



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Trabajo Fin de Grado

Facultad de Química

Departamento de Química Orgánica

**Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica
e Materiais Moleculares (CIQUS)**

**FOTOCICLACIÓN INTRAMOLECULAR
DE POLIFENILACETILENOS**

Francisco Rey Tarrío

Julio, 2017

D. EMILIO QUIÑOÁ CABANA, Catedrático del Departamento de Química Orgánica de la Universidade de Santiago de Compostela y D. FÉLIX FREIRE IRIBARNE, Prof. Contratado Doctor de la Universidade de Santiago de Compostela.

INFORMAN: que Don **Francisco Rey Tarrío** realizó el trabajo titulado “Fotociclación intramolecular de Polifenilacetilenos” bajo nuestra dirección en los laboratorios del Centro de Investigación en Química Biológica e Materiais moleculares (CIQUS), dedicando a su ejecución un tiempo superior al mínimo legal requerido; autorizando, por lo tanto, su presentación como trabajo de fin de grado.

Santiago de Compostela, a 12 de Julio del 2017

Fdo.:

Emilio Quiñoá Cabana

Félix Freire Iribarne

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1 HISTORIA DE LAS MACROMOLECULAS HELICOIDALES	3
2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS HELICOIDALES	6
2.2.1 POLÍMEROS HELICOIDALES ESTÁTICOS	6
2.2.2 POLÍMEROS HELICOIDALES DINÁMICOS.....	7
2.3 POLIACETILENOS.....	9
2.4 POLI(FENILACETILENO)S, ESTRUCTURA SECUNDARIA	11
2.5 PROPIEDADES DE LOS (POLIFENILACETILENO)S	13
2.5.1 INVERSIÓN DE LA HELICIDAD	13
2.5.2 INDUCCIÓN DE LA HELICIDAD	13
2.5.3 EFECTO MEMORIA EN LA QUIRALIDAD HELICOIDAL	14
2.5.4 AMPLIFICACIÓN DE LA HELICIDAD	14
2.6 REACTIVIDAD DEL ESQUELETO POLIÉNICO	15
2.6.1 REACTIVIDAD TÉRMICA	15
2.6.2 REACTIVIDAD CON LUZ	17
3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO.....	19
3.1 OBJETIVOS	19
3.2 PLANTEAMIENTO.....	20
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	21
4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	21
4.2 ESTUDIO DE LA REACCIÓN.....	22
4.3 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS.....	25
4.3.1 Poli-(S)-1.....	26
4.3.2 Poli-(S)-2.....	28
4.3.3 Poli-(R)-4.....	30

4.3.4 Poli-(R)- 5	32
4.3.5 Poli-(S)- 3	34
5. CONCLUSIONES	36
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	38
6.1 CONDICIONES DE TRABAJO EN EL LABORATORIO	38
6.2 SÍNTESIS	39
6.2.1 PROCEDIMIENTO GENERAL DE ACOPLAMIENTO CON MPA, SÍNTESIS DE (S)- 1 , (S)- 2 y (S)- 3	39
6.2.2 SÍNTESIS DEL MONÓMERO (R)- 4	44
6.2.3 SÍNTESIS DEL MONÓMERO (R)- 5	46
6.2.4 PROCEDIMIENTO GENERAL DE POLIMERIZACIÓN	48

ABREVIATURAS

<u>AFM</u>	<u>Microscopía de Fuerza Atómica</u>
<u>CD</u>	<u>Dicroísmo Circular</u>
<u><i>c-c</i></u>	<u><i>Cis-Cisoide</i></u>
<u><i>c-t</i></u>	<u><i>Cis-transoide</i></u>
<u>DIPEA</u>	<u>Diisopropiletilamina</u>
<u>DSC</u>	<u>Calorimetría diferencial de barrido</u>
<u>Equiv.</u>	<u>Equivalentes</u>
<u>ESI</u>	<u>Ionización por electrospray</u>
<u>FGME</u>	<u>Fenilglicina metil ester</u>
<u>g</u>	<u>Gramos</u>
<u>HATU</u>	<u>2-(7-Azabenzotriazol-1-il)-1,1,3,3-tetrametiluronio hexafluorofosfato</u>
<u>HOBt</u>	<u>1-hidroxibenzotriazol</u>
<u>mg</u>	<u>Miligramo</u>
<u>min</u>	<u>Minutos</u>
<u>mL</u>	<u>Militro</u>
<u>MM</u>	<u>Mecánica Molecular</u>
<u>MS</u>	<u>Espectrometría de Masas</u>
<u>MPA</u>	<u>ácido-α-metoxifenilacético</u>
<u>MTPA</u>	<u>ácido-α-metoxitrifluorofenilacético</u>
<u>nm</u>	<u>Nanómetro</u>
<u>PA</u>	<u>Poliacetileno</u>
<u>PPA</u>	<u>Polifenilacetileno</u>
<u>RMN</u>	<u>Resonancia Magnética Nuclear</u>
<u><i>t-c</i></u>	<u><i>Trans-Cisoide</i></u>
<u>TEM</u>	<u>Microscopía electrónica de transmisión</u>

ABREVIATURAS

<u>THF</u>	<u>Tetrahidrofurano</u>
<u>TGA</u>	<u>Análisis Termogravimétrico</u>
<u>TMS</u>	<u>Tetrametilsilano</u>
<u><i>t-t</i></u>	<u><i>Trans-Transoide</i></u>
<u>UV-Vis</u>	<u>Ultravioleta-visible</u>
<u>°C</u>	<u>Grados Celsius</u>
<u>λ</u>	<u>Longitud de Onda</u>
<u>μL</u>	<u>Microlitro</u>

1. RESUMEN

- Castellano:

Los polifenilacetilenos son un grupo de polímeros helicoidales dinámicos, constituidos por una cadena de polienos (π -conjugados), que en base a su esqueleto poliénico, pueden adoptar cuatro posibles configuraciones de las cuáles, solo la *cis-cisoides* y la *cis-transoides* promueven la formación de la estructura helicoidal.

Las propiedades de los polifenilacetilenos están relacionadas con el sentido helicoidal y el grado de extensión/compresión de la cadena polimérica. Una destacable propiedad es su reactividad fotoquímica, la degradación lumínica de polienos π -conjugados es intramolecular, altamente selectiva, conduce a bencenos 1,3,5-trisustituidos, solo tiene lugar en fase sólida y es fuertemente dependiente de la configuración y conformación de los sustratos poliméricos de partida.

La dependencia de la estructura del polímero de partida podría aplicarse para la determinación de la estructura helicoidal de un polímero. Para evaluar si es posible establecer una relación entre estructura y reactividad fotoquímica, se estudió la reacción en cinco polifenilacetilenos con estructuras *cis-cisoides* y *cis-transoides*.

Los datos obtenidos permitieron relacionar la estructura del esqueleto poliénico con los tiempos de irradiación de las muestras. Con ello se demostró que los polímeros con estructuras helicoidales más compactas, *cis-cisoides*, tienen tiempos de irradiación significativamente menores que aquellos polímeros con hélices más extensas, *cis-transoides*.

- Galego:

Os polifenilacetilenos son un grupo de polímeros helicoidais dinámicos, constituidos por unha cadea de polienos (π -conxugados), que en base o seu esqueleto poliénico, poden adoptar catro posibles configuracións das cais só a *cis-cisoides* e a *cis-transoides* promoven a formación da estrutura helicoidal.

As propiedades dos polifenilacetilenos están relacionadas co sentido helicoidal e o grao de extensión/compresión da cadea polimérica. Unha destacable propiedade é a súa reactividade fotoquímica, a degradación lumínica de polienos π -conxugados é intramolecular, altamente selectiva, conduce a bencenos 1,3,5-trisustituidos, só ten lugar en fase sólida e é

fortemente dependente da configuración e conformación dos sustratos poliméricos de partida.

A dependencia da estrutura do polímero de partida podería aplicarse para a determinación da estrutura helicoidal dun polímero. Para avaliar se é posíbel establecer unha relación entre estrutura e reactividade fotoquímica, estudouse a reacción en cinco polifenilacetilenos con estruturas *cis-cisoid* e *cis-transoid*.

Os datos obtidos permitiron relacionar a estrutura do esqueleto poliénico cos tempos de irradiación das mostras. Con isto demostrouse que os polímeros con estruturas helicoidales máis compactas, *cis-cisoid*, teñen tempos de irradiación significativamente menores que aqueles polímeros con hélices máis extensas, *cis-transoid*.

- English:

Poly(phenylacetylenes) are a group of dynamic helical polymers based on a polyene chain (π -conjugated), which on the basis of their polyene skeleton, can adopt four possible configurations, where only *cis-cisoid* and *cis-transoid* promote the formation of the helical structure.

The properties of the polyphenylacetylenes are related to the helical direction and the degree of stretching/compression of the polymer chain. A remarkable property is the photochemical reactivity, the light degradation of π -conjugated polyenes is intramolecular, highly selective, leads to 1,3,5-trisubstituted benzenes, only takes place in solid phase and is strongly dependent on the configuration and conformation of the starting polymeric substrates.

The dependence of the structure of the starting polymer could be applied for the determination of the helical structure of a polymer. To evaluate if it is possible to establish a relationship between structure and photochemical reactivity, the reaction was studied in five polyphenylacetylenes with *cis-cisoid* and *cis-transoid* structures.

The results obtained have shown that the relationship between the structure of the polyene skeleton. It have been demonstrated that *cis-cisoid* polymers need lower irradiation time than *cis-transoid* polymers.

2. INTRODUCCIÓN

Las macromoléculas son especies de alto peso molecular cuyo descubrimiento se remonta al siglo XIX, pero no fue hasta 1920, cuando Hermann Staudinger presentó una serie de reacciones que formaban especies de elevado peso molecular por unión de un gran número de moléculas pequeñas. Definió entonces estas reacciones con el término de polimerización y propuso que estas estructuras de elevado peso molecular se unían mediante enlaces covalentes, lo que supuso un nuevo concepto al que denominó como macromoléculas.¹

Existen macromoléculas como el ADN y algunas proteínas y polisacáridos que son biopolímeros helicoidales, compuestos en los que la estructura secundaria (estructura helicoidal) está íntimamente ligada a su actividad en la naturaleza (reconocimiento, catálisis y almacenamiento de información genética). Esta relación ha propiciado el desarrollo de polímeros helicoidales sintéticos con diversas propiedades como la emisión de luz, autoensamblaje, fotorresistencia o cromismo con el fin de imitar a los biopolímeros naturales. Así como introducir nuevas propiedades tales como, su uso como sensores quirales, nanoreactores, etc.

La hélice es una estructura quiral, por ello dota a las macromoléculas helicoidales de actividad óptica aún en ausencia de carbonos asimétricos y centros estereogénicos, ya que la adopción de una conformación helicoidal las dota de quiralidad axial.

2.1 HISTORIA DE LAS MACROMOLECULAS HELICOIDALES

La historia de las macromoléculas helicoidales tiene sus inicios en la primera mitad del siglo XX. En 1937, Hanes propuso la estructura de la (R)-Amilosa.² Posteriormente, en la década de los años 50, se llevarán a cabo dos grandes descubrimientos en la Biología

¹ “The Foundation of Polymer Science by Hermann Staudinger (1881-1965)” commemorative booklet produced by the National Historic Chemical Landmarks program of the American Chemical Society in **1999**.

² C.S.Hanes, *New Phytol.* **1937**, *36*, 189-282.

INTRODUCCIÓN

Molecular, el descubrimiento de la estructura de la hélice α de los péptidos naturales (Pauling, 1951)³ y el descubrimiento de la doble hélice del ADN (Watson y Crick, 1953).⁴

En 1955, Natta describe la existencia de helicidad en el polipropileno isotáctico, este a pesar de presentar una conformación aleatoria ($R + S$) en su forma cristalina y ser inestable en disolución, adopta una estructura helicoidal en estado sólido.⁵ Se trata del primer polímero no natural descrito con una estructura helicoidal lo que supone el comienzo del campo de las macromoléculas helicoidales sintéticas.

Tras el descubrimiento de Natta, se han producido importantes descubrimientos en el diseño de polímeros helicoidales, capaces de adoptar una conformación definida en disolución. De entre estos avances se destacan las siguientes investigaciones.

En la década de los años 60, Pino y colaboradores prepararon una serie de polímeros vinílicos isotácticos mediante la polimerización de olefinas ópticamente activas; donde el “*pendant*” quiral actúa como promotor de la helicidad, con lo que se logra obtener una conformación helicoidal con exceso de uno de los posibles conformeros.⁶

Posteriormente, en la década de los años 70, tuvieron lugar los mayores avances en el campo de las macromoléculas. Destacando de entre ellos la preparación del primer polímero vinílico helicoidal sintetizado a partir de un monómero aquiral (Okamoto, 1979).⁷ Mediante la utilización de un catalizador quiral se logra inducir una hélice con un único sentido helicoidal (Figura 1) y con ello obtener un polímero completamente isotáctico estable en disolución y con capacidad de reconocimiento quiral para múltiples compuestos.

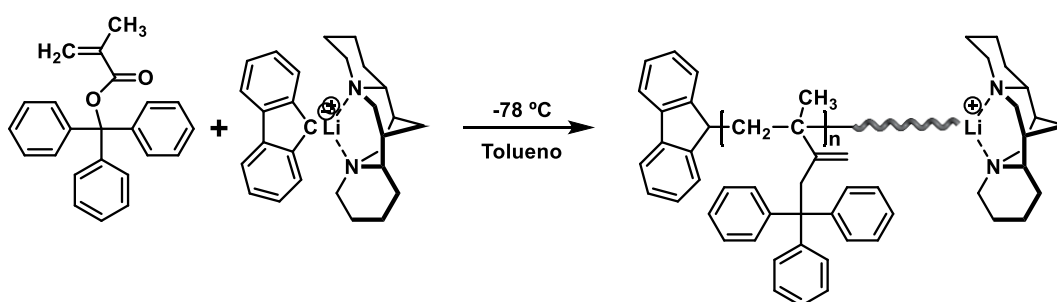


Figura 1. Primera polimerización de un monómero aquiral

³ Pauling, L.; Corey, R. B.; Branson, H. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1951**, *37*(4), 205-211.

⁴ Watson, J. D.; Crick, F. H. *Nature*, **1953**, *171*(4356), 737-738.

⁵ Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710.

⁶ Pino, P.; Lorenzi, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4745-4747.

⁷ Okamoto, Y.; Suzuki, K.; Ohta, K.; Hatada, K.; Yuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763-4765.

INTRODUCCIÓN

En 1988, Green y colaboradores presentaron una serie de polímeros helicoidales dinámicos, estos consistían en poliisocianatos capaces de adoptar una hélice levógira o dextrógira por la presencia de un estímulo externo.⁸ Por estar desprovistos de centros quirales, estos polímeros presentan una mezcla aleatoria de ambas conformaciones helicoidales con una barrera energética baja. Por ello, la existencia de una pequeña predisposición quiral puede convertirse en un cambio conformacional de la cadena principal mediante un fenómeno de amplificación de la quiralidad a través de toda la cadena (Figura 2). Este hecho fue demostrado por Green mediante la copolimerización de isocianatos aquirales con un pequeño porcentaje de isocianatos ópticamente activos (a dicho fenómeno de amplificación Green lo denominó efecto Sargentos y Soldados).

O mediante la copolimerización de la mezcla racémica ($R + S$) con un pequeño exceso enantiomérico (denominado como la regla mayoritaria, donde se economiza la energía de las inversiones helicoidales debido a que la minoría obedece el sentido de giro indicado por la mayoría), en ambos casos se logra obtener poliisocianatos ópticamente activos con un exceso de un sentido helicoidal.

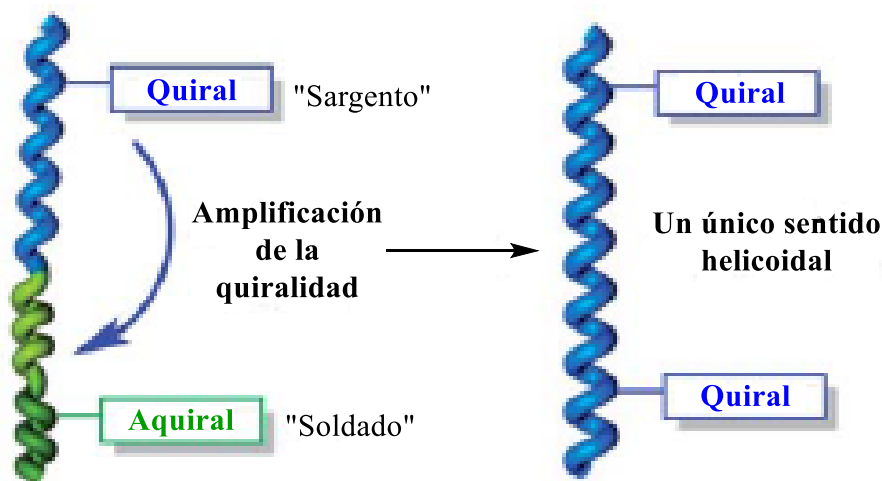


Figura 2. Fenómeno de amplificación de la quiralidad (efecto sargentos y soldados)

⁸ Green, M. M.; Andreola, C.; Munoz, B.; Reidy, M. P.; Zero, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063-4065.

2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS HELICOIDALES

En base a estas propiedades, los polímeros helicoidales sintéticos pueden clasificarse en dos grandes grupos atendiendo a las diferentes propiedades helicoidales y su comportamiento en la interconversión de la helicidad como polímeros helicoidales estáticos y polímeros helicoidales dinámicos.

2.2.1 POLÍMEROS HELICOIDALES ESTÁTICOS

Forman parte de este grupo los polímeros sintéticos que adoptan una estructura helicoidal con un sentido definido durante la síntesis, en donde, la presencia de estímulos externos no influye en la helicidad (Figura 3).⁹ Ocurre principalmente en polímeros formados por polimerización de monómeros con grupos muy voluminosos en sus cadenas laterales, donde las unidades monoméricas que se van incorporando a la cadena en crecimiento fijan la hélice en una conformación debido al impedimento estérico, lo que caracteriza a estos compuestos por su alta energía de inversión de hélice.

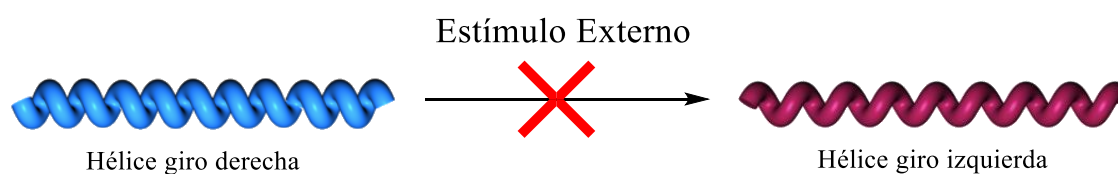


Figura 3. Polímeros helicoidales estáticos

Pertencen a esta clase de polímeros helicoidales los poli(metacrilato)s, poli(isocianuro)s o poli(cloral) y derivados entre otros (Figura 4). Los cuales se sintetizan mediante polimerización de monómeros ópticamente activos, polimerización asimétrica de monómeros aquirales o proquirales o mediante iniciadores o catalizadores quirales.¹⁰ La helicidad obtenida bajo estas condiciones está determinada por los sustituyentes quirales unidos covalentemente al polímero, por la clase de iniciador empleado o por la quiralidad de

⁹ Yashima, E.; Maeda, K.; Iida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102-6211.

¹⁰ Okamoto, Y.; Nakano, T. *Chem. Rev.* 1994, *94*, 349-372.

INTRODUCCIÓN

los ligandos quirales del catalizador usados durante la polimerización de monómeros aquirales voluminosos.

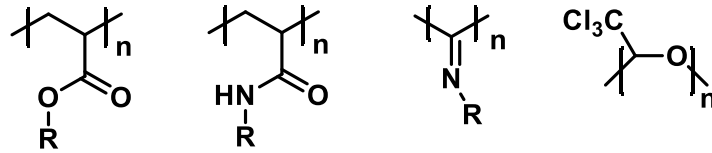
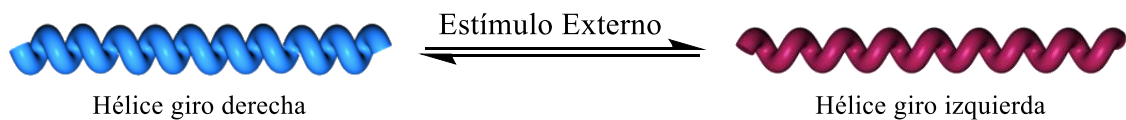


Figura 4. Polímeros helicoidales estáticos

2.2.2 POLÍMEROS HELICOIDALES DINÁMICOS

Este grupo engloba a polímeros que pueden adoptar ambos sentidos de giro durante la síntesis.⁸ Su estructura helicoidal (elongación y sentido), se puede modular una vez se han sintetizado mediante estímulos externos (pH, temperatura, polaridad...) ya que cuentan con una baja barrera de interconversión helicoidal (Figura 5).⁹

Inversión de la helicidad:



Amplificación de la helicidad:

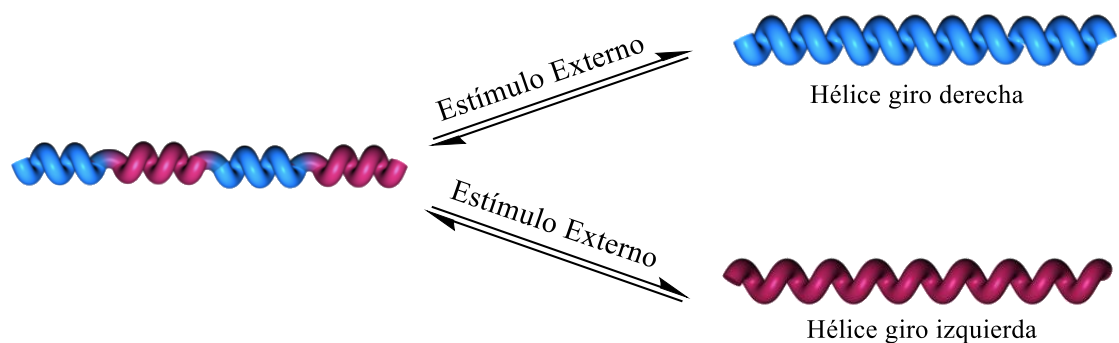


Figura 5. Control de la helicidad en polímeros helicoidales dinámicos

INTRODUCCIÓN

Destacan dentro de este grupo de polímeros helicoidales los poli(isocianato)s¹¹, poli(silano)s¹² y poli(acetileno)s.¹³ Los poli(acetileno)s (Figura 6) en contraste con los poli(isocianato)s y poli(silano)s resultan más flexibles y dinámicos y se tratarán específicamente en las siguientes secciones.

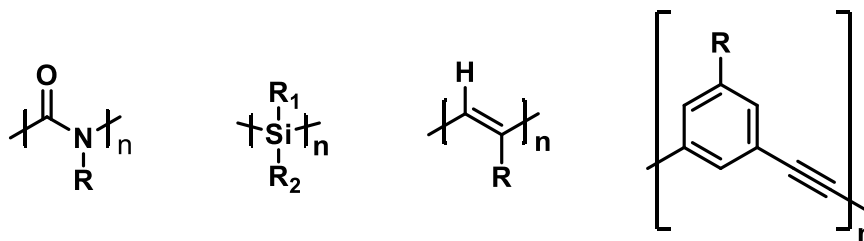


Figura 6. Polímeros helicoidales dinámicos

La síntesis de polímeros helicoidales dinámicos puede llevarse a cabo mediante dos métodos:

- Polimerización de monómeros ópticamente activos, adoptarán preferiblemente una de las dos posibles hélices.¹⁴
- Polimerización de monómeros aquirales. Se puede controlar el sentido de giro del polímero mediante la adición de un iniciador quiral, la adición de un disolvente o un aditivo quiral en una disolución con un polímero ya formado. De forma que la adición de alguna de estas especies desplaza el equilibrio hacia la hélice que forme el complejo polímero-aditivo más estable.¹⁵

¹¹ Schwartz, E.; Koepf, M.; Kitto, H. J.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. *Polym. Chem.* 2011, 2, 33-47.

¹² Fujiki, M. J. *Organomet. Chem.* 2003, 685, 15-34.

¹³ Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z.; Chem. Rev. 2009, 109, 5799-5867.

¹⁴ Louzao, I.; Seco, J. M.; Quiñoá, E.; Riguera, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1430-1433.

¹⁵ Freire, F.; Seco, J. M.; Quiñoá, E.; Riguera, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 11692-11696.

2.3 POLI(ACETILENO)S

Los poli(acetileno)s (PAs) son un grupo de polímeros helicoidales dinámicos constituidos por una cadena de polienos (π -conjugados), esta clase de polímeros pueden adoptar una estructura helicoidal predominante si se preparan a partir de una serie de monómeros característicos de entre los cuales sobresalen los fenilacetilenos.^{9, 13, 16}

Los poli(fenilacetileno)s (PPAs) destacan por su solubilidad en disolventes orgánicos comunes, estabilidad en aire, procesabilidad y semiconductividad. así como por su versatilidad química, física y propiedades ópticas, que les confieren tanto a los PPAs como a sus derivados aplicaciones en películas de polarización óptica, electrodos asimétricos, sensores quirales, etc.^{13, 16}

En base al esqueleto de polienos, los dobles enlaces de los PAs (e igualmente los PPAs) pueden adoptar cuatro posibles configuraciones *trans-transoide* (*t-t*), *trans-cisoide* (*t-c*), *cis-transoide* (*c-t*) o *cis-cisoide* (*c-c*) (Figura 7). De las cuales sólo la *c-t* y la *c-c* promueven la formación de la estructura helicoidal.¹⁶

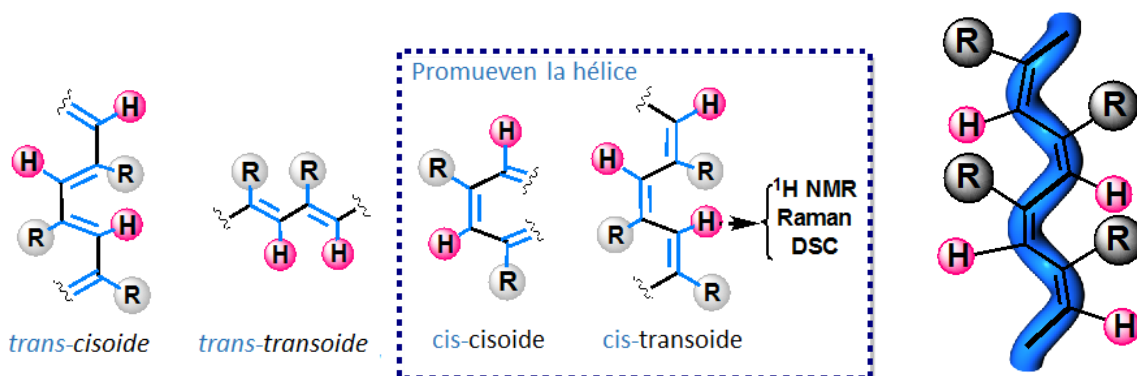


Figura 7. Configuración de los dobles enlaces de un PPA

¹⁶ Liu, J.; Tang, B. Z. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 745-754.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen diversos catalizadores que generan PAs con buenos rendimientos. Destacan de entre ellos los catalizadores de Rh(I), como por ejemplo $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (nbd: 2,5-norbornadieno), catalizador ópticamente inactivo que genera una polimerización estereoespecífica, con elevado rendimiento, baja polidispersidad, alto peso molecular y un elevado contenido en dobles enlaces *cis* (Figura 8) mediante el proceso “*living polymerization*”.¹⁷

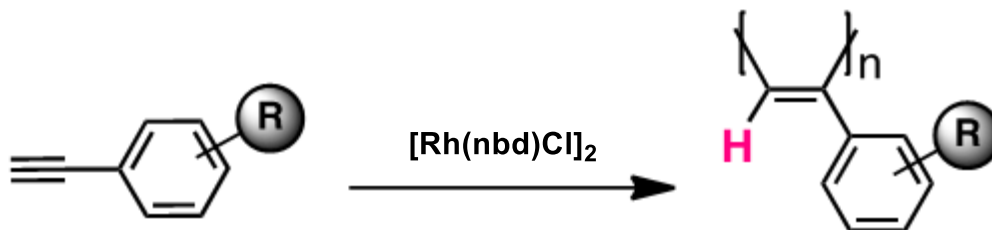


Figura 8. Esquema de polimerización de un PPA

Dependiendo de la naturaleza del monómero de partida, el sentido de giro de la hélice en el polímero generado se ve alterado. Así, si el monómero de partida es aquiral, el polímero generado adopta ambos sentidos de giro durante su síntesis, dando lugar a un polímero racémico. De modo que un estímulo externo, capaz de interactuar con los “*pendant*” del polímero, inducirá un sentido helicoidal preferente de modo que un estímulo externo inducirá un sentido helicoidal preferente al interactuar con el “*pendant*”.¹⁸

Por otro lado, si se parte de un monómero quiral con una conformación mayoritaria en disolución, el polímero adoptará un sentido de hélice predominante durante la síntesis. La inversión de la helicidad una vez formado el polímero se puede lograr con la aplicación de estímulos externos (polaridad del disolvente, pH, luz, cationes metálicos, etc).¹⁹

¹⁷ Hirao, K.; Ishii, Y.; Terao, T.; Kishimoto, Y.; Miyatake, T.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3405-3408.

¹⁸ Maeda, K.; Morino, K.; Okamoto, Y.; Sato, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4329.

¹⁹ Percec, V.; Rudick, J. G.; Wagner, M.; Obata, M.; Mitchell, C. M.; Cho, W-D.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 19374.

2.4 POLI(FENILACETILENO)S, ESTRUCTURA SECUNDARIA

Es necesario conocer la estructura secundaria de un polímero, pues esta se antoja clave para la comprensión del mecanismo de formación de la hélice y la correlación existente entre estructura y propiedades. Para conocer la estructura secundaria es necesario combinar la información que se puede obtener a partir de diversas técnicas, estas se resumen en:

- Análisis espectroscópico: Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Dicroísmo Circular (CD), Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Rotación Óptica, Espectroscopía de Absorción, etc.
- Métodos de difracción: Difracción de Rayos-X, Dispersión de Rayos X...
- Microscopía: Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), etc.
- Análisis térmico: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).
- Cálculos computacionales: Mecánica Molecular (MM).

Mediante la combinación de la información obtenida con estas técnicas, se puede determinar la estructura del polímero, así mediante RMN de ^1H se obtiene información sobre la configuración de los dobles enlaces (mediante la resonancia del protón vinílico en PPAs).²⁰ De la técnica de rayos X se obtienen datos sobre la distancia entre “*pendants*”, el paso de la hélice, etc. A través de los estudios de DSC se puede determinar si la estructura del polímero es *cis-cisoid*e (ángulo del plano diedro entre dobles enlaces consecutivos ($< 90^\circ$)) o *cis-transoid*e ($> 90^\circ$) (Figura 9-a). La técnica de AFM de una monocapa de polímero da información estructural (anchura de las cadenas del polímero y paso de hélice) y datos sobre el sentido de giro de la hélice (Figura 9-b). La combinación de AFM y MM permite generar un modelo 3D de la estructura secundaria de la hélice (Figura 9-c) y dicho modelo se puede correlacionar con los datos del espectro de CD (Figura 9-d), asociando con ello el sentido de giro con el signo del efecto Cotton. La espectroscopia UV-Vis permite conocer la elongación de la cadena del polieno en comparación con otras hélices en PPAs, el resto de técnicas citadas al

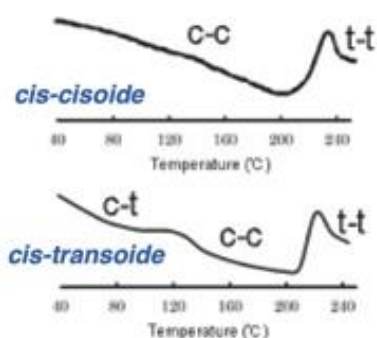
²⁰ Simionescu, C. I.; Percec, V.; Dumitrescu, S. J. *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 2497-2509.

INTRODUCCIÓN

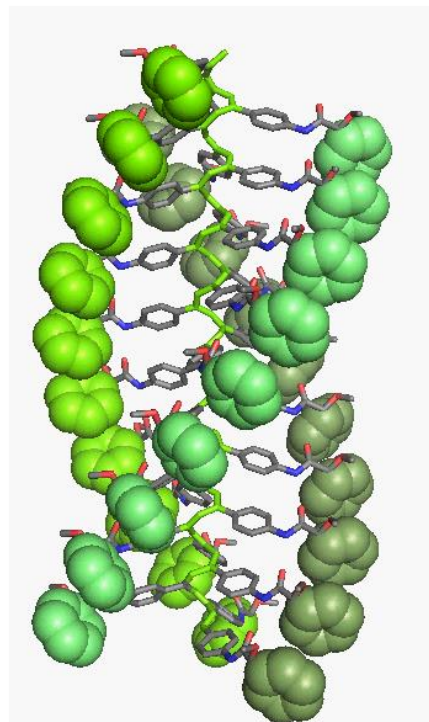
inicio, así como otras no incluidas en esta lista proporcionan información adicional para la determinación de la estructura del polímero.

a) DSC

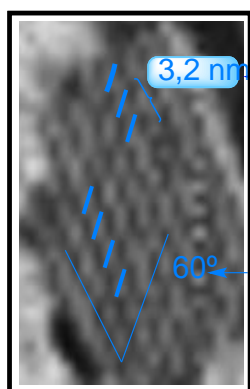
DSC-Termogramas Polifenilacetenos



c) MECÁNICA MOLECULAR



b) AFM



d) CD

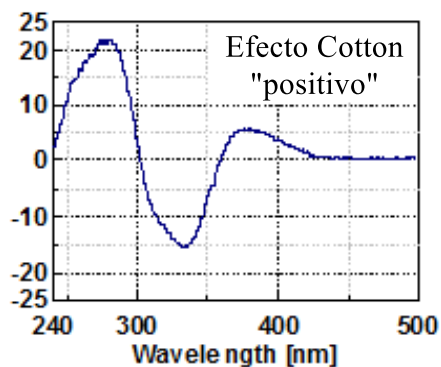


Figura 9. a) Estudios de DSC, b) imagen de AFM, c) Modelo obtenido mediante Mecánica Molecular de un polímero y d) espectro de CD

2.5 PROPIEDADES DE LOS (POLIFENILACETILENO)S

El control del sentido de giro y la elongación de los PPAs tiene prometedoras aplicaciones en el desarrollo de sistemas que actúan como sensores quirales (aplicación como fases estacionarias quirales en HPLC y como catalizadores asimétricos), como sistemas de almacenamiento, etc. Las propiedades de los polímeros helicoidales están relacionadas con el sentido helicoidal y el grado de extensión/compresión de la cadena polimérica.

2.5.1 INVERSIÓN DE LA HELICIDAD

Si un PPA presenta un exceso de helicidad de partida (CD activo), la aplicación de estímulos externos permite invertir el sentido de la helicidad. Esta inversión del sentido de giro puede lograrse mediante cambios de temperatura, polaridad del disolvente,²¹ irradiación con luz, adición de especies aniónicas,²² iones metálicos²³ o aditivos quirales.²⁴

2.5.2 INDUCCIÓN DE LA HELICIDAD

En polímeros helicoidales ópticamente inactivos en la región vinílica (proporción 1:1 de las hélices levógira y dextrógira, lo cual supone un CD nulo), puede inducirse un sentido helicoidal específico mediante la adición de compuestos quirales, debido a la formación de interacciones supramoleculares específicas y/o covalentes⁹ en el complejo generado.²⁵

²¹ Maeda, K.; Kamiya, N.; Yashima, E. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4000-4010.

²² Kakuchi, R.; Shimada, R.; Tago, Y.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1683-1689.

²³ Otsuka, I.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kakuchi, R.; Kaga, H.; Kakuchi, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5855-5863.

²⁴ Maeda, K.; Mochizuki, H.; Watanabe, M.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 763-765.

²⁵ Hase, Y.; Nagai, K.; Iida, H.; Maeda, K.; Ochi, N.; Sawabe, K.; Sakajiri, K.; Okoshi, K.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10719-10732.

2.5.3 EFECTO MEMORIA EN LA QUIRALIDAD HELICOIDAL

La inducción de la quiralidad en PPAs es una propiedad dinámica que desaparece al retirar el inductor quiral. Pese a ello, en algunos PPAs se ha observado helicidad inducida por aminas ópticamente activas.²⁶ Con la adición de una amina ópticamente activa se genera un complejo supramolecular (interacción amina-polímero) que genera un sentido helicoidal predominante dependiente de la configuración de la amina añadida. Tras intercambiar la amina quiral por una aquiral, el polímero mantiene una configuración helicoidal predominante debido a las interacciones electrostáticas repulsivas entre las cargas negativas de los “*pendant*” del polímero y las cargas opuestas de las aminas que previenen la variación de la conformación helicoidal.

2.5.4 AMPLIFICACIÓN DE LA HELICIDAD

Si un PPA presenta una unidad monomérica aquiral, lo que supone cadenas poliméricas con una proporción 1:1 de hélices levógira y dextrógira (CD nulo), la adición de un estímulo externo da lugar a la formación de un complejo supramolecular, el cual, induce un sentido de giro predominante (CD activo).

Alternativamente en polímeros con un “*pendant*” quiral en un equilibrio conformacional igualmente poblado entre ambas hélices, la adición de estímulos aquirales, iones metálicos, permite amplificar la helicidad.

²⁶ Yashima, E.; Maeda, K.; Okamoto, Y. *Nature* **1999**, 399,449-451.

2.6 REACTIVIDAD DEL ESQUELETO POLIÉNICO

Los PPAs con estructura poliénica *cis-transoide* y *cis-cisoide* han sido ampliamente estudiados, por ello se han desarrollado diversos métodos de síntesis de estas estructuras poliméricas helicoidales, lo que ha permitido estudiar su estabilidad y degradación.

2.6.1 REACTIVIDAD TÉRMICA

Los PPAs son polímeros termosensibles y pueden sufrir procesos de isomerización *cis-trans* que dan lugar a estructuras planas no helicoidales.

Percec y colaboradores demostraron que PPAs con configuración *cis-transoides* sufren una disminución del peso molecular y del contenido *cis* de dobles enlaces. Esto es debido a una degradación con el tiempo una vez disueltos en CHCl_3 .²⁷

Esta degradación de la estructura polimérica se debe a una ciclación intramolecular que transcurre a través de un mecanismo de electrociclación con formación de 1,3,5-trifenilbenceno (Figura 10-a) a partir de la cadena polimérica helicoidal. Se ha propuesto que el mecanismo para la reacción en estado sólido y en disolución es el mismo. Además, esta reacción puede ralentizarse si se realiza a vacío, o en atmósfera inerte, y acelerarse con el incremento de la temperatura, especialmente al alcanzarse los 100 °C.^{27, 28}

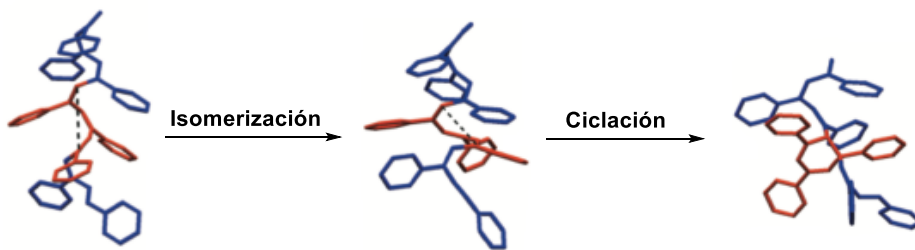
Los procesos de isomerización *cis-trans*, que conducen a estructuras planas no helicoidales, se dan mediante un mecanismo radicalario y pueden activarse mediante un aumento de la temperatura, de la presión o aplicación de un campo eléctrico (Figura 10-b).²⁹

²⁷ Percec, V.; Rudick, J.; Nomber, P.; Buchowicz, W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3212-3220.

²⁸ Percec, V.; Rudick, J. G. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7241-7250.

²⁹ Miyasaka, A.; Mawatari, Y.; Sone, T.; Tabata, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 253-259.

a) Mecanismo de degradación de PA:



b) Isomerización *cis-trans*:

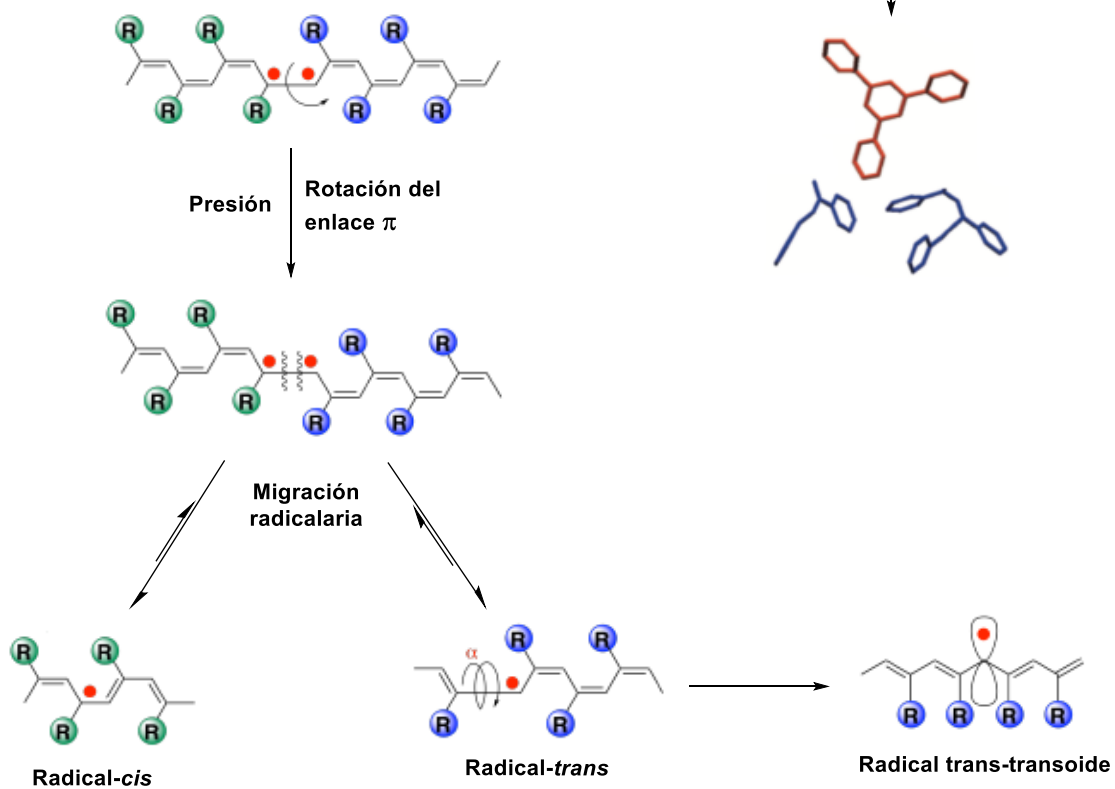


Figura 10. a) Degradación térmica intramolecular con formación de 1,3,5-trifenilbenceno (en rojo). b) Isomerización *cis-trans* inducida por presión

2.6.2 REACTIVIDAD CON LUZ

Mientras la degradación térmica de PPAs genera varios productos de degradación,^{27,28} la degradación fotoquímica es selectiva en la formación de 1,3,5-trifenilbencenos sustituidos. En condiciones óptimas, puede llegar a alcanzarse el 100 % de selectividad en la formación de estos ciclotrímeros, bencenos 1,3,5-trisustituidos.³⁰

La degradación lumínica de polienos π -conjugados tiene lugar mediante una reacción altamente selectiva que conduce a 1,3,5-trifenilbencenos sustituidos. La reacción se caracteriza por:

- Ocurrir mediante un proceso intramolecular que engloba a tres unidades de monómero adyacentes en la macromolécula.
- Solo tiene lugar en estado sólido.
- Bajo condiciones óptimas de luz, temperatura, longitud de onda de emisión y aplicación de atmosfera inerte se puede lograr una selectividad del 100%.
- La conversión es fuertemente dependiente de la configuración y conformación de los sustratos poliméricos de partida, es por ello una reacción estereoespecífica y topoquímica.
- Ocurre mediante la aplicación de luz visible en ausencia de calentamiento.

Debido a las limitaciones respecto a la configuración y conformación se requiere una estructura helicoidal compacta para que la reacción tenga lugar, por ello, en PPAs con estructura *c-t* o *t-c* la fotocicloaddición no tiene lugar. La reacción requiere una conformación *c-c* con un paso helicoidal y ángulos diedros que generen una hélice con una distancia menor de 4.0 Å entre los carbonos que formarán el enlace covalente en la reacción.

El mecanismo de la reacción consta de dos etapas, el primer paso es una electrociclación 6π seguida de una aromatización con degradación. El primer paso es determinante de la reacción, la electrociclación fotoquímica ocurre en los extremos del PPA como consecuencia de la mayor reactividad, proveniente de la menor distancia entre los carbonos que formarán el enlace covalente. La necesidad de la iniciación de la reacción por

³⁰ Liu, L.; Namikoshi, T.; Zang, Y.; Aoki, T.; Hadano, S.; Abe, Y.; Wasuzu, I.; Tsutsuba, T.; Teraguchi, M.; Kaneko, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(2), 602-605.

los extremos del polímero justifica la falta de reactividad mostrada por los PPAs en disolución debido a la mayor flexibilidad de los extremos de las cadenas poliméricas en disolución.

La electrociclación 6π fotoquímica ocurre mediante un mecanismo disrotatorio (Figura 11-a), mientras la electrociclación 6π térmica tiene lugar mediante un cierre de anillo conrotatorio. Por ello, la probabilidad de que el primer paso ocurra mediante calentamiento es escasa dado que uno de los dos sustituyentes en los dos carbonos que se unen en la reacción electrocíclica, es una cadena polimérica que genera una elevada repulsión estérica favoreciendo con ello el mecanismo disrotatorio.³⁰

La aromatización, paso 2, es más favorable que la reacción térmica una vez se ha producido la fotocicloadición (Figura 11-b).³¹

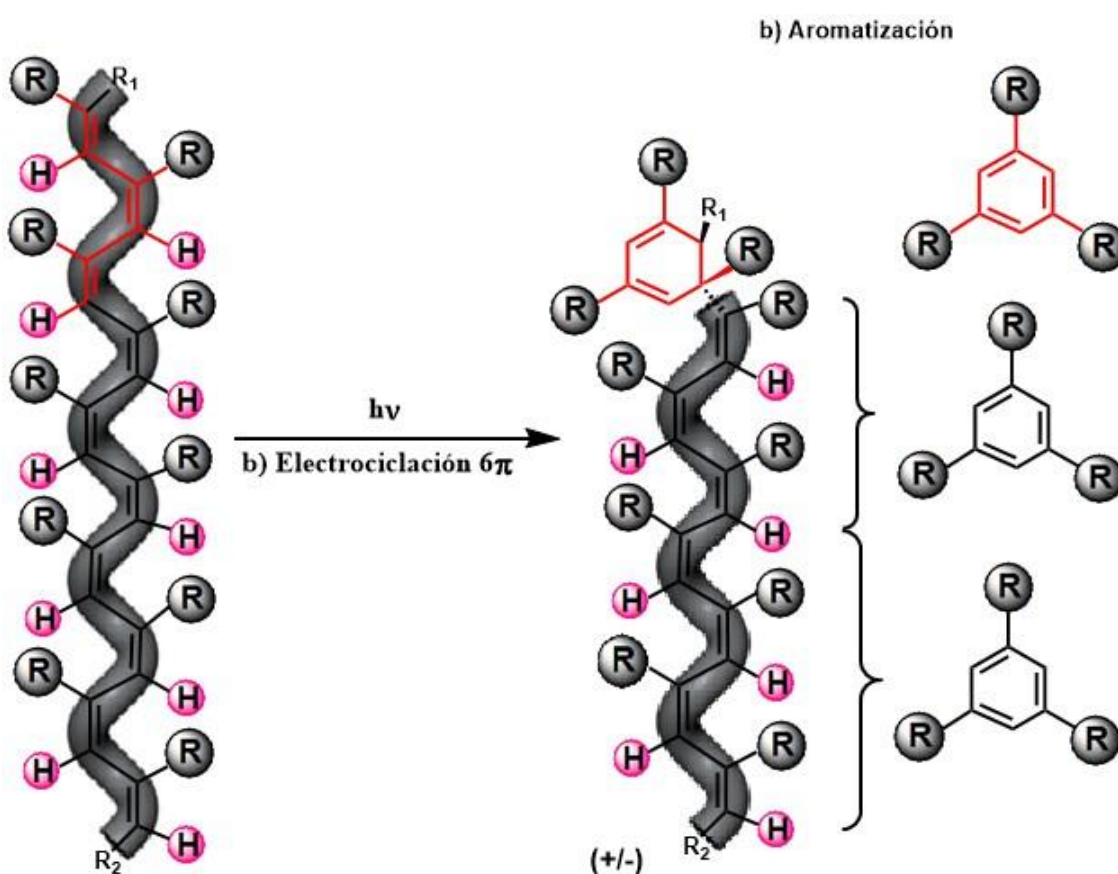


Figura 11. a) Electrociclación 6π disrotatoria fotocatalizada.

b) Aromatización intramolecular en cascada

³¹ Srinivasan, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5063.

OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

3.1 OBJETIVOS

Como se ha descrito previamente, es necesario conocer la estructura secundaria de un polímero, pues esta se antoja clave para la comprensión del mecanismo de formación de la hélice y la correlación existente entre estructura y propiedades. Para ello, se combina la información que se puede obtener a partir de diversas técnicas, principalmente DSC y AFM.

En ocasiones, la información resultante de estos estudios puede no ser lo suficientemente concisa para determinar con exactitud la estructura de algunos PPAs. Por ello, las propiedades de reactividad fotoquímica de estos polímeros pueden aplicarse como una nueva y alternativa técnica para conocer con mayor exactitud la estructura secundaria de ciertos PPAs más difíciles de clasificar.

Liu y colaboradores,³⁰ determinaron que la fotocicloaddición no tiene lugar en PPAs con estructura *c-t* o *t-s*, solo aquellos PPAs con estructura *c-c* y una distancia menor de 4.0 Å entre los carbonos que formarán el enlace covalente en la reacción son susceptibles de sufrir esta reacción. Esta reactividad, altamente selectiva, puede utilizarse para distinguir PPAs con estructura *c-c* de aquellos que adopten estructura *c-t* o *t-c*.

Aplicando esta información y utilizando PPAs cuya estructura helicoidal ha sido previamente caracterizada por nuestro grupo de investigación. Este proyecto tiene como objetivo estudiar la reactividad fotoquímica en un grupo de cinco PPAs, a fin de determinar si la irradiación de estos polímeros genera sus correspondientes ciclotrímeros sustituidos. Los resultados obtenidos también permitirán relacionar la reactividad fotoquímica con la estructura del PPA.

OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

3.2 PLANTEAMIENTO

Con el fin de llevar a cabo los objetivos planteados, se sintetizarán los polímeros poli-(S)-1, poli-(S)-2, poli-(S)-3, poli-(R)-4 y poli-(R)-5 a partir sus correspondientes monómeros (S)-1, (S)-2, (S)-3, (R)-4 y (R)-5 posterior polimerización empleando como catalizador [Rh(nbd)Cl]₂. El método de síntesis de estos compuestos se detalla en el apartado 5.

Los polímeros poli-(S)-1, poli-(S)-2 y poli-(S)-3 corresponden al *p*-MPA, *m*-MPA y *o*-MPA (MPA: ácido α -metoxifenilacético) los cuales por su diferente sustitución en el anillo bencénico adoptan diferentes estructuras *c-c* (*p*-MPA), mezcla *c-c* y *c-t* (*o*-MPA) y *c-t* (*o*-MPA).

El polímero poli-(R)-4 corresponde al *p*-MTPA (MTPA: ácido- α -metoxitri fluorofenilacético), que posee de un aceptor fuerte (trifluorometil) en combinación con el enlace amida proporciona una estabilidad adicional al conformero *cis*, haciendo posible modular el equilibrio *cis/trans*- a través de las propiedades dadoras o no dadoras del disolvente, obteniendo así un polímero con estructura *c-c*, en disolventes como CHCl₃, o *c-t*, en disolventes como THF.³²

El polímero poli-(R)-5 corresponde a la *p*-FGME (FGME: fenilglicina metil ester), adopta una estructura *c-t* pero con una hélice más compacta que en el caso del poli-(S)-3.

Una vez sintetizados los polímeros, se prepararán muestras de los mismos en fase sólida para su irradiación, por “*spin coating*” y “*drop casting*”. Las muestras de “*spin coating*”, se irradiarán a distintos tiempos siguiendo el avance de la reacción cualitativamente mediante CD y UV-Vis a fin de determinar los tiempos de irradiación necesarios para conseguir una reacción cuantitativa.

Finalmente se caracterizarán los productos de reacción mediante la irradiación de las muestras preparadas por “*drop casting*”. Así, con los datos obtenidos para los productos de fotociclo adición de cada uno de los polímeros, sus respectivos tiempos de irradiación y los datos estructurales de los polímeros se evaluará la capacidad de la reacción para aplicarse en la determinación de la estructura poliénica de un PPA.

³² Leiras, S.; Freire, F.; Seco, J. M.; Quiñoá, E.; Riguera, R. *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 2735-2743.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La discusión de resultados se estructura en dos bloques (la síntesis previa de los monómeros y los polímeros se detalla en el apartado 6).

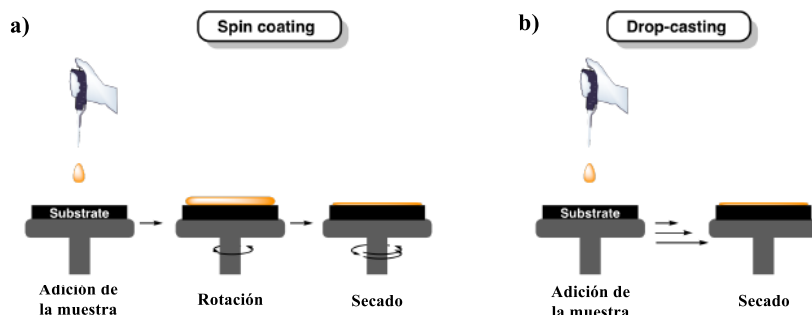
- Preparación de muestras de los polímeros poli-(S)-1, poli-(S)-2, poli-(S)-3, poli-(R)-4 y poli-(R)-5 por “*spin coating*”. Seguimiento de la reacción mediante CD y UV-Vis y posterior preparación de muestras por “*drop casting*” para la caracterización de los productos.
- Estudio de los resultados de la caracterización de los productos mediante espectrometría de masas (MS), CD, UV-Vis, GPC, RMN, MM y Raman combinados con, los tiempos de irradiación y los datos estructurales de los polímeros.

4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras se prepararon a partir de los polímeros poli-(S)-1, poli-(S)-2, poli-(S)-3, poli-(R)-4 y poli-(R)-5, sintetizados siguiendo el procedimiento general de polimerización descrito en el apartado 6.2.4.

Las muestras de “*spin coating*” (esquema 1-a), se prepararon a partir de disoluciones en CHCl_3 y THF, de 5 mg/mL y 10 mg/mL, depositando 150 μL en cada adición.

Las muestras de “*drop casting*” (esquema 1-b), se prepararon a partir de 1.0 mL de disoluciones de 10 mg/mL en CHCl_3 , diluidas con 2.5 mL de CHCl_3 , para los polímeros poli-(S)-1, poli-(S)-2, poli-(R)-4 y poli-(R)-5. Se adicionan 3.5 mL de disolución final, se deja secar al aire y se realiza una segunda adición de 3.5 mL.



Esquema 1. Métodos de deposición de muestras, a) “*spin coating*” y b) “*drop casting*”

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.2 ESTUDIO DE LA REACCIÓN

Se ha observado que la degradación fotoquímica no ocurre en disolución, solo tiene lugar en fase sólida y mediante la aplicación de luz visible. Todas las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-Vis. En donde, se observa la desaparición de la banda de absorción debida a la estructura secundaria del PPA. Adicionalmente se corrobora esta información con la desaparición de la coloración de las muestras, obteniéndose films transparentes.

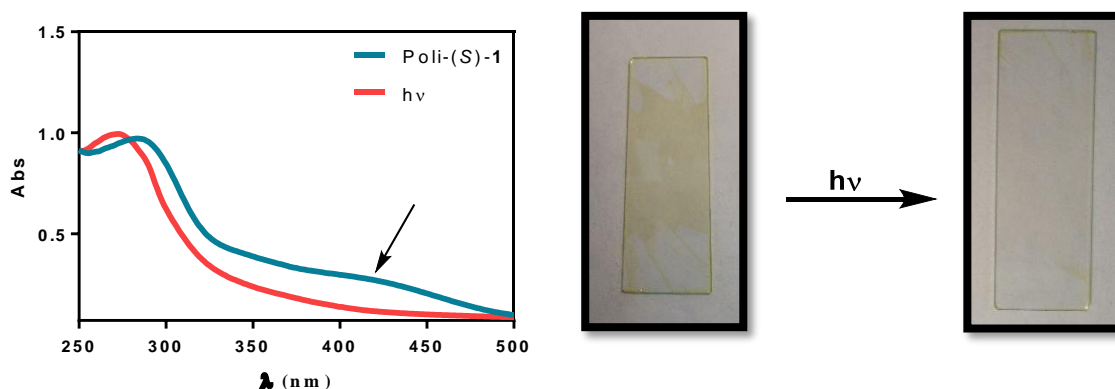


Figura 12. Estudio de UV-Vis e imágenes en estado sólido de poli-(S)-1 antes y después de la irradiación con luz

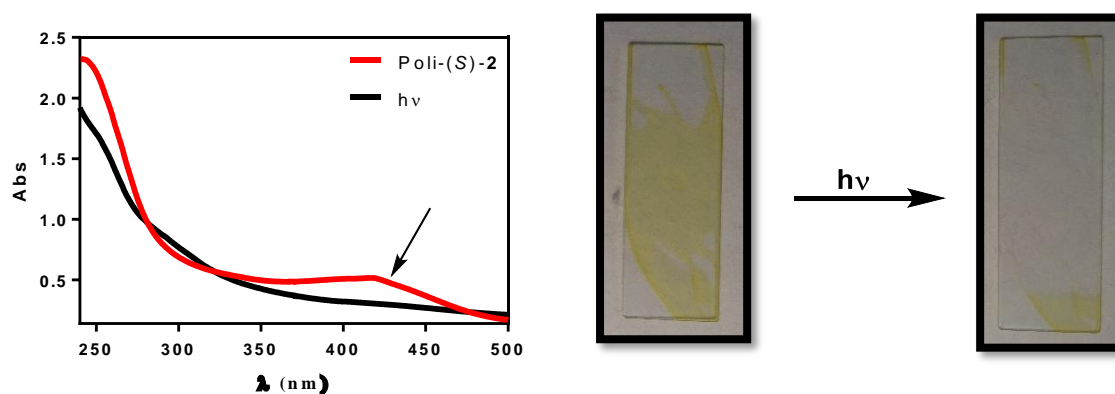


Figura 13. Estudio de UV-Vis e imágenes en estado sólido de poli-(S)-2 antes y después de la irradiación con luz

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

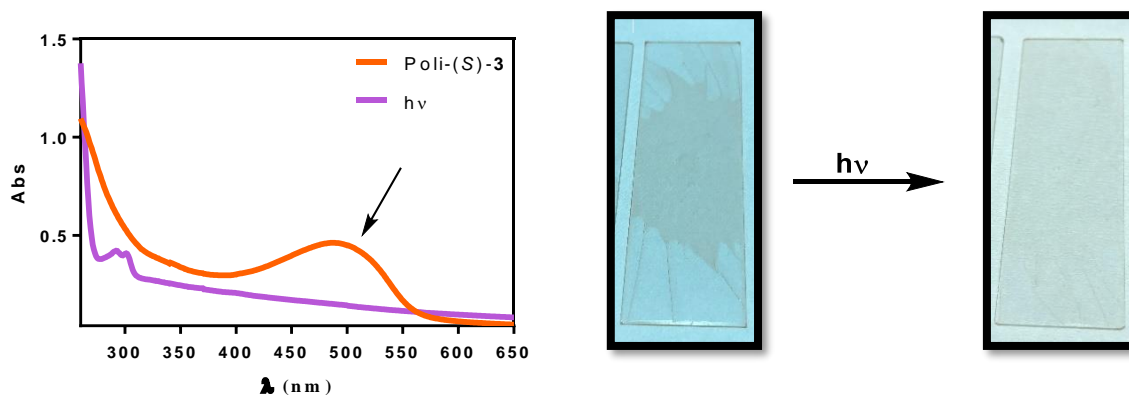


Figura 14. Estudio de UV-Vis e imágenes en estado sólido de poli-(S)-3 antes y después de la irradiación con luz

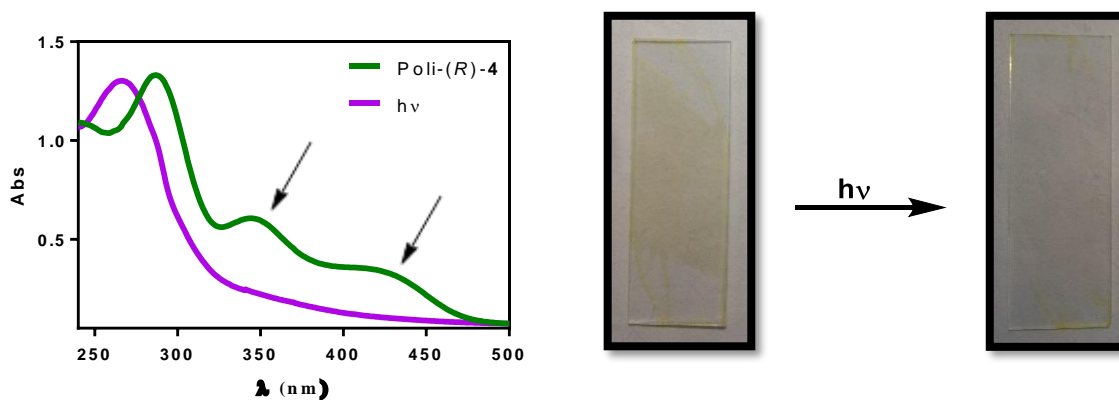


Figura 15. Estudio de UV-Vis e imágenes en estado sólido de poli-(R)-4 antes y después de la irradiación con luz

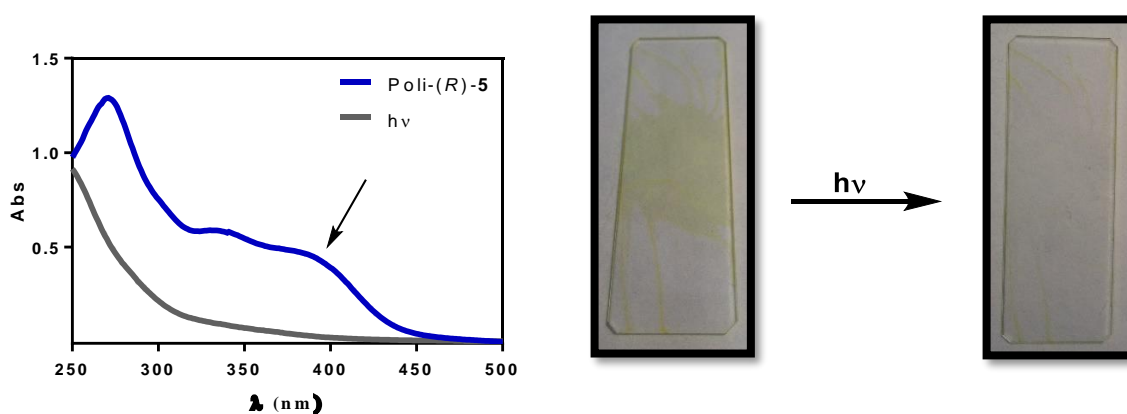


Figura 16. Estudio de UV-Vis e imágenes en estado sólido de poli-(R)-5 antes y después de la irradiación con luz

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para evaluar los tiempos de reacción, se realizaron, experimentos a distintos tiempos a muestras preparadas por “*spin coating*”, 150 μL en cada adición, de disoluciones de 5 mg/mL, poli-(*S*)-1 y poli-(*S*)-3, y 10 mg/mL, poli-(*S*)-2, poli-(*R*)-4 y poli-(*R*)-5 en CHCl_3 , irradiándose las muestras en las mismas condiciones de intensidad de luz y a temperatura ambiente.

Tras 50 minutos de irradiación, se pudo observar que poli-(*R*)-4 se degrada completamente. Mientras que poli-(*S*)-2 necesita un tiempo de 60 min para completar la degradación.

Tras 90 min de irradiación poli-(*S*)-1 se degrada completamente. Por otro lado, tras 4 horas de irradiación, poli-(*R*)-5 se degrada completamente y tras 40 horas de irradiación poli-(*S*)-3.

Los polímeros, poli-(*S*)-1, poli-(*S*)-2, poli-(*R*)-4 y poli-(*R*)-5, se irradiaron en las mismas condiciones, empleando un disolvente de tipo dador, THF, para preparar las muestras. En estas condiciones, la degradación también tiene lugar, los tiempos de reacción se analizaron para poli-(*S*)-2 y poli-(*R*)-4, obteniéndose para poli-(*S*)-2 proporcionaba los mismos resultados, mientras que poli-(*R*)-4 pasa a necesitar horas para completar la reacción. El seguimiento de la reacción se realizó adicionalmente mediante CD.

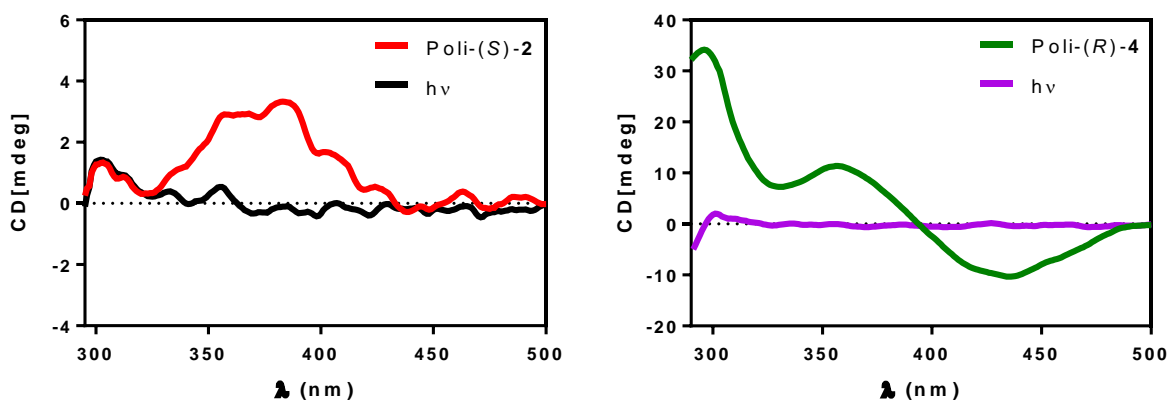


Figura 17. Espectros de CD de poli-(*S*)-2 y poli-(*R*)-4, muestras en THF

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

Los experimentos realizados mediante la técnica de deposición “*spin coating*”, demostraron que los cinco PPAs estudiados sufren procesos de degradación fotoquímica independientemente de su estructura, *c-c* o *c-t*. Los productos de degradación se estudiaron mediante la preparación de muestras por la técnica de deposición “*drop casting*”. La irradiación y caracterización de los productos mediante MS, CD, UV-Vis, GPC, RMN, MM y Raman se realizó para determinar la aparición de los ciclotrímeros esperados, bencenos 1,3,5-trisustituidos.

Los resultados se muestran de forma conjunta con información estructural (conformación, paso de hélice y ángulo de empaquetamiento) y de reactividad de los polímeros poli-(S)-**1**, poli-(S)-**2**, poli-(S)-**3**, poli-(R)-**4** y poli-(R)-**5** proporcionada por estudios previos del grupo de investigación.^{32, 33, 34} Con ello, se demostró que existe una correlación entre los tiempos de reacción de la degradación fotoquímica y la estructura del esqueleto poliénico del PPA.

Si bien, se debe tener en cuenta que los tiempos de reacción de la degradación fotoquímica varían al modificar las condiciones de reacción. Por ello, se utilizaron los tiempos obtenidos para las muestras estudiadas mediante “*spin coating*” (sección 4.2), ya que la velocidad de reacción depende fuertemente del espesor de la muestra y las muestras preparadas mediante esta técnica son más homogéneas que las utilizadas para la caracterización.

³³ Rodríguez, R.; Quiñoá, E.; Riguera, R.; Freire, F. J. *Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*(30), 9620–9628.

³⁴ Louzao, I.; Seco, J. M.; Quiñoá, E.; Riguera, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*(8), 1430-1433.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3.1 Poli-(S)-1

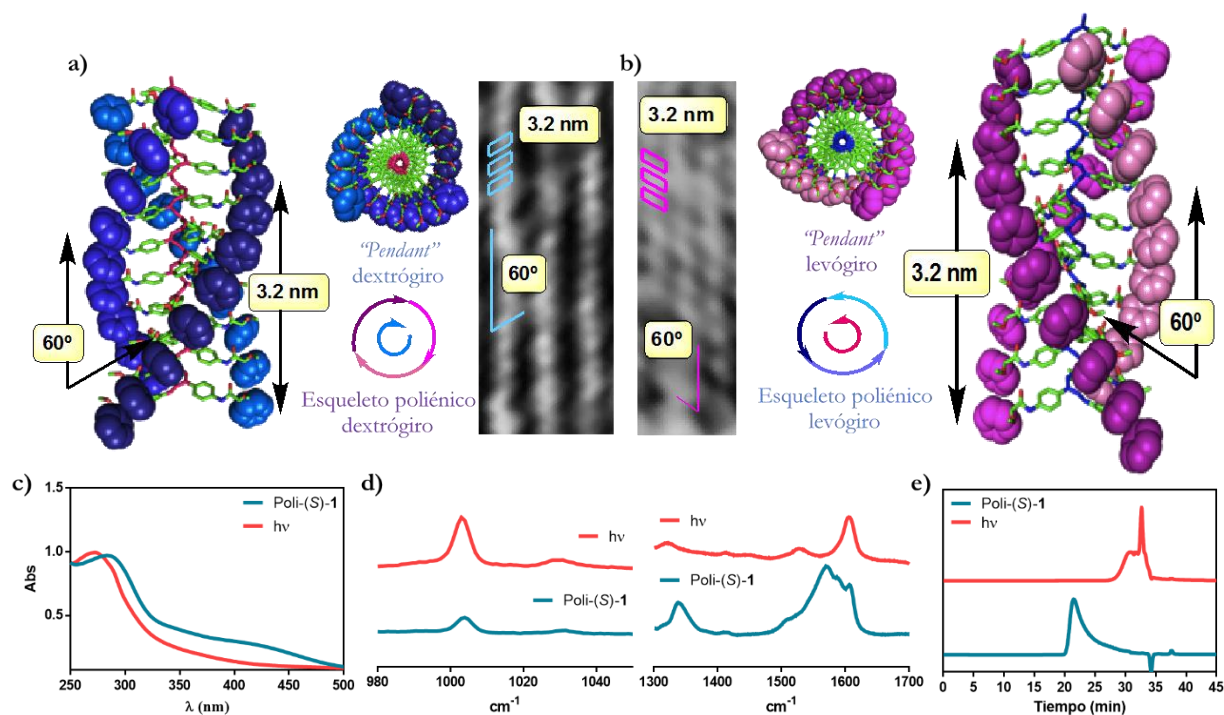


Figura 18. Caracterización de poli-(S)-1 y su ciclotrímico. a) Modelo 3D de la estructura e imagen de AFM de la hélice dextrógira, b) modelo 3D de la estructura e imagen de AFM de la hélice levógira, c) espectro de UV-Vis, d) espectros de Raman, e) cromatograma de GPC.

Poli-(S)-1 presenta una estructura helicoidal dinámica en disolución con igual proporción de ambas hélices (CD nulo). En estado sólido, la imagen de AFM (Figura 18-a) muestra que el polímero adopta hélices levógira y dextrógira, que se encuentran en regiones independientes formando dominios enantioméricos de cadenas helicoidales dextrógiras y levógiras.

Las imagen de la Figura 18-a muestra que poli-(S)-1 presenta dos hélices coaxiales, externas (definidas por los “*pendants*”) e internas (definidas por el esqueleto poliénico (π -conjugado)), con sus respectivos sentidos helicoidales que pueden ser coincidentes o no. Esta propiedad es una característica intrínseca de todos los PPAs helicoidales.

La hélice interna define la estructura del esqueleto de polienos π -conjugados. Por ello, de la estructura helicoidal interna depende la reactividad fotoquímica del polímero y nos referiremos únicamente a la hélice interna en este trabajo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Ambas hélices internas, levógira y dextrógira, presentan una estructura helicoidal compacta con un paso helicoidal de 3.2 nm y tres residuos por vuelta. Adoptando un esqueleto *cis-cisoide* (60°), con ángulos de empaquetamiento de 60°. ³³

Ambas hélices internas presentan una estructura compacta debido a su bajo paso helicoidal y sus ángulos diedros. Por lo tanto, la cicloadición está favorecida y se obtiene a bajos tiempos de reacción, 90 min en CHCl₃, como cabría esperar para una estructura *cis-cisoide*.

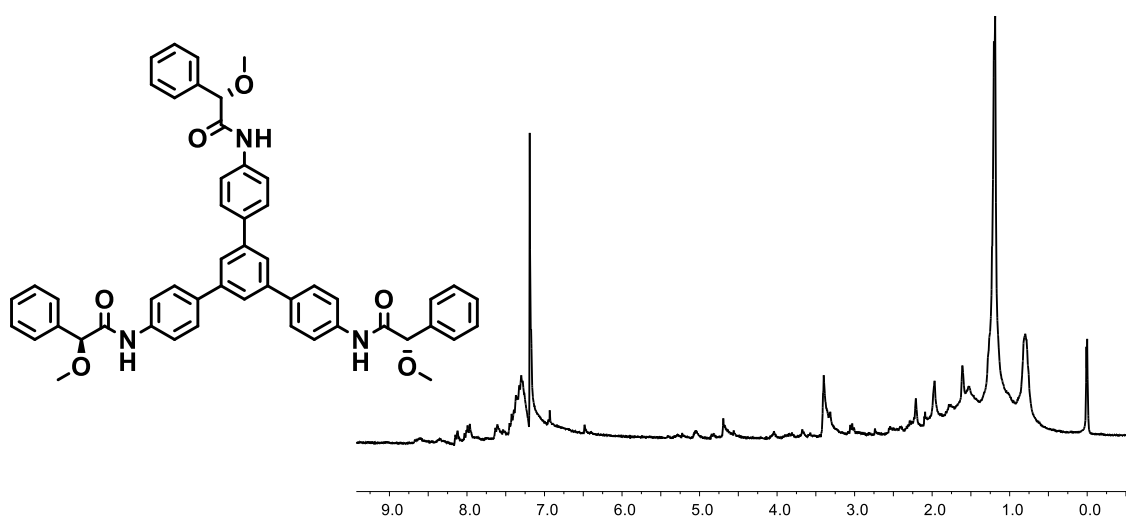


Figura 19. Espectro de RMN de ¹H del ciclótímero formado a partir de poli-(*S*)-1

A partir de estudios de espectrometría de masas (ESI) se obtuvieron los siguientes fragmentos característicos del ciclótímero de poli-(*S*)-1.

Masa esperada (m/z): 795.33

Resultados (m/z): 795.55 (+1), 576.50 (+1), 548.46 (+1), 375.20 (+1).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3.2 Poli-(S)-2

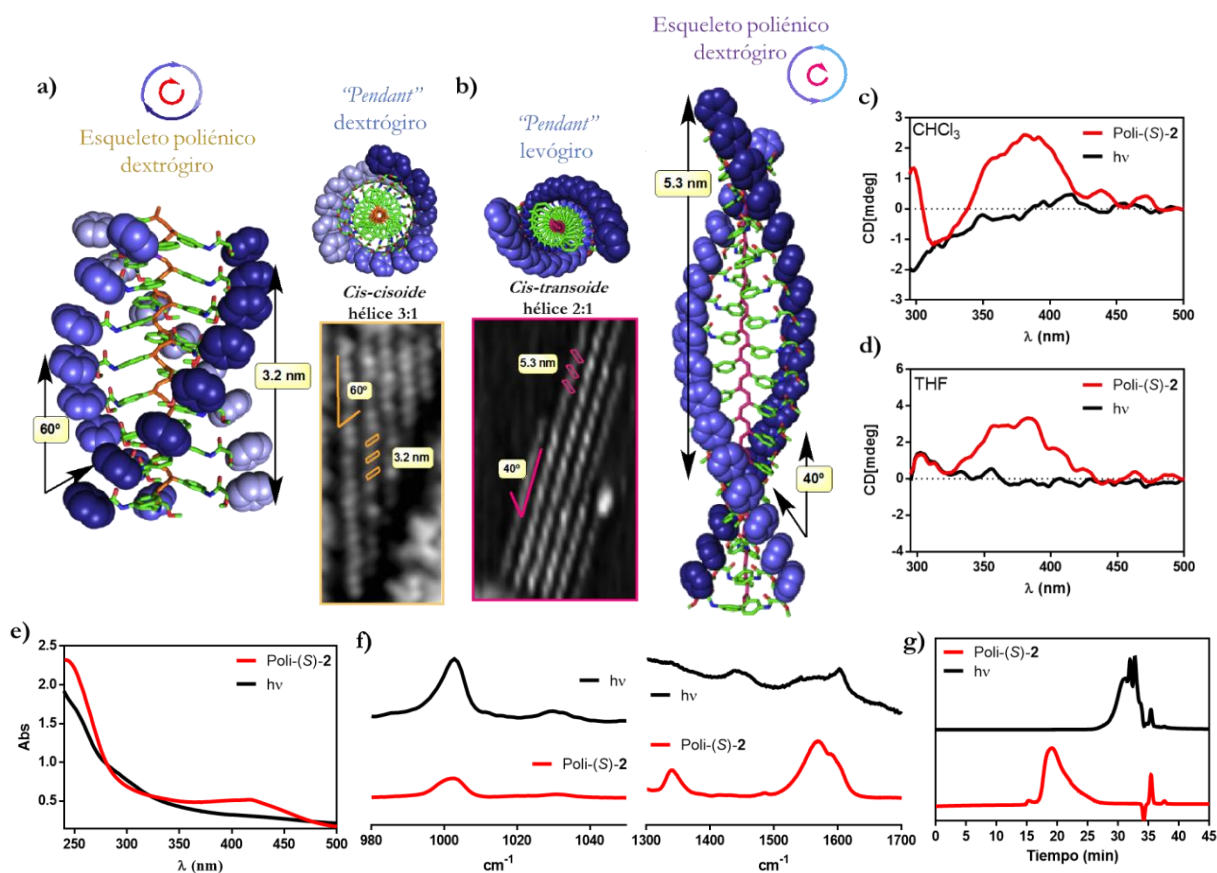


Figura 20. Caracterización de poli-(S)-2 y su ciclótromo. a) Modelo 3D de la estructura e imagen de AFM de la hélice compacta (*cis-cisoid*), b) modelo 3D de la estructura e imagen de AFM de la hélice estirada (*cis-transoid*), c) espectro de CD en CHCl₃, d) espectro de CD en THF, e) espectro de UV-Vis, f) espectros de Raman, g) cromatograma de GPC.

Poli-(S)-2 presenta un empaquetamiento mixto. La imagen de AFM muestra que en estado sólido coexisten las hélices comprimidas (Figura 20-a) y las estiradas (Figura 20-b). Las hélices se ordenan paralelamente en regiones independientes, no coexistiendo hélices comprimidas y estiradas en la misma región.

La hélice comprimida, dextrógira, presenta un paso helicoidal de 3.2 nm y 3 residuos por vuelta. Corresponde a una estructura *cis-cisoid* (+60°) con ángulos de empaquetamiento de 60°. Por otro lado, la hélice estirada, dextrógira, presenta un paso helicoidal de 5.3 nm y 2 residuos por vuelta. Adoptando una hélice *cis-transoid* (+160°) con ángulos de empaquetamiento de 40°. ^{33,34}

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La hélice compacta, con conformación *cis-cisoide*, con un paso helicoidal de 3.2 nm y ángulos diedros de 60° es similar a las hélices descritas para poli-(*S*)-**1** y se esperaría una reactividad similar. La proporción de hélice estirada con un paso helicoidal de 5.3 nm se esperaría que no sufriese reacción, pues adopta una configuración *cis-transoide*. Sin embargo, se produce una degradación completa de la muestra debido a la existencia de un equilibrio *c-t/c-c* en fase sólida (Figura 21). Este se desplaza hacia la forma *c-c* a medida que esta última sufre la fotodegradación.

Se obtuvieron los mismos resultados en muestras preparadas a partir de disoluciones de THF. La polaridad del disolvente no modifica la estructura helicoidal de poli-(*S*)-**2**, por lo tanto, no se modifica la reactividad fotoquímica.

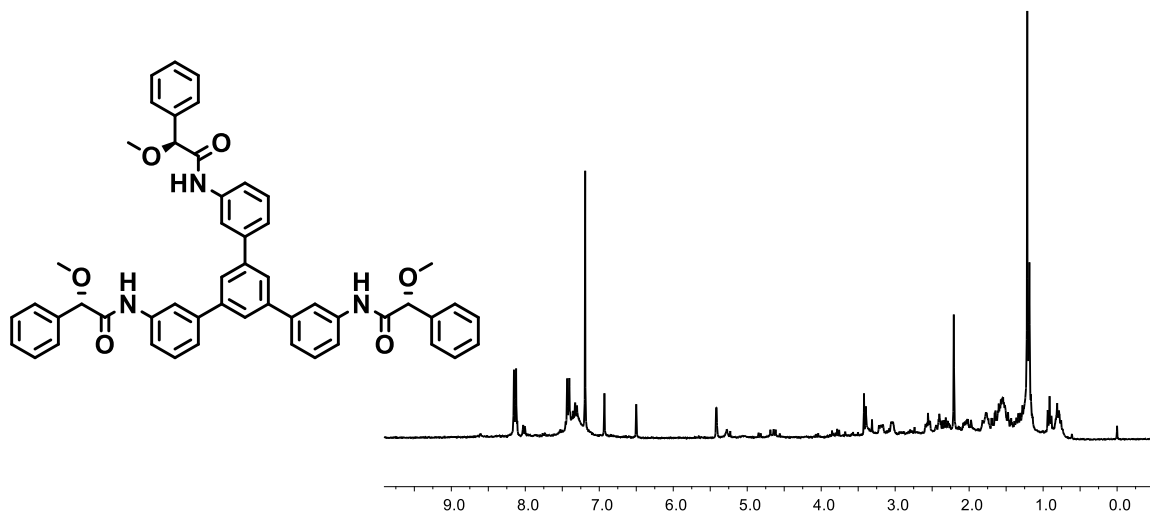
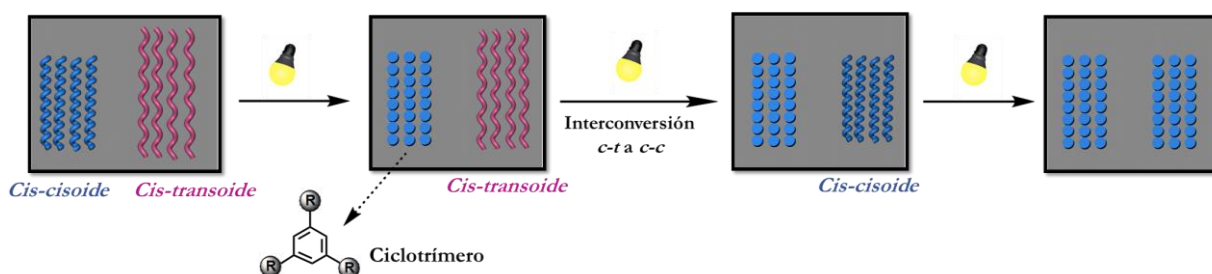


Figura 22. Espectro de RMN de ^1H del ciclótrmero formado a partir de poli-(*S*)-**2**

A partir de estudios de espectrometría de masas (ESI) se obtuvieron los siguientes fragmentos característicos del ciclótrmero de poli-(*S*)-**2**.

Masa esperada (m/z): 795.33

Resultados (m/z): 576.50 (+1), 548.46 (+1), 375.20 (+1).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3.3 Poli-(R)-4

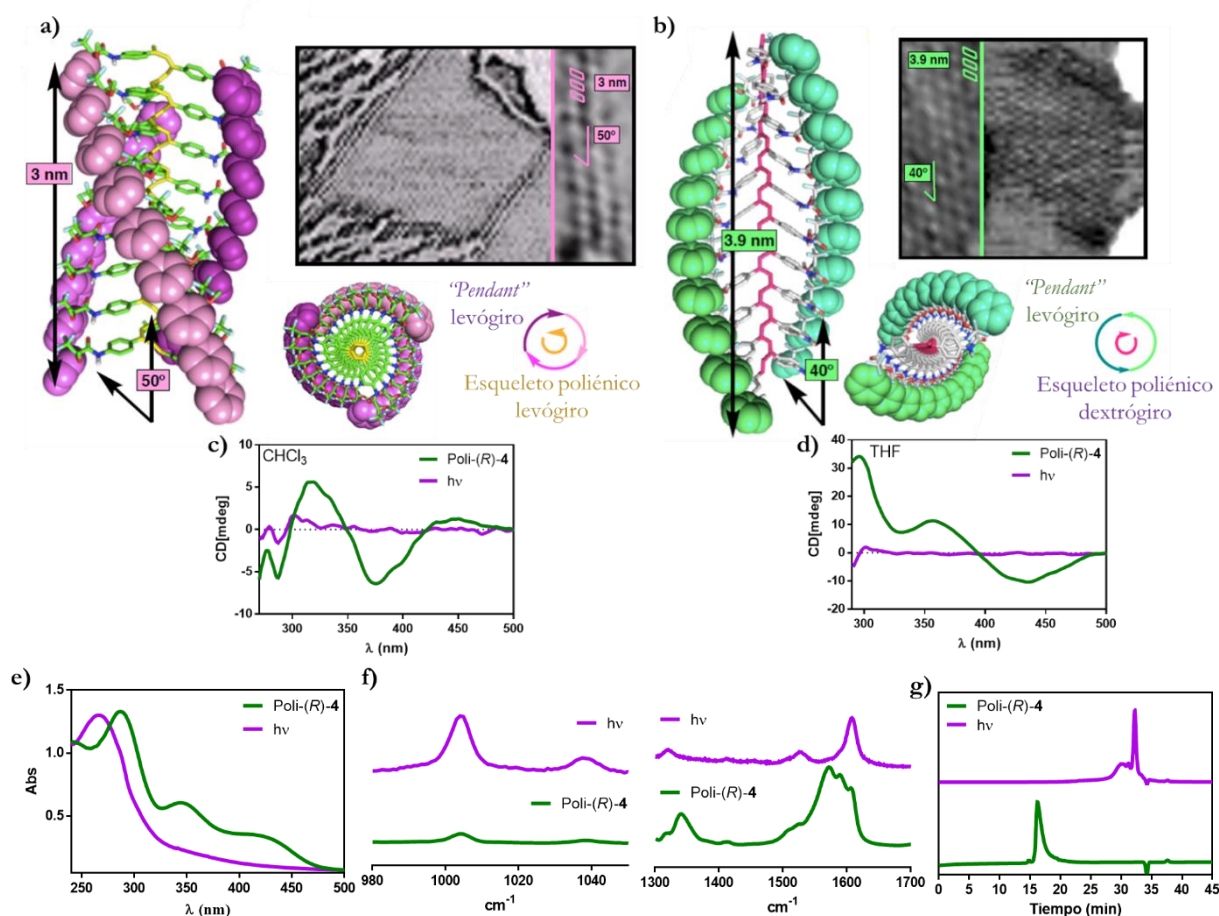


Figura 23. Caracterización de poli-(R)-4 y su ciclótromo. a) Modelo 3D de la estructura e imagen de AFM de la hélice levógira, b) Modelo 3D de la estructura e imagen de AFM de la hélice dextrógira, c) espectro de CD en CHCl₃, d) espectro de CD en THF, e) espectro de UV-Vis, f) espectros de Raman, g) cromatograma de GPC.

Poli-(R)-4 puede encontrarse en configuración *cis-cisoid*e (Figura 23-a) o *cis-transoid*e (Figura 23-b) en disolución, ya que a través de las propiedades dadoras o no dadoras del disolvente que permiten modular el equilibrio *cis/trans*-, se obtiene un polímero con estructura helicoidal *c-c*, en disolventes como CHCl₃, o *c-t*, en disolventes como THF. Los films preparados mediante la técnica de deposición “*spin coating*”, presentan la misma capacidad de respuesta ante las propiedades dadoras o no dadoras del disolvente.³²

La imagen de AFM (Figura 23-a) muestra que en disolventes menos dadores, como CHCl₃, el esqueleto poliénico adopta una hélice levógira con configuración *cis-cisoid*e (+70), con un paso helicoidal de 3 nm y ángulos de empaquetamiento de 50°.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En disolventes más dados, como THF, la hélice invierte el sentido helicoidal adoptando una hélice levógira más extensa. Presenta un paso helicoidal de 3.9 nm y ángulos de empaquetamiento de 40°, correspondientes a una configuración *cis-transoide* (-160°).

Las muestras preparadas a partir de disoluciones de CHCl₃, donde poli-(S)-4 adopta la hélice más compacta de todos los polímeros estudiados obtienen los menores tiempos de irradiación. Esto vuelve a confirmar que estructuras helicoidales más compactas son más reactivas ante la fotocicloación. Por otro lado, en los resultados obtenidos para las muestras preparadas en THF se produce un aumento significativo del tiempo de reacción. La interconversión de la configuración *c-t* a *c-c* (Figura 21), ocurre mediante una isomerización de la amida de estructura *cis* a *trans*. Con ello, se genera un polieno con estructura *cis-cisoid*, cuya fotociclación es más favorable.

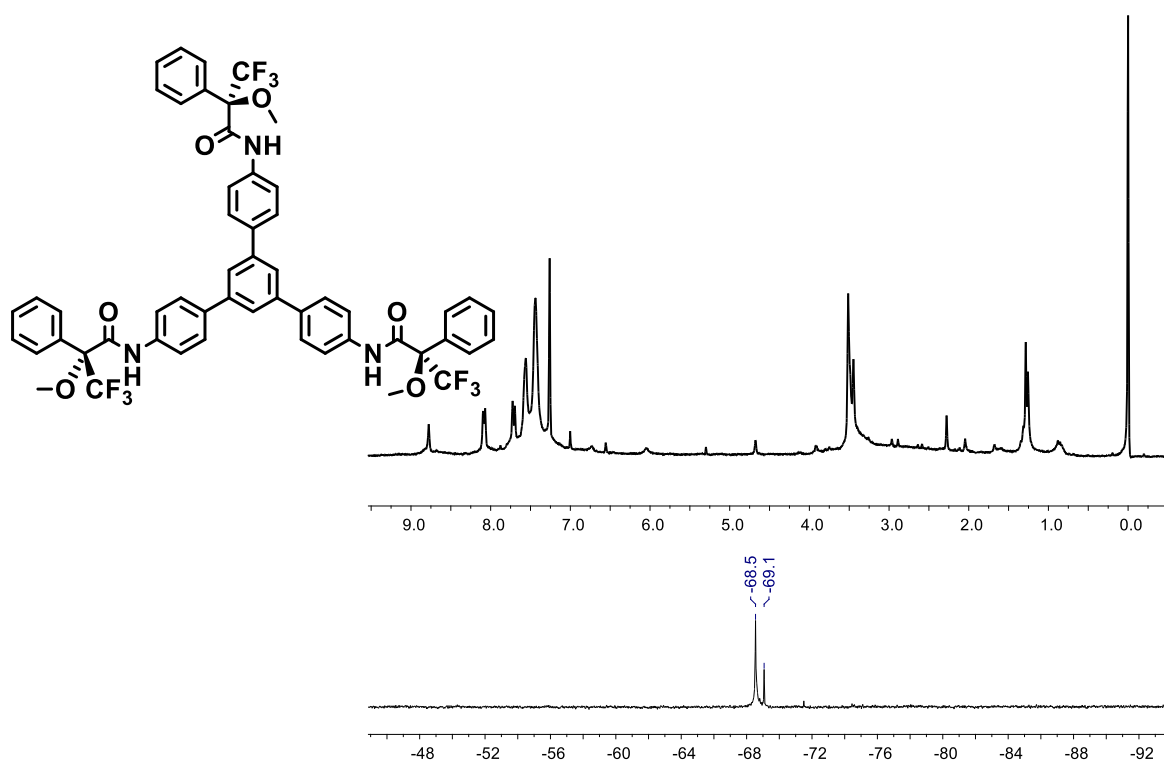


Figura 24. Espectro de RMN de ¹H y ¹⁹F del ciclótímero formado a partir de poli-(R)-4

A partir de estudios de espectrometría de masas (ESI) se obtuvieron los siguientes fragmentos característicos del ciclótímero de poli-(R)-4.

Masa esperada (m/z): 999.29

Resultados (m/z): 747.37 (+1), 537.24 (+1), 375.20 (+1).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3.4 Poli-(R)-5

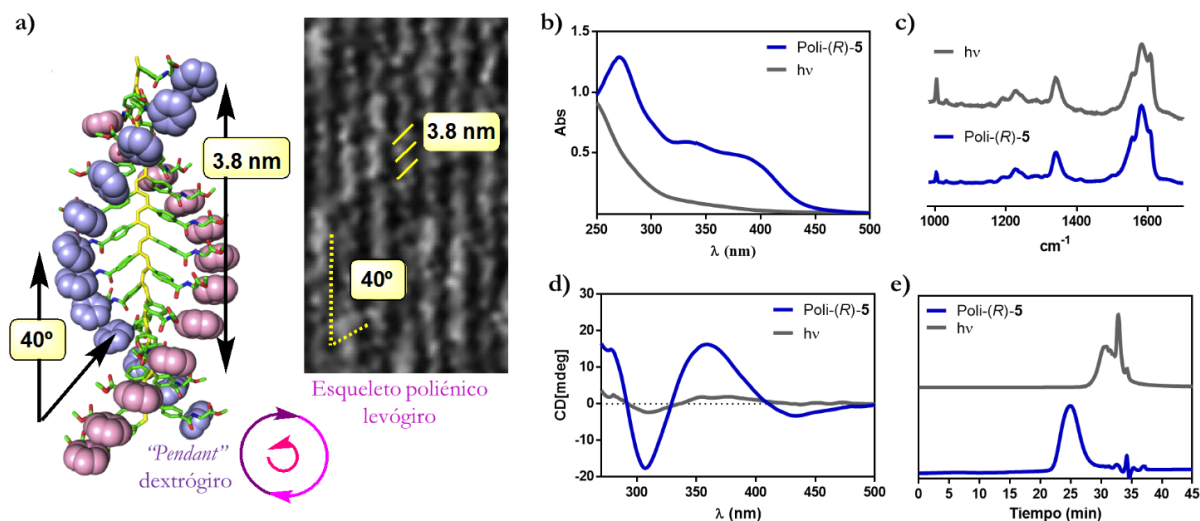


Figura 25. Caracterización de poli-(R)-5 y su ciclótromo. a) Modelo 3D de la estructura e imagen de AFM de la hélice, b) espectro de UV-Vis, c) espectro de Raman, d) espectro de CD, e) cromatograma de GPC.

La imagen de AFM (Figura 25-a) muestra que Poli-(R)-5 presenta un paso helicoidal de 3.8 nm con dos residuos por vuelta. Adoptando un único sentido helicoidal, dextrógiro, con una hélice *cis-transoide* (-158°) con ángulos de empaquetamiento de 40° .³³

Poli-(R)-5 a diferencia de poli-(S)-2 y poli-(R)-4 únicamente presenta una configuración *cis-transoide*. Por ello, a través de su degradación fotoquímica podemos confirmar que en polienos con esta configuración la fotocicloación tiene lugar. Puesto que no existe la posibilidad de que la reacción transcurra mediante el desplazamiento de un equilibrio *cis/trans*-, que pueda desplazarse en dirección a la configuración *cis-cisoide* a medida que transcurra la reacción.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

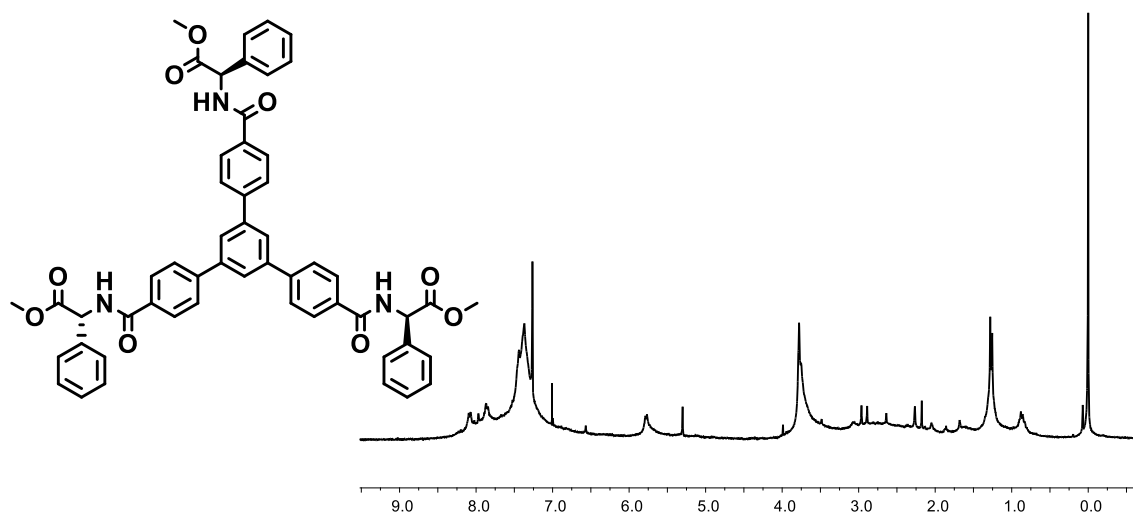


Figura 26. Espectro de RMN de ¹H del ciclótrmero formado a partir de poli-(R)-5

A partir de estudios de espectrometría de masas (ESI) se obtuvieron los siguientes fragmentos característicos del ciclótrmero de poli-(R)-5.

Masa esperada (m/z): 879.32

Resultados (m/z): 675.19 (+1), 548.46 (+1), 375.20 (+1).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3.5 Poli-(S)-3

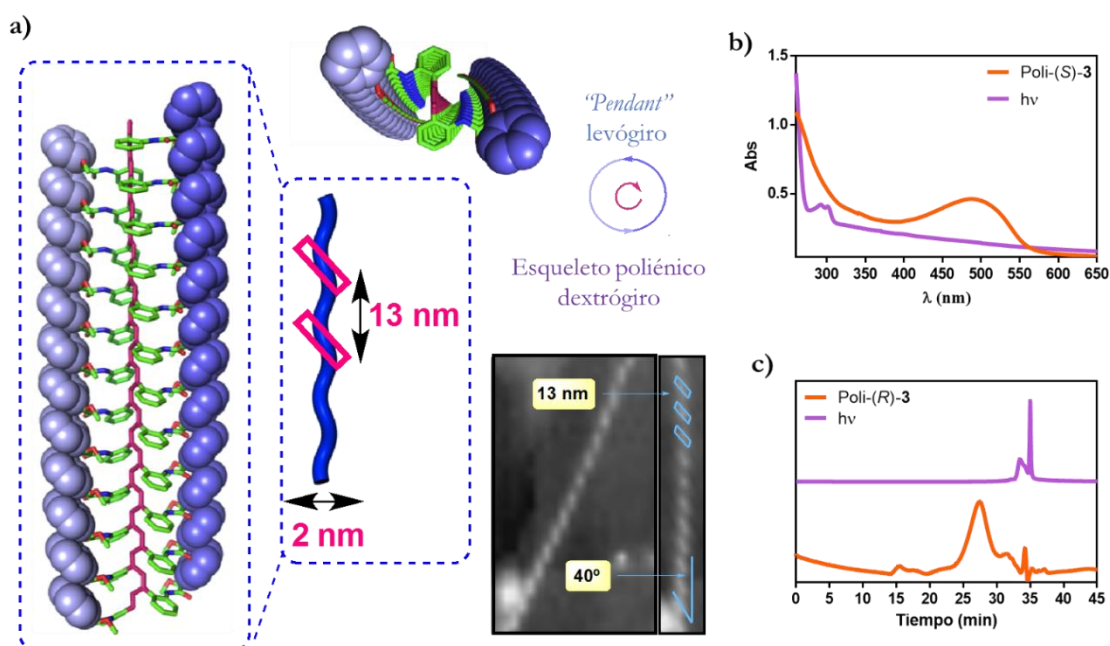
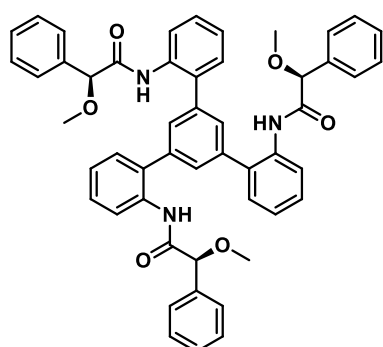


Figura 27. Caracterización de poli-(S)-3 y su ciclótmero. a) Modelo 3D de la estructura e imagen de AFM de la hélice, b) espectro de UV-Vis, c) cromatograma de GPC.



A partir de estudios de espectrometría de masas (ESI) se obtuvieron los siguientes fragmentos característicos del ciclótmero de poli-(S)-3.

Masa esperada (m/z): 795.33

Resultados (m/z): 663.46 (+1), 576.24 (+1), 375.20 (+1).

Figura 28. Estructura del ciclótmero de poli-(S)-3

La imagen de AFM (Figura 27-a) muestran que poli-(S)-3 forma fibras helicoidales con un sentido helicoidal preferente. Posee un paso helicoidal de 13 nm y ángulos de empaquetamiento de 40°. Sus diámetros oscilan entre 6 y 15 nm y su altura corresponde al diámetro de la cadena, 2 nm. Los datos estructurales concuerdan con una configuración *cis-transoide* (+175°), donde las hélices interna y externa tienen sentidos helicoidales opuestos generando una estructura casi plana.³³

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se esperaba que los polímeros con configuración *cis-transoide* no sufrieran fotocicloaddición. Sin embargo, los resultados obtenidos para poli-(S)-2, poli-(S)-4 y poli-(S)-5 demuestran que la reacción sí ocurre, pero se produce una disminución de la velocidad de reacción al aumentar la elongación de la estructura helicoidal.

Poli-(S)-3 adopta una estructura helicoidal que difiere significativamente del resto de polímeros estudiados debido a su elevada elongación de la cadena. Su configuración *cis-transoide* posee un paso de hélice de 13 nm, comparativamente poli-(R)-5, que también adopta únicamente un esqueleto poliénico *cis-transoide*, posee un paso de hélice de 3.8 nm. Los resultados de la irradiación de poli-(S)-3 muestran que sí sufre degradación fotoquímica, en consonancia con los resultados obtenidos para poli-(S)-2, poli-(R)-4 y poli-(R)-5. Del mismo modo, el contraste de los tiempos de irradiación reportados para poli-(S)-1, que únicamente posee hélice *cis-cisoide*, y la configuración *cis-cisoide* de poli-(R)-4 corroboran la elevada dependencia de la cinética de reacción de la estructura. Confirmando que la reacción es sensible a la configuración y los cambios conformacionales de los PPAs siendo aplicable a la determinación de la estructura helicoidal de estos.

5. CONCLUSIONES

- Castellano:

Los resultados obtenidos para los cinco polímeros estudiados demuestran que las conformaciones helicoidales que poseen estos polímeros, *cis-cisoides* y *cis-transoides*, y su grado de compresión/elongación afectan a la cinética de la degradación fotoquímica. Con esto, se puede confirmar que el tiempo de reacción está fuertemente afectado por la estructura helicoidal. Así, los diferentes tiempos de reacción para los cinco polímeros estudiados varían en función de la estructura, confirmando que se puede aplicar esta reacción para la determinación de la estructura helicoidal de un polímero. Siendo esta técnica especialmente útil cuando otras proporcionan resultados imprecisos.

Adicionalmente, de forma contraria a lo esperado, se ha demostrado que polienos con configuración *cis-transoides* sufren degradación fotoquímica, incluso si presentan una estructura helicoidal muy estirada.

Para concluir, se ha llevado a cabo la caracterización de los cinco productos de cicloadición, confirmándose la desaparición del esqueleto poliénico y la formación de bencenos 1,3,5-trisustituídos, característicos de la fotocicloadición.

- Galego:

Os resultados obtidos para os cinco polímeros estudados demostraron que as conformacións helicoidais que posúen estes polímeros, *cis-cisoides* e *cis-transoides*, e o seu grao de compresión/elongación afectan a cinética da degradación fotoquímica. Con isto, pódese confirmar que o tempo de reacción está fortemente afectado pola estrutura helicoidal. Así, os diferentes tempos de reacción para os cinco polímeros estudados varían en función da estrutura, confirmando que se pode aplicar esta reacción para a determinación da estrutura helicoidal dun polímero. Sendo esta técnica especialmente útil cando outras proporcionan resultados imprecisos.

Adicionalmente, de forma contraria o esperado, demostrouse que polienos con configuración *cis-transoides* sufren degradación fotoquímica, incluso se presentan unha estrutura helicoidal moi estirada.

CONCLUSIONES

Para concluir, levouse a cabo a caracterización dos cinco produtos de cicloadición, confirmándose a desaparición do esqueleto poliénico e a formación de bencenos 1,3,5-trisustituídos, característicos da fotocicloadición.

- English:

The results obtained for the five polymers studied in this work, demonstrated that the helical conformation present in the polymer skeleton (*c-c/c-t*) and consequently the degree of stretching of the polymer scaffold affect directly to the photochemical degradation.

Moreover, these studies confirmed how the reaction time for the photocyclization is strongly dependent of the helical structure of the polymer..

This protocol can be used as a simple, fast and cheap method to distinguish between *c-c* and *c-t* polyene backbone when other techniques cant afford unequivocal information about this configuration.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 CONDICIONES DE TRABAJO EN EL LABORATORIO

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte (Ar) utilizando disolventes de alta calidad, secados mediante destilación sobre un agente desecante adecuado, inmediatamente antes de su uso. Como agente desecante se utilizó CaH_2 para CH_2Cl_2 y Et_3N o Na/benzodena para THF.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F se realizaron en espectrómetros Varian Mercury 300 o Varian Inova 500, utilizando como disolvente CDCl_3 , THF o acetona deuterada. En los desplazamientos químicos se referencia la señal del TMS (0 ppm).

Los espectros de CD se registraron en un espectropolarímetro Jasco 720 (240-500 nm). Las muestras utilizadas para estos experimentes eran disoluciones de CHCl_3 y THF de concentraciones entre 0.1 mg/mL y 0.5 mg/mL y films preparados mediante “*spin coating*” depositando las muestras en un portaobjetos, a partir de disoluciones de CHCl_3 y THF de 5 mg/mL y 10 mg/mL.

Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Jasco V-630 con un intervalo de longitud de onda entre 220 y 650 nm. Las muestras utilizadas para estos experimentes eran disoluciones de CHCl_3 y THF de concentraciones entre 0.1 mg/mL y 0.5 mg/mL y films preparados mediante “*spin coating*” a partir de disoluciones de CHCl_3 y THF de 5 mg/mL y 10 mg/mL.

Los espectros de Raman se realizaron en un espectrómetro Invia Reflex, equipado con dos láseres (laser de diodo de 785 nm y laser de Ar de 514 nm).

Los cromatogramas de GPC se realizaron en un Waters Alliance equipado con columnas Phenomenex GPC. Las muestras utilizadas eran disoluciones de 0.3 mg/mL en THF.

La irradiación de las muestras se llevó a cabo con un equipo Max 303, aplicando luz visible en distintas condiciones de intensidad y tiempo. Las muestras se prepararon mediante “*spin coating*” y “*drop casting*” a partir de disoluciones de los polímeros en CHCl_3 y THF de 5 mg/mL y 10 mg/mL.

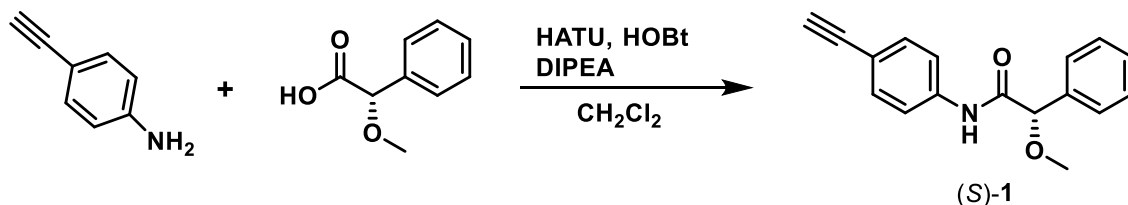
6.2 SÍNTESIS

6.2.1 PROCEDIMIENTO GENERAL DE ACOPLAMIENTO CON MPA, SÍNTESIS DE (S)-1, (S)-2 y (S)-3

A una disolución del correspondiente ácido- α -metoxifenilacético (MPA), HATU y HOBt, se añade DIPEA (diisopropiletilamina) y se deja en agitación, bajo atmosfera inerte, durante 15 minutos para activar el ácido.

Transcurrido este tiempo, se añade la correspondiente anilina, la reacción se deja en agitación, bajo atmosfera inerte, durante 12 horas. El seguimiento de la reacción se realiza mediante cromatografía en capa fina.

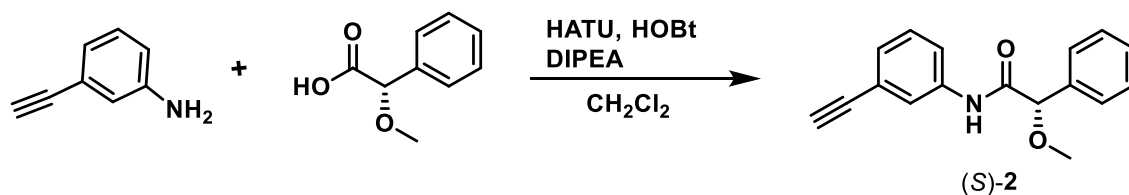
La mezcla de reacción se diluye en CH_2Cl_2 , se lava con HCl 1M y a continuación con NaHCO_3 . La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 anhidro, se filtra por gravedad y se concentra a sequedad. El producto resultante se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice empleando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo (7:3), obteniéndose así los correspondientes monómeros (S)-1, (S)-2 y (S)-3.



Esquema 2. Síntesis del monómero (S)-1

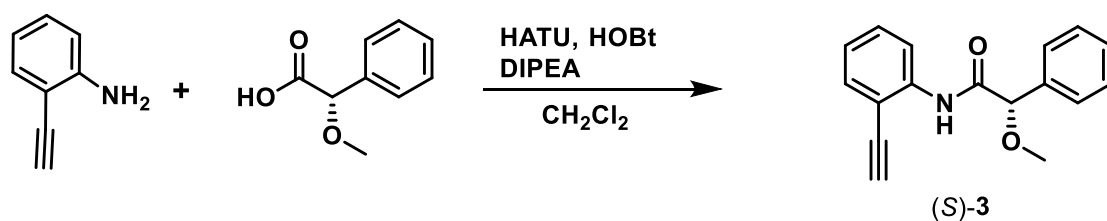
Monómero (S)-1: ácido-(S)- α -metoxifenilacético (0.85 g, 1.2 equiv.), CH_2Cl_2 seco (50 mL), HATU (1.95 g, 1.2 equiv.), HOBt (0.15 g, 1.2 equiv.), DIPEA (0.75 g, 1.2 equiv.), 4-ethinilanilina (0.50 g, 1.0 equiv.), HCl 1M (2x30 mL) Y NaHCO_3 (2x30 mL). Rendimiento del 86 %.

PARTE EXPERIMENTAL



Esquema 3. Síntesis del monómero (S)-2

Monómero (S)-2: ácido-(S)- α -metoxifenilacético (0.85 g, 1.2 equiv.), CH₂Cl₂ seco (50 mL), HATU (1.95 g, 1.2 equiv.), HOBt (0.15 g, 1.2 equiv.), DIPEA (0.75 g, 1.2 equiv.), 3-etinilanilina (0.50 g, 1.0 equiv.), HCl 1M (2x30 mL) Y NaHCO₃ (2x30 mL). Rendimiento del 87 %.



Esquema 4. Síntesis del monómero (S)-3

Monómero (S)-3: ácido-(S)- α -metoxifenilacético (0.85 g, 1.2 equiv.), CH₂Cl₂ seco (50 mL), HATU (1.95 g, 1.2 equiv.), HOBt (0.15 g, 1.2 equiv.), DIPEA (0.75 g, 1.2 equiv.), 2-etinilanilina (0.50 g, 1.0 equiv.), HCl 1M (2x30 mL) Y NaHCO₃ (2x30 mL). Rendimiento del 84 %.

PARTE EXPERIMENTAL

(S)-N-4-(etnilfenil)-2-metoxi-2-fenilacetamida [(S)-1]:

$[\alpha]_D = +15$ (c = 15 mg/mL, CHCl₃).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.03 (s, 1H), 3.45 (s, 3H), 4.73 (s, 1H), 7.31-7.47 (m, 7H), 7.52-7.60 (m, 2H), 8.59 (s, 1H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 57.7, 77.8, 83.7, 84.1, 118.2, 119.6, 127.4, 129, 133.3, 136.7, 138.1, 168.9 ppm.

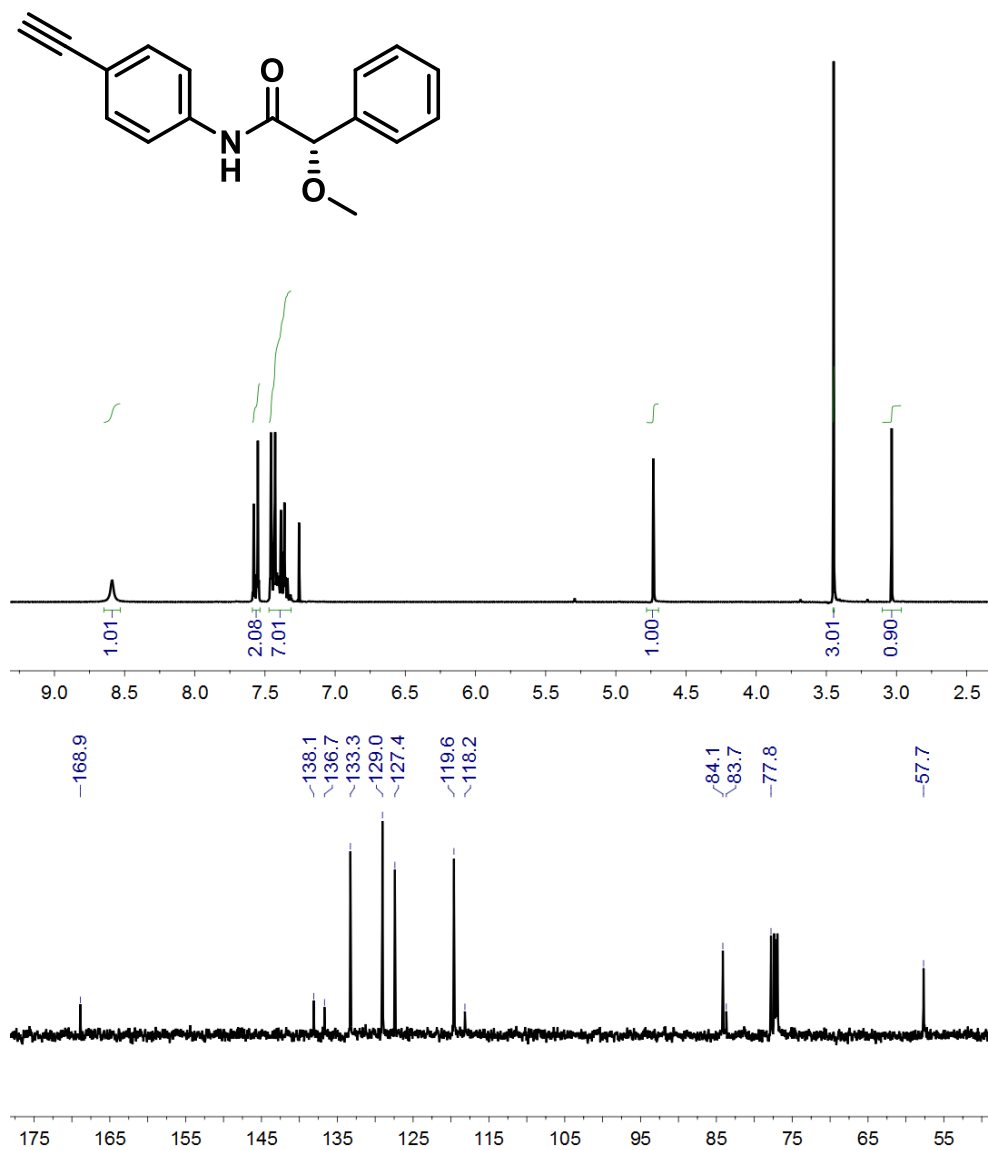


Figura 29. Espectros de RMN de ¹H y ¹³C de (S)-1

PARTE EXPERIMENTAL

(S)-N-3-(etinilfenil)-2-metoxi-2-fenilacetamida [(S)-2]:

$[\alpha]_D = +75$ (c = 15 mg/mL, CHCl₃).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.04 (s, 1H), 3.43 (s, 3H), 4.73 (s, 1H), 7.20-7.45 (m, 7H), 7.62 (dt, J= 2.3 Hz, J=7.6 Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 8.55 (s, 1H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 57.6, 77.7, 83.3, 84.0, 120.4, 123.1, 123.3, 127.3, 128.3, 128.9, 129.3, 136.6, 137.6, 168.9.

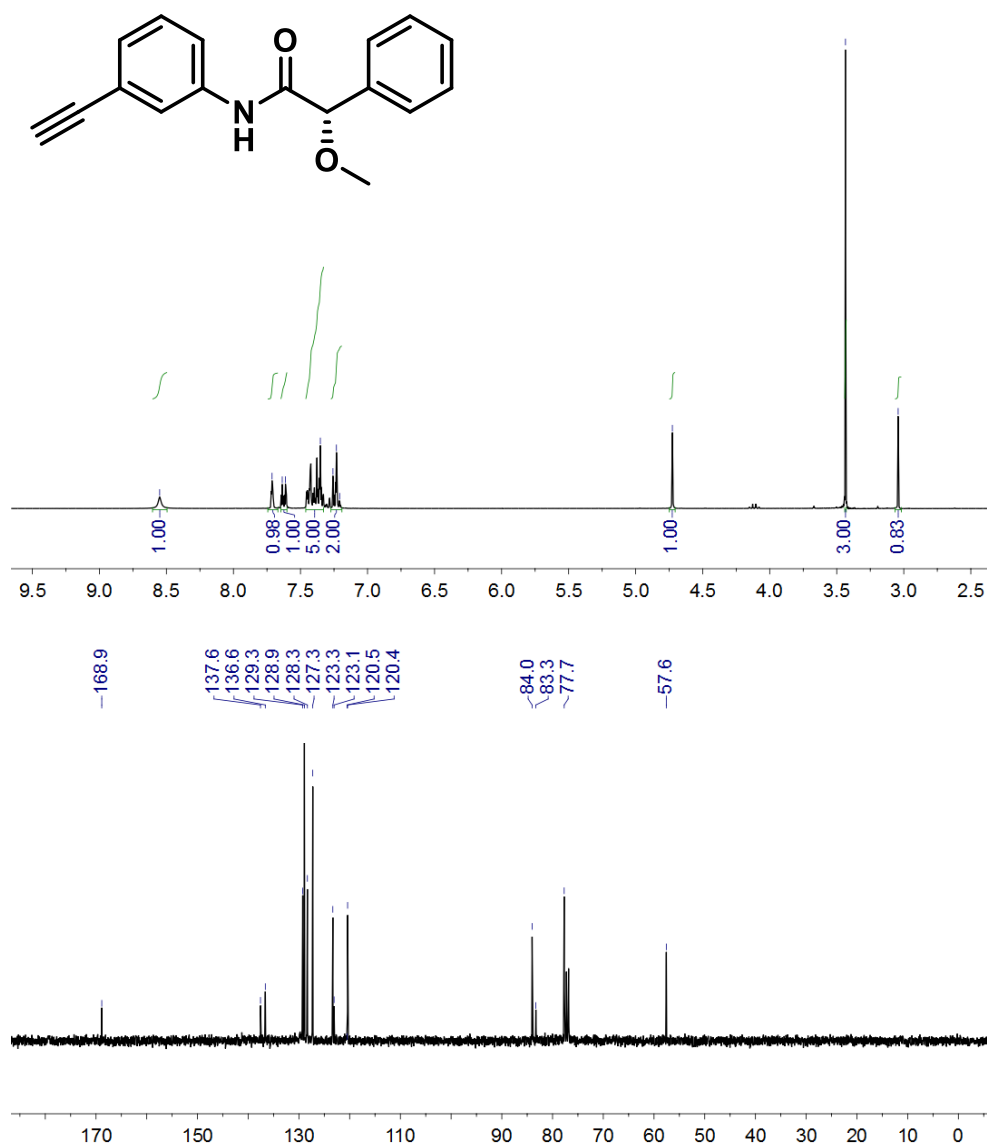


Figura 30. Espectros de RMN de ¹H y ¹³C de (S)-2

PARTE EXPERIMENTAL

(S)-N-2-(etilfenil)-2-metoxi-2-fenilacetamida [(S)-3]:

$[\alpha]_D = +200$ (c = 15 mg/mL, CHCl₃).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.49 (s, 3H), 3.54 (s, 1H), 4.76 (s, 1H), 7.04 (dt, J = 1.1Hz, J = 7.6 Hz, 1H), 7.25-7.50 (m, 7H), 8.39 (dd, J = 1.1 Hz, J= 7.6 Hz, 1H), 9.46 (s, 1H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 57.9, 76.9, 77.3, 79.3, 84.5, 84.4, 111.4, 119.4, 123.7, 127.3, 128.8, 130.3, 132.3, 136.7, 139.2, 169.0

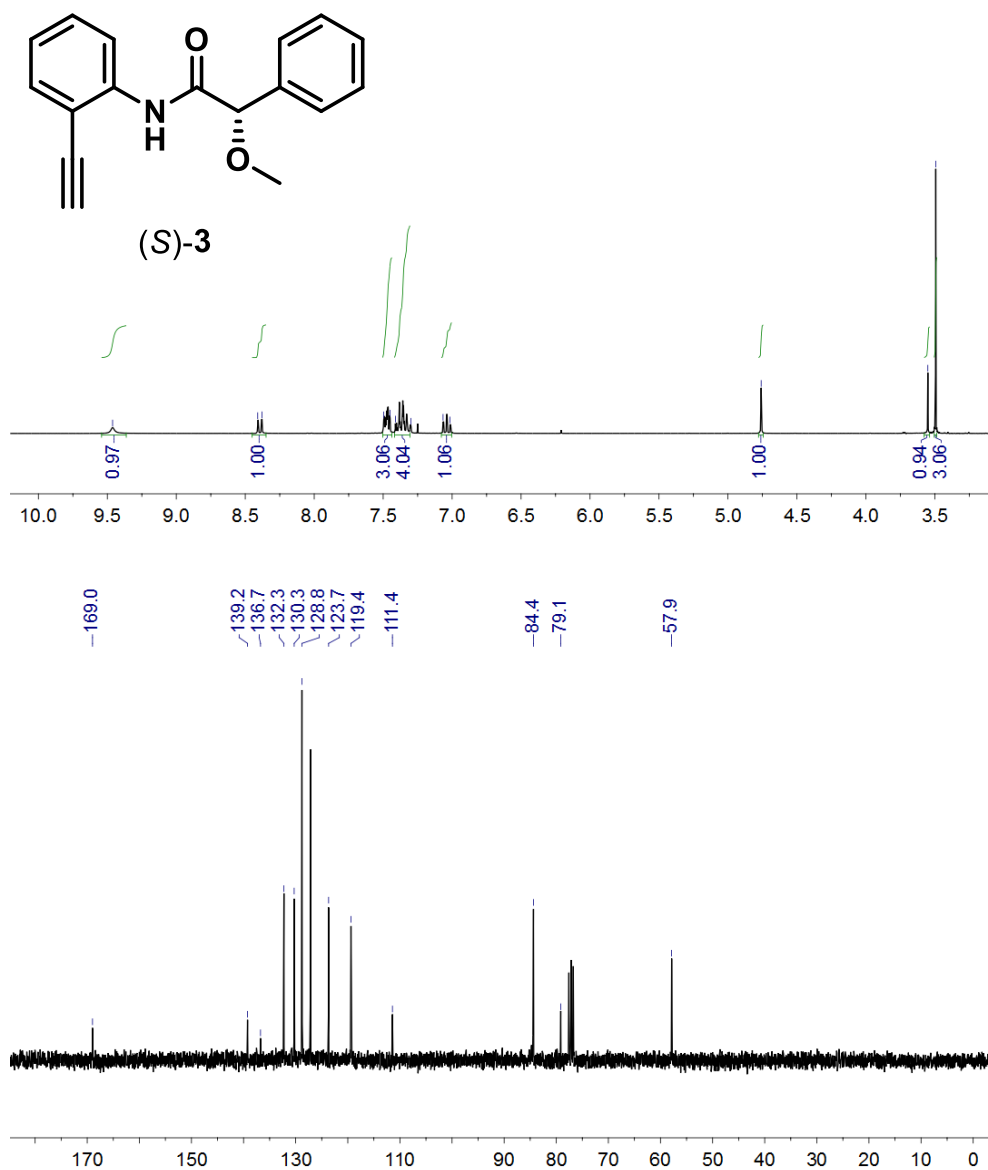
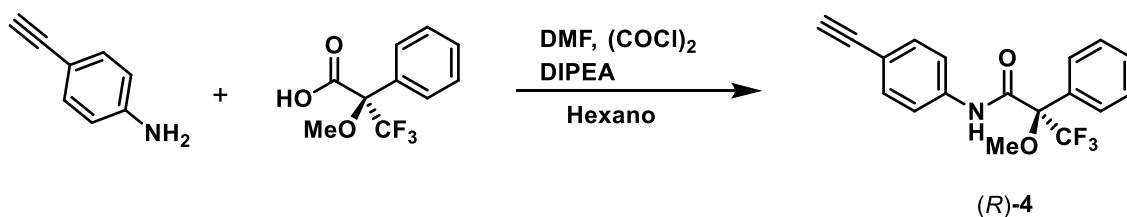


Figura 31. Espectros de RMN de ¹H y ¹³C de (S)-3

PARTE EXPERIMENTAL

6.2.2 SÍNTESIS DEL MONÓMERO (R)-4



Esquema 5. Formación del monómero (R)-4

A una disolución de (R)- α -metoxi- α -(trifluorometil)fenilacético (2.00 g, 1.0 equiv.) en hexano seco (80 mL) se adiciona en este orden, DMF seco (600 μ L) y cloruro de oxalio (5.0 mL, 1.4 equiv.). A continuación, se deja en agitación, bajo atmosfera inerte, durante 20 minutos para que tenga lugar la activación del ácido.

Transcurrido dicho período de tiempo, la disolución se filtra, se concentra a sequedad, se disuelve en CH₂Cl₂ (80 mL) y se adiciona DIPEA (2.4 mL, 1.6 equiv.) y 4-etinilanilina (0.85 g, 1 equiv.). A continuación, se deja en agitación, bajo atmosfera inerte, durante 24 horas. El seguimiento de la reacción se lleva a cabo mediante cromatografía en capa fina.

La mezcla de reacción se traspa a un embudo de decantación. Se realizaron 3 lavados con HCl (1 M, 80 mL).

La fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro, se filtra por gravedad y se concentra a sequedad. El producto resultante se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice empleando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo (7:3), obteniéndose el monómero m-(R)-4 con un 85 % de rendimiento.

PARTE EXPERIMENTAL

(*R*)-N-(4-etinilfenil)-3,3,3-trifluoro-2-metoxi-2 fenilpropanamida [(*R*)-4]:

$[\alpha]_D = +67.7$ ($c = 10$ mg/mL, CHCl_3).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.09 (s, 1H), 3.47 (s, 3H), 7.37-7.56 (m, 5H), 7.53-7.59 (m, 4H), 8.77 (s, 1H).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 55.2, 77.3, 83.2, 118.5, 119.6, 121.9, 125.7, 127.7, 128.8, 129.8, 132.0, 132.9, 137.1, 164.5.

^{19}F RMN (282 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -68.5.

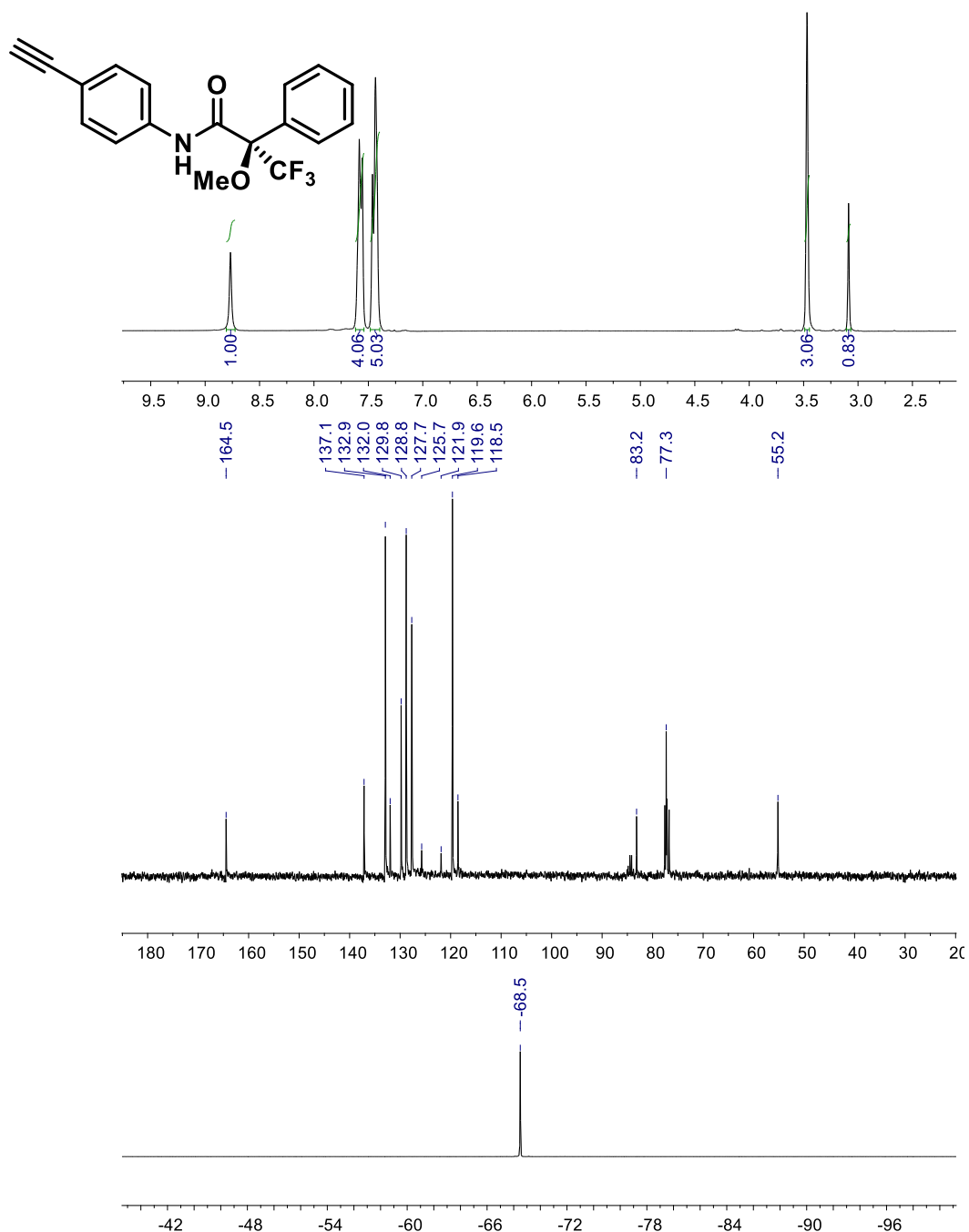
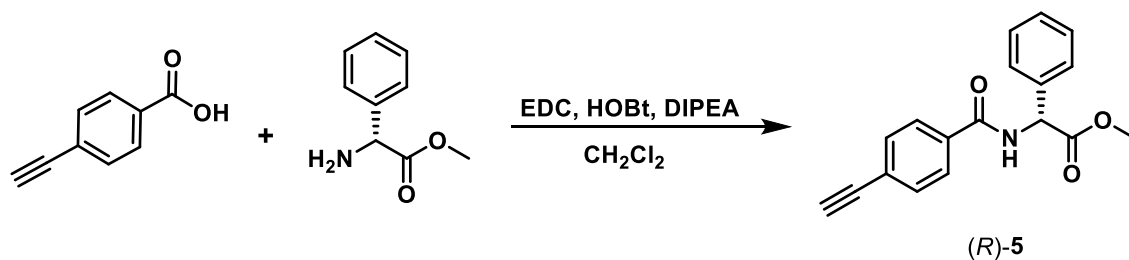


Figura 32. Espectro de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F de (*R*)-4

6.2.3 SÍNTESIS DEL MONÓMERO (R)-5



Esquema 6. Síntesis del monómero (R)-5

A una disolución de ácido 4-etinilbenzoico (1.7 g, 1.2 equiv.) en CH_2Cl_2 seco (70 mL) se adiciona EDC (1.35 g, 1.2 equiv.), HOBt (1.4 g, 1.2 equiv.), DIPEA (1 mL, 2 equiv.). Dicha disolución, se deja en agitación, bajo atmósfera inerte, durante 15 minutos. Para que tenga lugar la activación del ácido.

Transcurrido dicho período de tiempo se adiciona a la mezcla de reacción metil D-fenilglicina (1.47 g, 1.0 equiv.) y se deja la mezcla de reacción bajo agitación, en atmosfera inerte, toda la noche.

La mezcla de reacción se lava primero con HCl 1M (2X30 mL) y a continuación con NaHCO_3 (2X30 mL).

La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 anhidro, se filtra a gravedad y se concentra a sequedad. El producto obtenido se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice empleando como eluyente una disolución de hexano/acetato de etilo (7:3), obteniéndose así el monómero m-(R)-5 con un 74% de rendimiento.

PARTE EXPERIMENTAL

Metil (*R*)-2-(4-etinilbenzamida)-2-fenilacetato [(*R*)-5]:

$[\alpha]_D = -66$ ($c = 1.1$ mg/mL, CHCl_3).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.03 (s, 1H), 3.45 (s, 3H), 4.73 (s, 1H), 7.26-7.43 (m, 7H), 7.54-7.59 (m, 2H), 8.60 (s, 1H).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 52.9, 56.9, 79.7, 82.7, 125.7, 127.1, 127.3, 128.7, 129.0, 132.3, 133.5, 136.4, 165.7, 171.4.

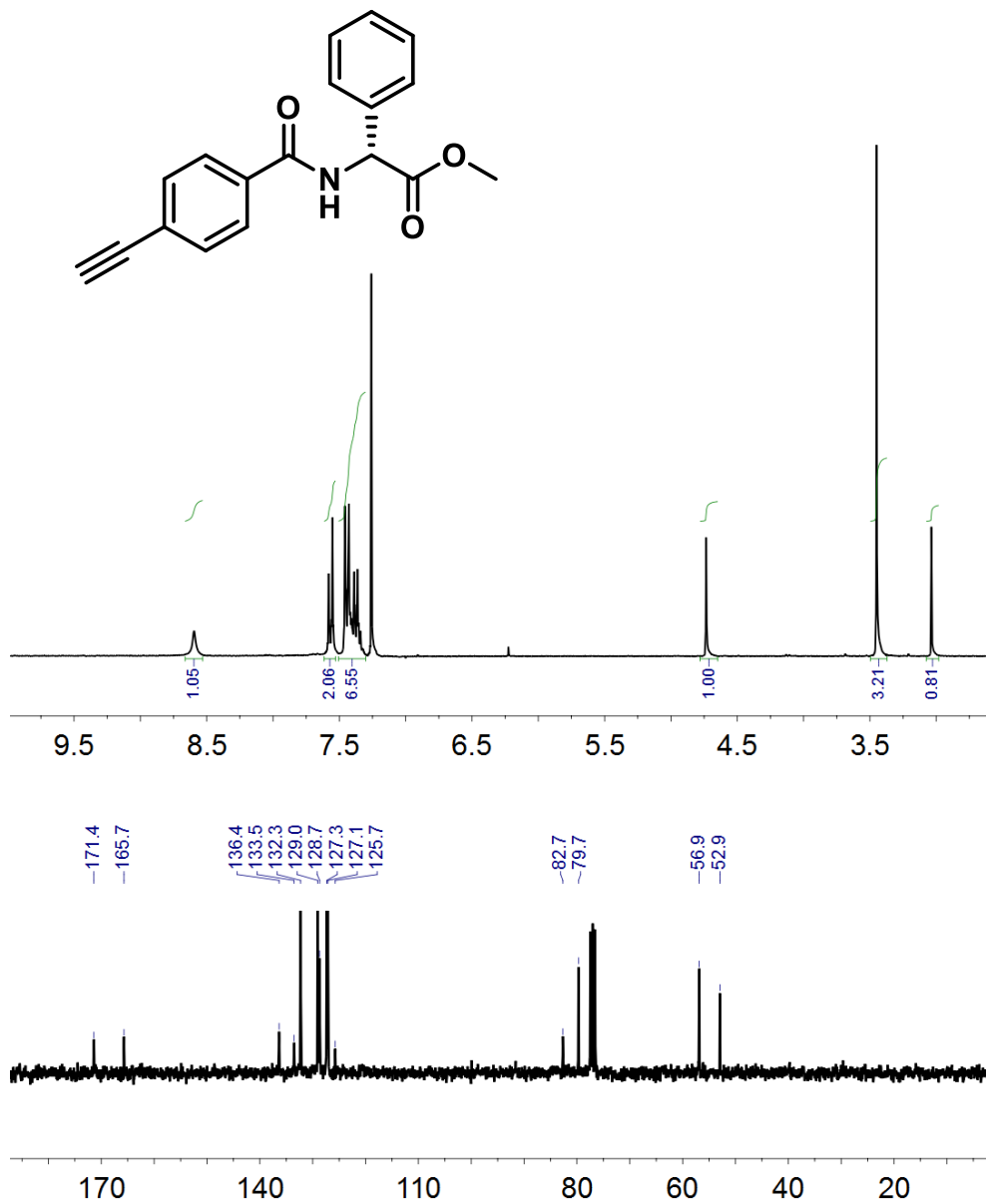
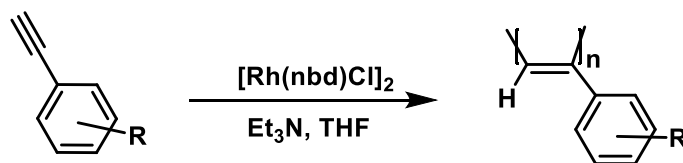


Figura 33. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de (*S*)-3

PARTE EXPERIMENTAL

6.2.4 PROCEDIMIENTO GENERAL DE POLIMERIZACIÓN



Esquema 7. Procedimiento de polimerización

La polimerización se lleva a cabo en un tubo sellado, el cual se seca a vacío y a continuación se enjuaga con argón, repitiendo este procedimiento tres veces antes de añadir el monómero sólido. Después, se añade THF seco con una jeringuilla y luego, trietilamina gota a gota. Seguidamente, se añade una disolución de $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ en THF a 30 °C. La mezcla de reacción se agita a 30 °C durante 6 horas.

A continuación, el polímero resultante se diluye en CH_2Cl_2 y se precipita en una gran cantidad de metanol, se centrifuga 2 veces, se reprecipita en hexano y se centrifuga de nuevo. El peso molecular de los polímeros obtenidos se estima mediante GPC, con THF a un caudal de 1 mL/min y una concentración de 0.5 mg/mL, utilizando estándares estrechos de poliestireno como calibradores.

Se obtienen mediante este procedimiento los polímeros poli-(*S*)-1 (85 %), poli-(*S*)-2 (85 %), poli-(*S*)-3 (47 %), poli-(*R*)-4 (93 %) y poli-(*R*)-5 (80 %).

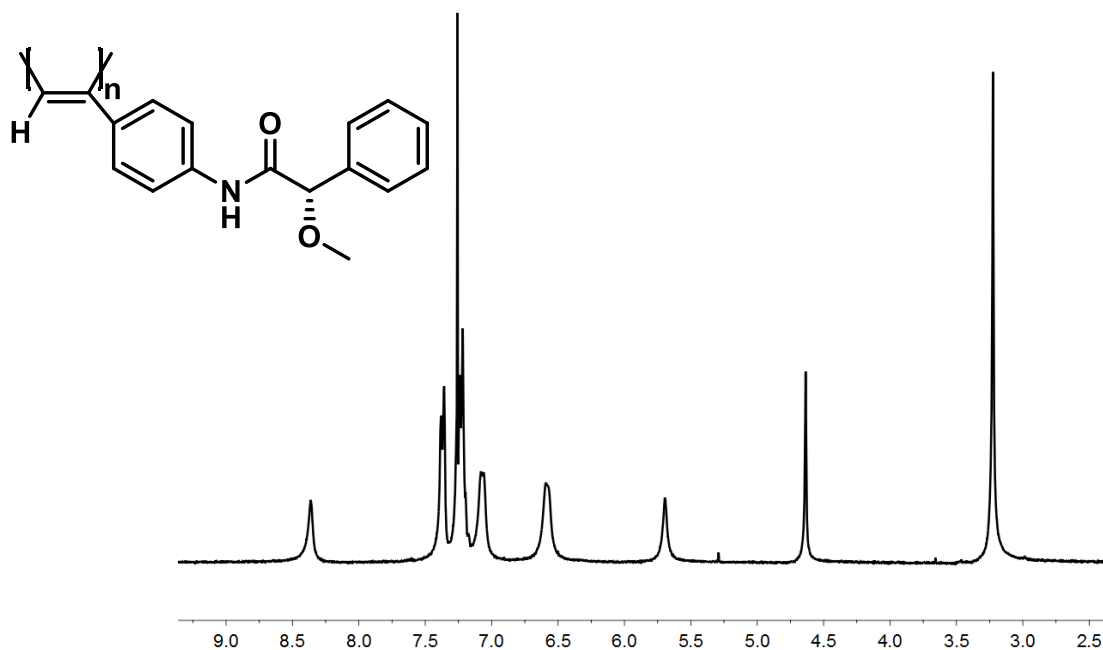


Figura 34. Espectro de RMN de ^1H de poli-(*S*)-1

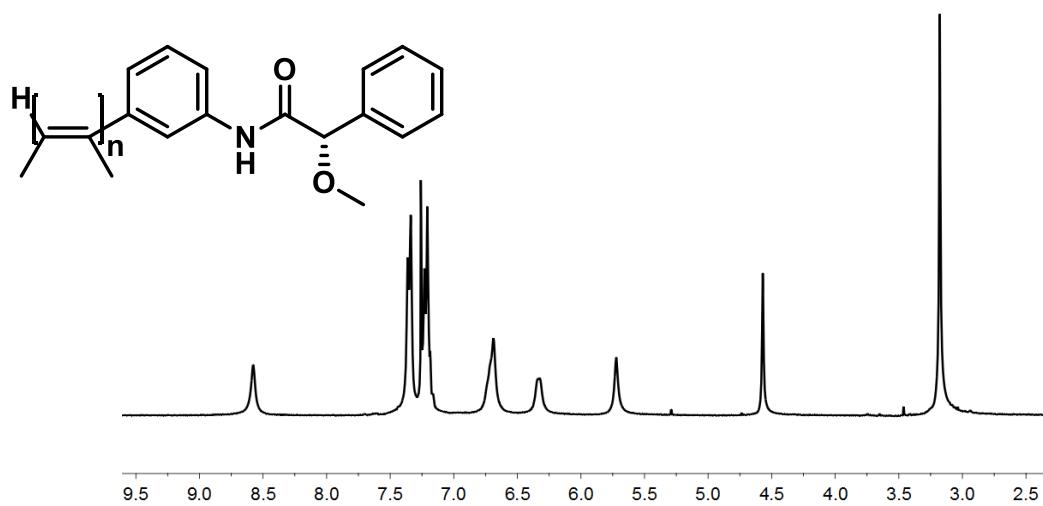


Figura 35. Espectros de RMN de ¹H de poli-(S)-2

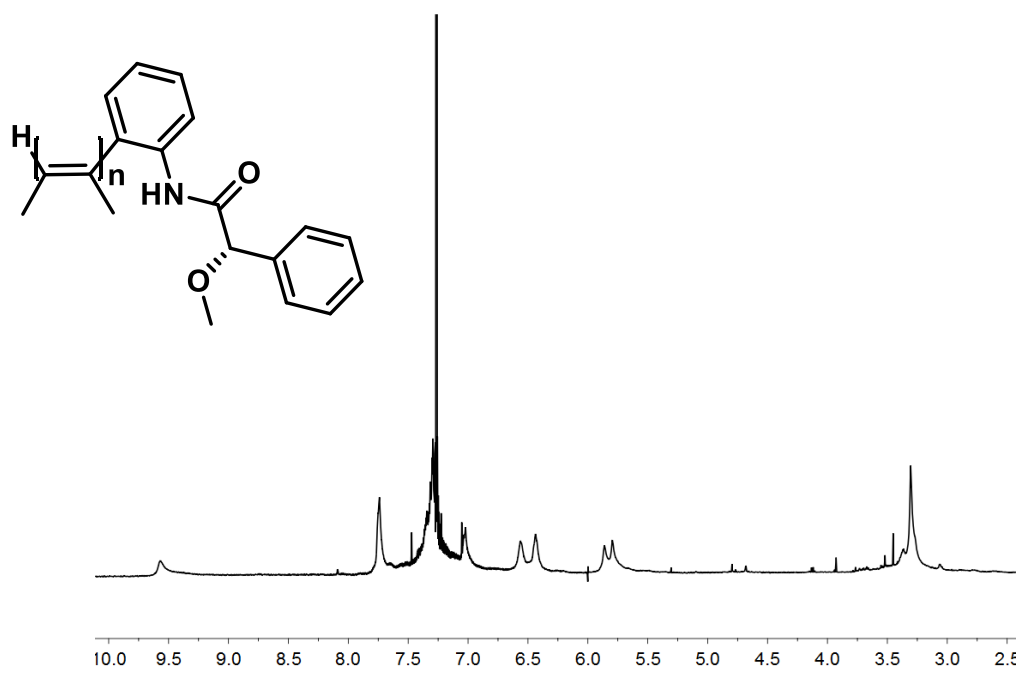


Figura 36. Espectros de RMN de ¹H de poli-(S)-3

PARTE EXPERIMENTAL

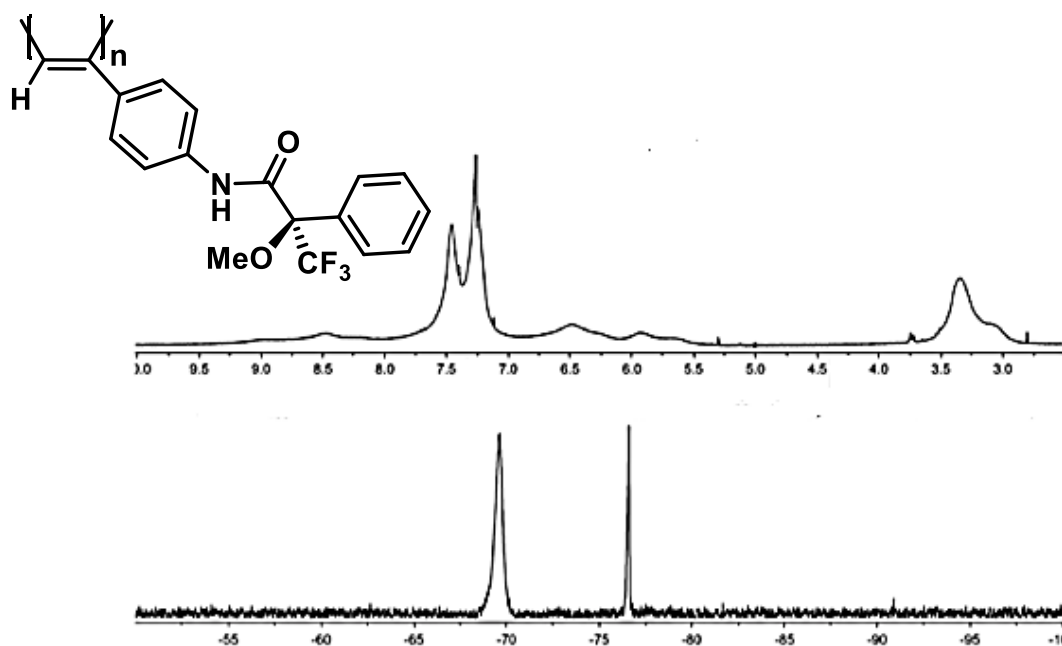


Figura 37. Espectro de RMN de ¹H y ¹⁹F de poli-(R)-4

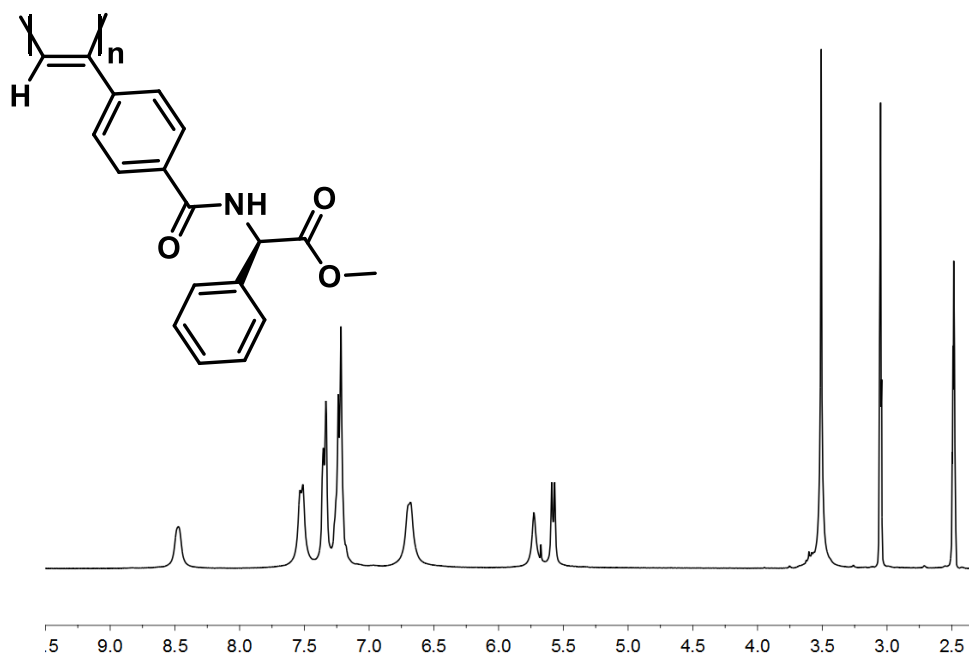


Figura 38. Espectro de RMN de ¹H de poli-(R)-5