

2.3 POLIMERITZACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE POLI(ISOCIANUR)S AQUIRALS I QUIRALS QUE INCORPOREN DERIVATS DE TTF EN LES SEVES CADENES LATERALS

Millich va ser el primer en desenvolupar un sistema catalític per la polimerització d'isocianurs.⁹⁸ Va utilitzar un sistema de vidre recobert d'àcid en presència d'un iniciador radical o d'aire. Més tard, Nolte i Drenth¹²¹ van descobrir que les sals de Ni(II) ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Acac})_2$, Acac= acetilacteonat) són catalitzadors molt eficients per la polimerització d'una gran varietat d'isocianurs aromàtics i alifàtics a temperatura ambient. La reacció de polimerització s'ha de dur a terme sota condicions aeròbiques per tornar a generar Ni(II) quan es forma el Ni(I) intermedi.¹²² El rendiment d'aquestes reaccions va de moderat a excel·lent en funció del tipus d'isocianur. Els pesos moleculars poden variar entre 5 i 250 kDa.

Per la polimerització catalitzada per Ni(II), s'ha proposat un mecanisme basat en mesures cinètiques i experiments amb monòmers isocianur òpticament actius.^{123,124} Els isocianurs estan formats per un triple enllaç polaritzable que els permet actuar com a lligands (Esquema 2.3-I). El primer pas en el procés de polimerització és la formació d'un complex plano-quadrat (**59**). La polimerització pròpiament dita comença quan un nucleòfil ataca una de les molècules d'isocianur coordinades de **59**. Aquest nucleòfil pot estar present en la dissolució (p. e. una molècula d'aigua del contraió Ni(II)), o ser afegit intencionadament (p. e. una amina). Estudis espectroscòpics indiquen que el nucleòfil primerament es coordinaria al centre metàl·lic (**60**) i que subsegüentment migraria per formar el complex **61**. El pla del lligand carbè $\text{C}^1(\text{Nuc})\text{NR}$ en **61** és aproximadament perpendicular al del pla dels àtoms de carboni dels isocianurs i del Ni. El primer enllaç C-C es forma quan l'àtom de carboni C^1 del lligand carbè ataca un àtom de carboni veí, C^2NR o C^4NR . Aquest pas facilita la coordinació d'un isocianur, C^5NR . L'atac es pot donar tant sobre C^2 com sobre C^4 i per un isocianur aquiral polimeritzat utilitzant un iniciador aquiral les probabilitats que es doni un o altre atac són exactament iguals. En **62**

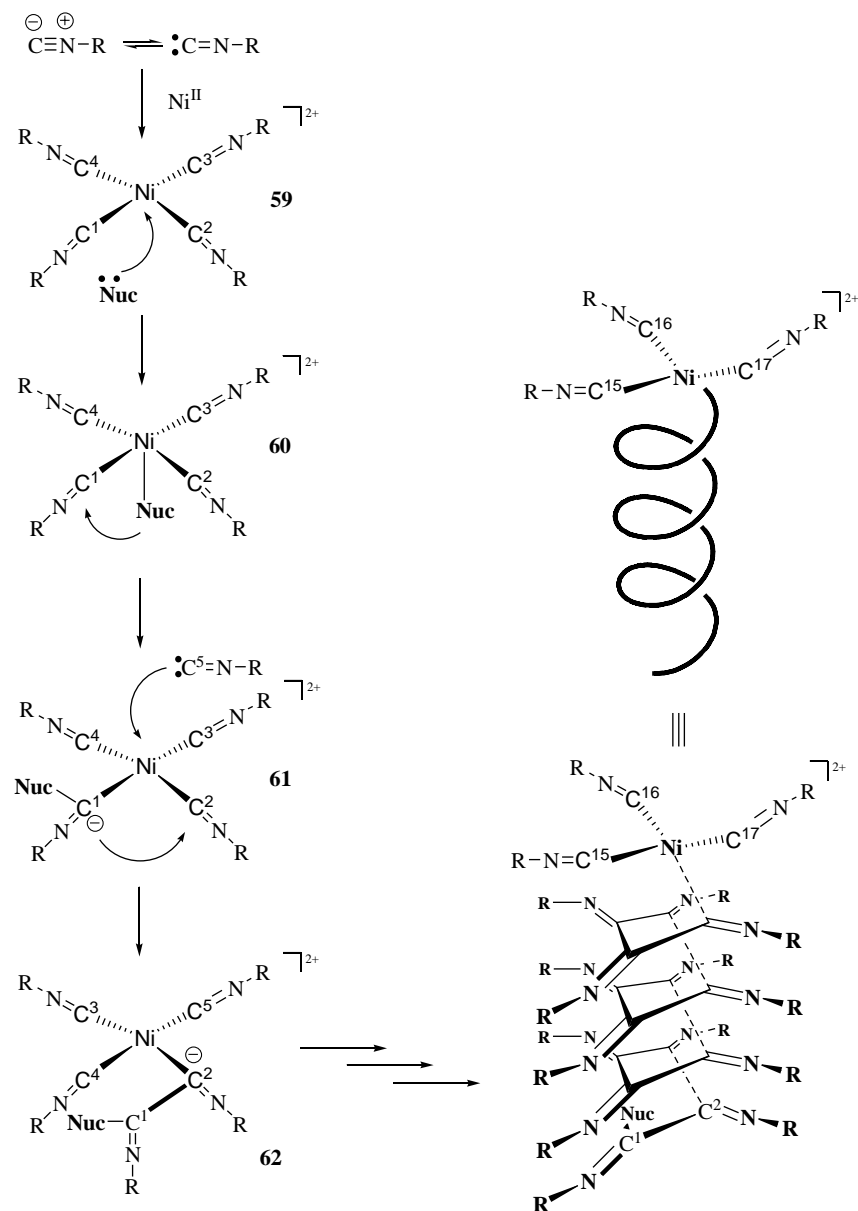
¹²¹ (a) van Beijnen, A.J.M.; Nolte, R.J.M.; Drenth, W.; Hezemans, A.M.F. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2017-2019. (b) Kamer, P.C.J.; Nolte, R. J. M.; Drenth, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6818-6825.

¹²² Deming, T. J.; Novak, B. *Macromolecules* **1991**, *24*, 326-328.

¹²³ Drenth, W.; Nolte, R.J.M. *Acc. Chem. Rev.* **1979**, *12*, 30-35.

¹²⁴ Nolte, R. J. M., Drenth, W. *New Methods for Polymer Synthesis*, ed. W. J. Mijs, Plenum Press, New York, **1992**, pàg. 273.

aquest atac s'ha donat sobre C^2 . Quan la següent reacció continua en la direcció $C^1 \downarrow C^2 \downarrow C^4 \downarrow C^3$ es genera una hèlix de sentit de gir **P**. La seqüència contrària ($C^1 \downarrow C^4 \downarrow C^3 \downarrow C^2$) portaria a una hèlix de sentit de gir **M**. La reacció de polimerització acaba quan l'extrem actiu de la cadena polimèrica accepta un protó. El fet que els monòmers estan preorganitzats en el complex de Ni fa que només sigui necessària una petita reorganització d'enllaços per formar el polímer.



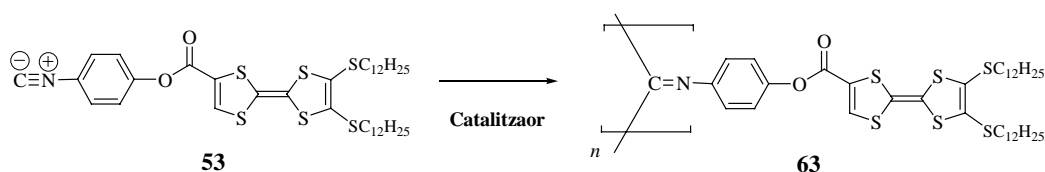
Esquema 2.3-I: Mecanisme de polimerització d'isocianurs amb sals de Ni(II).

2.3.a Poli(isocianur)s derivats del (2,3-bis(dodeciltio)-5-(carboxi)tetratiafulavè)-4'-isocianur benzè (53)

L'homopolimerització del l'isocianur aquiral **53** es va dur a terme a temperatura ambient durant una nit utilitzant dissolucions concentrades d'aquest monòmer en CH₂Cl₂ anhidre (50 mg/ml) en presència de Ni(II). El catalitzador es dissol prèviament en metanol i se n'addiciona un 1% molar respecte el número de mols de monòmer utilitzats. Passat el temps de reacció es precipita i renta amb metanol el polímer així format.

Es va realitzar la polimerització de **53** amb diferents sals de Ni(II) per veure si la naturalesa de la sal influïa en el procés de polimerització (en quant a la longitud de la cadena polimèrica, per exemple), fet que es discutirà més endavant. En la Taula 2.3-I es presenta la relació de sals de Ni(II) utilitzades juntament amb el rendiment de les corresponents reaccions de polimerització que en tots els casos són molt alts.

Taula 2.3-I: Rendiments obtinguts per la polimerització de **53** amb diferents catalitzadors.



Catalitzador	% Rendiment	Ref. Polímer
NiCl ₂ ·6H ₂ O	70-85	63-A
Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	65	63-B
Ni(Acac) ₂	85	63-C
Ni(Py) ₄ Cl ₂	70	63-D

Els polímers (neutres) **63** són sòlids taronges molt solubles en dissolvents orgànics com toluè, CH₂Cl₂, cloroform, THF i DMF; mostren una solubilitat molt més baixa en hexà, acetonitril, i alcohols de cadena curta i són totalment insolubles en aigua. La seva caracterització es va realitzar emprant les tècniques espectroscòpiques d'infraroig (IR) i de ressonància magnètica nuclear de protó i de carboni (RMN-¹H- i ¹³C) i; la cromatografia de permeació en gel (GPC, *gel permeation chromatography*), l'anàlisi termogravimètric (TGA, *thermogravimetric analysis*) i la microscopia de força atòmica (AFM, *atomic force microscopy*). L'única d'aquestes tècniques que ens ha permès distingir entre elles les mostres de polímer **63** obtingudes amb diferent catalitzador ha estat la GPC que és una

tècnica cromatogràfica que permet obtenir informació sobre la distribució de pesos moleculars en mostres polimèriques (veure Annex I).

L'espectroscòpia d'IR permet determinar ràpidament si s'ha produït la reacció de polimerització i que el monòmer es troba absent en el material, gràcies a la desaparició total de la banda a aproximadament 2121 cm^{-1} – corresponent a la tensió del grup isocianur ($-\text{N}^+\Sigma\text{C}^-$ o $-\text{N}=\text{C}:$) present en el monòmer – i a l'aparició d'una banda ample a 1639 cm^{-1} – corresponent al grups imino ($>\text{C}=\text{N}-$) del polímer (Figura 2.3-I). L'espectre d'IR del polímer mostra també les bandes corresponents als grups funcionals presents en la cadena lateral del polímer. Així, entre 3000 i 2850 cm^{-1} s'observen les tensions $-\text{CH}$ de les cadenes alquílques llargues, a 1720 cm^{-1} una banda deguda la tensió del grup carbonil i a la zona de 1493 cm^{-1} les tensions dels enllaços $\text{C}=\text{C}$. En la zona de l'espectre corresponent a les tensions $\text{C}-\text{O}$ del polímer s'observa un lleuger desplaçament cap a longitud d'ona més baixes i un eixamplament de les bandes respecte al monòmer; i en el cas de la banda a 1183 cm^{-1} es veu també un augment de la seva intensitat.

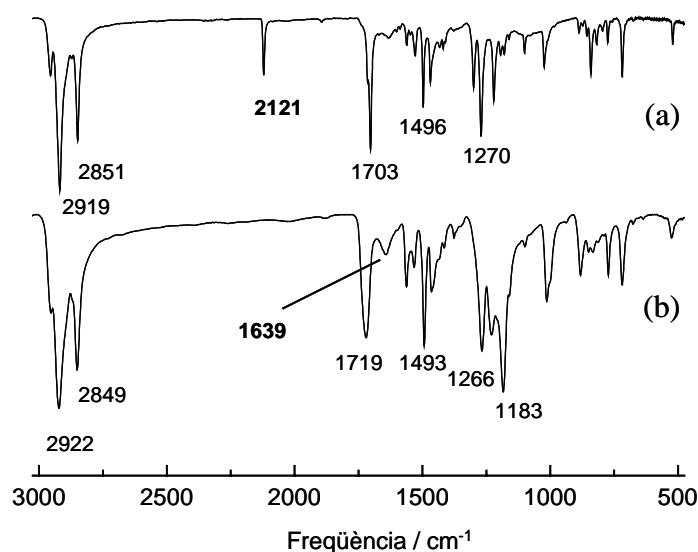


Figura 2.3-I: Espectres d'IR (a) de l'isocianur de partida, **53** i, (b) del polímer **63**.

Pel que fa a l'espectre RMN^{-1}H del polímer **63** en comparació amb el del monòmer (Figura 2.3-II), hi ha un clar eixamplament dels pics en el polímer degut al gran nombre d'orientacions lleugerament diferents dels TTFs que formen part de les cadenes laterals del polímer i la seva equilibració lenta en l'escala de temps del RMN. Tot i això, es pot apreciar un marcat desplaçament a camp més alt de les ressonàncies dels protons units als

anells aromàtics degut a que estan més pròxims entre ells en el polímer que en el monòmer.

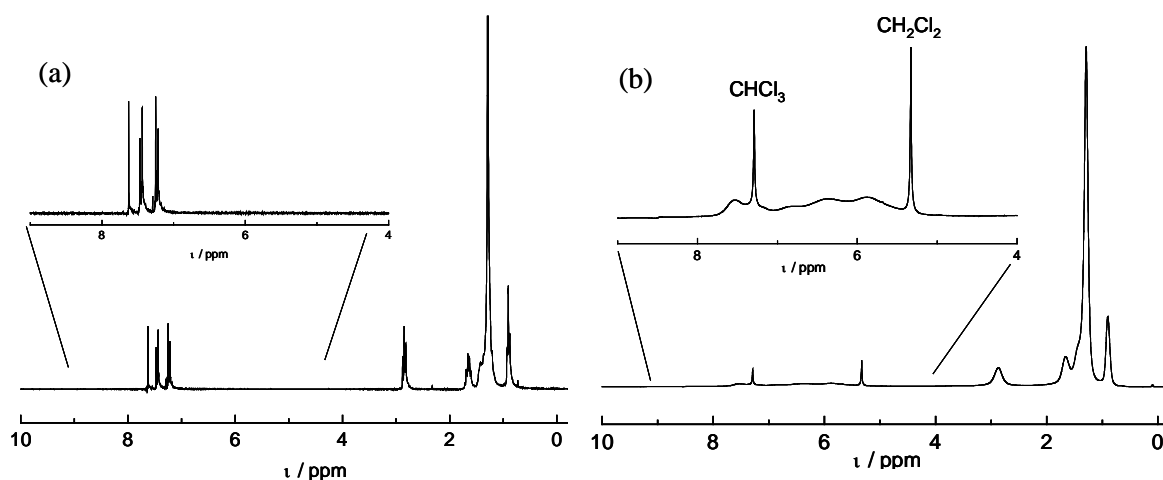


Figura 2.3-II: Espectres RMN- ^1H en CDCl_3 : (a) del monòmer 53 i, (b) del polímer 63.

En l'espectre RMN- ^{13}C del polímer es poden distingir dues zones (Figura 2.3-III):

- š La zona entre 100 i 170 ppm: en aquesta part de l'espectre es troben les ressonàncies del carboni del grup imino ($>\text{N}=\text{C}$), els carbonis aromàtics, el carboni del grup carbonil i els que formen part del cor TTF i;
- š La zona entre 10 i 40 ppm: on ressonen els grups $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ de les cadenes alquíliques.

Comparant els senyals presents en aquestes dues zones es veu que les ressonàncies dels carbonis més propers a l'esquelet del polímer són més amples que les de les cadenes alquíliques. Això es deu a la rigidesa de l'esquelet del polímer i el nombre de conformacions que poden existir, les cadenes alquíliques a l'estar més allunyades d'ell presenten més mobilitat i això fa que els seus pics siguin més estrets. Cal destacar el pic ample corresponent a l'esquelet del polímer (grups $>\text{N}=\text{C}$) situat a 164 ppm, com a prova de la rigidesa i de les diferents conformacions del polímer (veure ampliació interior Figura 2.3-III).

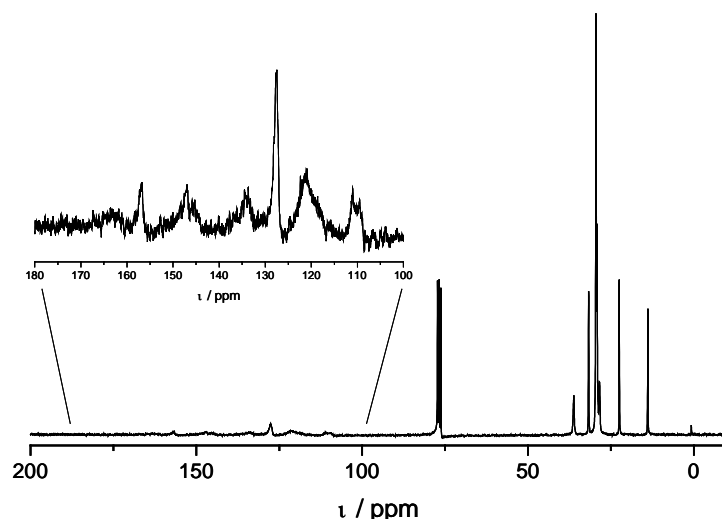


Figura 2.3-III: Espectre RMN- ^{13}C de **63** en CDCl_3 i ampliació zona 180-100 ppm.

La cromatografia de permeació en gel (GPC, *gel permeation chromatography*, o també coneguda com a cromatografia d'exclusió per grandària, SEC, *size exclusion chromatography*) (veure annex), és una de les tècniques més indicades per la caracterització de polímers.¹²⁵ Aquesta tècnica permet assolir la separació d'un mostra polimèrica en funció de la seva grandària molecular, que en un polímer clàssic està directament relacionat amb el seu pes molecular i la seva distribució de pesos moleculars o també anomenada polidispersitat (Q).

Les masses moleculars promig ($\overline{M}_w, \overline{M}_n, \overline{M}_z$) i la polidispersitat (Q) dels poli(isocianur)s **63A-D** foren determinades per GPC a temperatura ambient referides a estàndards de poli(estirè) utilitzant THF com a eluent i es recullen en la Taula 2.3-II.

Taula 2.3-II: Pesos moleculars promig i de polidispersitat obtinguts per GPC de diferents mostres polimèriques **63** preparades utilitzant els catalitzadors recollits en la Taula 2.3-I.

Cat.	Assaig	\overline{M}_w^a / kDa	\overline{M}_n^b / kDa	\overline{M}_z^c / kDa	Q^d
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C106-A	65.0	27.3	148.6	2.4
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C106-B	74.9	34.7	153.6	2.2
$\text{Ni}(\text{Acac})_2$	C106-C	127.5	26.2	372.8	3.5
$\text{Ni}(\text{Py})_4\text{Cl}_2$	C106-D	94.1	33.8	238.5	2.8

^a Pes molecular promig ponderal; ^b Pes molecular promig numeral; ^c Pes molecular promig Z ; ^d Polidispersitat; ^e Polimeritzacions dutes a terme amb el catalitzador sense deshidratar.

¹²⁵ Campbell, I. M. *Introduction to Synthetic Polymers*, Oxford University Press Inc., New York, **1994**, pàgs 24-32.

El valor de polidispersitat pels polímers està entre 2.2-3.5, valors més gran que els obtinguts per poli(isocianur)s sintetitzats prèviament en el nostre grup pels quals aquest valor estava entre 1.1-1.7.¹⁰² Això és degut, probablement, a que la reactivitat del grup isocianur en aquest sistema no és tan elevada com la del monòmer (que també incorpora un grup fenilcarbonil) dels polímers publicats.¹⁰² S'ha vist, per exemple, que isocianurs enllaçats amb un grup feniloxi donen lloc a polímers més curts que els mateixos isocianurs enllaçats a un grup fenilcarbonil. Considerant la distribució de pesos obtinguda pel polímer, aquest tindria com a promig inferior 36 unitats monomèriques per macromolècula (9 girs de l'hèlix 4_1) i 300 de promig màxim (75 girs i uns 28 nm de longitud, suposant una hèlix perfecte on es té una distància de ~ 3.5 Å entre substituents laterals equivalents).

Per tal d'estudiar l'estabilitat tèrmica dels poli(isocianur)s **63** es va fer un estudi termogravimètric. Els termogrames van ser enregistrats en un interval de 30-700°C sota atmosferes d'aire i d'argó. S'observa que tant sota atmosfera d'aire com sota atmosfera d'argó aquests comencen a descomposar bruscament al voltant de 230-240°C (Figura 2.3-IV). Pel cas en que es fa servir atmosfera d'aire, aquesta descomposició brusca es veu alentida entre 325 i 460°C i acaba amb la descomposició total del polímer. Sota atmosfera d'argó en canvi, la disminució brusca del percentatge en pes s'estabilitza al voltant del 20% fins a temperatures molt altes (900°C, no mostrat a la figura). El trencament del monòmer entre el TTF i l'anell de benzè deixant el polímer com a sòlid es correspondria amb una pèrdua de pes d'aproximadament un 15% que no està massa lluny del 20% trobat. L'estabilitat tèrmica dels polímers **63** es molt semblant a la d'altres polímers que contenen derivats TTF en les cadenes laterals, com és el cas del polièsters descrits per Ueda i col·laboradors.^{43a,50}

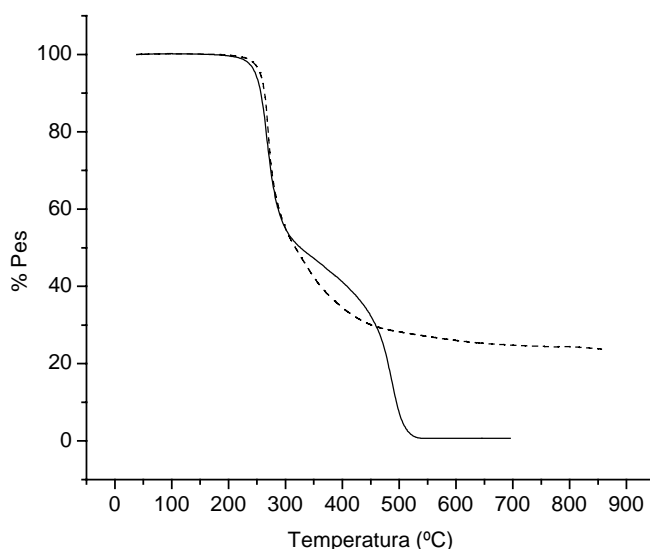


Figura 2.3-IV: Termogrames del polímer **63** sota atmosferes d'aire ($\infty \infty$) i argó (----).

La microscòpia de força atòmica (AFM) (veure Annex III) ofereix la possibilitat d'estudiar les propietats conformacionals de les macromolècules des de l'escala micromètrica a la nanomètrica quan aquests es troben immobilitzats en una superfície ja que pot permetre la visualització de cadenes individuals de polímer.¹²⁶ L'AFM presenta avantatges respecte a la microscòpia de transmissió electrònica (TEM, *transmission electron microscopy*), com per exemple, que no requereix tractament previ de la mostra (p.e. deposició de metall) i que en alguns casos es pot visualitzar l'estructura original dels polímers.^{126,127} Per tal d'obtenir imatges de resolució molecular és important fixar adequadament les molècules de polímer sobre el substrat per a que no siguin mogudes durant els escombrats de la sonda.

Les característiques conformacionals del polímer **63** van ser estudiades mitjançant AFM per deposició de dissolucions molt diluïdes de **63** en dissolvent sobre grafit per *drop casting*, utilitzant mode *acústic* per enregistrar les imatges. En la Figura 2.3-V s'ha recollit una mostra del tipus d'imatges més significatives recol·lectades al llarg dels experiments d'AFM duts a terme. Un factor important a l'hora de veure macromolècules aïllades és la concentració de la dissolució de polímer que en el nostre cas va resultar òptima de l'ordre

¹²⁶ Sheiko, S. S.; Möller, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4099-4123.

¹²⁷ Colton, R. J.; Engel, A.; Frommer, J. E.; Gaub, H. E.; Gewirth, A. A.; Guckengerger, R.; Rabe, J.; Heckl, W. M.; Parkinson, B., Eds.; *Procedures in scanning probe microscopy*; John Wiley & Sons: Chichester, **1998**.

de 10^{-6} - 10^{-7} M¹²⁸ en CH₂Cl₂ i CHCl₃ (0.8-0.08 mg polímer/l). Per concentracions superiors s'obtenen imatges com de la Figura 2.3-Vb que contrasta amb els blancs fets dipositant dissolvent pur sobre grafit (Figura 2.3-Va). Per concentracions dins del rang de treball escollit s'observen quatre tipus generals d'imatges:¹²⁹

- š· Dispersions d'illes (Figura 2.3-Vc), d'alçada entre 4-14 nm i diàmetre entre 150-250 nm;
- š· Col·leccions d'una mena de plaques de formes arrodonides (Figura 2.3-Vd-e), d'alçada entre 3-5 nm i amplades entre 90-300 nm (en funció de la forma);
- š· Imatges amb entrotolliments semblants a les plaques anteriors (Figura 2.3-Vf-i), d'alçada entre 3-3.5 nm i amplades entre 40-300 nm (en funció de la forma) i;
- š· Mescles de plaques i fils menys entortolligats (Figura 2.3-Vj-l). Aquests fils menys enrotllats tenen un alçada molt petita en comparació a totes les altres agrupacions vistes que està entre 0.8-1.5 nm, la seva amplada estaria entre 50-100 nm i l'allargada és molt variable (> 200 nm).

¹²⁸ Concentració molar referida a mols de monòmer.

¹²⁹ La deconvolució de la forma de la punta amb les macromolècules i les possibles deformacions induïdes per aquesta a les macromolècules no s'han tingut en compte en la mesura de les seves dimensions (alçada, amplada i allargada). Per tant, només es tindran en compte de forma qualitativa.

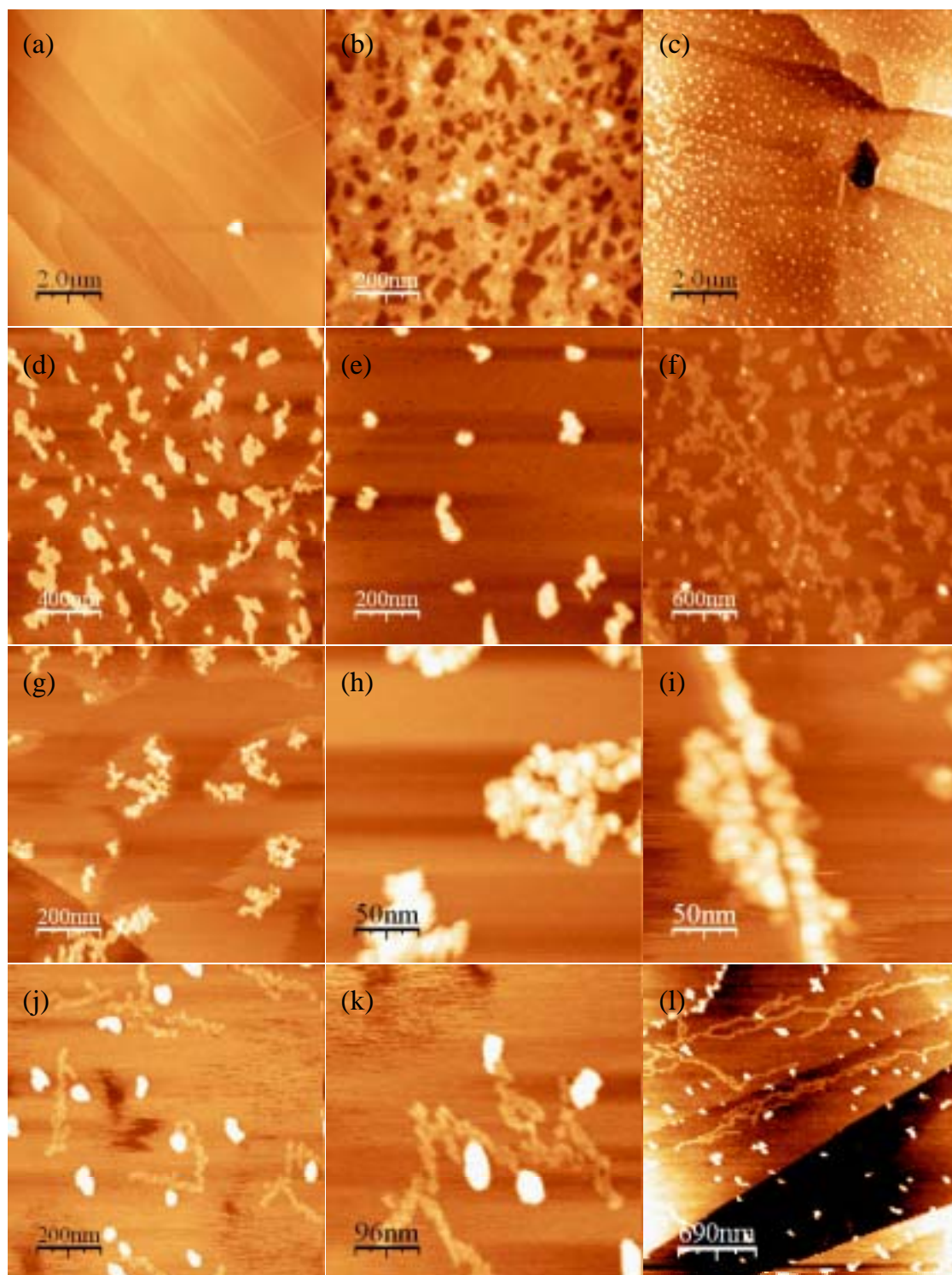


Figura 2.3-V: Imatges d'AFM de: (a) Blanc del grafit després de dipositar CH_2Cl_2 pur sense mostra dissolta en ell. (b)-(l) El polímer **63** partint de dissolucions de concentracions 10^{-5} M (b) i 10^{-6} - 10^{-7} M (c-l) en CH_2Cl_2 i CHCl_3 .

En general a la bibliografia, es considera que els poli(isocianur)s tenen una estructura rígida,¹³⁰ on la conformació helicoïdal 4_1 porta a un cilindre que no es doblega fàcilment. En aquest sentit són de destacar les fibres lineals (corresponents a macromolècules individuals) observades per AFM per poli(isocianur)s amb cadenes laterals derivades d'aminoàcids.¹³¹ Per altra banda, se sap que alguns polímers rígids conjugats amb defectes químics poden col·lapsar en topografies cilíndriques més compactes.¹³²

En la literatura també es descriuen estudis conformacionals de polímers cilíndrics menys flexibles formats per una cadena principal que suporta cadenes laterals llargues (p.e. cadenes alquíliques), anomenats raspalls moleculars (*molecular brushes*),¹²⁶ i semblants en certa forma al nostre polímer. És de destacar el treball de Sheiko i col·laboradors¹³³ on descriuen la transició reversible d'un polímer de la seva conformació estesa a una conformació totalment globular en funció de la pressió lateral aplicada (Figura 2.3-VI). Transició que també es podria donar canviant alguna variable termodinàmica, la naturalesa del dissolvent o sota l'efecte d'un camp extern (p.e. elèctric).

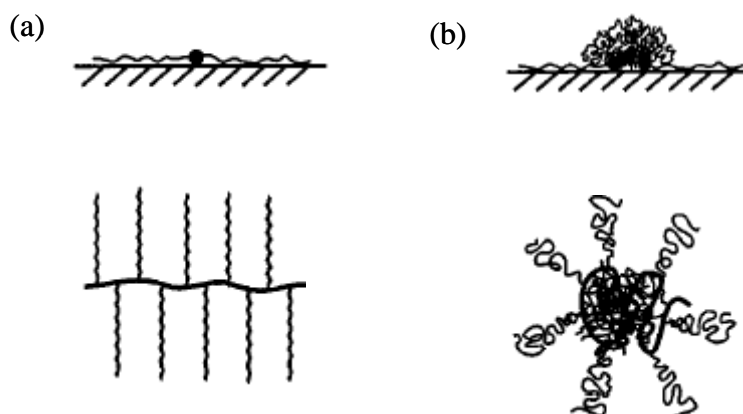


Figura 2.3-VI: Il·lustració que representa les conformacions de polímers cilíndrics adsorbits sobre una superfície: (a) cadena estesa i (b) conformació globular.

¹³⁰ (a) Wegner, G. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 253-262. (b) Ober, C.K. *Science* **2000**, *288*, 448-449.

¹³¹ (a) Cornelissen, J.J.L.M.; Donners, J.J.J.M.; de Gelder, R.; Graswinckel, W.S.; Metselaar, G.A.; Rowan, A.E.; Sommerdijk, N.A.J.M.; Nolte, R.J.M. *Science* **2001**, *293*, 676-680. (b) Samorí, P.; Ecker, C.; Gössl, I.; de Witte, P.A.J.; Cornelissen, J.J.L.M.; Metselaar, G.A.; Otten, M.B.J.; Rowan, A.E.; Nolte, R.J.M.; Rabe, J.P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5290-5294.

¹³² Hu, D.; Yu, J.; Wong, K.; Bagchi, B.; Rosicky, P.J.; Barbara, P.F. *Nature* **2000**, *405*, 1030-1033.

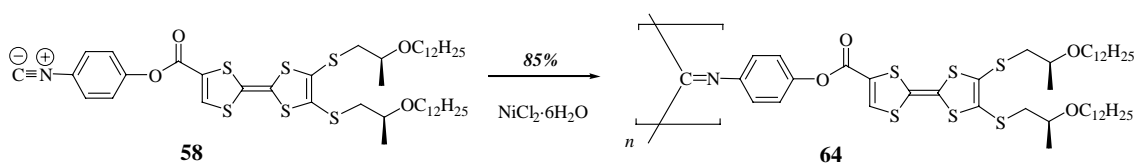
¹³³ Sheiko, S. S.; Prokhorova, S. A.; Beers, K. L.; Matyjasezewski, K.; Potemkin, I. I.; Khohklov, A. R.; Möller, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8384-8360.

Així doncs, pel que es veu en les imatges de AFM obtingudes, sembla que l'esquelet del poli(isocianur) **63** o bé no és tan rígid com s'ha suggerit anteriorment o conté molts defectes. En aquest sentit, s'ha de destacar que les unitats imino poden adoptar la mateixa o diferent conformació, portant a cadenes isotàctiques, sindiotàctiques o fins i tot atàctiques, i defectes d'aquest tipus provocarien el plegament de segments del polímer.

Segui quin sigui el motiu, el que es veu en les imatges d'AFM són agregats de macromolècules amb conformacions que van des de la de cadena estesa (Figura 2.3-VIa) a la globular (Figura 2.3-VIb), on el polímer estaria completament compactat. Aquesta afirmació es basa en que: (i) les dimensions aproximades per una macromolècula estesa d'aquest polímer serien 6 nm d'amplada i 28 nm de longitud i; (ii) la disminució de l'alçada dels agregats observada en anar de conformacions més compactes a més esteses. En el cas de les imatges Figura 2.3-Vj-1 coexisteixen conformacions molt esteses amb conformacions més compactes. No s'han pogut determinar quins factors provoquen que el polímer sigui dipositat en conformació estesa o més compacte.

2.3.b Poli(isocianur)s derivats del (2,3-bis(2,3-bis((S)-2-dodeciloxi-propanil)-5-(carboxi)tetratiafulavèl)-4'-isocianur benzè (58)

La reacció de polimerització de l'isocianur quiral **58** en les mateixes condicions que les reaccions de polimerització de l'isocianur aquiral **53** en presència de NiCl₂·6H₂O dona un rendiment molt alt (85%) (Esquema 2.3-II).



Esquema 2.3-II: Reacció de polimerització de l'isocianur **58**.

El polímer **64** és una resina de color taronja fosc soluble en els mateixos dissolvents que **63** i que es va caracteritzar per IR, RMN-¹H- i ¹³C, GPC, TGA i, dicroïsmes circulars (CD, *circular dichroism*). En aquest cas la presència dels centres estereogènics en el monòmer hauria d'induir preferencialment la formació d'hèlix en un sentit de gir respecte l'altre i el CD és una tècnica que permet avaluar aquesta inducció quiral (veure Annex II).

En l'espectre d'IR del polímer **64** es poden veure de nou la desaparició de la banda a 2121 cm^{-1} del grup isocianur ($-\text{N}^+\Sigma\text{C}^-$) del monòmer i la consegüent aparició de la banda característica dels grups imino ($>\text{C}=\text{N}$) del polímer a 1642 cm^{-1} , que són una prova que la reacció de polimerització ha tingut lloc amb èxit (Figura 2.3-VII).

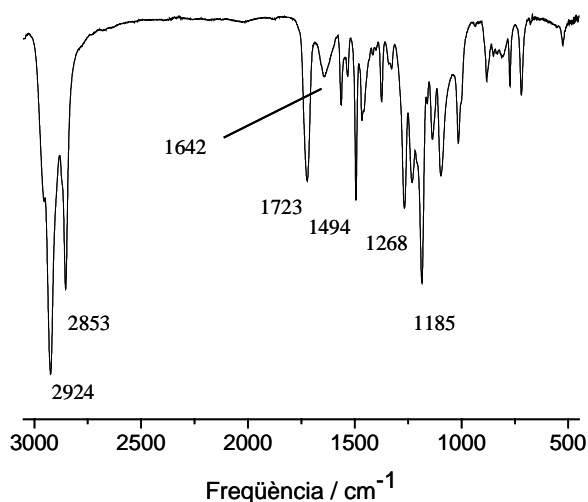


Figura 2.3-VII: Espectre IR del polímer quiral **64**.

De la mateixa forma que pel cas del polímer **63**, en els espectres $\text{RMN-}^1\text{H}$ (Figura 2.3-VIII) i ^{13}C del polímer **64** (no mostrat aquí) s'observa un eixamplament general dels senyals respecte als corresponents espectres del monòmer i un marcat desplaçament a camp més alt de les ressonàncies dels protons units als anells aromàtics degut a que estan més pròxims en el polímer

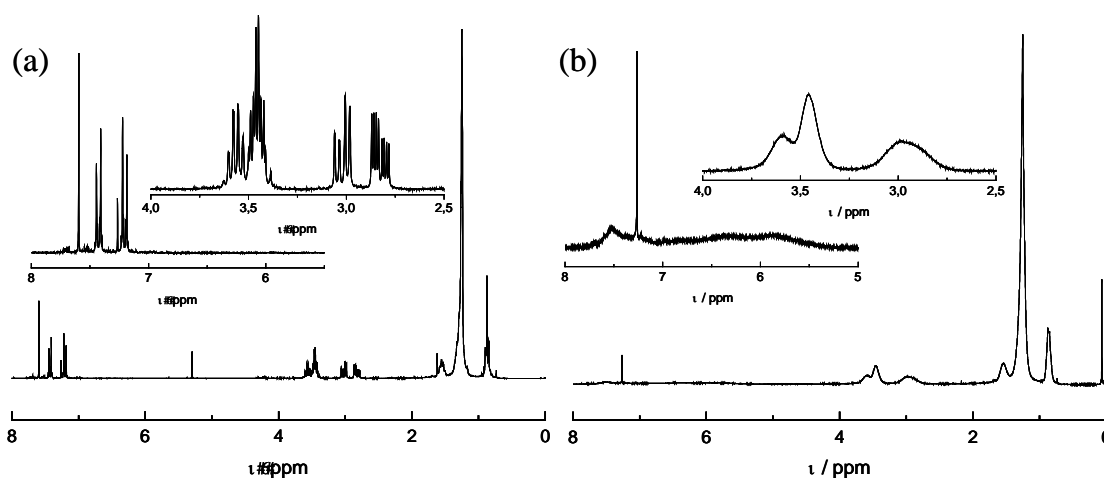


Figura 2.3-VIII: Espectres $\text{RMN-}^1\text{H}$ en CDCl_3 : (a) del monòmer **58** i, (b) del polímer **64**.

Les dades de pes molecular del polímer quiral calculat a partir de la cromatograma de GPC són: \overline{M}_w 33.8 kDa, \overline{M}_n 14.5 kDa, \overline{M}_z 92.8 kDa, Q 2.33. Comparant aquests valors amb els descrits en la Taula 2.3-II pel polímer aquiral (**63**), es veu que el polímer quiral té un valor de polidispersitat similar però que els valors de \overline{M}_w , \overline{M}_n i \overline{M}_z són més baixos, indicant que la seva polimerització dóna macromolècules més curtes (formades de 19 a 124 monòmers).

Els estudis d'estabilitat tèrmica del polímer **64** sota aire indiquen que és molt semblant a la del polímer aquiral **63** (Figura 2.3-IX). Existeix una pèrdua de pes dramàtica que comença a 200°C, seguida d'un esglaió després de la pèrdua del 40% del pes que disminueix ràpidament a aproximadament 500°C deixant una quantitat mínima de material.

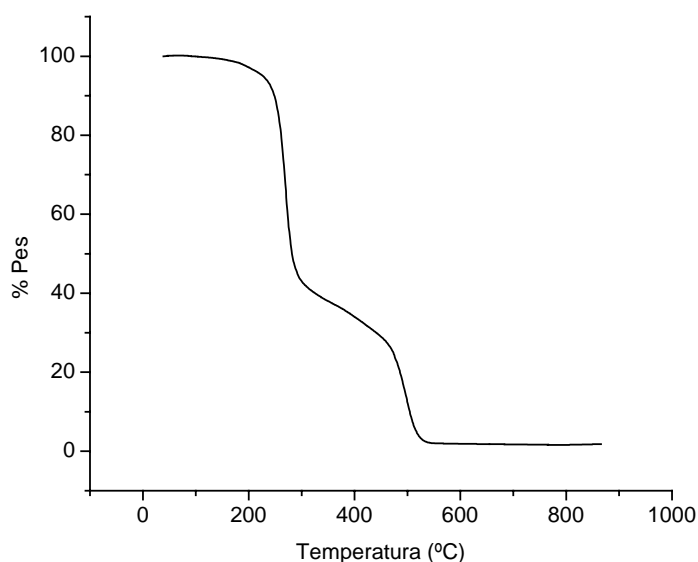


Figura 2.3-IX: Termograma del polímer quiral **64** sota atmosfera d'aire

Per tal d'avaluar la inducció quiral assolida en el polímer **64** es van realitzar mesures de CD. La rotació òptica del polímer **64** així com dels seus derivats TTF precursors no es va poder determinar degut a la seva alta absorció i baixa activitat òptica, que fan que el senyal del polarímetre oscil·li. De tota manera, els espectres de CD del polímer **64** i la corresponent formamida precursora (**57**)¹³⁴ (Figura 2.3-X) donen més informació que les rotacions òptiques específiques perquè que aquesta tècnica permet l'observació dels efectes Cotton associats amb els corresponents cromòfors en les

¹³⁴ Es compara l'espectre CD del polímer amb el de la formamida precursora en lloc de amb el del corresponent isocianur precursor perquè els isocianurs són relativament inestables.

macromolècules i molècules, respectivament. La formamida dissolta en THF presenta un efecte Cotton bastant intens a ~ 290 nm amb dues espatlles, la de la dreta a 275 i la de l'esquerra a 320 nm. Pel cas del polímer tenim un efecte positiu a 365 nm seguit d'un de negatiu a 325 nm i a continuació de nou, una banda positiva lleugerament menys intensa que les anteriors a 270 nm amb un petita espatlla a 250 nm.

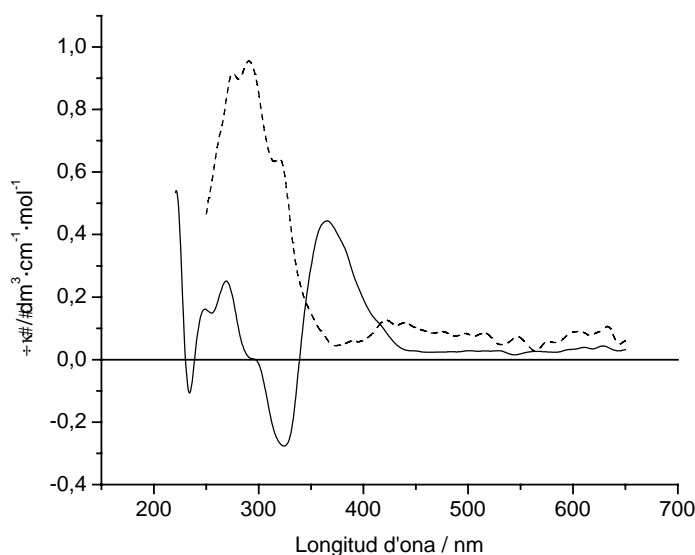


Figura 2.3-X: Espectres de dicroïsm circular en THF de la formamida **57** (----) i el polímer **64** ($\infty \infty$).

En els poli(isocianur)s està generalment acceptat que l'efecte Cotton centrat a prop a 360 nm prové de les transicions dels cromòfors imino $n-\phi^*$ ($>C=N-R$) i que el seu signe està relacionat amb la seva l'helicitat (P o M).^{103a,121a,135} En el nostre cas aquesta banda està centrada a 365 nm degut a la presència de cromòfors aromàtics¹⁰² i és indicativa que tenim un excés enantiomèric d'hèlix M (gir en sentit esquerre). La intensitat de les bandes de l'espectre del polímer respecte a les bandes de la formamida indica clarament que la inducció quiral a llarg abast per aquest polímer és dèbil, però s'ha de tenir en compte que la distància entre els centres estereogènics i el grup isocianur en el monómer és molt gran (~ 18 Å).

És de destacar que la transmissió de quiralitat a llarga distància ha estat explicada prèviament amb la possibilitat de tenir conformacions moleculars del monómer en les

¹³⁵ (a) Kramer, P. C. J.; Nolte, R. J. M.; Drenth, W. *J. Am. Chem.* **1988**, *110*, 6818-6825. (b) Kramer, P. C. J.; Cleij, M. C.; Nolte, R. J. M.; Harada, T.; Hezemans, A. M. F.; Drenth, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 1581-1587.

quals existeixi un gir entre les unitats que el formen.¹⁰² Pel cas del monòmer **58**, si es fa un modelització molecular senzilla amb el programa *Hyperchem* es pot apreciar que existeix un gir entre els plans de l'anell de benzè i la unitat de TTF (Figura 2.3-XI) que podria explicar, juntament amb l'impediment estèric provocat per les cadenes alquíliques, la inducció de quiralitat a llarg abast observada en la formació del polímer **64**.

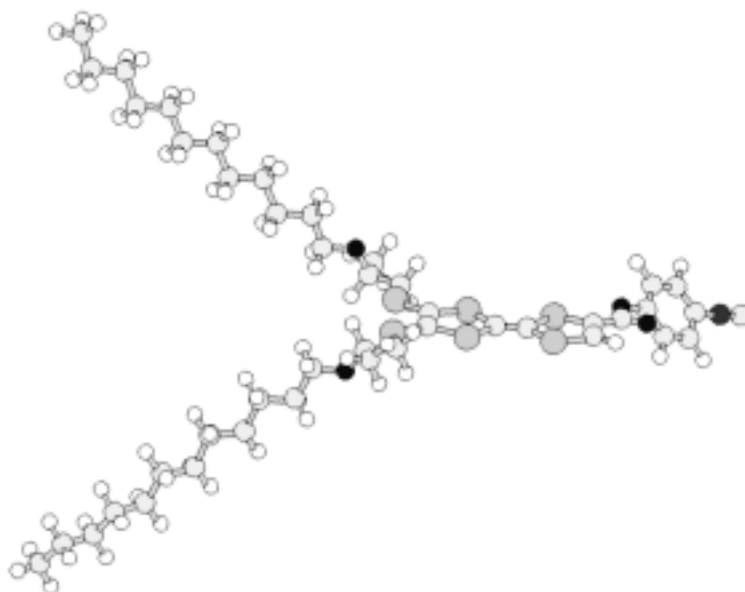


Figura 2.3-XI: Un model molecular de l'isocianur **58**.

Si es comparen els espectres de CD per aquestes dues espècies en diferents dissolvents o mescles de dissolvents (Figura 2.3-XII), es veu que la formamida (**57**) presenta espectres de CD semblants tant en THF, CH_2Cl_2 ¹³⁶ com $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeCN}$ 7:3. Per contra, el polímer (**64**) presenta un espectre CD en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeCN}$ 7:3 diferent dels enregistrats en CH_2Cl_2 i THF. En la mescla de dissolvents, el CD presenta dos efectes Cotton positius molt junts a 356 nm i 303 nm, creua el zero a 286 nm i el senyal comença a augmentar de nou. Una possible explicació a aquest comportament és que la mescla de MeCN, dissolvent pobre pel polímer en estat neutre, amb CH_2Cl_2 provoqui l'agregació del polímer i que aquest fenomen afecti la forma de l'espectre de CD. Aquesta hipòtesi ve recolzada per comportaments similars descrits en la bibliografia¹³⁷ i pels resultats

¹³⁶ L'espectre CD en CH_2Cl_2 pur presenta un límit inferior més petit que els altres dos dissolvents emprats perquè per sota de 330 nm el senyal enregistrat presenta molt de soroll.

¹³⁷ Nakashima, H.; Fujiki, M.; Koe, J. R.; Motonaga, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1963-1969; i referències 12 i 13 d'aquest article.

presentats més endavant en aquest capítol on s'estudia el canvi de les propietats òptiques del polímer amb el grau d'oxidació per CD.

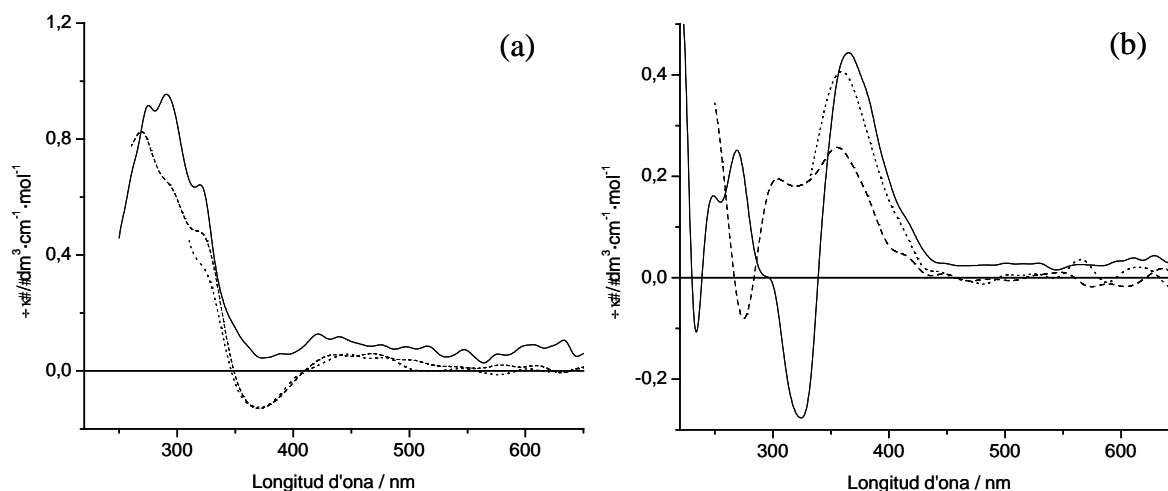


Figura 2.3-XII: Espectres de dicroïsm circular de: (a) formamida quiral **57** en THF (∞), CH_2Cl_2 : CH_3CN 7:3 (----) i CH_2Cl_2 pur¹³⁶ (.....); (b) polímer **64** en THF (∞), CH_2Cl_2 : CH_3CN 7:3 (----) i CH_2Cl_2 pur¹³⁶ (.....).

2.4 PROPIETATS REDOX DE POLI(ISOCIANUR)S AQUIRALS I QUIRALS QUE INCORPOREN DERIVATS DEL TTF EN LES SEVES CADENES LATERALS

L'aspecte més interessant dels polímers **63** i **64** és la possibilitat d'oxidar les unitats redox. Calia doncs estudiar-ne les propietats redox d'aquests polímers per tal de trobar una forma adequada per dopar-los i mesurar les seves propietats quimico-físiques.

Tal i com es comentava en la introducció, els derivats TTF són molècules donadores d'electrons molt estables que posseeixen dos processos redox característics que es donen de forma seqüencial i reversible dins d'un interval de potencials molt accessible (Figura 2.4-I).

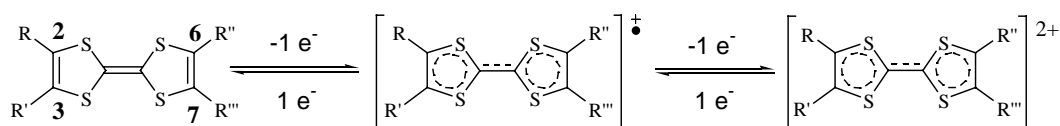


Figura 2.4-I: Processos d'oxidació reversibles característics de donadors tipus TTF.

Tal i com es comentava també en la introducció general d'aquesta tesi, aquest tipus de molècules han estat àmpliament estudiades pel desenvolupament de conductors orgànics. L'aparició de conducció metàl·lica en materials basats en derivats de TTF (o en altres donadors i acceptors moleculars) requereix la formació de compostos de valència mixta (VM) on els TTFs que formen part d'un mateix aplilament no estan completament carregats; mentre que una valència integral generalment resulta en materials semiconductors o aïllants.¹³⁸

En un polímer amb substituents TTF en les cadenes laterals es poden donar cinc estats generals d'oxidació (Figura 2.4-II):

- Š· Estat 1: Tots els TTFs en estat neutre.
- Š· Estat 2: Primer estat de valència mixta degut a la presència de TTFs en estat neutre i TTFs en forma de catió radical.
- Š· Estat 3: Tots els TTFs en forma de catió radical.
- Š· Estat 4: Segon estat de valència mixta degut a la presència de TTFs catió radical i dicatíó.
- Š· Estat 5: Tots els TTFs en forma de dicatíó.

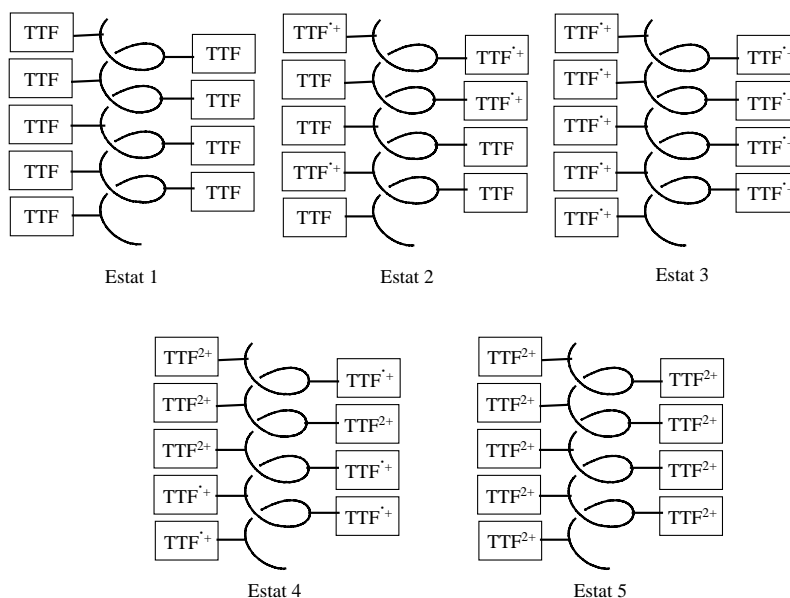


Figura 2.4-II: Estats d'oxidació possibles per un polímer amb derivats de TTF en les cadenes laterals.

¹³⁸ Torrance, J. B. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79-86.

D'aquesta manera, en oxidar el polímer – si les unitats laterals estan orientades de forma adequada les unes respecte les altres en les cadenes laterals del polímer i poden interaccionar entre elles a través del seu sistema- ϕ – es podrien formar oligòmers de TTFs amb diferent grau d'oxidació o igual, com per exemple, en el cas més senzill, dímers de valència mixta^{48c} (dímers de VM, Figura 2.4-III) o dímers entre cations radical (dímers de CR, Figura 2.4-III).

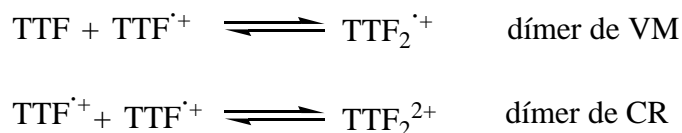


Figura 2.4-III: Equilibris de formació de dímers de valència mixta (dímer de VM) i de dímers entre cations radicals (dímer de CR).

En aquest sentit, la voltametria cíclica, l'espectroscòpia d'UV-Vis i de ressonància paramagnètica electrònica (RPE) són tècniques molt útils per estudiar i establir el tipus d'interaccions que es donen durant els processos d'oxidació de derivats TTF.

2.4.a Voltametria Cíclica (CV, Cyclic Voltammetry)

En la Figura 2.4-IV es mostren les voltametries cícliques dels poli(isocianur)s **63** i **64** i les de les corresponents formamides **52** i **57**, derivats TTF precursors del monòmer d'aquests polímers que ens serviran per comparar les propietats redox del polímer amb les d'un derivat de TTF lliure.¹³⁹

En totes les CVs s'observen els dos processos redox successius molt ben definits característics dels derivats del TTF, que en el cas dels polímers són una prova més de la presència d'unitats TTF en les seves cadenes laterals i que no queda material monomèric. No s'observa cap ona d'oxidació addicional a un potencial intermedi entre els corresponents a la generació del catió radical TTF i el dicatíon com la descrita per poli(tiofens) amb derivats TTF en les cadenes laterals i que s'ha associat a la formació de grans quantitats de dímers de VM.^{48c}

¹³⁹ De nou s'ha fet servir la formamida en lloc del isocianur perquè aquest és relativament inestable.

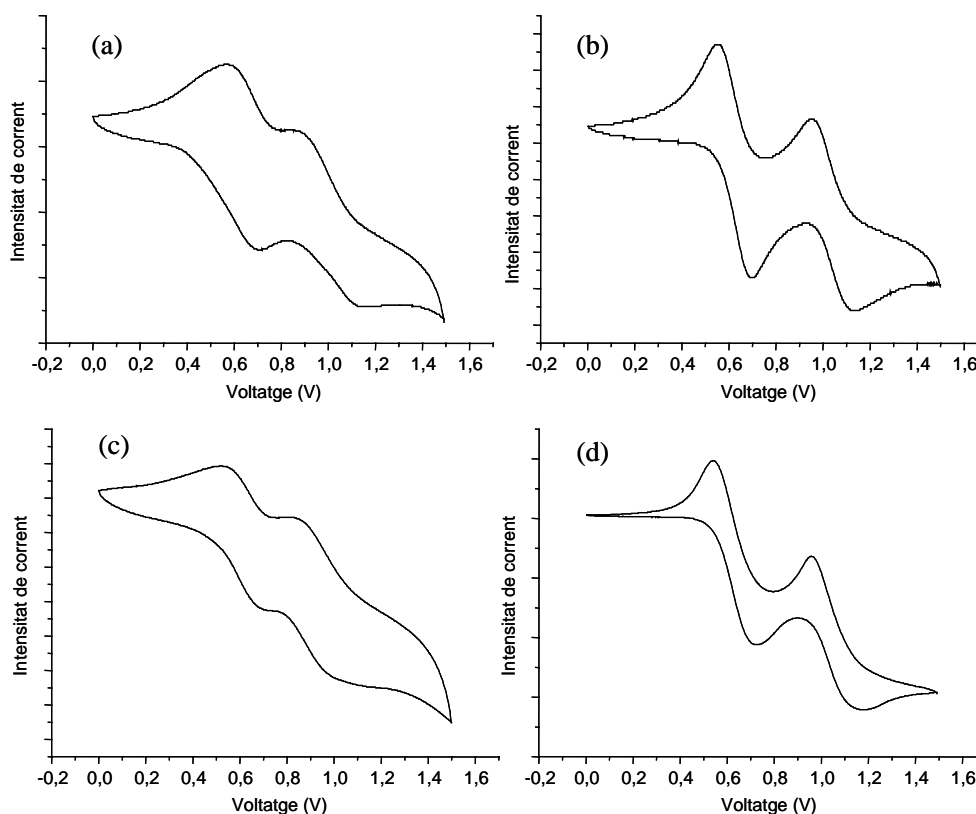


Figura 2.4-IV: Voltamogrames cíclics versus Ag/AgCl en CH_2Cl_2 0.1 en TBAPF_6 iniciats a 0 V en direcció positiva a 50 mV/s de: (a) poli(isocianur) aquiral **63**, (b) formamida aquiral **52**, (c) poli(isocianur) quiral **64**, (d) formamida quiral **57**.

En les formamides, els pics dels dos processos redox són molt més estrets i molt més ben delimitats entre ells que pel cas dels polímers; això es deu a que la cadena polimèrica rígida fa que:

- š Existeixin diferents orientacions possibles per les unitats TTF que provoquen que els seus potencials redox siguin lleugerament diferents entre elles i que,
- š Les unitats TTF estiguin molt pròximes entre elles fent més difícil la seva oxidació degut a les repulsions de càrrega que existeixen a mesura que aquesta avança.
- š La difusió de les macromolècules és més lenta que per molècules de TTFs individuals.

Si ara es considera el valor de potencial dels pics anòdics (E_{pa}) i catòdics (E_{pc}) d'aquestes espècies, es veu que els valors de ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$) són més grans que l'esperat per

un procés redox reversible (0.06 V).¹⁴⁰ En l'aparell que s'ha fet servir per aquestes mesures el límit inferior es d'aproximadament 0.08 V. L'oxidació química d'aquestes espècies, que es tractarà més endavant, demostra que aquests dos processos són reversibles tot i aquesta desviació.

Així, considerant aquests processos reversibles es poden calcular els seus potencials de mitja ona ($E_{1/2}$)¹⁴⁰ característics que es troben recollits en la Taula 2.4-I.

Taula 2.4-I: Potencials de mitja ona característics de polímers i formamides versus Ag/AgCl en CH_2Cl_2 0.1 en TBAPF₆.

Compost	$E_{1/2}(0/+)$ / V	$E_{1/2}(+/2+)$ / V
Polímer aquiral (63)	0.64	1.02
Polímer Quiral (64)	0.61	0.93
Formamida Aquiral (52)	0.63	1.05
Formamida Quiral (57)	0.64	1.07

En general, les quatre espècies presenten potencials redox molt semblants pels dos processos, excepte el polímer quiral (**64**), els potencials del qual són lleugerament inferiors als de la resta. El motiu d'aquesta diferència no és clar, però una possible explicació podria ser que la presència de centres quirals en les cadenes laterals del polímer **64** afavorís la seva ordenació, fent més fàcil així la seva oxidació.

Es va estudiar la dependència de la forma de la voltametria cíclica amb la velocitat d'escombrat pel polímer aquiral **63** (Figura 2.4-V). La separació entre els pics anòdics i catòdics ($\pm E_p$) del primer procés redox és independent de la velocitat d'escombrat (0,15 ∂ 0,01 mV), mentre que pel segon procés ja tenim més variabilitat (0,28 ∂ 0,05 mV). En processos redox reversibles la $\pm E_p$ és independent de la velocitat¹⁴⁰ pel que el primer procés redox pot considerar-se reversible.

¹⁴⁰ Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 83-85.

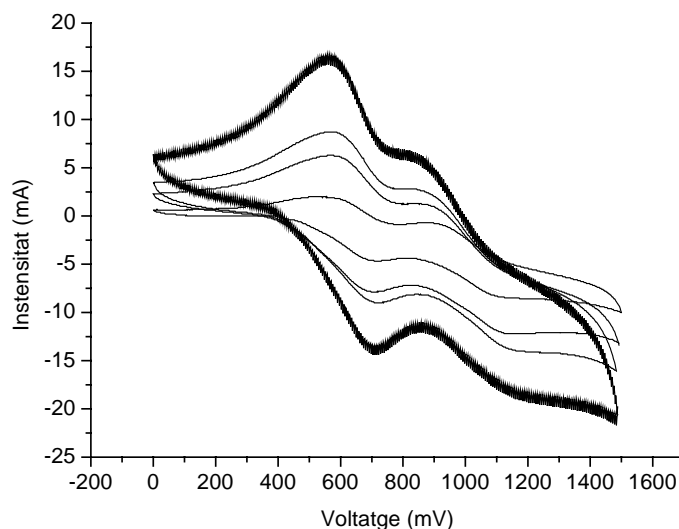


Figura 2.4-V: Voltamogrames cíclics del polímer **63** versus Ag/AgCl en CH_2Cl_2 0.1 en TBAPF_6 iniciats a 0 V en direcció positiva i enregistrats a diferents velocitats: (a) 20 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 100 mV/s i (d) 150 mV/s.

2.4.b Oxidació química

Es va provar d'oxidar químicament els polímers **63** i **64** en dissolució amb diferents oxidants per tal de trobar el procés més net i convenient a l'hora de dopar aquests materials (Taula 2.4-II).

Taula 2.4-II: Oxidants provats per l'oxidació dels polímers **63** i **64**.

Oxidant	Dissolvent	Efectiu
Ag(NO ₃)	CH ₂ Cl ₂ :CH ₃ CN	No
Ag(CF ₃ COO)	CH ₂ Cl ₂ :CH ₃ CN	No
TCNQ ^a	CH ₂ Cl ₂	No
Fe(ClO ₄) ₃	CH ₂ Cl ₂ :CH ₃ CN	Sí
Br ₂	CH ₂ Cl ₂	Sí
I ₂	CH ₂ Cl ₂	Sí

^a TCNQ: tetraciano-*p*-quinodimetà

Tant les sals de plata (I) com el tetraciano-*p*-quinodimetà (TCNQ) no van resultar efectius per l'oxidació dels polímers, degut a que els potencials redox d'aquests agents oxidants són semblants o més baixos que el primer potencial d'oxidació dels polímers en el dissolvent o mescla de dissolvents emprats.

A continuació es presenten els resultats obtinguts emprant Fe(ClO₄)₃, Br₂ i I₂, que sí que van resultar capaços d'oxidar els polímers **63** i **64**.