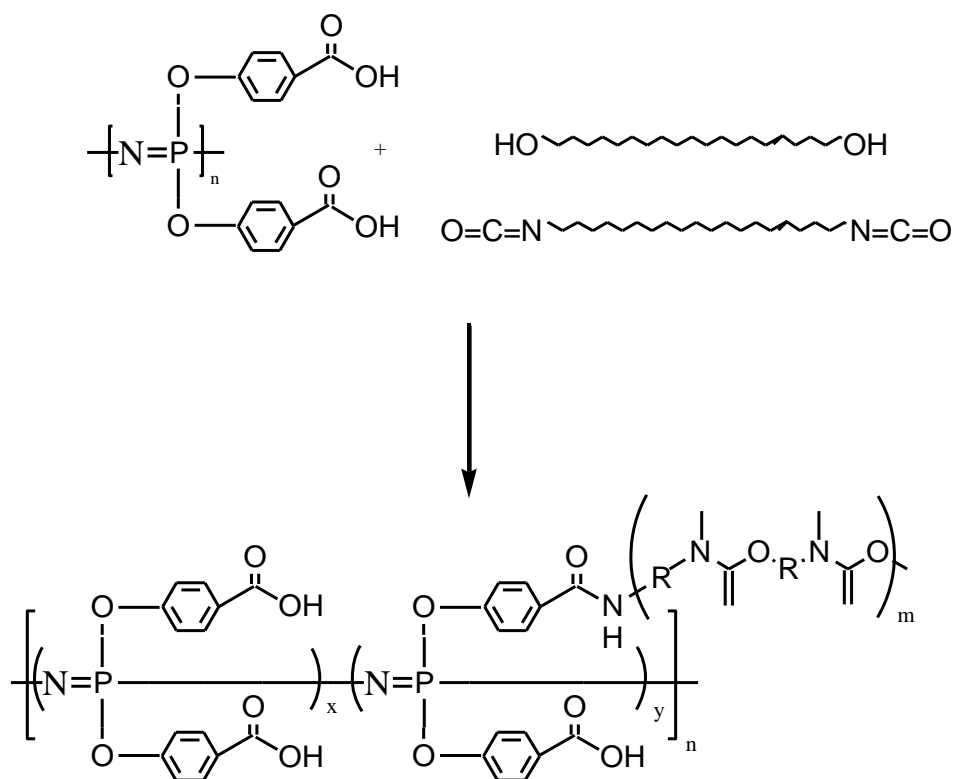


Figura 3.- Polifosfaceno con la sustitución de diferentes compuestos como: glicina (a), ácido láctico (b), ácido glicólico (c), glicerol (d) o glucosa (e).

También la mayoría de los polifosfacenos son estables al ambiente y son compatibles con el organismo. Algunas de las aplicaciones medicas son en liberación controlada de fármacos, ya que utiliza la capacidad del polifosfaceno para aceptar un componente activo “molécula acarreadora” del medicamento, otra aplicación son membranas biológicas, y en la elaboración de algunos componentes como implantes.

C.- Son utilizados como retardantes a la flama; esto se debe a que los polifosfacenos son inertes en condiciones extremas de temperatura. Por ejemplo, los poliuretanos, en ausencia de un retardante son extremadamente flamables, el poli (bis(p-R-fenoxi)fosfaceno) es un retardante resistente a temperaturas superiores a los 700 °C.^{6,9,10,11} Esquema 5



Esquema 5.- El poli(bis(p-R-fenoxi)fosfaceno), es un retardante que se utiliza comercialmente.

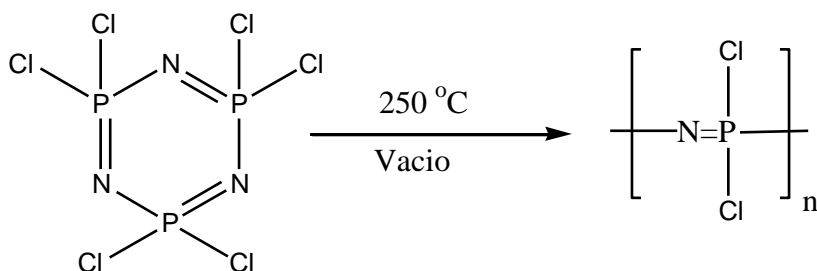
Los derivados de los polifosfacenos poseen una temperatura de transición vítrea baja (-65 °C) con un rango de operación de temperatura desde -90 hasta 200 °C, también al ser combustionados emiten poco humo, no son corrosivos, los gases poseen una baja toxicidad. Algunos productos que se producen son hule, conductores, lubricantes, cristal liquido, catálisis, pinturas, adhesivos y aditivos.

D.- Membranas: Los polifosfacenos se utilizan en la producción de membranas químicamente estables, algunos ejemplos de estos materiales son electro diálisis, microfiltración y ósmosis inversa. ¹²

2.3 Métodos de síntesis para polifosfacenos orgánicos sustituidos.

2.3.1 Síntesis del polifosfaceno apertura del anillo del polifosfaceno vía térmica.

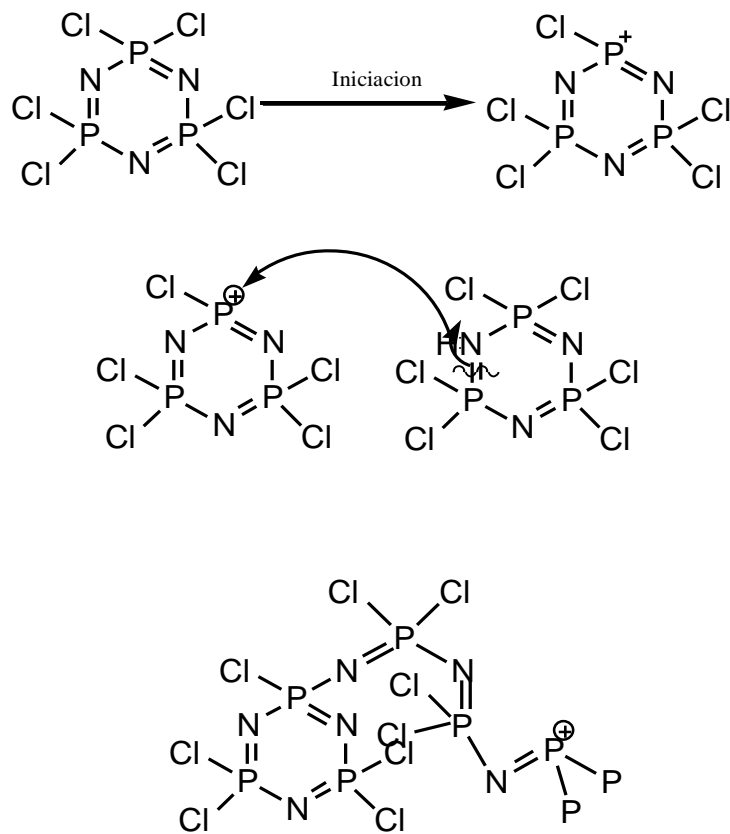
Para la síntesis del poli(organofosfacenos), se realiza por apertura del anillo parte del hexaclorociclofosfaceno, en atmósfera de nitrógeno y a presión reducida.^{12,20,21,25} (Esquema 6)



Esquema 6.- Ruta de síntesis para el poli (diclorofosfaceno), por apertura del anillo vía térmica.

Con este procedimiento nos da altos pesos moleculares, (1.2×10^6 g/mol), con un índice de polidispersidad (PDI) arriba de 2. Los clorofosfacenos son solubles en disolventes no polares, como benceno, tolueno, xileno así como tetrahidrofurano (Polar). Sin embargo, el problema que se presenta con este método es que no se puede tener una reproducibilidad, por lo que los pesos moleculares obtenidos son variables. Sin embargo a temperaturas superiores a los 250 °C, el polímero comienza a estre cruzarse, lo que provoca que las propiedades de solubilidad cambien, esto significa que el producto entrecruzado no será soluble en los solventes como benceno, tolueno, xileno y THF. También si la polimerización se prolonga más de lo debido, el polímero también se entrecruzarán.²⁰

El mecanismo de reacción (Esquema 7), para la síntesis del polifosfaceno se lleva a cabo vía catiónica: se forma el ion fosfonio por la temperatura, la propagación ocurre por ataque electrofílico sobre el nitrógeno del trímero de cíclico (hexaclorociclofosfaceno); la reacción continúa formando el polímero, misma que se sigue realizando por el ataque electrofílico de la unidad terminal o intermedia.^{12, 22,23,26,29}



Esquema 7.- Formación del ion fosfonio en la polimerización del hexaclorociclofosfaceno.

2.3.2 Síntesis del Poli(diclorofosfaceno), a partir del intermediario fosforanimina a temperatura ambiente.

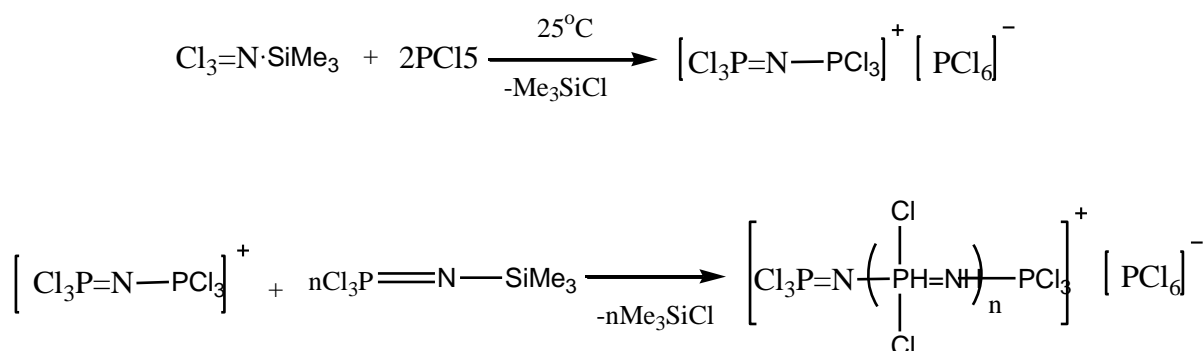
2.3.2.1 Síntesis del monómero de Tricloro(trimesitil) fosforanimina ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$) a temperatura ambiente, como precursor para la síntesis del polidiclorofosfaceno.

Inicialmente la fosforanimina fue preparada por Niecke y Bitter⁴⁰ partiendo de Pentacloruro de fósforo (PCl_5) y de trimeamsililamiduro de litio $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$; a $10\text{ }^\circ\text{C}$, dando rendimientos de alrededor del 20%. Más tarde se encontró que si la mezcla de reacción se enfría a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ se mejora el rendimiento de un 20 a 40% y raras veces hasta el 60%. Sin embargo existen dificultades con esta ruta de síntesis; por ejemplo, hoy en día se conoce que el PCl_5 funciona también como iniciador para la polimerización del $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ lo que provoca que se produzcan monómeros y subproductos (Ejemplos: $[\text{NPCl}_2]_3$ y $[\text{NPCl}_2]_n$). Otro producto no deseado es la cloroamina $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$, mismo que no puede ser separado por destilación del monómero $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$; así también la cloroamina es un fuerte inhibidor de la polimerización por lo que finalmente se tiene que diseñar un proceso de separación para purificar al monómero ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$).
20,30,31,36

Wisian-Nielson y Nielson³⁸ reportaron una síntesis que daba como resultado a la fosforinamina $\text{BrR}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3$ por medio de la halogenación (usando bromo) del precursor fósforo (III), $\text{R}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$. Motivados por el trabajo anterior Bin Wang y colaboradores³⁸ decidieron explorar una vía similar que fuera usada para la síntesis del $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, de tal manera que se dejara de utilizar al pentacloruro de fósforo. Inicialmente se intentó halogenar (Adición de cloro) al $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ *in situ* con tricloruro de fósforo (PCl_3) y $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ en hexacloroetano, fallando la reacción por lo que se optó en sustituir al cloro por el cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2) dando como resultado una formación cuantitativa de la fosforinamina $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$. (Esquema 8)

La síntesis del polidiclorofoafaceno, en presencia de un ácido de Lewis, como el pentacloruro de fósforo (PCl_5), y a temperatura ambiente, nos proporciona las siguientes ventajas: buena reproducibilidad, control en el peso molecular 10^6 , buen índice de polidispersidad menor a 2 y la polimerización en diferentes disolventes (Cloruro de metileno, THF, tolueno, etc), aunque la polimerización también puede ocurrir en masa.

La polimerización se ve iniciada por la participación del PCl_5 , el cual reacciona con $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ a temperatura ambiente para formar al complejo $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+ [\text{PCl}_6]^-$. Este catión puede reaccionar con otra molécula de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ para general una especie polimérica. (Esquema 10)



Esquema 10.- Mecanismo de reacción de la polimerización de la fosforanimina.

Las dos reacciones se ven favorecidas por los siguientes factores: 1) La facilidad de los enlaces N-Si y P-Cl para romperse y producir al Me_3SiCl ; y 2) La formación espontánea del enlace N-P, el cloruro de trimetilsililo es muy volátil y fácil de eliminar.^{32,33,35,37}

2.3.2.2 Efecto del iniciador sobre la polimerización en solución de la fosforanimina $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$.

Se han probado un número considerable de iniciadores para la polimerización de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, incluyendo ácidos de Lewis, metales de transición que contienen

átomos de cloro. Algunos ejemplos de ellos son especies de halogenuros de fósforos como el PX_5 ($X=Cl, Br$) los cuales rápidamente inician la polimerización. (Tabla 5)

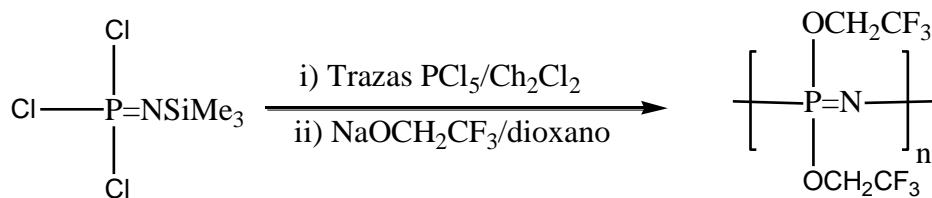
Tabla 5.- Efecto de diferentes iniciadores respecto a la polimerización a temperatura ambiente del $Cl_3P=NSiMe_3$.

M:I	iniciador	$M_n \times 10^{-4}$				
		% rendimiento	Encontrado	Calculado	PDI	Tiempo de reacción (h)
20:1	PCl_5	100	2.3	0.97	1.03	1.5
20:1	PBr_5	100	1.8	0.97	1.13	1.5
20:1	$Ph_3C[SbCl_6]$	Nd	Oligómeros	0.48	nd	24
20:1	$Ph_3C[PF_6]$	80	1.6	0.48	1.08	3.5
20:1	$SbCl_5$	100	1.8	0.97	1.11	4.5
20:1	VCl_4	75	0.6	0.97	1.23	4

Con excepción de los iniciador organometálico $Ph_3C[SbCl_6]$ que no favorece la polimerización y sin embargo genera gran cantidad de oligómeros, el resto de los iniciadores llevan a cabo la polimerización de manera rápida con índices de polidispersidad que oscilan entre 1.03-1.24.^{34,35,36}

2.3.2.3 Efecto del solvente en la polimerización en solución de la fosforanimina.

La polimerización en solución parece ser una nueva alternativa de controlar la polimerización. Se han estudiado varios solventes y con trazas de pentacloruro de fosforo; algunos de los solventes utilizados son el cloruro de metileno, ciclohexano, tetrahidrofurano, acetonitrilo y nitrometano (Tabla 6). La reacción se lleva a cabo con una relación de monómero iniciador 50:1. (Esquema 11)



Esquema 11. Síntesis del trifluoroetoxi derivado utilizado como estándar para la determinación del peso molecular.

Solamente el cloruro de metileno y el ciclohexano dieron como rendimientos el 100%, la polimerización en cloruro de metileno finalizó en 4 horas mientras que en ciclohexano su duración fue de 24 horas; lo anterior se debió a su polaridad, gran capacidad de solvatación y a su amplio momento dieléctrico.

Tabla 6.- Efecto del solvente sobre la polimerización del $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NsiMe}_3$.

		$M_n \times 10^{-4}$				
M:I	iniciador	%Polímero	Encontrado	Calculado	PDI	Tiempo de reacción (h)
50:1	CH_2Cl_2	100	4.2	2.4	1.18	4
50:1	Ciclohexano	100	3.3	2.4	1.6	24
50:1	THF	72	4.4	2.4	1.15	48
50:1	CH_3CN	50	5.3	2.4	<1.2	48
50:1	CH_3NO_2	50	2.0	2.4	<1.2	48

En las otras soluciones parece ser que el solvente reacciona con el monómero, iniciador o con la cadena que se incrementa por la polimerización, tal es el caso del acetonitrilo o nitrometano.

2.3.2.4 Efecto de la razón monómero:iniciador sobre el peso molecular en la polimerización del $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$.

En la polimerización del $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ con pequeñas cantidades de PCl_5 en cloruro de metileno da como resultado una conversión cuantitativa al poli(diclororfosfaceno) según se estima mediante espectroscopia de ^1H RMN y ^{31}P RMN, así como el análisis de GPC, del derivado trifluoroetoxi. El índice de polidispersidad es de 1.32, así también al incrementar la razón del la fosforanimina : PCl_5 en solución el peso molecular se ve incrementado. (Tabla7)

Tabla 7.- Efecto de la razón monómero:iniciador sobre el peso molecular al polimerizar $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$.

M:I	$M_n \times 10^{-3}$		PDI
	Encontrado	Calculado	
4.6:1	5.8	2.5	1.2
9.3:1	160.	5.0	1.04
23:1	20.2	12	1.09
46:1	53.0	24	1.32
70:1	66.4	36	1.25

2.4 Estructura y propiedades de los polifosfacenos.

2.4.1 Estudios de difracción de rayos X.

Algunos datos para ciertos polifosfacenos son resumidos en la Tabla 8.

Tabla 8.- Análisis de diferentes polifosfacenos por difracción de rayos X.

Polímero	Conformación del polímero	Distancia del enlace (Å)		Ángulo de los enlaces ($^\circ$)	
		P=N	P-X	NPN	PNP
$[\text{NPCl}_2]_n$	<i>cis-trans-planar</i>	1.52	1.96	118	141.5
$[\text{NPCl}_2]_n$	<i>cis-trans-planar</i>	1.44, 1.67	1.97, 2.04	115	131
$[\text{NPF}_2]_n$	<i>cis-trans-planar</i>	1.52	1.47	119	136
$[\text{NP}(\text{CH}_3)_2]_n$	<i>cis-trans-planar</i>	1.59, 1.56	1.80	112.5	135.9
$[\text{NP}(\text{nPr})_2]_n$	<i>cis-trans-planar</i>	1.59	1.80	114.2	132.6

Son muy pocos los ciclofosfacenos que han sido estudiados por difracción de rayos-X, por lo que es muy poca la información que se tiene hasta el momento. Así se han hecho dos tipos de mediciones sobre el $[\text{NPCl}_2]_n$ revelando diferentes parámetros. La mayoría de los ciclofosfacenos muestran que adoptan mejor una conformación cis-trans-planar que la conformación trans-trans-planar.^{7,12}

También se ha observado que existe una repulsión estérica de los sustituyentes existentes en el fosforo que tienden a minimizar la conformación cis-trans-planar.

Si consideramos al enlace formado por N2-P3 (Enlace marcado como A en la Figura 4) la disposición de los átomos sustituyentes N1 y P4 tienen conformación cis uno respecto al otro. Por otro lado con respecto al enlace adyacente N3 y P4 (Enlace marcado como B en la Figura 4) la disposición de los átomos sustituyentes P2 y N5 tienen conformación trans respecto uno del otro. Se concluye entonces que la orientación estereoquímica de la cadena polimérica varía en forma alternada de cis a trans.¹²

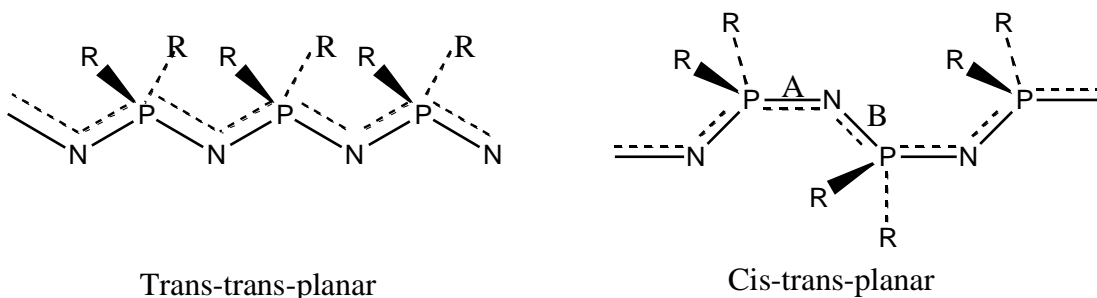


Figura 4.- Conformaciones trans-trans-planar y cis-trans-planar de la cadena del ciclofosfaceno.

2.4.2 Resonancia magnética nuclear de Fosforo 31 (³¹P-RMN).

En la Tabla 9 se muestran algunas señales para RMN de fósforo de algunos polifosfacenos seleccionados. Usualmente se observa una señal baja en el espectro de RMN de polímeros debido a que cuando se disuelven, tienden a aumentar su viscosidad. Las señales de ³¹P-RMN para los polifosfacenos

indican que se encuentran entre en un campo alto entre 20-30 ppm con respecto a los trimeros cíclicos. Los tetrameros ciclicos muestran señales intermedias (1, 2, 5, 8, 11 como se muestran en la Tabla 9).

Los polifosfacenos que contienen sustituyentes las señales de ^{31}P -RMN son una muestra de que la sustitución se ha llevado a cabo. Por ejemplo en polímeros como el $[(\text{NPCI}_2)_2(\text{NP}(\text{Cl})\text{Me})]$ la señal para el PCI_2 es de -19.8 ppm comparado con el de +10.2 ppm, que se asigna al fosforo el cual contiene un grupo metilo y un cloro (sustituidos).^{12,35}

Tabla 9.- ^{31}P RMN para diferentes polifosfacenos.

No	Compuesto	ppm
1	$[\text{NPCI}_2]_n$	-20
	$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	-6.5
	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	-19.3
2	$[\text{NP}(\text{OCH}_3)]_n$	-6.0
	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_3)_8$	+2.8
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_3)_6$	+21.7
3	$[\text{NP}(\text{Me})(\text{Ph})]_n$	+1.8
4	$[\text{NP}(\text{Me})_2]_n$	+8.3
5	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	-10.0
	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_8$	-2.0
	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6$	+16.7
6	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$	-8.0
7	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$	-7.7

2.4.3 Pesos Moleculares.

Como ya se mencionó, los pesos moleculares determinados para el $[\text{NPCI}_2]_n$ obtenido por apertura del anillo vía térmica es del rango de 10^6 IPD de 2. Los índices de polidispersidad se ven mejorados cuando el $[\text{NPCI}_2]_n$ se obtiene a temperatura ambiente por el método de polimerización catiónica de la fosforinamina $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ dando como resultado un IPD de 1.01. Se ha observado que los poli(organofosfacenos) obtenidos por sustitución macromolecular retienen más o menos la misma longitud de la cadena respecto al polímero original; lo cual, significa que el polímero no sufre degradación de la

cadena durante el proceso de polimerización macromolecular. Los poli(alquil/arilfosfacenos) poseen pesos moleculares en entre 50,000-200,000 con un IPD de 2. ¹²

2.4.4 Propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas.

El polímero original o padre es el poli(diclorofosfaceno), este compuesto no es estable hidrolíticamente, por tal motivo es difícil poder determinar si es hidrofóbico o hidrofílico. Sin embargo la presencia de átomos de hidrógenos (con un par de electrones libres) en el esqueleto del polifosfaceno sugiere que puede ser un polímero hidrofílico. El solo par de electrones del nitrógeno pueden ayudar a la solvatación por solventes polares, particularmente aquellos en los que pueda participar un enlace de hidrogeno (solventes como el agua y los alcoholes). Los siguientes polímeros poseen grupos sustituyentes con cierto grado de afinidad al agua. (Figura 5)

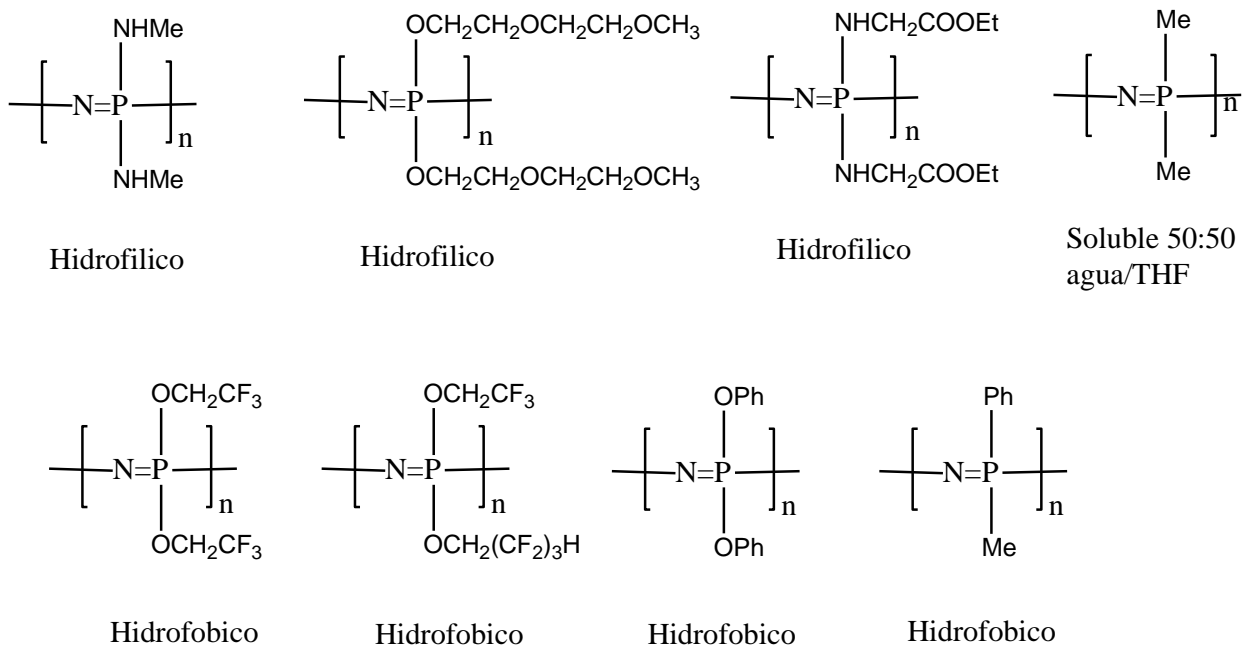


Figura 5.- Polifosfacenos hidrofóbico o hidrofílico.

2.4.5 Propiedades térmicas.

Los polifosfacenos poseen diversas propiedades térmicas las cuales dependen directamente del sustituyente que se encuentre en el átomo de fósforo. Algunos poli(organofosfacenos) que están unidos a oxígeno o nitrógeno se descomponen o despolimerizan a temperaturas altas, aproximadamente 300°C. Por otro lado poli(alquil/arilfosfacenos), los cuales contienen el enlace P-C, son mucho más estables al tratamiento térmico.

2.4.6 Transición vítrea y flexibilidad en el esqueleto de polifosfacenos.

Los polifosfacenos son los polímeros más flexibles que se conocen, esto se ve reflejado en el bajo valor de su temperatura de transición vítrea (T_g). La flexibilidad en el esqueleto de los polifosfacenos se ve incrementada por los siguientes factores.

1. La distancia del enlace P-N (1.59 Å) es más grande que la distancia en los enlaces C-C (1.54 Å), lo que le permite una mayor grado de libertad en cuanto a su torsión los que hace al polímero flexible.
2. La alternancia en cuanto a los átomos de fósforo le permite un mayor espacio entre cada susituyente en la cadena polimérica, dando como resultado un mayor espacio intermolecular (Volumen libre).
3. El ángulo del enlace al nitrógeno está relativamente abierto.

La temperatura de transición vítrea para algunos polifosfacenos se muestra en la Tabla 13; los polifosfacenos $[\text{NPF}_2]_n$ y el $[\text{NPCl}_2]_n$ poseen temperaturas de transición vítrea extremadamente bajas -95 y -66°C respectivamente, lo cual sugiere que esta molécula posee una gran libertad en su torsión o flexibilidad.

Si se sustituyen los cloros por grupos alcoxi disminuyen al T_g : $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_n$ (-74 °C); si la cadena aumenta el número de átomos de carbono por ejemplo el derivado n-butoxi, $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]_n$, su T_g se ve disminuido hasta -105 °C. La presencia de grupos trifluoroetoxi o éter etoxi, también disminuyen el T_g , $[\text{NPOCH}_2\text{CF}_3]_n$ (-66 °C) o $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$. (Tabla 10)

Tabla 10.- Temperatura de transición vítrea para diferentes polifosfacenos.⁶

S.No	Compound	T_g (°C)
1	$[\text{NPCI}_2]_n$	-66
2	$[\text{NPF}_2]_n$	-95
3	$[\text{NP}(\text{NCS})_2]_n$	-57
4	$[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_n$	-74
5	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]_n$	-84
6	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_n$	-100
7	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_n$	-105
8	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{Ph})_2]_n$	-31
9	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]_n$	-33
10	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]_n$	-47
11	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$	-75
12	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$	-84
13	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-I})_2]_n$	+111
14	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	-66
15	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3\text{CF}_3)_2]_n$	-25
16	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-C}_6\text{H}_5\text{-}\eta^6\text{-Cr}(\text{CO})_3)_2]_n$	+43
17	$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$	-8
18	$[\text{NP}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_5)_2]_n$	+93
19	$[\text{NP}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_3\text{-}p)_2]_n$	+27
20	$[\text{NP}(\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-Br-}p)_2]_n$	+44
21	$[\text{NP}(\text{NHCH}_3)_2]_n$	+14
22	$[\text{NP}(\text{NHET})_2]_n$	+30
23	$[\text{NP}(\text{NHCH}_2\text{COOEt})_2]_n$	-23
24	$[\text{NP}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)_2]_n$	-67
25	$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2]_n$	+91
26	$[\text{NP}(\text{NHAd})_x(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_y]_n$ $x = 1.06; y = 0.94$	+180
27	$[\text{NP}(\text{NHAd})_x(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_y]_n$ $x = 0.42; y = 1.58$	+40
28	$[\text{NP}(\text{OAd})_x(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]_y$ $x = 0.8; y = 1.2$	+46
29	$[(\text{NPCI}_2)_2\text{NP}(\text{N}=\text{PCl}_3)_2]_n$	-37
30	$[(\text{NPCI}_2)_2\text{NP}(\text{Cl})(\text{N}=\text{PCl}_3)]_n$	-41
31	$[(\text{NPF}_2)_2(\text{NP}(\text{F})(\text{Ph}))]_n$	-69
32	$[\text{NP}(\text{CH}_3)_2]_n$	-46
33	$[\text{NP}(\text{Ph})(\text{Me})]_n$	+37
34	$[\{\text{NP}(\text{Me})_2\} \{\text{NP}(\text{Me})(\text{Ph})\}]_n$	-3

El T_g del poli(aminofosfaceno) es más grande que el del $[\text{NPCl}_2]_n$, tal como el $[\text{NP}(\text{NHCH}_3)_2]_n$ posee un T_g de $+14\text{ }^\circ\text{C}$. En el derivado de anilina $[\text{NP}(\text{NHPh})_2]_n$ el valor de T_g es de $+91\text{ }^\circ\text{C}$. Los T_g en forma creciente de algunos polifosfacenos se muestran en la Figura 6.¹²

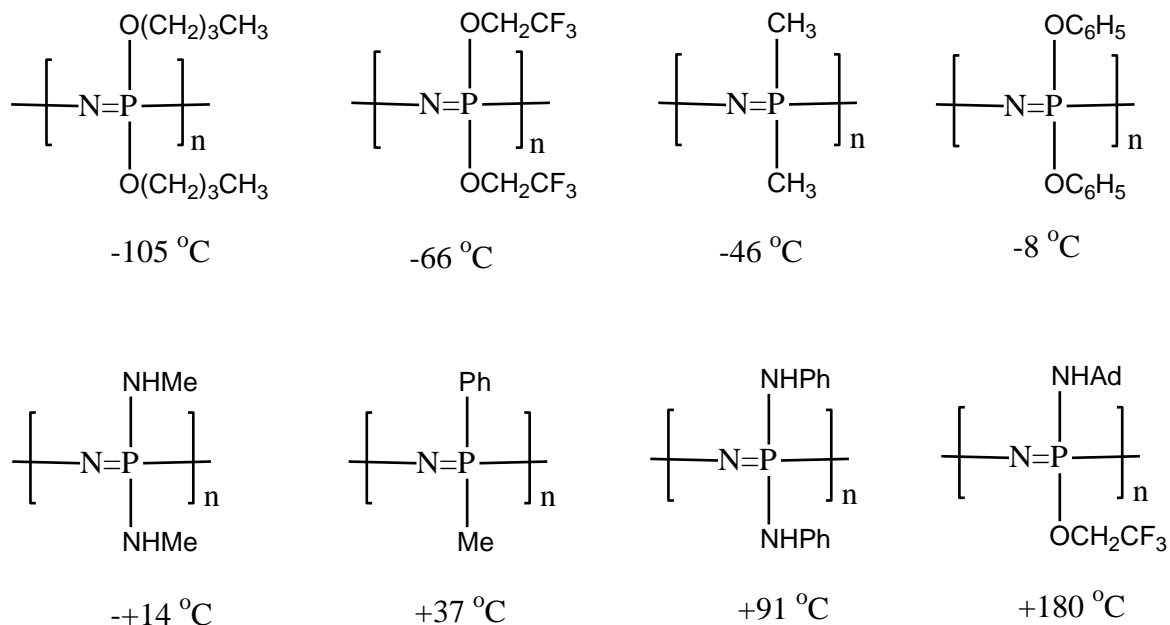
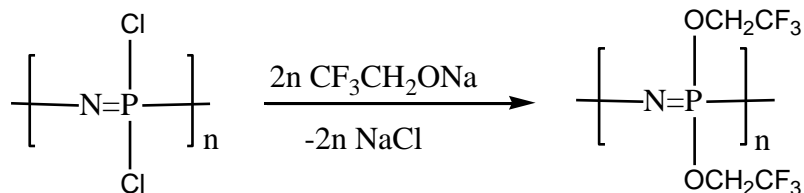


Figura 6.- Poli(organofosfacenos) en orden creciente de su T_g .

2.4.7 Preparación de poli(organofosfacenos) vía sustitución macromolecular.

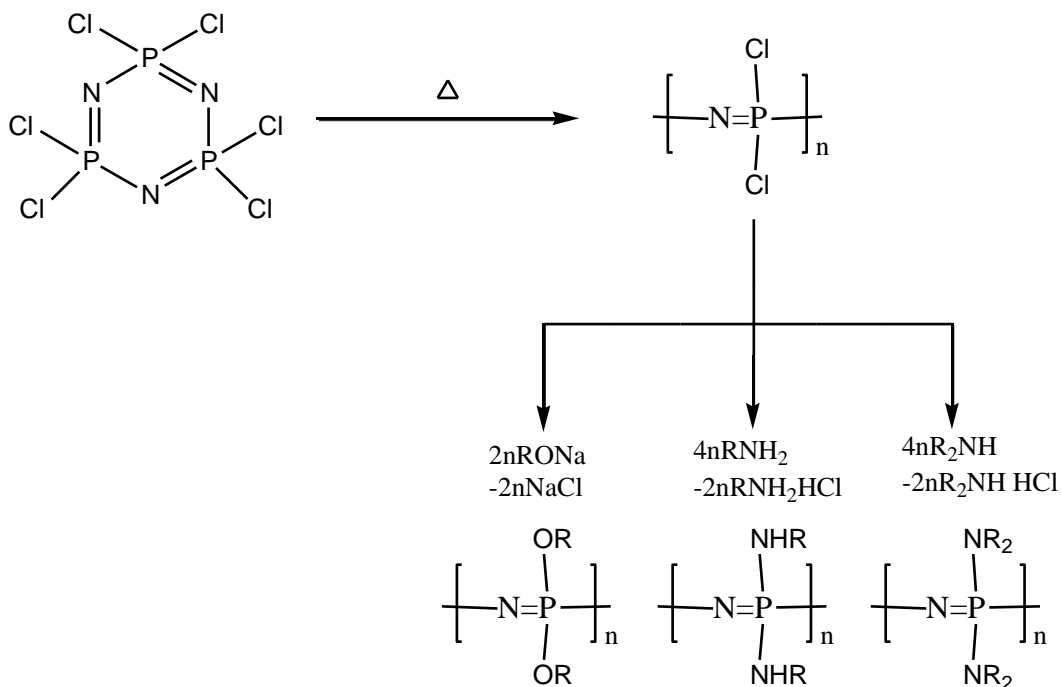
Los poli(organofosfacenos), $[\text{NPR}_2]_n$ aunque son polímeros lineales de alto peso molecular, no tienen ninguna utilidad práctica por su inestabilidad hidrolítica. Los productos de hidrólisis son amoníaco, ácido clorhídrico y ácido fosfórico. De cualquier manera la reactividad del poli(diclorofosfaceno) no necesariamente tiene que verse desde el punto de vista negativo. Esto es, el agua puede atacar directamente al fósforo como el enlace P-Cl puede ser atacado también por otro nucleófilo provocando la misma acción hidrolítica. Esta última propiedad es la utilizada para la sustitución de los átomos de cloro por otros grupos, dando como resultado un compuesto estable. Usando esta lógica, Allcock³ diseña una reacción de sustitución sobre el $[\text{NPCl}_2]_n$ denominada *macromolecular*, para la

obtención de un producto libre de átomos de cloro, poli(organo)fosfacenos). Así la reacción del $[NPCI_2]_n$ con CF_3CH_2ONa da como resultado al poli(bistrifluoroetoxifosfaceno), $[NP(OCH_2CF_3)]_n$. (Esquema 12)



Esquema 12.- Sustitución de los átomos de cloro por CF_3CH_2ONa .

Así las reacciones del $[NPCI_2]_n$ con $RONa$ (Donde R = alquil o arilo) dan como resultado al correspondiente polímero $[NP(OR)_2]_n$. en forma similar las reacciones en donde se utiliza una amina primaria o secundaria resultan al correspondiente amino derivado $[NP(NHR)_2]_n$. (Esquema 13)



Esquema 13.- Reacciones de sustitución de los átomos de cloro $[NPCI_2]_n$.

2.4.8 Limitaciones de la sustitución macromolecular.

Estas reacciones son de gran utilidad, como ya se mencionó, para preparar un gran número de polifosfacenos. De cualquier manera existen dos limitaciones importantes; primero con nucleófilos que poseen impedimento estérico, como la dietilamina, solo se hace la sustitución parcial de los átomos de cloro. El resto de los átomos no reaccionantes se pueden reemplazar por otros sustituyentes con menor impedimento estérico. (Figura 7)

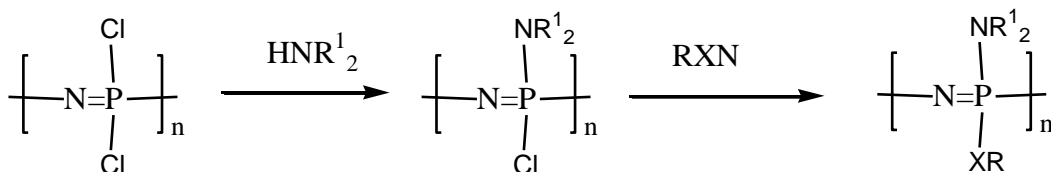


Figura 7.- Representación del impedimento estérico en la sustitución de los átomos de cloro. R¹ = Grupo con gran impedimento estérico, X = O o NH y R = Grupo con menor impedimento estérico.

La segunda limitación de la sustitución macromolecular, es que esta no puede aplicarse para la preparación de polifosfacenos que contienen enlaces P-C. Las reacciones con reactivos de Grignard o reactivos de alquil litio son útiles para la generación de [NPR₂]_n, por que ocurre una reacción de degradación de la cadena. El par libre de electrones del nitrógeno interfiere en la reacción con RMgX o RLi, involucrando una coordinación del ion metálico. (Figura 8)

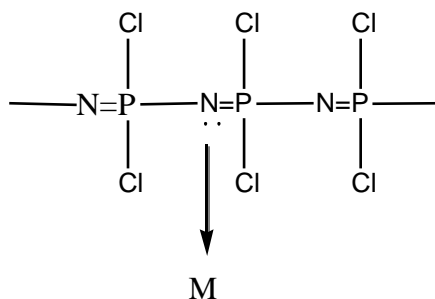
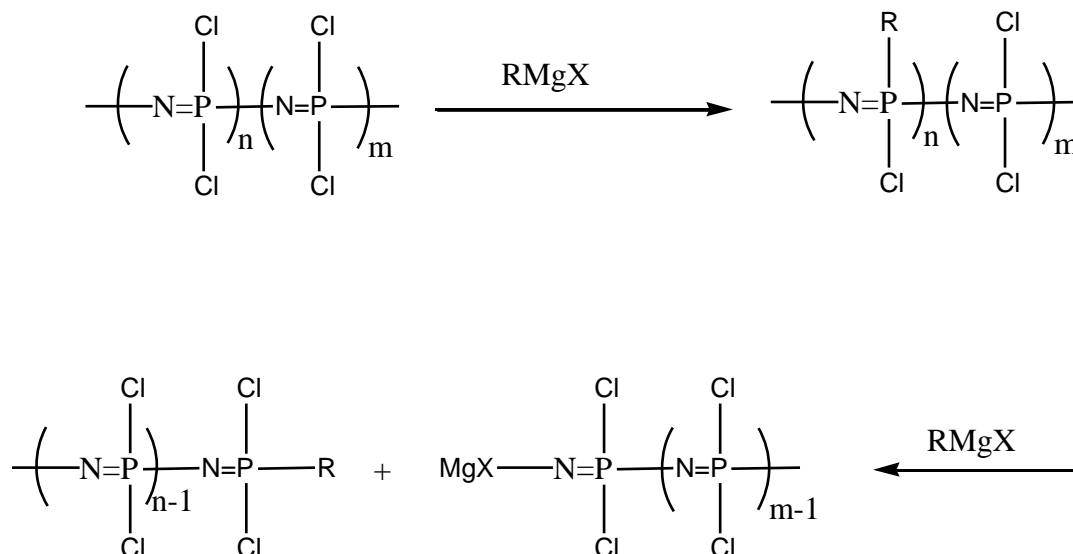


Figura 8.- Interacción del par de electrones libres del nitrógeno con reactivos organometálicos.

Es posible especular que dichas interacciones debilitan la cadena, causando la formación de oligómeros. Esto provoca que la reacción de $[\text{NPR}_2]_n$ con el reactivo de Grignard o alquil litio, provoque la degradación de la cadena. (Esquema 14)



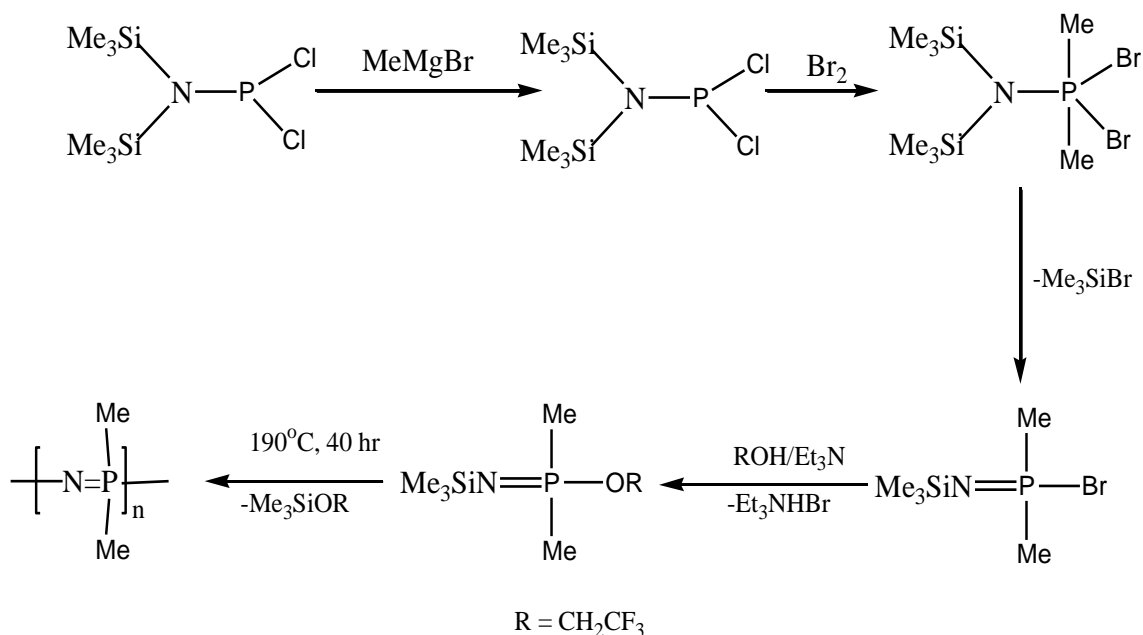
Esquema 14.- Degradación de la cadena en la reacción con reactivos de Grignard.

2.5 Preparación de Polifosfacenos que contienen enlaces P-C mediante la preparación térmica de fosforinaminas.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el poli(diclorofosfaceno) $[\text{NPCl}_2]_n$ no puede ser usado como precursor para la preparación de poli(alquil-) o poli(arilfosfacenos). Esto es debido a la reacción de insición que sufre el $[\text{NPCl}_2]_n$ al ser tratado con reactivos organometálicos. La metodología para la preparación de polifosfacenos que contengan enlaces P-C es dependiente de las reacciones de condensación de la N-Sililfosforinaminas, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_2\text{X}$, por la eliminación del Me_3SiX . Así se llegó a las primeras rutas de síntesis para la preparación de poli(dimetilfosfaceno). (Esquema 15)

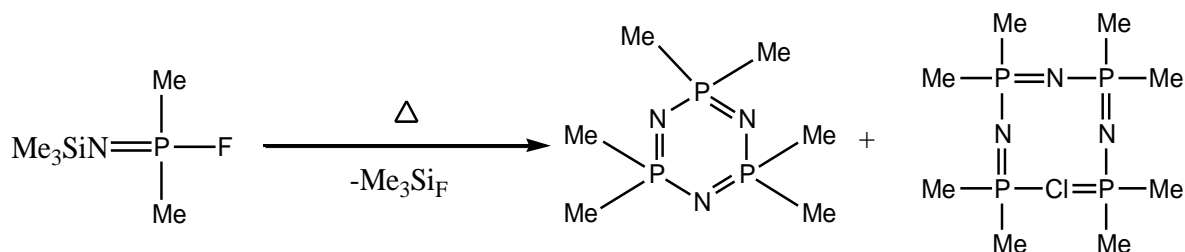
La metodología para la síntesis consiste en los siguientes pasos:

- 1.- Preparación del derivado sililaminofosfino, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$.
- 2.- Oxidación de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}_2$ a N-silil-P-halogenofosforamina (o simplemente los mono fosfacenos), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_2\text{Br}$.
- 3.- Conversión de $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_2\text{Br}$ al correspondiente derivado de trifluoroetoxido, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_2(\text{OCH}_2\text{OF}_3)$.
- 4.- Tratamiento térmico del $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_2(\text{OCH}_2\text{OF}_3)$ produciendo la eliminación de $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CF}_3$ y la formación del polímero $[\text{NPMe}_2]_n$.



Esquema 15.- Reacciones que muestran el proceso para la preparación de Poli(dimetilfosfaceno).

En esta última reacción se forma un producto cuyo enlace directo está representado por P-C. En contraste, al calentar el N-silil-P-fluorofosforamina $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_2\text{F}$ da como resultado la eliminación de Me_3SiF , permitiendo la formación de un derivado cíclico, por lo que de lo anterior no se produce ningún polímero. (Esquema 16)



Esquema 16.- Formación del $N_3P_3Me_6$ y $N_4P_4Me_8$ producidos por termólisis del $Me_3SiN=PR_2F$

2.5 Eteres corona.

Los éteres corona han ganado un gran interés debido a su gran capacidad en la captación de diversos iones metálicos alcalino y alcalino terrosos, lo que permite, una amplia variedad de aplicaciones.¹⁹

Existen varios estudios que demuestran que los macrociclos contienen cavidades intramoleculares delimitadas por segmentos capaces de quelar cationes metálicos. Se conoce que la especificidad radica en el tamaño del macrociclo, es decir, la selectividad iónica depende directamente del tamaño de las cavidades intramoleculares, por ejemplo: el 15-crown-5 y el 18-crown-6 tienen propiedades de captación de metales como sodio, litio, potasio, cobre, rubidio, plata, cesio, oro, francio, plomo, magnesio, calcio, bario, zinc, cadmio entre otros, siendo capaces de acomplejar varios de estos metales; por lo que entre mayor sea la cavidad intramolecular mayor será la selectividad de ciertos iones Li, Na, K, Zn. Esto ha mostrado un gran interés en este tipo de compuestos, a nivel industrial; por lo que se han realizado diversos estudios, respecto a modificaciones en su estructura.

Se han sintetizado análogos, para probar su aumento o disminución en su capacidad. También se ha encontrado que los éteres pueden formar complejos con compuestos orgánicos, tal es el caso de estructuras que contienen grupo amino.^{13,15,16,19} (Figura 9 y Esquema 17)

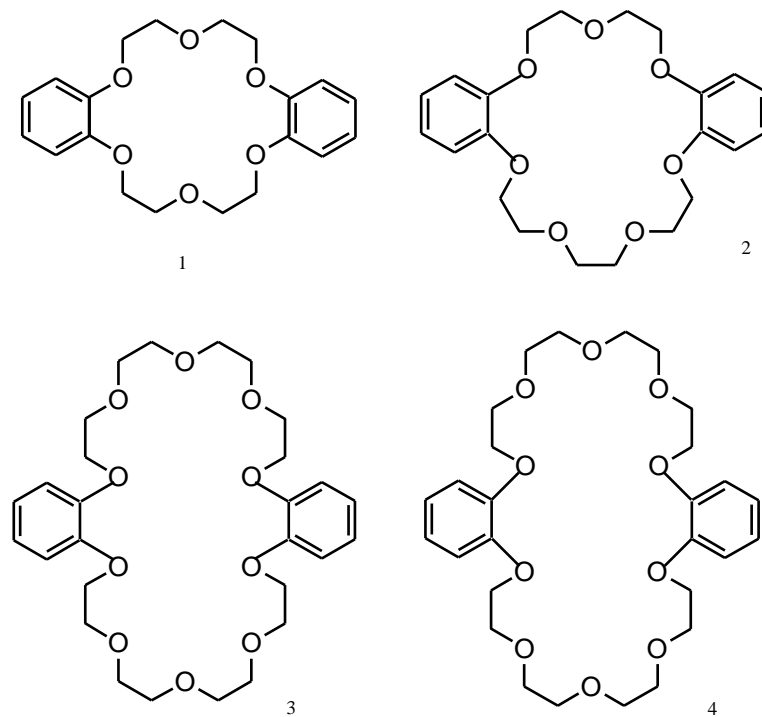
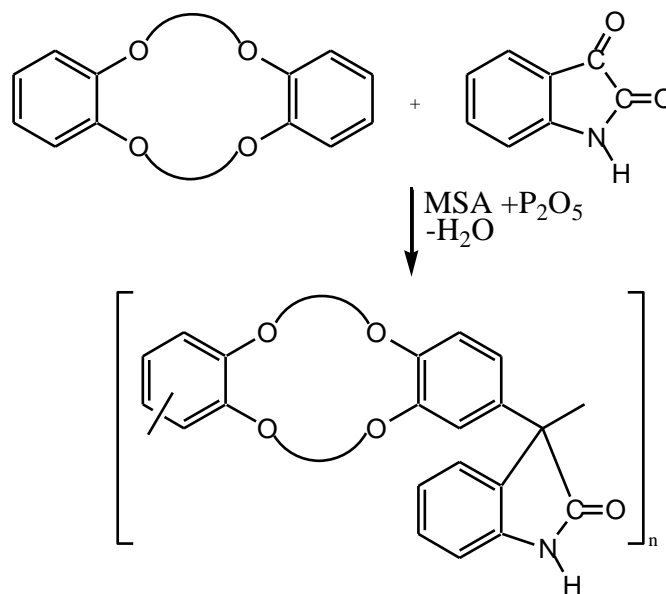


Figura 9.- Diferentes tipos de éteres corona: 1.- Dibenzo-18-corona-6; 2.- Dibenzo-21-corona-7; 3.- Dibenzo-24-corona-8; y dibenzo-30-corona-10.



Esquema 17.- Síntesis del políesteres corona con estructura principal de éter corona.

Las sustancias químicas que muestran un cambio en la estructura por fotoinducción, son candidatos como condensadores químicos, para almacenamiento de energía, también como mediadores para conversión de energía luminosa. Los derivados de azobencenos muestran una reversible fotoinducción: isomerismo cis-trans; esta posibilidad de cambiar estructuralmente, en cuanto a su conformación, le da cierto efecto especial de sus funciones. Se ha demostrado que si estos compuestos son fijados en sistemas de multimembranas y son expuestos a una emulsión de agua-hexadecano se ven modificados en cuanto a su resistencia eléctrica.^{16,17,20}

(Figura 10)

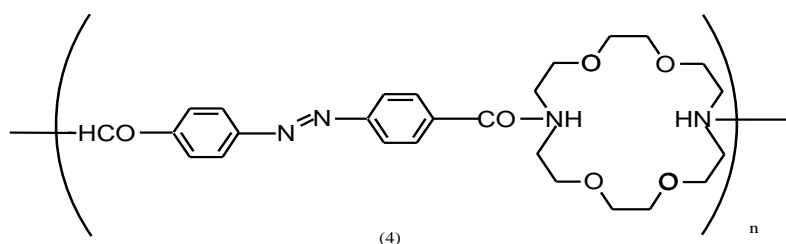


Figura 10.- Polímero que contiene en su estructura principal: azobenceno y éter corona.

El Azociclofano es otro compuesto que es capaz de verse afectado por el contacto de la luz, de tal forma que su conformación cambia de trans a cis, en el estado trans el efecto de capturar cationes es total, mientras que en su forma cis la capacidad de captación es nula. (Figura 11)

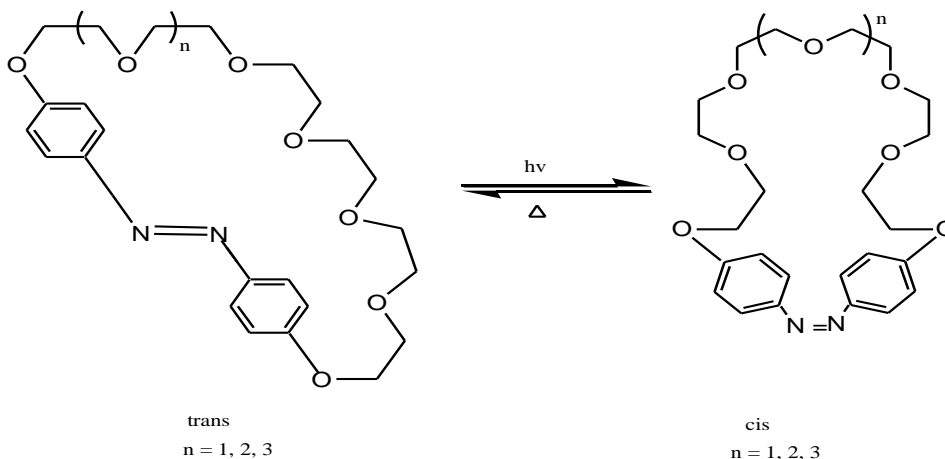


Figura 11.- Efecto fotoinductor es el azociclofano, macrociclo que puede estar compuesto de 29, 32 y 35 miembros sobre el anillo.

De lo anterior se derivan otros estudios, en donde, la modificación de la estructura o la adición de otros grupos funcionales al éter corona, le proporciona cambios en cuanto a la capacidad de captación de cationes o incluso crear la capacidad de cambiar el estado oxido-reducción; por ejemplo la adición de un puente disulfuro en el macrociclo del éter corona proporciona dicha función.

(Figura 12)

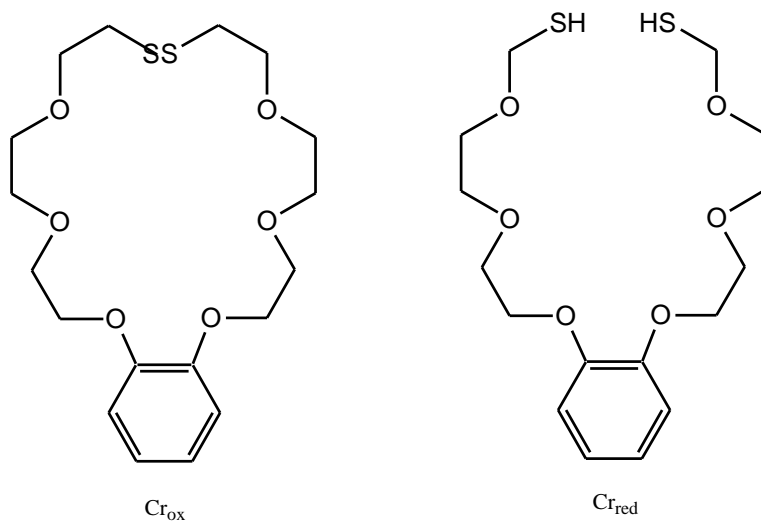


Figura 12. Ejemplo de un éter corona de tipo REDOX. En su forma oxidada la capacidad de capturar cationes es grande mientras que estando de manera reducida su capacidad es baja.

En la Tabla 12 se muestra como los cambios de concentraciones de iones respecto al éter corona: forma oxidada o reducida varían. (Tabla 12)

Tabla 12.- Captación de iones por el éter corona a diferentes concentraciones en forma reducida u oxidada.

Metal	% de intercambio		
	Cr_{red}	Cr_{ox}	Cr
Na^+	0	0	1.9
K^+	0.3	3.3	33.8
Rb^+	0.5	5.6	66.4
Cs^+	1.2	6.7	72.3

Las propiedades fisicoquímicas, como de extracción, se pueden ver alteradas, como se menciona, por la introducción de un grupo al macrociclo del éter corona, por ejemplo el éter corona 18C6-1 posee una mayor estabilidad fisicoquímica debido a que el primero no tienen ninguna interacción macromolecular externa, mientras que el segundo, las interacciones entre los átomos de oxígenos con la nube electrónica de los anillos de benceno desfavorece a la estabilidad.^{12,14,18,19} (Figura 13)

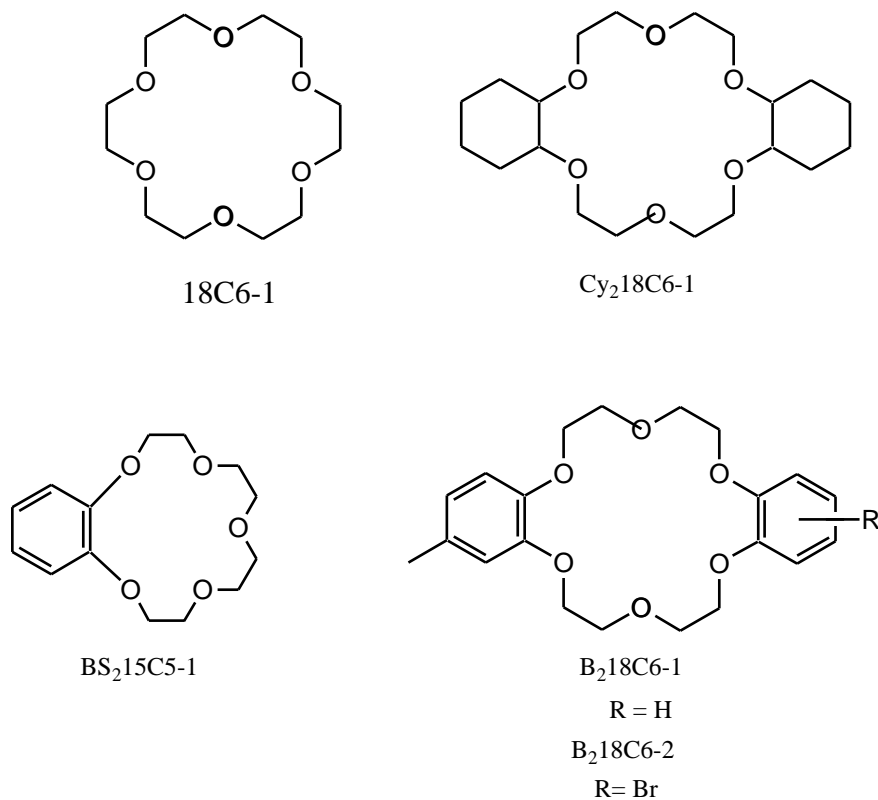


Figura 13.- Comparación de 4 macrocilcos de éteres corona.

La introducción del anillo en el éter corona y en forma alternada de dos átomos de azufre, produce un decremento significativo de la estabilidad fisicoquímica en solución acuosa, perdiendo así la capacidad de donador electrónico, para capturar cationes. Sin embargo, la introducción de dos átomos de nitrógeno

resulta un aumento en la estabilidad fisicoquímica, debido a la gran capacidad que tiene el nitrógeno de donar electrones versus los átomos de oxígeno. (Figura 14)

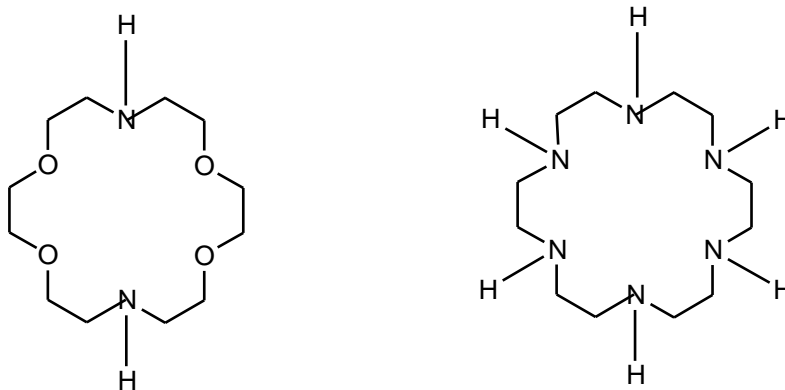


Figura 14.- Dos tipos de macrociclos, uno contiene solo dos átomos de nitrógeno y 4 de oxígeno (izquierda), el otro solamente contiene átomos de nitrógeno.

Finalmente existen varias aplicaciones para los éter corona, por ejemplo: la mayoría de las membranas sintéticas con poros, siempre están abiertas y no pueden tener control en el transporte de sustancias por si solas, por lo que se requiere el desarrollo de compuestos con capacidad de reconocer estructuras, para que la membrana automáticamente abra su poro y así se lleve a cabo su identificación. Por lo que, se requiere sustituir estos éteres corona en polímeros, para formar nuevos compuestos que puedan aumentar la capacidad de retención de iones, incluso, que estos polímeros sean termo-pH sensibles, dando una ventaja extraordinaria para múltiples aplicaciones como son: tratamiento de aguas residuales, uso biomédico, etc. ^{16,19}

III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y reactivos químicos.

Pentacloruro de fosforo (Aldrich 95%), tricloruro de fosforo (Aldrich 99%) y bis(trimetilsilil)amida (Aldrich 97%), cloruro de sulfurilo (Acros chemical 98.5%), tetrahidrofurano estabilizado (Acros chemical 99%), éter de petróleo (Mallincrodt chemicals) el cual fue destilado con sodio metálico, Benceno (Spectrum), hexano(Spectrum), alcohol isopropilico (Spectrum), etanol (Spectrum), metanol (Spectrum), cloruro de metileno (Spectrum), acido nítrico (Spectrum).

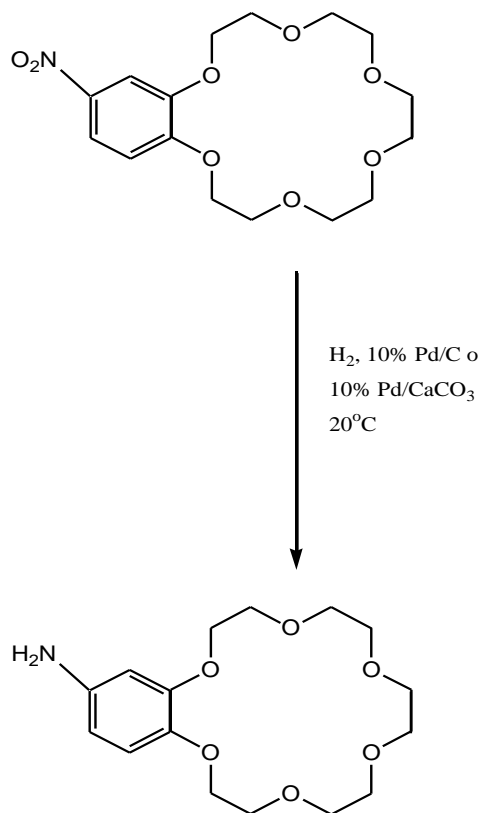
3.2 Síntesis del 4-nitrobenzo-18-corona-6 y del 4-nitrobenzo-15-corona-5.

En un matraz de tres bocas equipado con embudo de adición, termómetro y sistema de agitación, se agregaron 1.5 g (4.1 mmol) de Iqui-18-corona-6, 21 mL de cloroformo, 18 mL de ácido acético y se mantuvo en agitación constante. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 0°C. Enseguida se adicionó gota a gota 5.1 mL de ácido nítrico (70%) durante un período de 30 minutos. Finalizada la adición se mantuvo la temperatura por dos horas y se dejó a temperatura ambiente durante 24 h. La mezcla de reacción se neutralizó con una solución saturada de carbonato de sodio (aproximadamente 200 mL). El producto fue extraído con cloroformo (3 X 30 mL); a la fase orgánica se le adicionó sulfato de magnesio anhidro. El solvente se removió hasta la formación de un sólido de color amarillo, el cual se recrystalizó en alcohol isopropílico, Iquile tere un peso neto de 1.2 g (73% de rendimiento). El espectro de FT-IR muestra las siguientes señales: 3616-3360 cm^{-1} ($-\text{NH}_2$), 2920-2857 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{O}$), $M^+ = 327$. $^1\text{H-RMN}$ 3.68-4.1 ppm (m;22H, NH_2 y CH_2O), 6,2-6,7 ppm (m; 3H ar).

3.3 Síntesis del 4-aminobenzo-18-corona-6.

En un sistema de hidrogenación de 70 mL de capacidad se agregaron 1.9 g (5.8 mmol) de 4-nitrobenzo-18-corona-6, 20 mL de DMF (previamente seco) y 0.2 g de Pd/ CaCO_3 o Pd/Alumina. El sistema fue sellado y presurizado con nitrógeno (para verificar fugas) y finalmente con hidrógeno. La reacción se llevó a cabo en 1.5 o 3 días según el catalizador utilizado. Una vez que no exista absorción de hidrógeno la reacción es monitoreada, analizándose por cromatografía de gases

acoplado a espectrometría de masas ($M^+=327$). La mezcla de reacción es puesta en un destilador para evaporar el solvente y el residuo es disuelto en 25 mL de agua y extraído con 50 mL de cloroformo. La fase orgánica se seco con sulfato de sodio anhidro y destilado el solvente.³⁷⁻⁴¹ El espectro de FT-IR muestra las siguientes señales: $3616-3360\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{NH}_2$), $2920-2857\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_2\text{O}$), $M^+ = 327$. $^1\text{H-RMN}$ 3.68-4.1 ppm (m;22H, NH_2 y CH_2O), 6,2-6,7 ppm (m; 3H ar).



Esquema 18.- Ruta general de síntesis para el 4-aminobenzo-18-corona-6

3.4 Síntesis del 4-aminobenzo-15-corona-5. (Esquema 18)

El mismo procedimiento se aplicó pero variando las razones molares para el 4-nitro-15-corona-5 (1.9 g, 6.7 mmol), de donde se obtuvo un rendimiento por encima del 95%. Se analizó por espectrometría de masas obteniéndose el ion molecular, $M^+ = 283$.

3.5 Síntesis del Poli(diclorofosfaceno), a partir del intermediario fosforinamina a temperatura ambiente.

3.5.1 Síntesis del monómero fosforanimina ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{NsiMe}_3$).

Todas las manipulaciones de los reactivos deben realizarse bajo atmósfera inerte de nitrógeno o argón. En un sistema de reacción de 250 mL previamente seco, y atmósfera de argón, se adicionó trimetilsilil amiduro de litio $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (5.5 g, 0.33 mol), 90 mL de éter seco y se enfría la mezcla hasta 0°C . Enseguida se adicionó 2.90 mL de tricloruro de fósforo por goteo durante un periodo de 30 minutos. La mezcla resultante se eleva la temperatura ambiente y se agitó una hora más. Se volvió a enfriar a 0°C y se adicionó, gota a gota 2.66 mL de cloruro de sufurilo durante un tiempo de 35 minutos y se continuo agitando durante una hora y a temperatura ambiente 30 minutos más. Los volátiles se evaporaron a 0°C y a una presión reducida de 15 in Hg para eliminar el cloruro de trimetilsililo, la fosforanimina es un líquido de color amarillo y se puede purificar al destilarlo a 25°C y a 0.1 mmHg de vacío.

3.5.2 Síntesis del poli(diclorofosfaceno).

En un sistema de reacción de 3 bocas (previamente seco) de 100 mL de capacidad y en atmosfera de argón, se le adicionaron 0.5 g (2.24 mmol) de fosforanimina seguida de la adición de cloruro de metileno (previamente seco y destilado en atmósfera de argón o nitrógeno. Se puso en agitación, se le agregan 10 mg (0.004 mmol) de Pentacloruro de fosforo. Se dejó reaccionar toda la noche (4 horas mas tarde se observó una doble fase).

3.5.3 Preparación del poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)fosfaceno).

Al polímero lineal, $(-\text{P}=\text{NCl}_2-)_n$, se le adicionó una solución al 50 % del 4-aminobenz-18-corona-6 (2.2 moles) por goteo durante no más de 30 minutos y

la reacción se dejó en agitación constante durante 48 horas. El producto final es un material oscuro de consistencia viscosa e insoluble en cloruro de metileno.

El polímero di-sustituido se purificó con alcohol etílico o alcohol isopropílico y precipitando en hexano con una relación de volumen de 1:8. El espectro de infrarrojo muestra señales para NH= 3363 cm^{-1} , C=CH arom 3100 cm^{-1} , C-O= 1350 cm^{-1} y N=P a 1226 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ con señales entre 3,45-4,1 ppm (m, 20H, CH₂O-) y 6,7-6,9 ppm (m, 3H, arom). De los resultados DSC resultó un Tg de $71.16\text{ }^\circ\text{C}$ y un Tm de $128.15\text{ }^\circ\text{C}$.

3.5.4 Preparación del poli(bis(4-aminobenzo-15-corona-5)fosfaceno).

Para la síntesis del poli(bis(4-amino lqui-15-corona-5)fosfaceno) se le adicionó 2.2 moles de 4-aminobenzo-15-corona-5 en una solución con cloruro de metileno. Para la purificación se le adicionó la menor cantidad de agua (1 g aproximadamente 0.1-0.2 mL) hasta disolución total que finalmente se precipitó con THF; el proceso se repitió por 5 veces. Los rendimientos obtenidos son de aproximadamente 80 %. El producto se purificó de la siguiente manera: aproximadamente 100 mg se depositaron en un tubo de ensaye con 300 microlitros de Alcohol isopropílico (iPrOH) y 200 microlitros de agua destilada agitándose hasta su disolución. El precipitado formado fue separado por centrifugación (12,000 rpm, 3 minutos), el polímero disuelto se precipitó en THF y Benceno (3:1). Se realizó el mismo procedimiento cuatro veces, pero adicionando la mitad de los materiales utilizados. La caracterización se realizó por $^1\text{H-RMN}$ del cual se obtuvieron las siguientes señales importantes 3.5-4.166 ppm (m, 16 H, CH₂O-) y 6.811-7.062 ppm (m; 3H, arom). De los resultados DSC resultó un Tg de $65.45\text{ }^\circ\text{C}$ y un Tm de $183.37\text{ }^\circ\text{C}$.

IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se inició con la síntesis del 4-nitrobenzo-18-corona-6 obteniéndose un rendimiento de 85%. Este producto fue caracterizado por espectroscopia de FT-IR (Fig 1; Anexo) y $^1\text{H-RMN}$ (Fig 3; Anexo). El espectro de infrarrojo muestra dos señales, una a 1509 cm^{-1} y otra 1344 cm^{-1} que se asignan al grupo $-\text{NO}_2$. $^1\text{H-RMN}$ muestra las siguientes señales: 3,6-4,2 ppm (m; 20H, CH_2), 6,9-7,95 ppm (m; 3H, aromáticos), con lo cual nos confirma la nitración del lqui-18-corona-6 (Tabla 13). La reducción del grupo nitro se llevó a cabo mediante la hidrogenación catalítica, utilizando al Pd/CaCO_3 como catalizador, lográndose un rendimiento del 95%. La reducción del grupo nitro se demostró por infrarrojo (Fig 4; Anexo), mostrando las siguientes bandas de absorción: se encuentran dos señales de estiramiento una a 3616 cm^{-1} y otra a 3360 cm^{-1} asignadas al grupo amino ($-\text{NH}_2$) y la desaparición de las señales a 1509 cm^{-1} y 1344 cm^{-1} correspondientes al grupo nitro (Tabla 14). El análisis por espectrometría de masas muestra el ion molecular 327 (M^+) (Fig 5, Anexo). En $^1\text{H-RMN}$ (Fig 6; Anexo) aparece una señal a 6,2 ppm asignado al grupo amino (Véase Tabla 15); con lo cual se confirma la reducción del grupo nitro.

Tabla 13 Rendimientos, análisis: FT-IR y espectrometría de masas, que se obtuvieron durante la experimentación (intermedios y algunos productos).

Intermediario /Productos	Rendimiento	FT-IR		Espectrometría de masas
4-nitrobenzo-18-corona-6	85%	C=CH -OCH ₂ -NO ₂	3100 cm ⁻¹ 2880 cm ⁻¹ 1509-1344 cm ⁻¹	M ⁺ = 357
4-aminobenzo-18-corona-6	93%	-NH ₂ CH ₂ O	3616-3360 cm ⁻¹ 2920-2857 cm ⁻¹	M ⁺ = 327
Fosforanimina	70-80%	Inestable		M ⁺ = 224
Poli(fosfaceno)/vía térmica	70%	N=P	1227 cm ⁻¹	-----
Poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)fosfaceno)	80-85%	N-H C=CH arom Aromáticos C-O N=P	3363 cm ⁻¹ 3100 cm ⁻¹ 1512-1644 cm ⁻¹ 1350 cm ⁻¹ 1226 cm ⁻¹	-----
Poli(bis(4-aminobenzo-15-corona-5)fosfaceno)	80-90%	----- ---	3.5-4.166 ppm (m, 16 H, CH ₂ O-) 6.811-7.062 ppm (m; 3H, arom)	-----

Tabla 14 Análisis de ¹H-RMN de los intermediarios y productos.

Intermediario/Productos	¹ H-RMN
4-nitrobenzo-18-corona-6	3.6-4.2ppm (m; 20H, CH ₂ O), 6.9-7.95ppm (m; 3H, arom)
4-aminobenzo-18-corona-6	3.68-4.1ppm (m; 22 H, NH ₂ y CH ₂ O), 6.2-6.7ppm (m; 3H, arom)
Fosforanimina	Inestable
Poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)fosfaceno)	3.45-4.1ppm (m; 20H, CH ₂ O), 6.7-6.9ppm (m;3H, arom)
Poli(bis(4-aminobenzo-15-corona-5)fosfaceno)	3.5-4.166 ppm (m, 16 H, CH ₂ O-) 6.811-7.062 ppm (m; 3H, arom)

En la síntesis de la fosforanimina los rendimientos fueron entre el 70-80%, no fue posible realizar una caracterización por infrarrojo y resonancia magnética nuclear, debido a su inestabilidad al medio ambiente, sin embargo, se logró su identificación por espectrometría de masas, obteniéndose el ion molecular 224 (M^+) (Tabla 13) como subproducto (ANEXO). La síntesis del poli(diclorofosfaceno) se llevó a cabo mediante una polimerización catiónica e inmediatamente se procedió con la adición de los amino-éter corona correspondientes. El espectro de FT-IR del Poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)fosfaceno) muestra las siguientes señales características (Tabla 14) (Fig 13; Anexo): a 3363 cm^{-1} asignado al grupo amino (N-H), a 3100 cm^{-1} asignado al estiramiento aromático (C=CH) y a 1226 cm^{-1} asignado al enlace N=P. El análisis por ^1H RMN (Fig 14 y 15, Anexos), muestra las siguientes señales: a 3,45-4,1 ppm (m; 20 H, CH_2), a 6,67-6,9 ppm (m; 3H Arom) (Tabla 14).

Este polímero es soluble en agua, metanol, etanol y parcialmente en alcohol isopropílico (Tabla 16), cuyo peso molecular promedio en número, determinado por GPC, resultó ser de 116,800 con un índice de polidispersidad (PDI) de 2,52. En el caso del Poli(bis(4-aminobenzo-15-corona-5)fosfaceno) se realizó la caracterización por ^1H RMN (Fig 13, Anexo) mostrando una señal entre un multiplete a 6.81-7.02 ppm correspondiente a los 16 protones de los metilenos (CH_2O -) del éter corona, así como un multiplete a 3.66-4.1 ppm que corresponde a los 3 protones aromáticos (Tabla 14). Se determinó que el polímero es soluble en disolventes polares, tal y como se muestra en la Tabla 16. Para el poli(bis(4-aminobenzo15-corona-5)) se muestra una transición vítrea de $65.5\text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión cristalina, T_m , de $183.37\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 14). T_g para el poli(bis(4-aminobenzo18-corona-6)) (Fig 12 y 13; Anexo) es de $71.16\text{ }^\circ\text{C}$, sin mucha variación disminución para los dos polímeros, en tanto T_m es se determinó de $128.15\text{ }^\circ\text{C}$, con una disminución en la temperatura de aproximadamente $50\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo que el polímero en su estado cristalino se funde más rápidamente para cuando la sustitución corresponde al 4-amino-18-corona-6.

Tabla 16 Propiedades del poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)fosfaceno).

<i>Solvente</i>	<i>Solubilidad</i>
<i>Tolueno</i>	<i>NO</i>
<i>Xileno</i>	<i>NO</i>
<i>Benceno</i>	<i>NO</i>
<i>THF</i>	Parcialmente
<i>Metanol</i>	<i>Soluble</i>
<i>Etanol</i>	<i>Soluble</i>
Alcohol	<i>Soluble</i>

Tabla 17 Propiedades del poli(bis(4-aminobenzo-15-corona-5)fosfaceno).

<i>Solvente</i>	<i>Solubilidad</i>
<i>Tolueno</i>	<i>NO</i>
<i>Xileno</i>	<i>NO</i>
<i>Benceno</i>	<i>NO</i>
<i>THF</i>	NO
<i>Metanol</i>	<i>Soluble</i>
<i>Etanol</i>	<i>Soluble</i>
Alcohol	<i>Soluble</i>

V.- CONCLUSIONES.

Se obtuvieron rendimientos aceptables en la síntesis de 4-nitrobenzo-18-corona-6 (82.5%) y para 4-aminobenzo-15-corona-5 (93.5%). En la reducción del nitro se han utilizado catalizadores como el 5%Pd en CaCO₃ y 5%Pd en Alumina, encontrándose que el primer catalizador es mayor, ya que la reacción se lleva a cabo en menor tiempo más, 1.5 día contra 3 días, respectivamente.

La síntesis de la fosforanimina se obtuvo un rendimiento del 70-80%, el análisis por espectrometría de masas muestra la formación del producto ($M^+=224$). A partir de éste se llevó a cabo la formación del policlorofosfaceno, en donde se llevaron a cabo dos tipos de polimerización: a) En solución, utilizando cloruro de metileno y b) En sólido; utilizando en ambos casos trazas de pentacloruro de fósforo como iniciador.

Se lograron sintetizar; al poli(bis(4-aminobenzo-15-corona-5)) y poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)) utilizando como material iniciador al poli(diclorofosfaceno), obteniéndose buenos rendimientos de sustitución, 80%. Ambos polímeros son hidrofílicos (solubles en agua, metanol, etanol y alcohol isopropílico). Los T_g experimentales para diversos poliorganofosfacenos (Tabla 10) demuestran que para el $[NPCl_2]_n$, el T_g corresponde a -66 °C, sin embargo si se comienza la sustitución de los átomos de cloro, el T_g aumenta o disminuye; por ejemplo los compuestos $[NP(OCH_2CH_2OCH_3)_2]_n$ y $[NP(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2]_n$ demuestra una disminución de su T_g, -75 °C y -84 °C respectivamente, mientras que los compuestos $[NP(NHCH_2COOEt)_2]_n$, $[NP(NHCH_3)_2]_n$ y $[NP(NHC_6H_5)_2]_n$ demuestra un aumento de su T_g, -23 °C, +14 °C y +91 °C respectivamente. Los T_g para ambos polímeros fueron diferentes con una variación en donde para el primero, poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)), se obtuvo de +65.5 °C y para el segundo poli(bis(4-aminobenzo-15-corona-5)) de +71.1 °C, por lo que al comparar los resultados reportados, si hay una correlación de los aumentos de los T_g en función a los grupos (alquile teres, alquile teres aromaticos y aminobencenos); el análisis por ¹H-RMN muestra una di-sustitución al desaparecer la señal para el grupo NH₂-Aromatico (s, 5.27 ppm).

El peso molecular por GPC para el poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)) resulto ser de 116,800 con un PDI de 2.52.

VI.- BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Glanfranco Ercolani, Luigi Mandolini and Bernardo Masci. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6146-6149.
- 2 Glanfranco Ercolani, Luigi Mandolini and Bernardo Masci. *J. Am. Soc.* 1983, 105, 555-563.
- 3 Lakshimi S. Nair, Subhabrata Bhattacharyya, Jared D. Bender, Yaser E. Graish, Paul W. Brown, Harry R. Allcock and Cato T. Laurencin.
- 4 Ramunas J. Motekaitis, Arthur e. Martell, Bernard Dietrich and Jean-Marie Lehn. 1984, 23, 1588-1591.
- 5 Harry R. Allcock, Michel L. Turner, and Karyn B. Visscher. *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4354-4364.
- 6 INORGANIC AND ORGANOMETALIC POLYMERS. Vadapalli Chandrasakhar. Springer, 60-62, 82-150. 2005.
- 7 Vadapalli Chandrasekhar (2005). *Inorganic and organometallic Polymers.* Springer.
- 8 Harry R. Alcock, E. Clay Kellam and Michael A. Hofmann. *Macromolecules*, 2001, 34, 5140-5146.
- 9 Harry R. Alcock and David L. Olmeijer. *Macromolecules* 1998, 31, 8036-8046.
- 10 Michael B. McIntosh, Thomas J. Hartle and Harry R. Alcock. *J. Am. Soc.* 1999, 121, 884-885.
- 11 Youngkyu Chang, Robbyn Prange and Harry R. Alcock. *Macromolecules*, 2005, 38, 2122-2130.
- 12 Ho Jung, Tanja Kmecko, Christopher L. Claypoll, Hongming Zhang and Patty Wisian-Neilson. *Macromolecules* 2005, 38, 2122-2130
- 13 Michael Harmjanz, Ingmar M. Piglosiewicz, Brian L. Scott and Carol Burns. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 642-650.
- 14 Mikhail G. Zolotukhin, Maria del Carmen G. Hernandez, Ana Maria Lopez, Loudmila Fomina and Gerardo Cedillo. *Macromolecules*. 2006, 39, 4696-4703.
- 15 Seiji Shinkai, Kenichi Insuka, Osamu Miyazaki and Osamu Manabe. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3950-3955.
- 16 Glanfranco Ercolani, Luigi Mandolini and Bernardo Masci. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 2780-2782.
- 17 Glanfranco Ercolani, Luigi Mandolini and Bernardo Masci. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 7484-7498.
- 18 Seiji Schinkai, Takahiro Nakaji, Yoshihiro Nishida, Toshiyoki Ogawa and Osamu Manabe. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5860-5865.
- 19 Reed M. Izatt, Krystyna Paylar and Jerard S. Brad Shaw. *Chem. Rev.* 1991, 91, 1721-2085.
- 20 Reed M. Izatt, Krystyna Paylar and Jerard S. Brad Shaw. *Chem. Rev.* 1992, 92, 1261-1354.
- 21 Charles H. Honeyman and Ian Manners. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 7035-7036.
- 22 Harry R. Allcock, Nicolasvikiran and James M. Nelson. *Macromolecules*. 1998, 31, 8026-8035.
- 23 James M. Nelson, A. Paul Primrose, Thomas J. Hartle and Harry R. Alcock.

- Macromolecules. 1998, 31, 947-949.
- 24 Harry R. Alcock, Scott D. Reeves, Christine R. de Denu and Chester A. Crane. *Macromolecules*. 2001, 34, 748-754.
 - 25 Harry R. Alcock, Scott D. Reeves, James M. Nelson and Ian Manners. *Macromolecules*. 2000, 33, 3999-4007.
 - 26 Eric Rivard, alan J. Lough and Ian Manners. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 2765-2767.
 - 27 Bin Wang, Eric Rivard and Ian Manners. *Inorg. Chem.* 2006, 41, 1690-1691.
 - 28 Harry R. alcock, James M. Nelson and Scott D. Reeves. *Macromolecules*. 1997, 30, 50-56.
 - 29 Song Yun Cho and Harry R. Allcock. *Macromolecules*. 2007, 40, 3115-3121.
 - 30 H. R. Allcock, R. L. Kugel and K.J. Vallan. *Phosphonitrilic Compounds*. 1966, 5 (10), 1709-1715.
 - 31 H. R. Allcock and R. L. Kugel. *Inorg. Chem.* 1966, 5(10), 1716-1717.
 - 32 Gabino A. Carriedo, Francisco J. Garcia Alonso and Alejandro Pres Soto. *Macromolecules*, 2006, 39, 4704-4709.
 - 33 Youngkyu Chang, Eric s. Powell and Harry R. Alcock. *Macromolecules*. 2003, 36, 2568-2570.
 - 34 Lawrence L. Marck, Richard J. Fitzpatrick and Harry R. Alcock. *Langmuir*. 1997, 13, 2123-2132.
 - 35 E. Maher and Harry R. Allcock. *Macromolecules*. 2005, 38, 641-642.
 - 36 Zhuo Wang and Ian Manners. *Macromolecules*. 2005, 38, 5047-5054.
 - 37 Roger French, Shawna York, Harry R. Allcock and clay Kellam. *Macromolecules*. 2004, 37, 8699-8702.
 - 38 Neilson, R. H; Wisian-Neilson. *P. Chem. Rev.* 1988, 88, 541.
 - 39 Bin Wang, Eric Rivard and Ian Manners. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 1690-1691.
 - 40 Niecke, E. Bitter W. *inorg. Nucl. Chem. Lett*, 1973, 9, 127.

ANEXO DE FIGURAS

Figura 1 Infrarrojo del 4-nitrobenzo-18-corona-6.

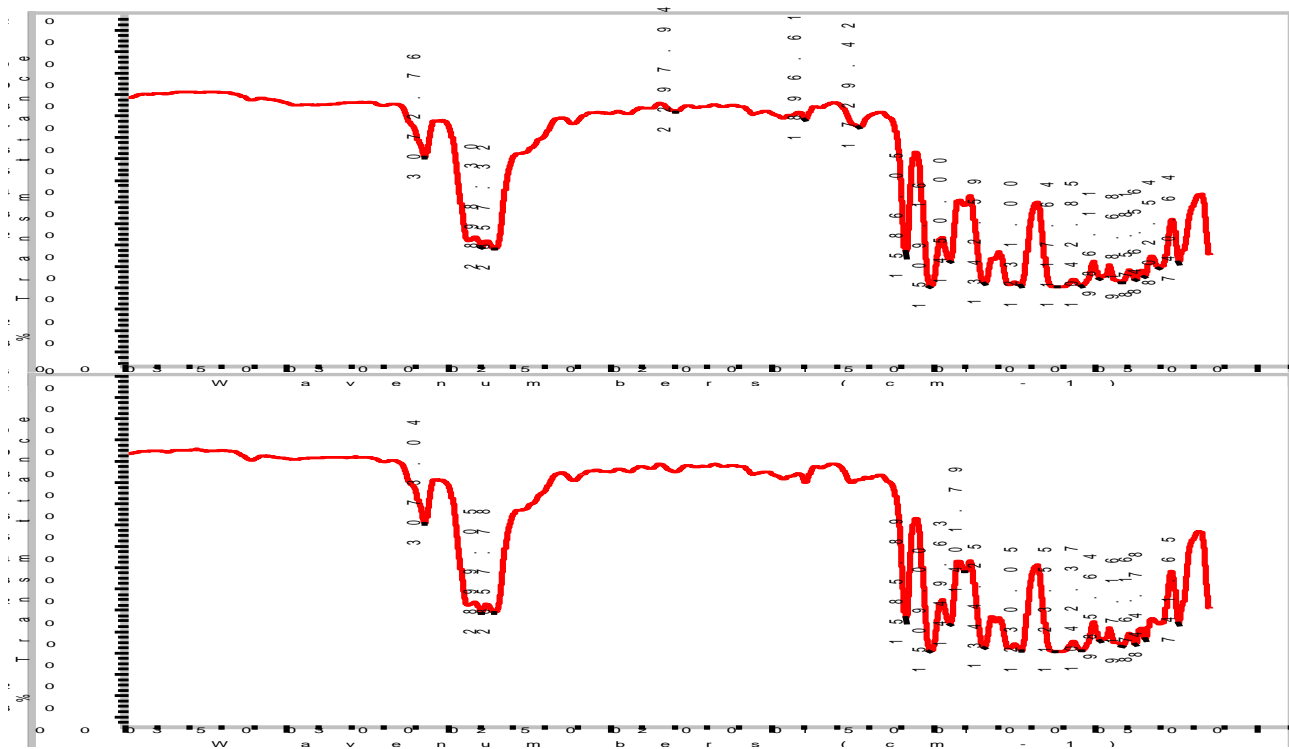


Figura 2 Espectro de masas del 4-nitrobenzo-18-corona-6.

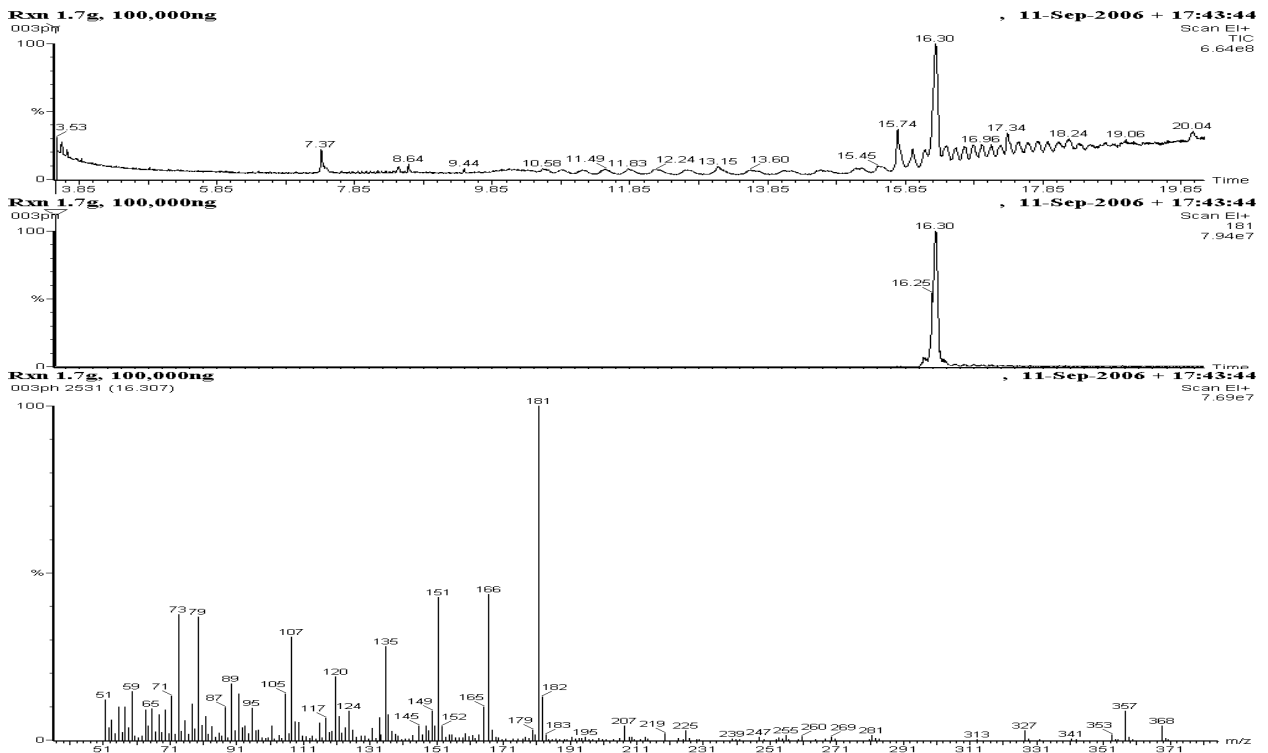


Figura 3 Análisis por RMN del 4-nitrobenzo-18-corona-6

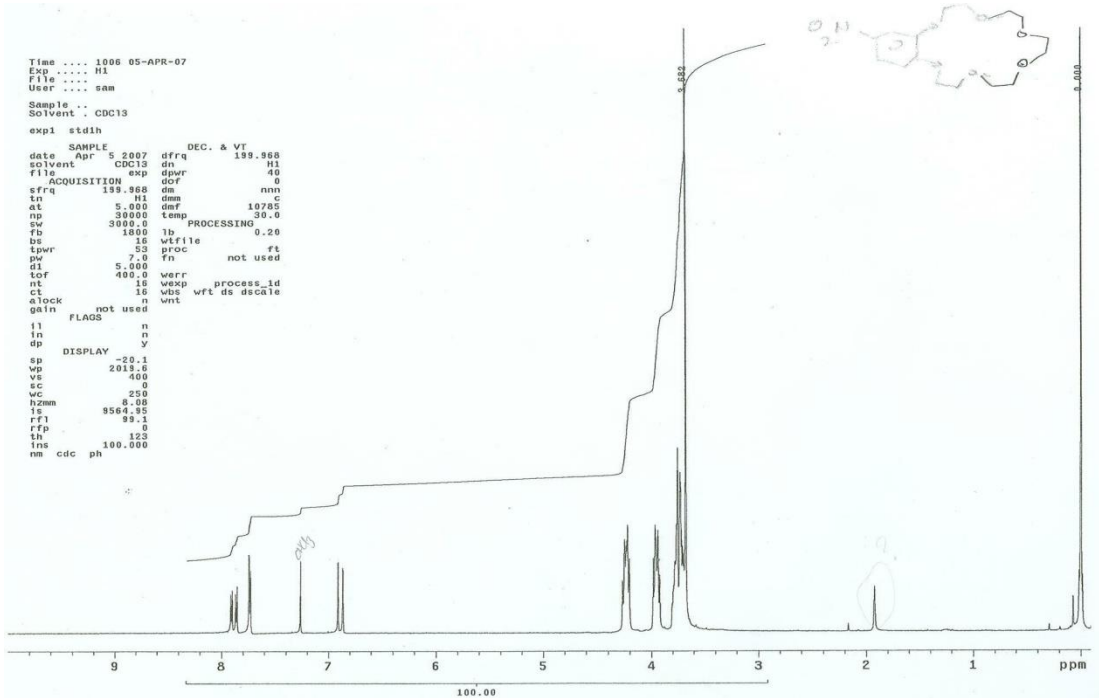


Figura 4 Espectro de infrarrojo del 4-aminobenzo-18- corona-6.

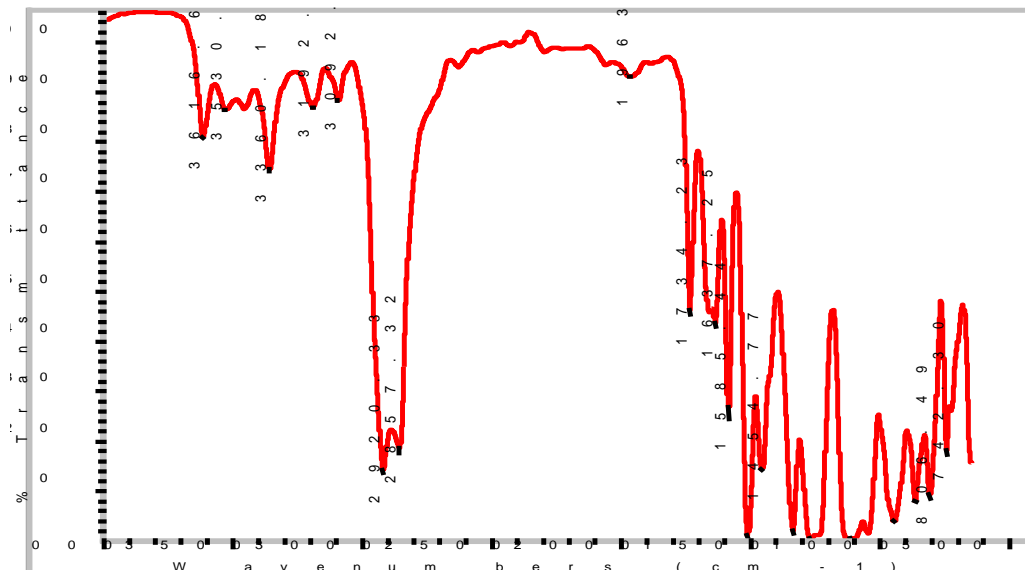


Figura 5 Espectro de masas del 4-aminobenzo-18-corona-6

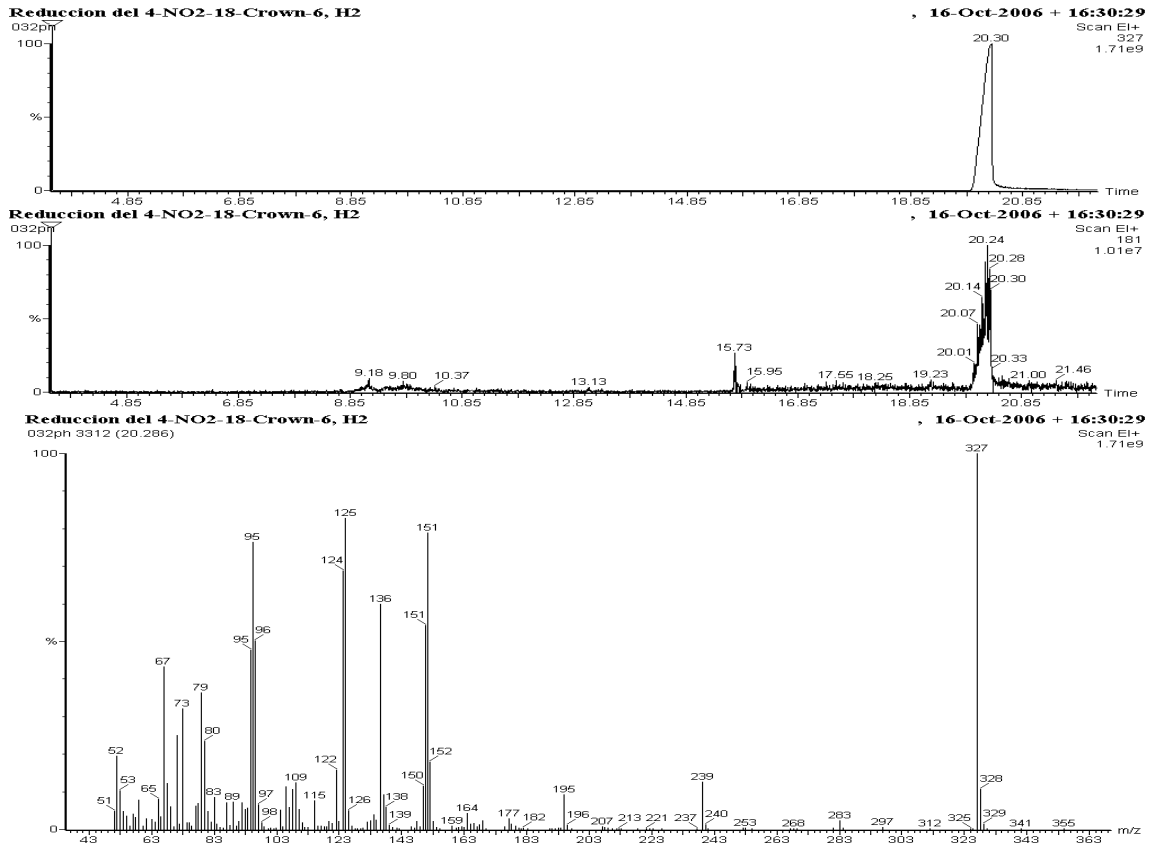


Figura 6 Análisis por RMN del 4-aminobenzo-18-corona-6

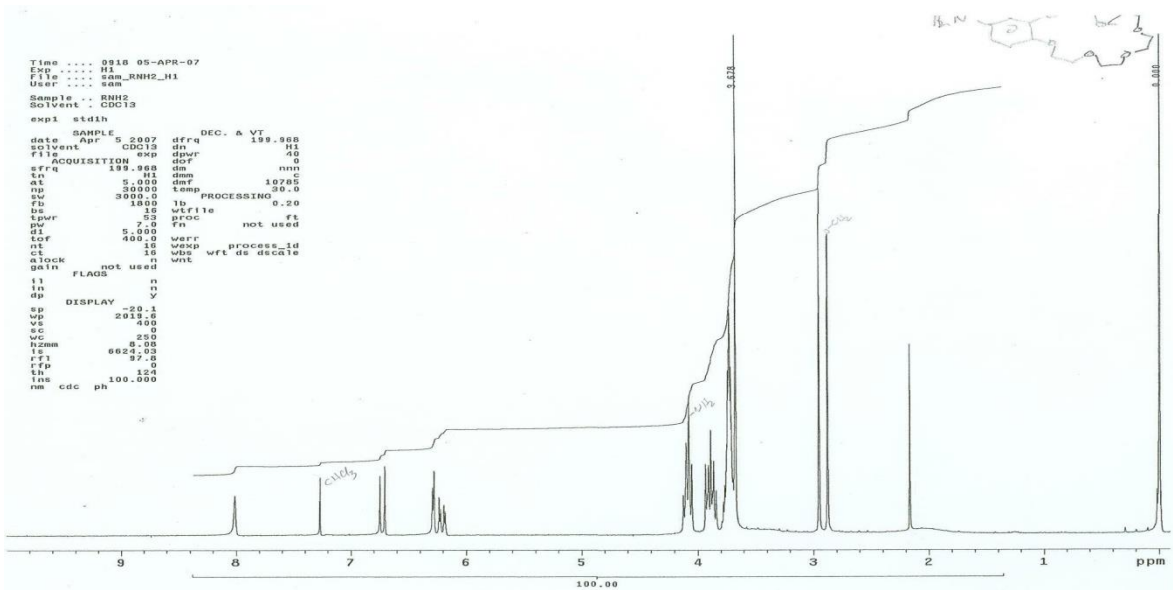


Figura 7 Espectro de masas del 4-aminobenzo-15-corona-5.

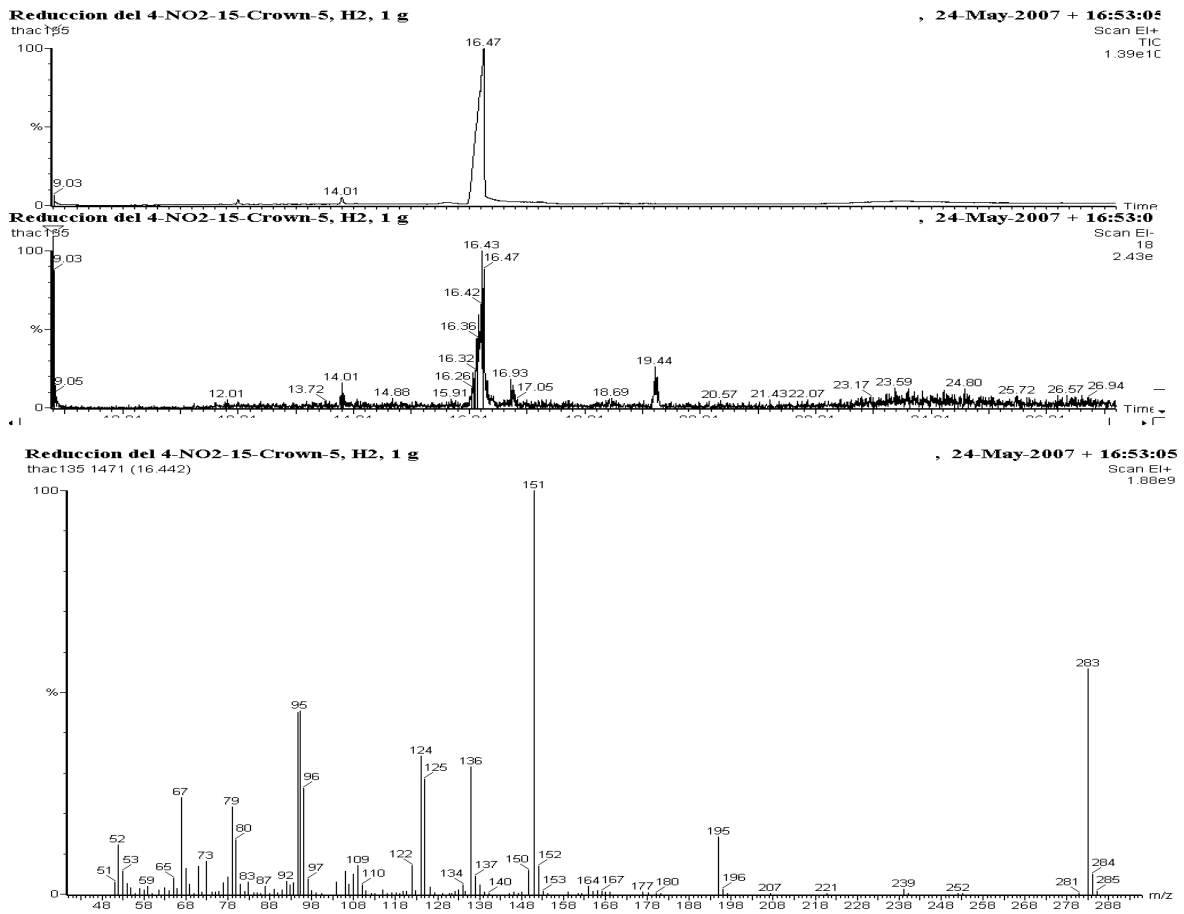


Figura 8 Cromatograma del tricloro(ditrimetil)fosforinamina y del subproducto cloruro de trimesitilo.

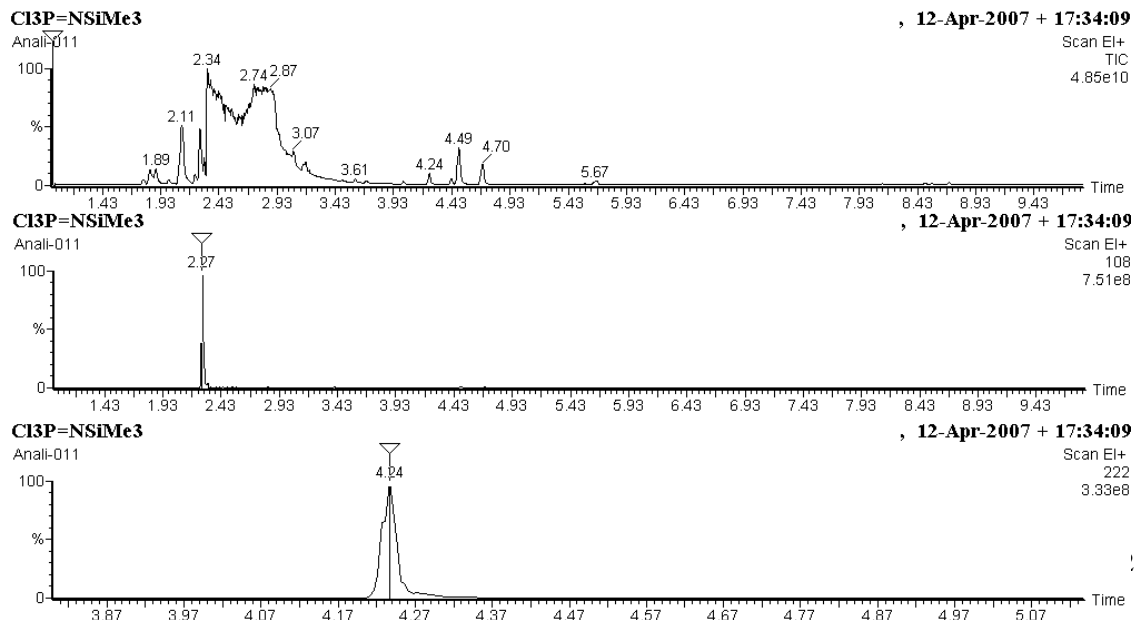


Figura 9 Espectro de masas del tricloro(ditrimetil)fosforinamina y del subproducto cloruro de trimesitilo.

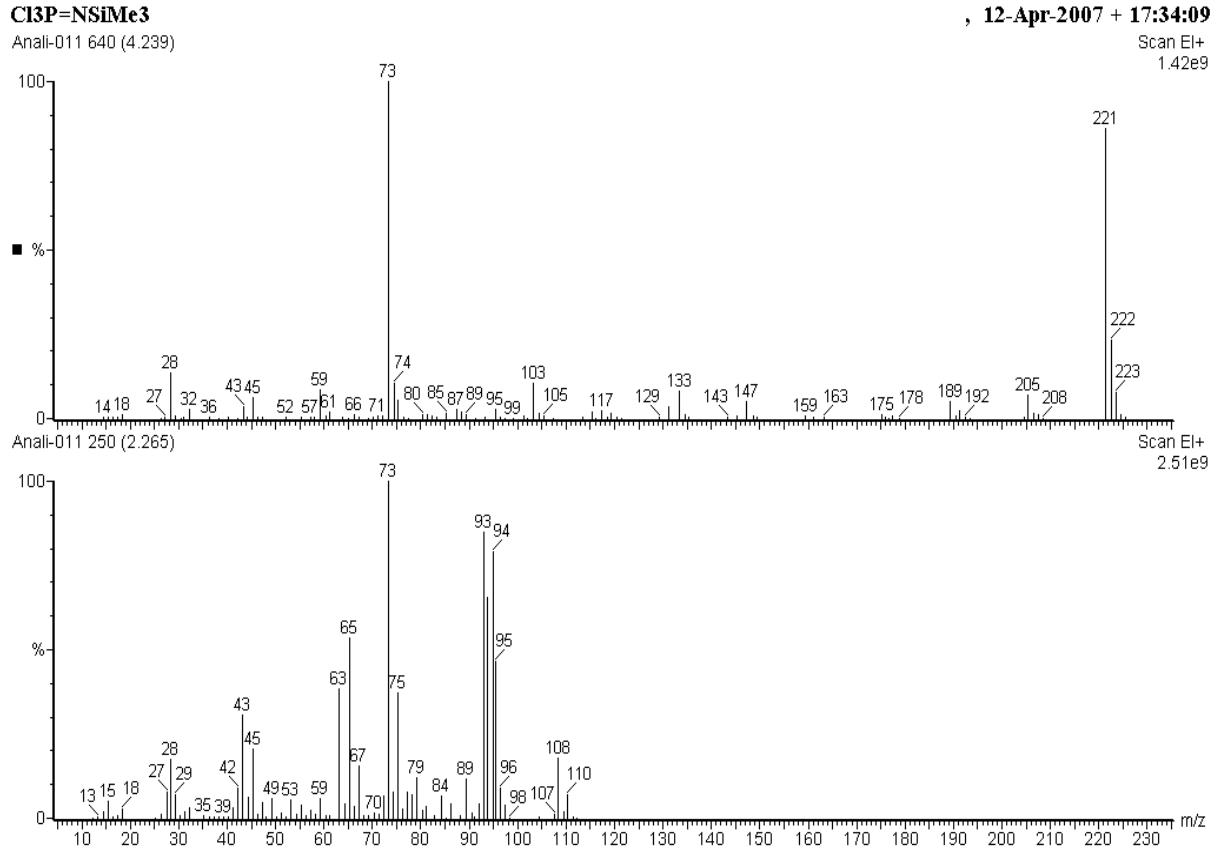


Figura 10 Espectro de masas del cloruro de trimesitilo.

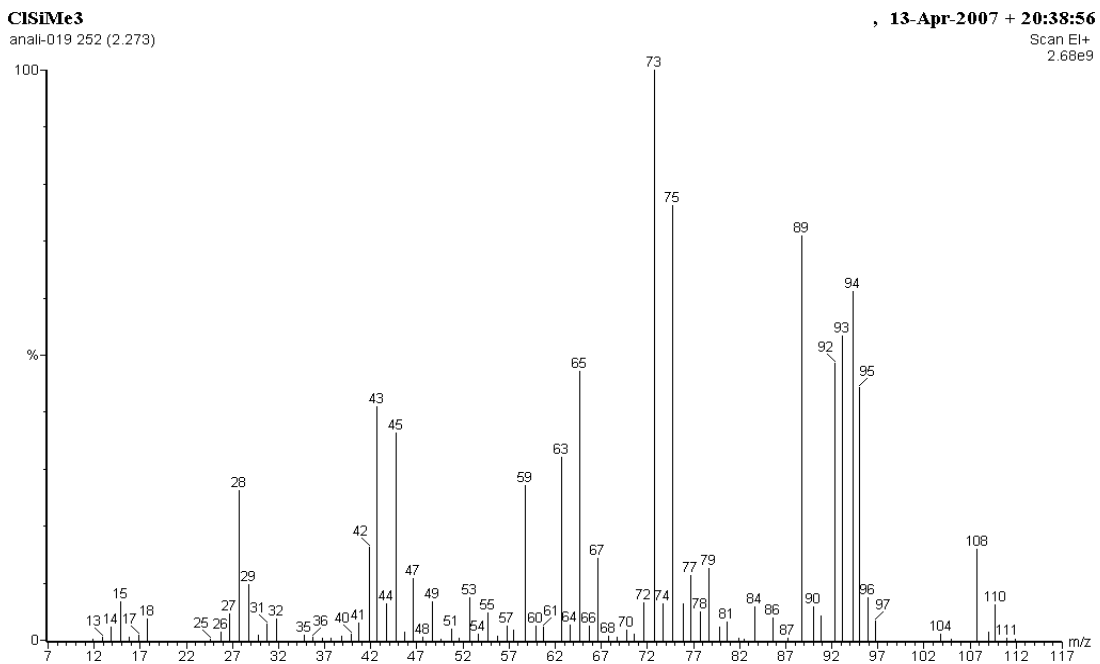


Figura 11 Análisis de TGA del 4-amino venzo-18-corona-6

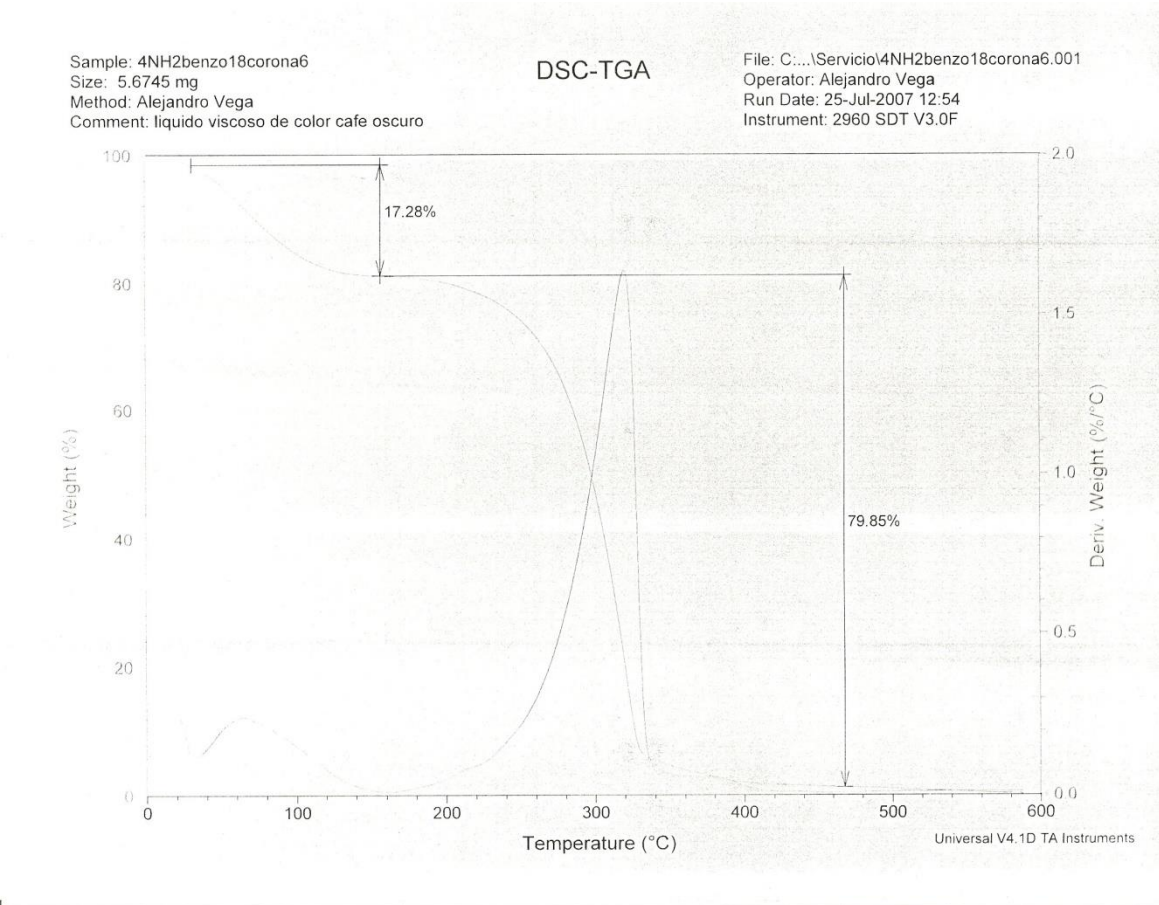


Figura 12 Análisis de TGA para el polímero polibis(4-aminobenzó-18-corona-6)

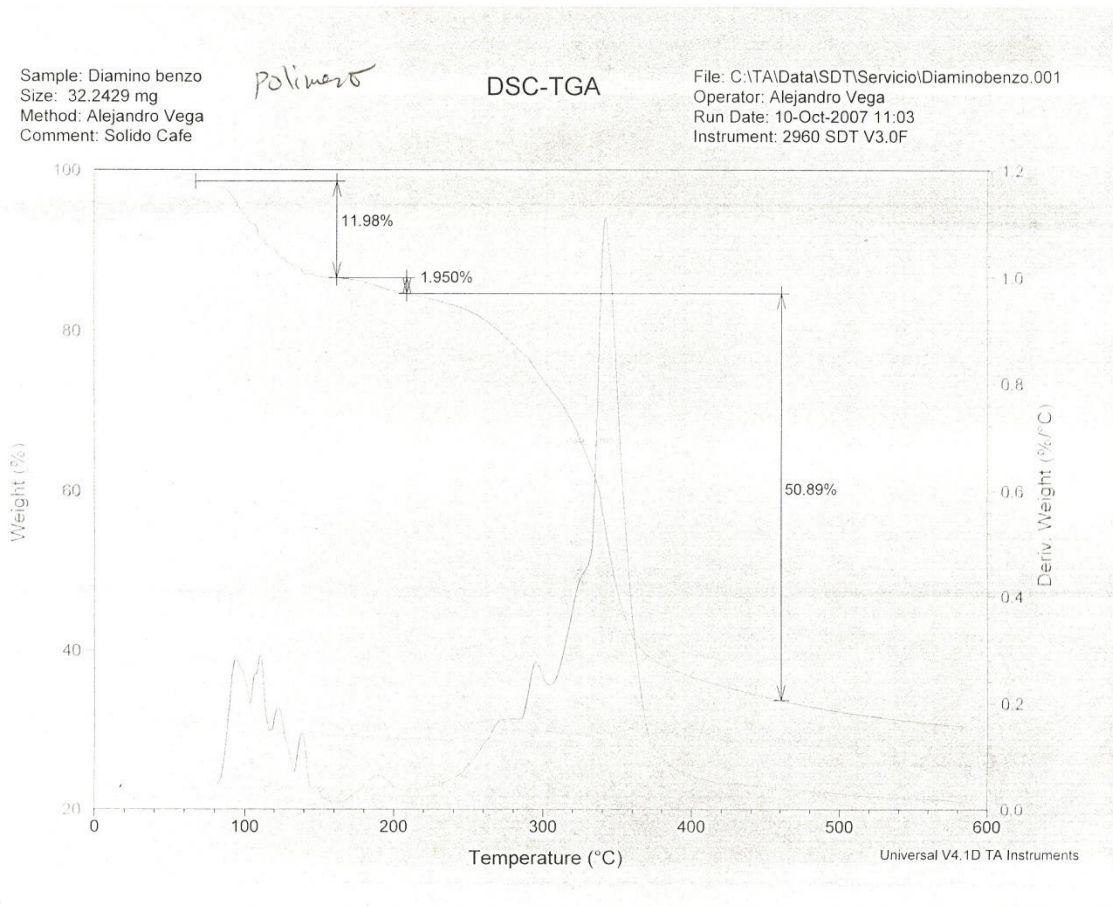


Figura 13 Espectro de infrarrojo del poli[di(4-aminobenzo-18-corona-6)]fosfaceno

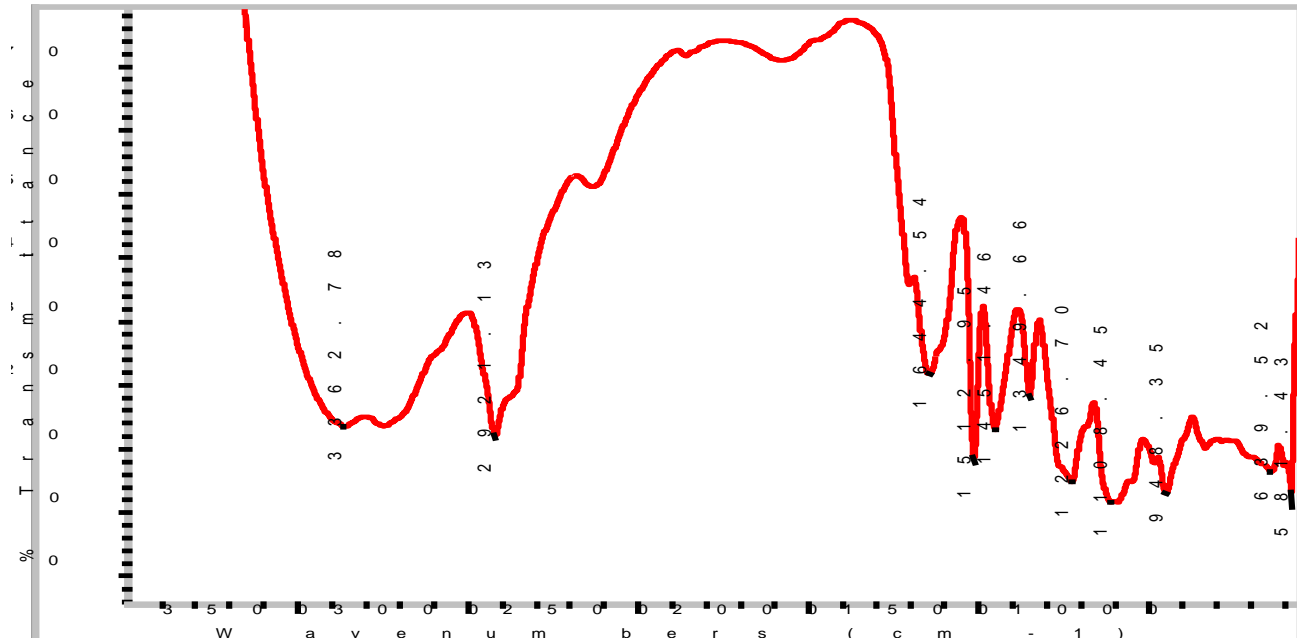


Figura 14 RMN H para el polibis(4-aminobenzo-18-corona-6).

```

1124 25-OCT-07
Sam
IN
sam_1015
DMSO-d6
exp1 Proton

SAMPLE
date Oct 25 2007 temp SPECIAL 30.0
solvent dms0 gain not used
file /home/walkup/~ spin 20
vnmr sys/delta/walku hct 0.008
p/N4_20071025_sam_ pw90 10.000
1015 Proton_01_fid Alfa 10.000

ACQUISITION
sw 6010.3 il FLAGS n
at 5.000 in n
np 60102 dp y
fb 4000 hs nn
bs 16
ss 2 lb PROCESSING 0.10
dl 5.000 fn DISPLAY 65536
nt 32
ct 32 sp -40.1
TRANSMITTER mp 4897.5
tn H1 rfl 1800.3
frrq 399.765 rrp 999.4
tdr 299.8 rp -95.3
tpwr 59 lp PLOT -6.7
pw 5.400
DECOUPLER wc 240
dn C13 sc 0
cdf 0 vs 300
ds nnn th 50
dms c at cdc ph
dpr 31
daf 29412
    
```

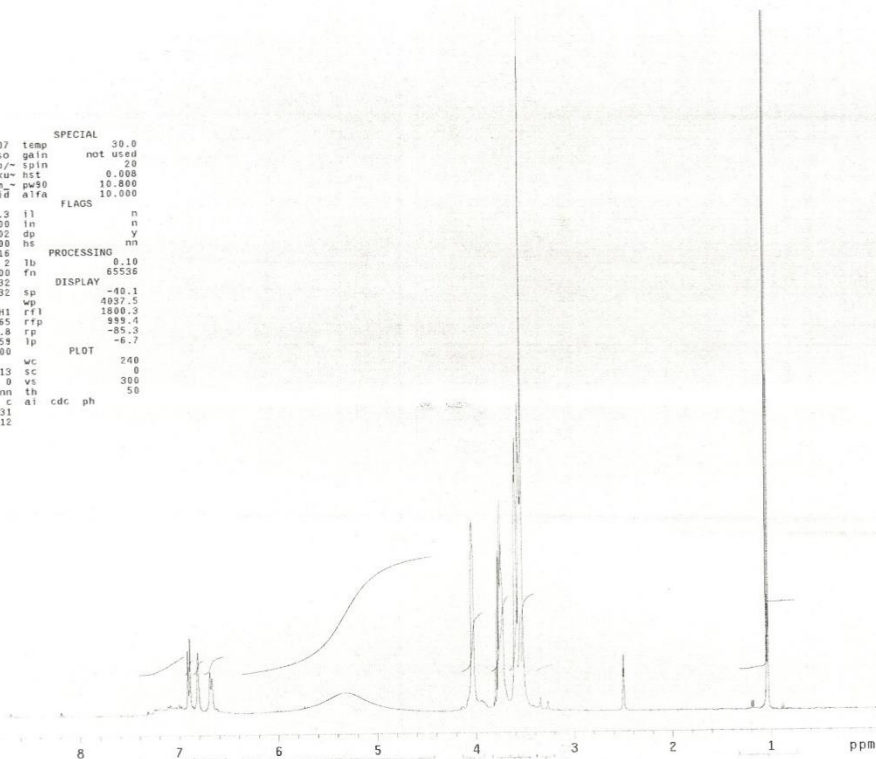


Figura 15 Análisis de RMN ¹³C.

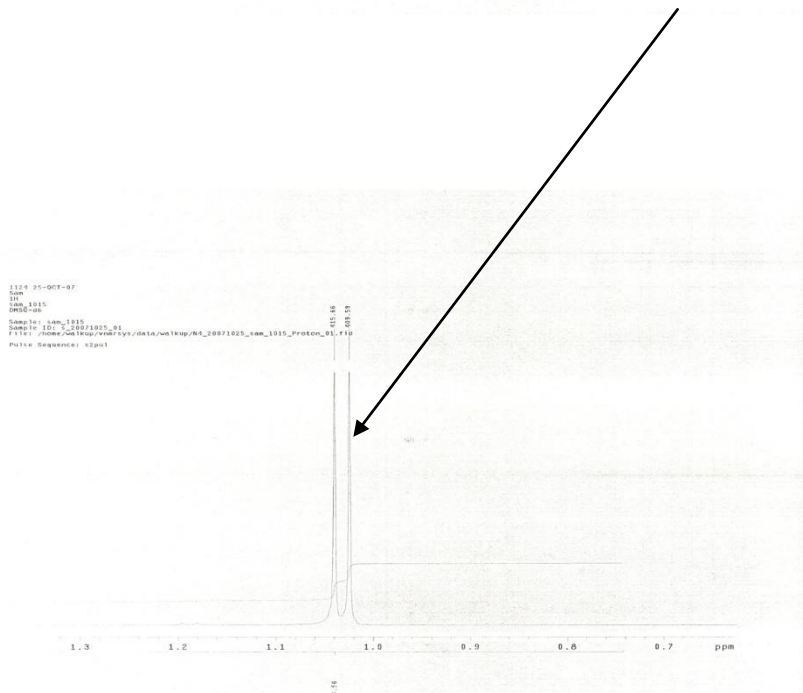
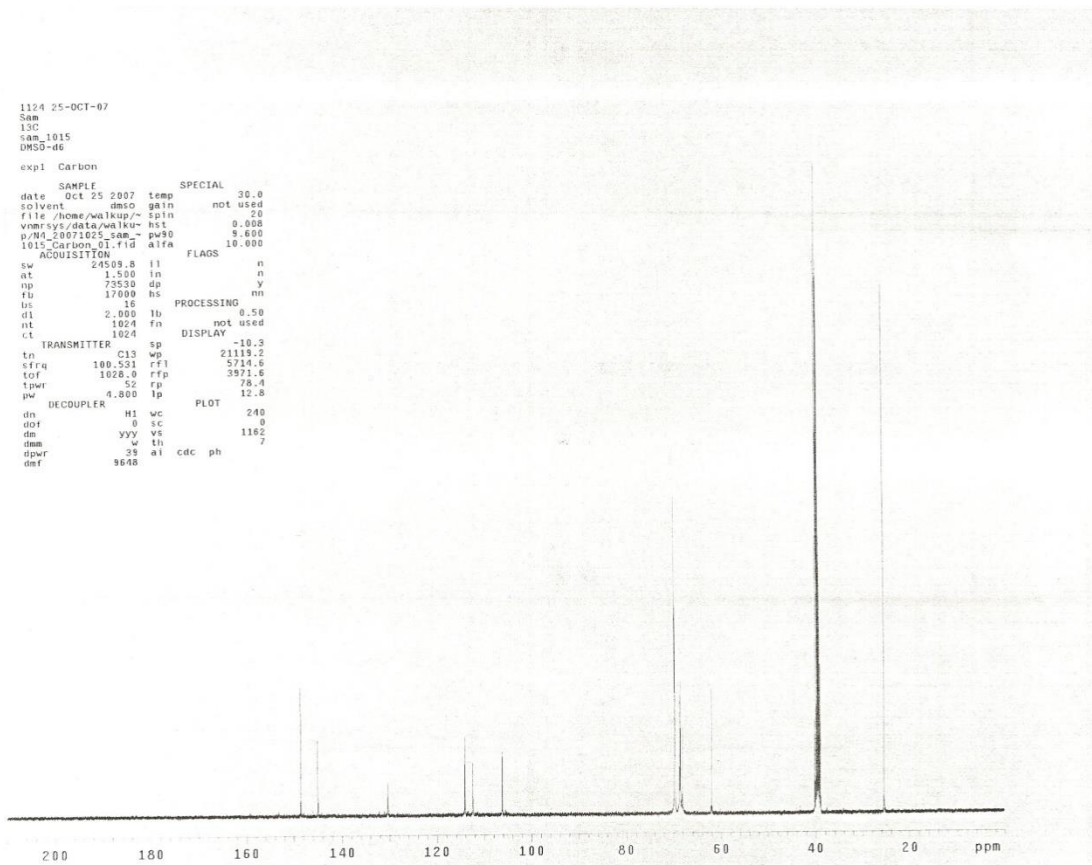


Figura 16 RMN H para el polibis(4-aminobenzo-15-corona-5).

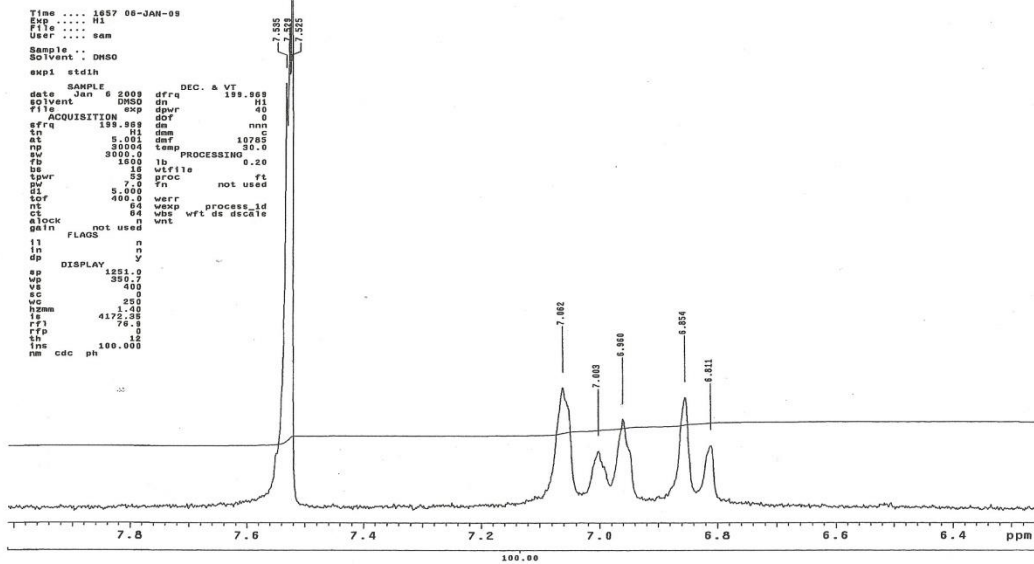
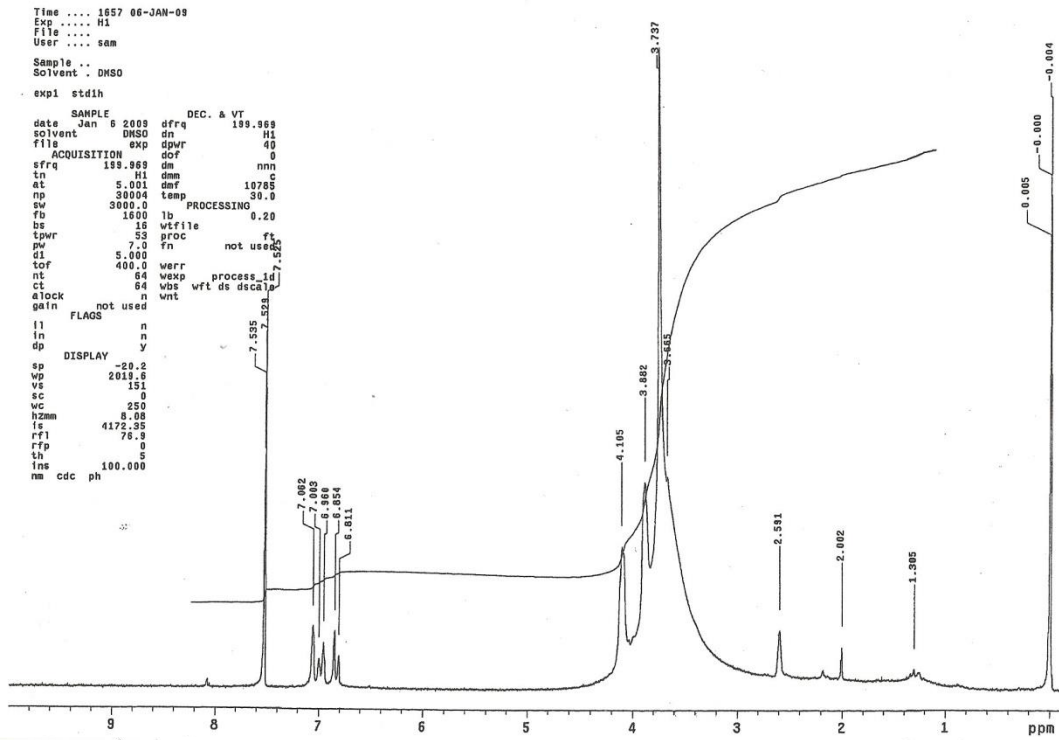


Figura 17 Analisis termogravimetrico del polibis(4-aminobenzo-15-corona-5).

Sample: CORONA-5
Size: 5.9300 mg
Method: Analisis. Muestras de Rogel

DSC

File: C:\DSC\Servicios\Rogel\CORONA5.001
Operator: Rodolfo
Run Date: 03-Apr-2009 14:21
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

